

## Avaliação de pré-tratamentos ácidos e básicos em cana-de-açúcar visando à obtenção de celulose cristalina

Bruna S. Botelho\*, Elisa S. Ferreira, Camila A. Rezende

### Resumo

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado para a produção de materiais de alto valor agregado, como os nanocristais de celulose. Neste trabalho, pré-tratamentos ácido-base sequenciais foram aplicados ao bagaço, para retirar hemicelulose e lignina e isolar celulose com alto índice de cristalinidade (IC) para a obtenção de nanocristais. As condições da etapa básica foram avaliadas, variando-se tempo, concentração, temperatura e razão fibra:solução em um planejamento fatorial. Após as etapas de pré-tratamento, a cristalinidade da biomassa aumentou de 54% (in natura) para valores entre 69 e 78%, sendo que o tempo da etapa alcalina é a única variável que influencia positivamente no IC. A quantificação de teor de celulose foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e, neste caso, avaliaram-se as variáveis tempo, concentração e temperatura. Verificou-se que, para o teor de celulose, apenas a temperatura da etapa alcalina influencia positivamente. Dessa forma, para a obtenção de polpa rica em celulose e com alta cristalinidade, deve-se utilizar os valores máximos de temperatura e tempo utilizados nos planejamentos estudados.

**Palavras-chave:** Bagaço de cana-de-açúcar, pré-tratamento ácido-base, celulose cristalina.

### Introdução

Os nanocristais de celulose são nanopartículas obtidas por hidrólise ácida que possuem alta cristalinidade e alto módulo de Young. Devido às suas propriedades, essas nanoestruturas vêm sendo usadas como agentes de reforço mecânico em matrizes poliméricas. Outras aplicações recentes são o uso como estabilizantes de emulsões e na formação de materiais com baixíssima densidade, como aerogéis.<sup>1</sup> Neste trabalho, o pré-tratamento sequencial ácido-base<sup>2</sup> foi aplicado ao bagaço de cana-de-açúcar para o isolamento de celulose cristalina visando a produção de nanocristais de celulose.

### Resultados e Discussão

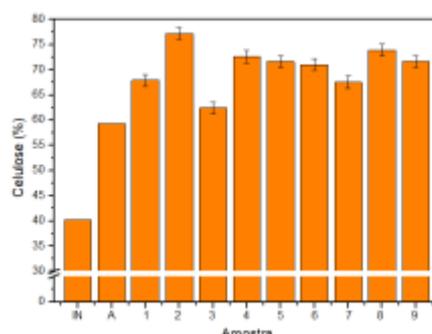
As amostras de bagaço foram submetidas a pré-tratamentos ácido-base sequenciais.<sup>2</sup> Na etapa ácida, foi utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% (v/v) a 121°C por 1 h e razão sólido:líquido de 1:10. A etapa alcalina teve suas condições determinadas por um planejamento fatorial do tipo 2<sup>3</sup> com ponto central em replicata, no qual os seguintes parâmetros foram variados: [NaOH] (0,5 a 3,5 %), tempo (30 a 90 min), temperatura (80 a 120 °C) e razão sólido:líquido (1:15 a 1:25). Como resposta deste planejamento, foi analisado o índice de cristalinidade da biomassa. O teor de celulose foi determinado para os experimentos que compõem um planejamento 2<sup>3</sup> com 2 pontos centrais, no qual a variável razão sólido:líquido foi desconsiderada (Tabela 1). A concentração de celulose foi determinada através da hidrólise ácida (com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% m/m) de polissacarídeos que foram solubilizados no meio líquido e posteriormente analisados por HPLC.<sup>3</sup>

**Tabela 1.** Condições experimentais da etapa alcalina baseadas em um planejamento 2<sup>3</sup> com ponto central em duplicata.

Fatores			
	Mínimo (-)	Máximo (+)	Ponto central (0)
[NaOH] (%)	0,5	3,5	2
Temperatura (°C)	80	120	100
Tempo (min)	30	90	60
Planejamento Fatorial			
Experimento	[NaOH] (%)	Temperatura (°C)	Razão S:L
1	0,5	80	01:25
2	3,5	120	01:25
3	3,5	80	01:15
4	0,5	120	01:15
5	3,5	80	01:25
6	0,5	120	01:25
7	0,5	80	01:15
8	3,5	120	01:15
9,a,b	2	100	01:20

As etapas de pré-tratamento retiram os compostos amorfos da biomassa (lignina e hemicelulose) de forma que é esperado que o índice de cristalinidade (IC) aumente. O bagaço *in natura* apresenta IC de 54% e após a retirada de hemicelulose na etapa ácida, este índice aumenta para 63%. Os valores de IC das amostras após as duas etapas de pré-tratamento variaram entre 69 e 78%. A partir da análise estatística das variáveis utilizadas no planejamento utilizando o *software Modde*, foi

possível verificar que o tempo de reação influencia positivamente no IC, enquanto que as demais variáveis não interferem. A análise do teor de celulose revelou que o bagaço *in natura* apresenta 40% de celulose e após a retirada de hemicelulose na etapa ácida, esta concentração aumenta para 59%. Os valores de porcentagem de celulose das amostras após as duas etapas de pré-tratamento variaram entre 62 e 77% (Fig. 1). Com a análise estatística das variáveis, foi possível verificar que a temperatura de reação influencia positivamente no teor de celulose, enquanto que as variáveis tempo e concentração de NaOH não interferem. Esta relação pode ser observada nos experimentos 2, 4, 6 e 8, os quais foram realizados com maior temperatura de reação (120 °C) e resultaram nos maiores teores de celulose alcançados. Além disso, não existe interação entre as variáveis utilizadas no planejamento. Assim, a condição ótima para se obter uma polpa rica em celulose com alto grau de cristalinidade é aquela na qual se utilizam os valores máximos de tempo e temperatura.



**Figura 1.** Teor de celulose das amostras após tratamento sequencial ácido-base do planejamento 2<sup>3</sup>, onde: (IN) é o bagaço *in natura*; (A) após etapa ácida e (9) a média dos pontos centrais. O desvio padrão foi determinado de acordo com a variação das respostas dos experimentos dos pontos centrais.

### Conclusões

O pré-tratamento sequencial ácido-base pode ser aplicado ao bagaço para a obtenção de polpas celulósicas com alto grau de cristalinidade. Na etapa alcalina, para alcançar maior cristalinidade é mais efetivo utilizar o tempo máximo de reação (90 min), enquanto que, para a obtenção de maior teor de celulose, a temperatura é a única variável que tem influência positiva nesta reposta. Posteriormente será dada continuidade à análise do teor de celulose considerando todas as variáveis da etapa alcalina, para a construção de uma superfície de resposta do planejamento completo.

### Agradecimentos

Ao CNPQ/PIBIC pela bolsa e à Fapesp (2016/13602-7).

- (1) Dufresne, A. *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*, 2nd ed.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, 2017.
- (2) Rezende, C. A.; de Lima, M. A.; Maziero, P.; deAzevedo, E. R.; Garcia, W.; Polikarpov, I. *Biotechnol. Biofuels* **2011**, *4*, 54.
- (3) Gouveia, E. R.; Nascimento, R. T. do; Souto-Maior, A. M.; Rocha, G. J. de M. *Quím. Nova* **2009**, *32* (6), 1500–1503.