

OBTENÇÃO DE POLPA ETANOL-ÁGUA DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E BRANQUEAMENTO ENZIMÁTICO DA POLPA OBTIDA

Regina Y. Moriya¹, Marta M. C. Duarte², Maria B. Medeiros¹, Adilson R. Gonçalves¹

¹Escola de Engenharia de Lorena/USP

Rodovia Itajubá-Lorena Km 74,5, adilson@debiq.fauenquil.br - <http://www.debiq.fauenquil.br/adilson>

²UNICAMP/CPQBA- Caixa postal 6171, Campinas 13081-970

Resumo- O processo de polpação etanol-água da palha de cana-de-açúcar foi estudado com a finalidade de obter polpas de dissolução. O rendimento das polpações variou de 45 a 56% e as polpas obtidas em planejamento fatorial 2² apresentaram as propriedades de viscosidade 4 a 12 cP, número kappa 55 a 65 e a seguinte composição química: 57 a 63% de glucana, 2 a 14% de polioses, 26 a 33% de lignina total e 3 a 5% de cinzas. A polpa etanol-água foi tratada com doses de xilanase de 5 a 150 UI/g e a melhor carga de xilanase foi de 20 UI/g. Foi feito um teste de deslignificação da polpa com o sistema lacase-mediador, ocorrendo a diminuição de 13% no número kappa da polpa tratada com lacase-mediador e seguida de extração alcalina.

Palavras-chave: Palha de cana, polpa etanol-água, xilanase, lacase, biobranqueamento.

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, sendo a cana plantada para fins de produção de açúcar e álcool. A produção de cana, na safra 2006-2007, está estimada em 469,8 milhões de toneladas (O GLOBO, 2006). A palha de cana, resíduo agrícola, é tudo o que é retirado antes da cana ser esmagada incluindo não somente as folhas secas, mas também as verdes e o "ponteiro" (ponta) da planta. "Em cada tonelada de cana, 14% é palha", sendo assim, para cada tonelada de cana são produzidos 140 kg de resíduos, sendo produzidos anualmente 40 milhões de toneladas de palha (HASSUANI, 2006). A palha é queimada em caldeiras para a produção de energia na usina alcooleira, porém o grande potencial como biomassa não é racionalmente utilizado (GONÇALVES et al., 2005). Através de processos de separação dos constituintes de materiais lignocelulósicos, a saber celulose, polioses e lignina, pode-se fazer o uso integral de seus constituintes (FENGEL e WEGENER, 1989). O processo de separação mundialmente utilizado é o kraft que utiliza NaOH e Na₂S como agentes deslignificantes, porém este processo gera odores desagradáveis (MINOR, 1996). Um método alternativo ao kraft é o organosolve em que utiliza solvente orgânico-água para fazer a polpação de materiais lignocelulósicos (SARKANEN, 1990). A polpa obtida pode ser utilizada para a obtenção de papel ou outros derivados celulósicos. A polpa contém lignina residual que deve ser removida por processos de branqueamento. O processo de branqueamento que utiliza cloro e seus derivados geram substâncias organocloradas tóxicas e carcinogênicas (VIKARI et al., 1994). Um método alternativo de branqueamento é que visa a menor

geração de substâncias danosas ao meio ambiente, é o processo enzimático de branqueamento de polpas. Viikari et al. (1994) fez estudos com xilanase em polpas de madeira e dados da literatura têm mostrado que o uso de xilanase pode proporcionar a redução de 30% de agentes químicos de branqueamento. Outra enzima com grande potencial de aplicação em polpas é a lacase, enzima oxidativa, que necessita de um mediador para deslignificar polpas celulósicas (BOURBONNAIS e PAICE, 1992).

No Brasil existem diversos grupos de pesquisas que estudam a produção de xilanases voltadas para a aplicação industrial.

Devido a grande disponibilidade de palha de cana, este trabalho tem como objetivo obter polpa etanol-água e fazer o estudo do branqueamento enzimático com xilanase e lacase.

Materiais e Métodos

Estudos de polpação etanol-água de palha de cana

Um planejamento fatorial 2² foi feito para o estudo da polpação da palha. Neste planejamento variou-se a temperatura de 150 a 190°C e o tempo de polpação de 1 a 4 h, as polpações foram feitas utilizando-se a relação palha:solvente de 1:10 (m/v) e a mistura etanol-água 1:1 (v/v) em reator de 200 mL. A partir dos resultados do primeiro planejamento foi feito um segundo planejamento fatorial 2² variando-se a temperatura de 185°C a 215°C. A partir dos resultados do segundo planejamento foi feita uma ampliação de escala da polpação etanol-água da palha em reator de 40 L, utilizando a relação biomassa:solvente 1:10 (m/v),

mistura etanol-água 1:1 (v/v), temperatura 200°C por 2 h. A polpa obtida na ampliação de escala foi submetida ao biobranqueamento enzimático.

Branqueamento Enzimático

O estudo do branqueamento com xilanase foi feito variando-se a carga de enzima de 5, 10, 20 e 50 Unidades Internacionais de xilanase por grama de polpa seca (UI/g) por 2 h e um tratamento a exaustão foi feito utilizando-se 150 UI/g por 20 h, a 50°C com polpa com 3% de consistência (relação massa de polpa por massa de polpa mais solvente). Uma unidade de atividade é definida como a liberação de 1 μmol de xilose nas condições de análise, metodologia de acordo com Bailey et al.(1992). As polpas tratadas com xilanase foram submetidas a extração alcalina com NaOH 3,5% por 1 h a 65°C com polpas com 5% de consistência. A xilanase de *Bacillus pumillus* utilizada neste estudo foi gentilmente doada pela prof^a Dr^a Marta Duarte da UNICAMP. Polpas etanol-água foram submetidas ao branqueamento com lacase de *Pleurotus ostreatus*, gentilmente doado pela prof^a Dr^a Maria Bernadete, com 5% de consistência, com 25 UI/g polpa seca de lacase em tampão citrato-fosfato pH 5, a 40°C por 4 h e com 4% (em relação a polpa) de 1-hidroxibenzotriazole como mediador. Polpas tratadas com lacase-mediador foram submetidas a extração alcalina com NaOH 1,5% a 65°C por 1 h. Amostras controle foram feitas nas mesmas condições sem o uso de enzima. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Determinação de viscosidade das polpas

A viscosidade da polpa é uma medida do grau de polimerização da celulose e é determinada utilizando-se solução de etilenodiamina cúprica (solução 0,5 mol.L⁻¹ em Cu⁺²) em viscosímetro Ostwald-Fensck de 200 mL, segundo metodologia padrão (TAPPI, 1982).

Determinação do número kappa das polpas

O número kappa das polpas (medida da lignina residual na polpa) é determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiosulfato de sódio, seguindo metodologia padrão (TAPPI, 1985).

Composição química das polpas

A composição química da palha de cana e das polpas obtidas foi feita utilizando-se ácido sulfúrico 72% de acordo com metodologia modificada de Klason (ASTM, 1956).

Resultados

Os resultados da polpação etanol-água estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de rendimento, composição química e propriedades da polpa etanol-água.

	185/1,5	185/2,5	200/2,0	215/1,5	215/2,5
R (%)	45	48	52	54	56
V (cP)	12	11	7	5	4
N. K.	59	55	60	65	61
G (%)	57	59	63	60	60
P (%)	14	12	6	2	2
L (%)	26	26	26	33	33
C (%)	3	4	5	4	4

R=rendimento; V=viscosidade; N. K.=número kappa; G=glucana; P=pentosan; L=lignina; C=cinzas.

A Figura 1 mostra os resultados de viscosidade e número kappa de polpas etanol-água tratadas com diferentes cargas de xilanase.

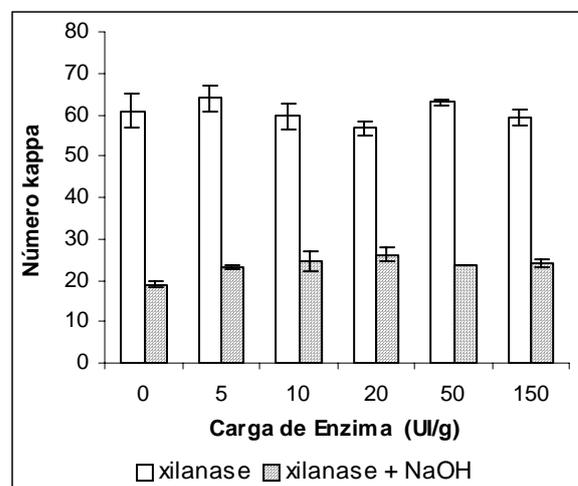
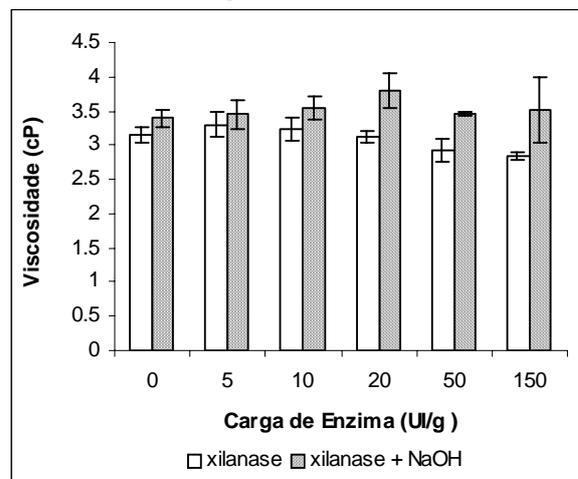


Figura 1. Viscosidade e número kappa de polpas etanol-água de palha de cana tratadas com xilanase e tratadas com xilanase seguidas de extração alcalina.

Tabela 2. Resultados de viscosidade e número kappa de polpas etanol-água tratadas com 25UI/g polpa de lacase e mediador HBT.

Amostra	Viscosidade (cP)	Número Kappa
Controle	2,72 ± 0,04	59,25 ± 1,83
Controle (NaOH)	3,27 ± 0,03	20,97 ± 0,12
Lacase	2,78 ± 0,04	61,77 ± 1,66
Lacase + NaOH	3,37 ± 0,18	18,18 ± 2,34

Discussão

Devido a resistência mecânica das polpas de palha serem baixas para a produção de papel, optou-se fazer polpações para a obtenção de polpas de dissolução. As polpas de dissolução são polpas químicas branqueadas que necessitam ter menos que 10% de polioses e menos que 1% de lignina.

Os parâmetros de tempo e temperatura escolhidos no primeiro planejamento fatorial foram definidos de acordo com dados da literatura para estudos de polpação etanol-água de palha de trigo (JIMÉNEZ et al., 1999), pois não existem dados na literatura sobre polpação etanol-água de palha de cana. Nos estudos da polpação etanol-água da palha de cana, nos experimentos realizados a 150 e 170°C não houve a formação de polpa em tempos de 1 a 4 h de reação, a 190°C por 1 h houve a formação de polpa com rendimento de 52% e com 4 h de reação o rendimento de polpação foi de 60%, porém as polpas obtidas eram muito escuras e optou-se por fazer um segundo planejamento fatorial. As condições usadas neste primeiro planejamento não se mostraram satisfatórios, mas mostraram que para a polpação etanol-água da palha de cana era necessário utilizar temperaturas maiores que 170°C e fez-se um segundo planejamento fatorial para os estudos de polpação etanol-água utilizando-se temperaturas maiores que 170°C e tempos menores que 4 h de reação. De acordo com a Tabela 1, o rendimento da polpação é maior em temperaturas mais altas, porém em temperaturas mais altas ocorre a degradação de pentosanas, acarretando na diminuição da viscosidade das polpas, sendo que maiores tempos de polpação também afetam da mesma forma as polioses. Na temperatura de 215°C a polpa apresentou 33% de lignina, quantidade esta maior do que nas polpações realizadas a 185 e 200°C, e conseqüentemente, o número kappa da polpa foi elevado (61). Na temperatura de 215°C, provavelmente a lignina que foi solubilizada no processo de polpação já esteja reprecipitando na polpa ou ainda, nessa temperatura, ocorra reações de condensação da lignina, acarretando a alta quantidade de lignina insolúvel presente na polpa.

A partir dos resultados do segundo planejamento fatorial foi feita uma ampliação de escala em reator de 40 L, utilizando-se 200°C, 2 h de polpação, porém não houve a reprodução dos resultados, havendo degradação das polioses. Esta condição de polpação etanol-água para a palha de cana não se mostrou adequada para obter polpas com alto conteúdo de glucana e baixo de lignina.

A polpa obtida na polpação realizada no reator de 40 L foi submetida ao estudo de branqueamento com xilanase e lacase. Os

resultados de viscosidade e número kappa das polpas etanol-água tratadas com diferentes cargas xilanólicas podem ser vistos na Figura 1. As polpas tratadas com cargas enzimáticas de 5 a 20 unidades de enzima apresentaram a mesma viscosidade da polpa controle (sem enzima) em torno de 3,10 cP. A polpa tratada com xilanase seguida de extração alcalina apresentou melhora de 11,8% na viscosidade em relação à polpa controle. A extensão do tratamento enzimático com doses maiores de enzima (50 e 150 UI/g) causaram de 7 a 9% de diminuição na viscosidade das polpas. De acordo com a Figura 1, a carga enzimática de 20 UI/g proporcionou o menor número kappa (57) das polpas tratadas somente com xilanase, representando queda de kappa de 6,6% em relação à polpa não tratada com enzima e doses maiores de enzima não proporcionaram queda de número kappa das polpas. Zhao et al. (2002) trataram polpas soda de palha de trigo com extrato de cultura de *Aspergillus niger* contendo xilanase na dose de 4 UI/g de polpa seca, por 6-8 h e obtiveram polpas com redução de 2 unidades de número kappa. Altas doses xilanólicas e longos períodos de tratamento degradaram a polpa e não diminuíram o kappa das polpas etanol-água de palha de cana. Jiang et al. (2006) trataram polpas de palha de trigo com diferentes cargas de xilanase (2,5 a 150 UI/g) e verificaram que altas doses enzimáticas levavam a queda nas propriedades mecânicas da polpa.

Na tentativa de degradar a lignina presente na polpa e conseqüentemente, diminuir o número kappa da polpa foi feito um teste preliminar com lacase. Os resultados de viscosidade e número kappa das polpas tratadas com lacase estão apresentados na Tabela 2 e de acordo com esta tabela, o uso somente de lacase não proporcionou a diminuição do número kappa e o tratamento da polpa com o sistema lacase-mediador seguida da extração alcalina proporcionou queda de 13% do número kappa da polpa quando comparado à polpa somente extraída com NaOH.

Conclusão

A polpação etanol-água da palha de cana é viável de se fazer, no entanto são necessários mais estudos das condições de tempo e temperatura de polpação da palha para obter polpas de dissolução. Devido a polpa obtida neste trabalho conter 2% de polioses, a ação xilanólica não foi eficaz. Os estudos preliminares mostraram que o sistema lacase-mediador é eficaz na redução do número kappa da polpa após o tratamento da polpa com lacase-mediador e a extração alcalina.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPESP pelos auxílios

financeiros e a colaboração das professoras Marta Duarte e Bernadete de Medeiros pela doação de enzima.

Referências

- ASTM Methods. Standard test methods for lignin in wood, D 271-48, 1956.
- BAILEY, M. J. BIELY, P. AND POURTANEN, K. Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity. *Journal of Biotechnology*, 23:257-70. 1992.
- BOURBONNAIS, R., PAICE, M. G. Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenothiazoline-6-sulphonate). **Appl. Microbiol. Biotechnol.** V. 36. p. 823-827. 1992.
- FENGEL, D., WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin., 1989.
- GONÇALVES, R. A ., BENAR, P., COSTA, S. M., RUZENA, D. S., MORIYA, R. Y., LUZ, S. M., FERRETTI, L. P. Integrated processes for use of pulps and lignins obtained from sugarcane bagasse and straw. **Appl. Biochem. Biotechnol.** V. 121-124, p. 821-836, 2005.
- HASSUANI, S. J. Disponível em: <http://www.valeverde.org.br/html/clipp2.php?id=3531&categoria=Energia>. Acesso em 26 jul. 2006.
- JIANG, Z. Q., LI, X. T., YANG, L. T., LI, Y., FENG, W. Y. Biobleach boosting effect of recombinant xylanase B from the hyperthermophilic *Thermotoga maritima* on wheat straw pulp. **Appl. Microb. Biotechnol.** V. 70. p. 65-71. 2006.
- JIMÉNEZ, L., TORE, M. J., FERRER, J. L., GARCIA, J. C. Influence of process variables on the properties of pulp obtained by ethanol pulping of wheat straw. **Proc. Biochnol.** V. 35, p. 143-148, 1999.
- MINOR, J.L. Production of unbleached pulp .In:DENCE, C.W., REEVE, D.W. Pulp Bleaching: Principles and Praticice, Atlanta: **TAPPI Press**, p. 363-77, 1996
- O GLOBO. Disponível em: <http://caminhosdocampo.ondarpc.com.br/geral/conteudo.phtml?id=568781>. Acesso em 26 jul. 2006.
- SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi J**, V. 73, p. 215-219, 1990.
- TAPPI -Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Standard Methods. T 230 om-82. 1982.
- TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry TAPPI Standard Methods. T 236 cm-85. 1985.
- VIKARI, L., KANTELINEN, A., SUNDQUIST, J., LINKO, M. Xylanases in bleaching: From an idea to the industry. **FEMS Microbiol. Ver.** V.13, p. 335-350, 1994.
- ZHAO, J., XUEZHI, LI, QU, Y., GAO, P. Xylanase pretreatment leads to enhanced soda pulping of wheat straw. **Enz. Microb. Technol.** V. 30. p. 734-740. 2002.

