

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DAS RAMAS DA BATATA-DOCE PARA OBTENÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Roze Anne Ferreira Lima¹, Lorrane Ribeiro de Souza², Kallyana Moraes Carvalho Dominices³

¹ Discente do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos – IFTO/Campus Paraíso do Tocantins. Bolsistas do PIBIC/IFTO. e-mail: <rozeannefl@gmail.com>

² Discente do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos – IFTO/Campus Paraíso do Tocantins. Bolsistas do PIBIC/IFTO. e-mail: <lollaribeiros@gmail.com>

³ Professora Doutora do Eixo Tecnológico de Produção Alimentícia – IFTO/Campus Paraíso do Tocantins. e-mail: <kallyana@ifto.edu.br>

Resumo: A busca por fontes limpas e renováveis de energia tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias alternativas aos processos convencionais, tais como o uso dos biocombustíveis. Uma alternativa para a produção de etanol de primeira e segunda geração é o uso de fontes amiláceas e materiais lignocelulósicos como fontes de carbono barato, renovável e sustentável. Levando-se estes pontos em consideração, a batata-doce (*Ipomoea batatas*) tem sido considerada um substrato promissor para fermentação alcoólica, uma vez que apresenta elevados teores de amido, substrato promissor para fermentação alcoólica, uma vez que apresenta elevados teores de amido, na faixa de 32 a 70%. O objetivo deste trabalho foi investigar, avaliar e otimizar a produção de etanol de segunda geração quando proveniente da raiz e das ramas da batata-doce, respectivamente. Para a obtenção de etanol de segunda geração foi realizado um estudo da hidrólise ácida das ramas da batata-doce, com a cargas de sólido [20 % (m/m)], na concentração de ácido sulfúrico [1, % (m/v)], nos tempos (15, 30 e 60 minutos) fixando a temperaturas em 90, 100 e 121°C. Os resultados satisfatórios foram obtidos no ponto ótimo de 121,92°C para temperatura e de 61,82 min para o tempo. Portando conclui-se que, o objetivo foi atendido.

Palavras-chave: batata-doce, etanol, hidrólise ácida, segunda geração, temperatura

1 INTRODUÇÃO

A busca por avanço tecnológico para a produção de biocombustíveis mais limpos, tem o objetivo de reduzir as emissões de gás carbônico, diretamente associado ao aquecimento global, e a alternativas ao petróleo. Os recursos disponíveis nos permitem retomar as buscas por outras fontes que possam aumentar a produção do etanol, já que temos a perspectiva de no futuro substituímos os derivados do petróleo por combustíveis renováveis, a exemplo do etanol, fonte de substituição dos combustíveis fósseis (FUJITA et al., 2016).

Desta forma começa a produção de etanol de segunda geração, dependendo de melhorias no processo tecnológico e de inovação a partir da matéria-prima para que haja ganhos significativos de economia (BASSO, 2013).

A batata-doce (*Ipomoea batatas*), da família Convolvulacea, é uma hortaliça tuberosa, de fácil cultivo, rústica, de ampla adaptação, originária de regiões tropicais. Como fonte alternativa de bioenergia, apresenta uma ótima produção de biomassa para obtenção de álcool combustível, associada à rusticidade do plantio (FERRARI et al, 2013).

A biomassa lignocelulósica, como o bagaço-de-cana, a palha de trigo, as ramas da batata-doce, entre outros, são muitas vezes acumulados no ambiente, representando a perda de uma matéria-prima valiosa para obtenção de energias renováveis. Sendo assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de pesquisas objetivando o aproveitamento destes resíduos (AKIMKULOVA et al., 2016).

De acordo com Bridgwater (2012), os materiais lignocelulósicos são constituídos majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. As tecnologias para a obtenção de bioetanol de segunda geração, produzido a partir de materiais lignocelulósicos, envolvem a hidrólise dos polissacarídeos da biomassa em açúcares fermentáveis e sua posterior fermentação (BRIDGWATER, 2012).

Com isto, a utilização da biomassa lignocelulósica necessita de uma etapa de pré-tratamento para liberar estes açúcares, apresentando ainda muitos gargalos para que sua produção atinja maturidade tecnológica e possível competitividade econômica (FILHO et al., 2014).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as diferentes temperaturas para o desenvolvimento do processo de produção de etanol de segunda geração a partir das ramas da batata-doce por meio de um pré-tratamento com ácido sulfúrico visando um processo sustentável de produção de etanol.

2 OBJETIVO

Investigar, avaliar e otimizar a produção de etanol de segunda geração proveniente das ramas de batata-doce.

3 METODOLOGIA DE TRABALHO

3.1 Matéria-prima

As ramas de batata-doce utilizadas neste estudo foram provenientes do Centro Tecnológico Agroindustrial e Ambiental da Universidade Federal do Tocantins, no Campus de Palmas (Palmas – Tocantins, Brasil). A cultivar industrial utilizada no experimento foi a cultivar 'Duda' com colheita manual em abril/2014, esta cultivar foi registrada pela Universidade Federal do Tocantins em 15/04/2008 no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento sob o número 22598.

3.2 Preparo da Matéria-prima e determinação do teor de umidade

Inicialmente as ramas da batata doce foram previamente secas no sol e depois foram levadas para o laboratório para serem estudadas. Para determinar o teor de umidade e a quantidade de matéria seca, as placas codificadas foram previamente secas em estufa (BIOPAR) a 105°C por 1 hora. Logo após com o auxílio de uma pinça foram colocadas no dessecador contendo sílica gel por 15 minutos para esfriar. Ainda utilizando uma pinça as placas foram retiradas do dessecador e pesadas na balança

analítica (Model: BL1200AS-BI). Seus pesos foram anotados e a balança tarada. Nos mesmos colocou-se com precisão 5,00 gramas das ramas de batata doce e logo depois as placas contendo a amostra foram colocadas na estufa a 105°C, onde permaneceu por 08 horas. Após esse tempo as placas foram retiradas da estufa, e colocadas novamente no dessecador por 15 minutos para esfriar. Em seguida foram pesadas na balança analítica e foram feitos os cálculos de determinação de umidade.

3.3 Pré-tratamento ácido das ramas de batata doce

Para o pré-tratamento ácido das ramas de batata doce pesou-se 21,86 g das mesmas em 9 frascos codificados. Logo após preparou-se 1 L de solução de H₂SO₄ na concentração de 1%, e adicionou-se 97,6 ml das soluções H₂SO₄ em cada frasco, cada concentração foi repetida em 9 frascos com diferentes temperaturas. Em seguida os diferentes frascos com a concentração de 1%, foram colocados na autoclave (MAX BIOMEDICAL) a uma temperatura de 121°C, e as temperaturas de 90°C e 100°C foram para o Banho Maria onde permaneceram por 15, 30 e 60 minutos cada um deles, depois foram retirados e deixados para esfriar. Após esfriarem peneirou-se o conteúdo dos frascos em uma peneira com diâmetro de 450 mesh e retirou-se os licores.

3.4 Caracterização da parte líquida

Para a caracterização da parte líquida, os licores retirados foram acondicionados em frascos âmbar, codificados e colocados na geladeira para refrigerar, posteriormente com auxílio de um pHmetro mediu-se o pH dos licores, depois transferiu-se 5 ml dos mesmos para 9 tubos de ensaio com rosca codificados. Em seguida foi preparada 100 ml de solução de H₂SO₄ a 72% e foi transferida uma quantidade em microlitro dessa solução para os tubos, esta quantidade foi dada de acordo com o valor do pH encontrado e verificado na tabela de solução de H₂SO₄ a 72% disposta na metodologia. Logo após os tubos foram vedados e homogeneizados no vortex (MARMNEST), e colocados em latas fechadas com papel kraft e foram colocadas na autoclave a 121°C por 1 hora. Logo após os tubos foram retirados da autoclave e deixados para esfriar e foi realizada a filtração do conteúdo de cada tubo utilizando filtros de seringa com um eppendorf na ponta. Os líquidos filtrados foram armazenados em vials, em seguida foi feita a diluição desses hidrolisados filtrados. Primeiramente transferiu-se 50 microlitros dos filtrados para os balões volumétricos de 50 ml codificados e em seguida completou-os com água destilada até o menisco. Para a prova em branco pipetou-se e transferiu 50 microlitro da solução de H₂SO₄ a 72% para um balão volumétrico codificado e completou-o com água destilada até o menisco, logo após esses processos todos os balões volumétricos contendo as amostras e a prova em branco foram homogeneizados e passados no espectrofotômetro (BEL) com comprimento de onda de $\lambda = 280$ nm e foi feita a leitura de lignina solúvel presente nas amostras. A outra parte dos hidrolisados contidos nos vials foram levados para o HPLC onde foi determinada a quantidade de açúcares contido nas amostras. Já as partes sólidas foram pesadas e colocadas em béqueres codificados e levadas para estufa

a 105°C durante 8 horas para secar, logo após foram retiradas e colocadas no dessecador contendo sílica gel por 15 minutos para esfriar após esfriarem as partes sólidas foram pesadas novamente e foram feitos os cálculos e verificou-se o rendimento final das ramas.

3.5 Determinação dos carboidratos estruturais, grupos acetil, furfural, 5- HMF e lignina

A caracterização das ramas de batata-doce foi feita com uma hidrólise em duas etapas, primeiramente foram pesados 0,300 gramas de ramas em base seca em tubos de ensaio, depois adicionados à esta matéria-prima 3 mL de ácido sulfúrico com concentração de 72%. Os tubos vedados com Parafilm® foram então incubados em banho termostático (Marca: Solab, Modelo: SL 157) a 30°C por 1 hora e com auxílio de um bastão de vidro as amostras foram homogeneizadas em intervalos de 10 minutos. Ao término da hidrólise, todo conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para um frasco reagente de 250 mL com tampa e anel de vedação e foram adicionados 84 mL de água destilada para obter a concentração final de 4%. Posteriormente, o sistema reacional foi fechado e levado à autoclave a 121°C durante 1 hora. Depois desta hidrólise o conteúdo do frasco foi filtrado em papel filtro qualitativo previamente tarado; uma alíquota do filtrado foi retirada para análises de carboidratos, inibidores e lignina solúvel (Sluiter et al., 2008).

3.6 Lignina Solúvel

Para se obter o teor de lignina solúvel foi recolhida uma amostra de 50 µL do hidrolisado do licor e adicionada a um balão volumétrico de 50 mL completando o volume com água deionizada; foi então feita a medida em espectrofotômetro UV-visível (Modelo: DR 5000, Marca: HACH) na absorvância de 280 nm, garantindo a Lei de Beer-Lambert.

3.7 Quantificação de carboidratos

A análise cromatográfica dos carboidratos foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência marca Shimadzu (LC-10Series Avp; desgaseificador: DGU-14A, integrador: CLASS LC-10), com eluição isocrática, pelo bombeamento (LC-10AD) de uma fase móvel composta de 5mM de ácido sulfúrico em água ultrapura (destilada e deionizada). O fluxo do eluente foi de 0,6 mL/min, a 30°C (forno de coluna CTO-10A), com corrida de tempo total de 20 minutos. A detecção se deu em detector de índice de refração (Shimadzu, modeloRID-10A). Uma alíquota de 20,0 µL da amostra foi injetada manualmente (injetor Rheodyne - iL malha 20) e permeada por uma coluna Phenomenex Rezex ROA-OrganicAcid H+ (300 x 7,8 mm) com conexão direta a cartucho de segurança Phenomenex Carbo-H (4 x 3 mm) preenchida com material semelhante ao da coluna principal. As concentrações de glicose, xilose e arabinose foram determinadas por meio de curvas de calibração obtidas por padrões analíticos. A curva foi construída utilizando soluções de concentrações conhecidas correlacionadas com suas respectivas áreas obtidas após a injeção no cromatógrafo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Concentrações de hidrólise ácida das ramas de batata-doce

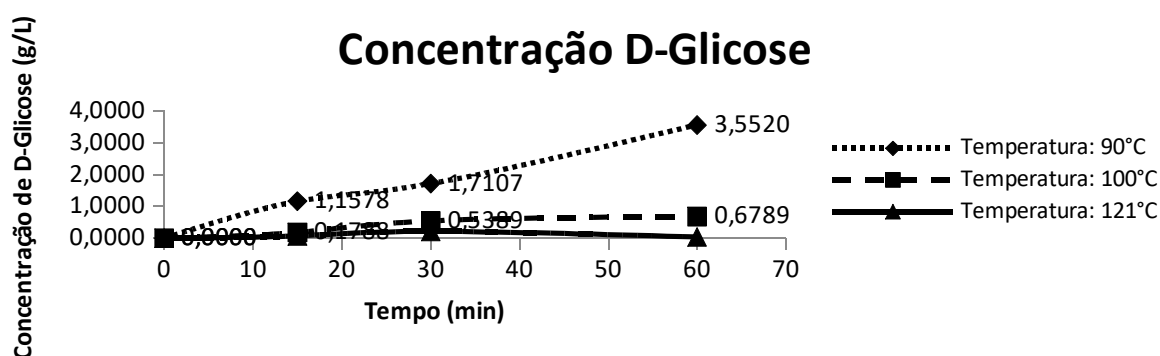
Tabela 1 – Concentrações de carboidratos (glicose, arabinose, xilose), produtos de degradação (furfural e 5-HMF) na hidrólise ácida das ramas com carga de sólidos (20 %m/m), tempo reacional (0, 15, 30, e 60 minutos), temperatura de 90, 100 e 121 °C e concentração de 1 % (m/v) de ácido sulfúrico.

Carga de sólidos (%m/m)	Tempo (min)	Concentração Ácida	Temperatura C°	D-Glicose (g/L)	DL-Arabinose (g/L)	D-Xilose (g/L)	Furfural (g/L)	5-HMF (g/L)
20	0	1%	90	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	15	1%	90	1,1578	0,3919	4,4095	0,1398	0,5084
	30	1%	90	1,7107	0,5782	7,6196	0,1566	0,5902
	60	1%	90	3,5520	1,2560	6,6185	0,1398	0,5084
20	0	1%	100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	15	1%	100	0,1788	0,5802	2,7052	0,0133	0,4702
	30	1%	100	0,5389	1,1295	3,8270	0,0327	0,6081
	60	1%	100	0,6789	0,4428	4,1166	0,0522	0,5583
20	0	1%	121	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	15	1%	121	0,0714	0,2549	1,5328	0,0051	0,2937
	30	1%	121	0,2082	0,8307	2,6208	0,0160	0,5237
	60	1%	121	0,0378	0,2194	1,0820	0,0142	0,0833

Fonte: LIMA, 2019.

Pode-se observar que a xilose vem da hidrólise da hemicelulose e o pré-tratamento pode favorecer a quebra da xilose até formar furfural. similarmente, a glicose advinda da hidrólise da celulose pode se converter a 5-hidroximetilfurfural.

Figura 1: Concentrações de Glicose, na hidrólise ácida das ramas com cargas de sólido (20 %m/m), tempo reacional (0, 15, 30 e 60 minutos), temperatura de 90, 100 e 121 °C, concentração 1 % (m/v) de ácido sulfúrico.

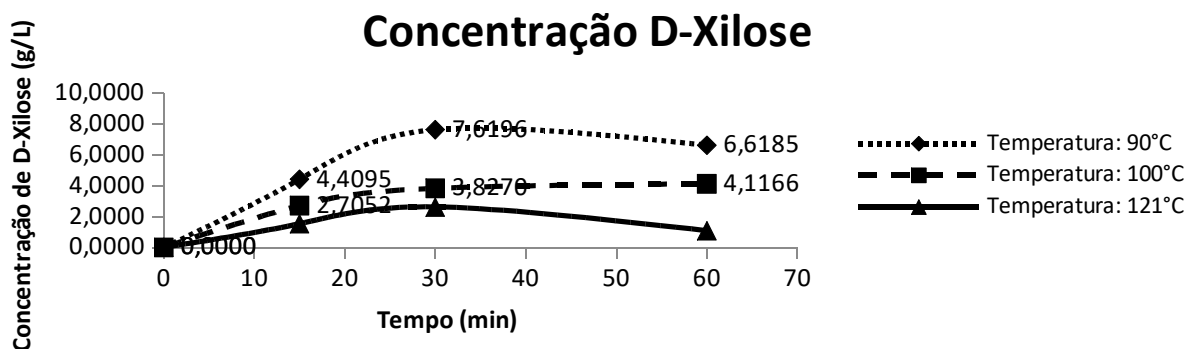


Fonte: LIMA, 2019.

Pode-se observar na Figura 1 que a máxima conversão de glicose na carga de sólidos de 20 % (m/m) foi de 3,5520 g/L, respectivamente. A máxima conversão dos polímeros foi no tempo de 60 minutos na temperatura de 90°C. Contudo, para uma média carga de sólidos de 20 % (m/m) estudada, obteve-se no tempo reacional de 60 minutos. Portanto o uso de uma menor temperatura se mostrou mais severo. Já Gurgel (2010) realizou em seu trabalho um pré-tratamento do bagaço da cana de

açúcar entre as concentrações de 0,25 e 5,0%, com um tempo de reação de 60 minutos a 121°C e obteve em seu estudo 1,46 g/L de glicose.

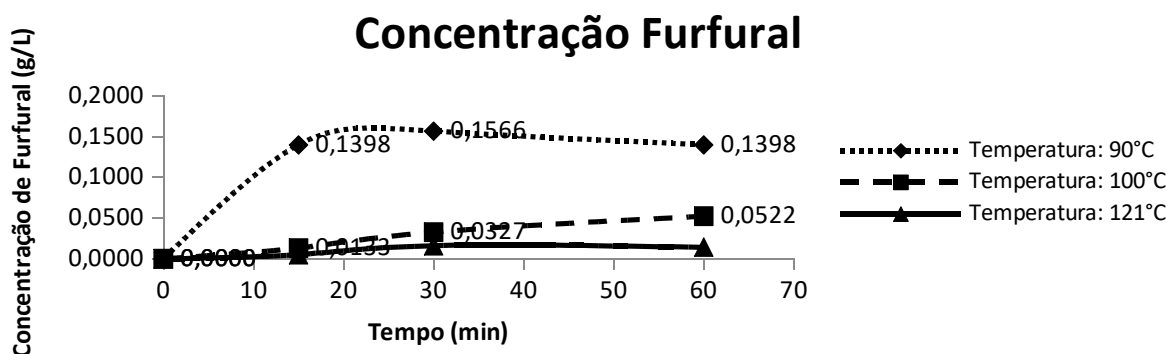
Figura 2: Concentrações de Xilose, na hidrólise ácida das ramas com cargas de sólido (20 %m/m), tempo reacional (0, 15, 30 e 60 minutos), temperatura de 90, 100 e 121 °C, concentração 1 %(m/v) de ácido sulfúrico.



Fonte: LIMA, 2019.

No entanto na Figura 2 pode-se observar que a máxima conversão de xilose na carga de sólidos de 20 %(m/m) foi de 6,6185 g/L, respectivamente. A máxima conversão dos polímeros foi no tempo de 60 minutos na temperatura de 90°C. Desta forma, para uma média carga de sólidos de 20 %(m/m) analisada, obteve-se no tempo reacional de 60 minutos. Entretanto o uso de uma menor temperatura mostra-se mais severo. Os resultados de Gouveia (2009) mostraram que quanto maior o tempo de reação o rendimento de xilose obtido na pré-hidrólise diminui, devido a exposição prolongada a altas temperaturas e acidez que causam a formação de ácidos orgânicos furfúrais. Onde obteve melhor rendimento e extração de xilose em seus estudos, nos tempos de 60 e 120 minutos na concentração de 1% que resultaram respectivamente em 7,13 g/L e 7,07 g/L de xilose.

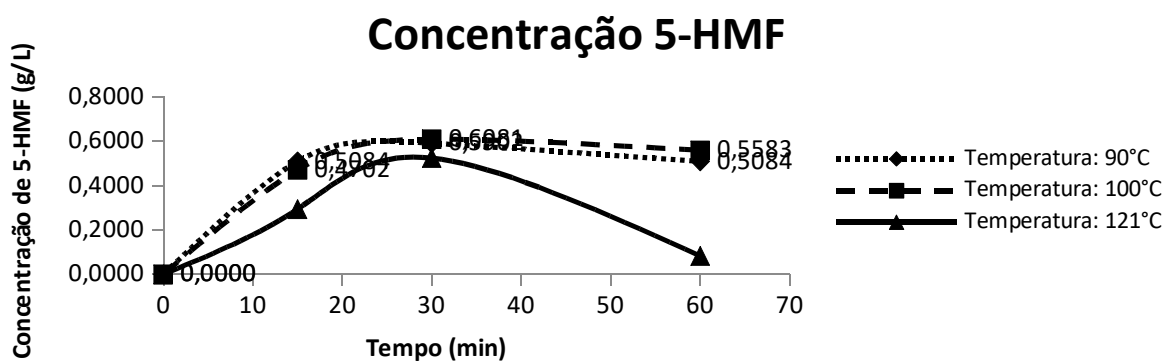
Figura 3: Concentrações de Furfural, na hidrólise ácida das ramas com cargas de sólido (20 %m/m), tempo reacional (0, 15, 30 e 60 minutos), temperatura de 90, 100 e 121 °C, concentração 1 %(m/v) de ácido sulfúrico.



Fonte: LIMA, 2019.

Na Figura 3 a máxima conversão de furfural na carga de sólidos de 20 %(m/m) foi de 0,1566 g/L, respectivamente. A máxima conversão dos polímeros foi no tempo de 30 minutos na temperatura de 90°C. Portanto o uso de uma menor temperatura se mostrou mais severo. Contudo, para uma média carga de sólidos de 20 %(m/m) estudada, pode ser obtida no tempo reacional de 30 minutos. Segundo Rong (2012) o aumento da temperatura resulta no aumento do furfural, onde estudou que as concentrações ótimas estabelecidas em seu trabalho foram entre 1,250 e 1,750 mg/L no tempo de 60 min, e na temperatura 180°C.

Figura 4: Concentrações de HMF, na hidrólise ácida das ramas com cargas de sólido (20 %(m/m), tempo reacional (0, 15, 30 e 60 minutos), temperatura de 90, 100 e 121 °C, concentração 1 %(m/v) de ácido sulfúrico.



Fonte: LIMA, 2019.

A Figura 4 mostra que a máxima conversão de HMF na carga de sólidos de 20 %(m/m) foi de 0,6081 g/L, respectivamente. A máxima conversão dos polímeros foi no tempo de 30 minutos na temperatura de 100°C. Contudo, para uma média carga de sólidos de 20 %(m/m) estudada, obteve-se no tempo reacional de 30 minutos. Portanto o uso da temperatura média se mostrou mais severo, apresentando elevados teores de ácido acético, furfural e 5-HMF que são inibidores do processo de fermentação. Paula (2009) observou claramente em seu trabalho que o aumento da temperatura leva o favorecimento da produção de HMF. Notou-se que em H₆₀₋₃₀ praticamente não há formação de HMF, apenas a partir de 150 min de reação é observado uma pequena fração (0,002g.L⁻¹). Por fim observou que a maior concentração de HMF detectada é consequência da maior temperatura considerada (100°C) e não da maior concentração de ácido (50%).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ramas da batata-doce quanto a sua composição apresentaram elevados índices de xilose, componente expressivo para a produção de etanol de segunda geração, além de possuir menores teores de furfural e 5-HMF em relação a outros materiais destinados a produção de etanol lignocelulósico. Os perfis das concentrações dos carboidratos mostram que as hidrólises ácidas das ramas de batata-doce

tiveram maiores liberações nas cargas de sólido de 20 %(m/m) estudada, no entanto obtiveram também maior liberação de produtos de degradação. Na concentração estudada de 1 %(m/v) de ácido sulfúrico notou-se uma elevação nos níveis de glicose e xilose, assim como o destaque para a temperatura entre 90 e 100°C, e para o tempo reacional entre 30 e 60 minutos. Sendo satisfatório o ponto ótimo de 121,92°C para temperatura e de 61,82 min para o tempo. Com isso foi possível investigar, avaliar e otimizar a viabilidade da produção de etanol de segunda geração a partir da hidrólise ácida das raízes da batata-doce.

REFERÊNCIAS

AKIMKULOVA, A.; ZHOU, Y.; ZHAO, X.; LIU, D. Improving the enzymatic hydrolysis of dilute acid pretreated wheat straw by metal ion blocking of nonproductive cellulase adsorption on lignin. **Bioresource Technology**, n. 208, p. 110-116, 2016.

BRIDGWATER, T. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAVALAGLIO, G.; GELOSIA, M.; INGLES, D.; POMPILI, E.; D'ANTONIO, S.; COTANA, F.. Response surface methodology for the optimization of cellulosic ethanol production from *Phragmites australis* through pre-saccharification and simultaneous saccharification and fermentation. **Industrial Crops and Products**, n. 83, p. 431-437, 2016.

DOMINICES, K. M. C. **Desenvolvimento e otimização da produção de etanol de primeira e segunda geração a partir da batata-doce (Ipomoea batatas Lam. (L))**. Campinas, SP. 2017.

FERRARI, M. D.; GUIGOU, M.; LAREO, C. Energy consumption evaluation of fuel bioethanol production from sweet potato. **Bioresource Technology**, n. 136, p. 377-384, 2013.

FILHO, A. T et al., **Tratamento de resíduos de serviços de saúde pelo processo de pirólise**. Eng. Sanit. Ambient, v. 19, n. 2, p. 187-194, 2014.

FUJITA, T.; NAKAO, E.; TAKEUCHI, M.; TANIMURA, A.; ANDO, A.; KISHINO, S.; KIKUKAWA, H.; SWHIMA, J.; OGAWA, J.; SHIMIZU, S. Characterization of starch-accumulating duckweeds, *Wolffia globosa*, as renewable carbon source for bioethanol production. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, n. 6, p. 123-127, 2016.

LI, P.; CAI, D.; LUO, Z.; QIN, P.; CHEN, C.; WANG, Y.; ZHANG, C.; WHANG, Z.; TAN, T. Effect of acid pretreatment on different parts of corn stalk for second generation ethanol production. **Bioresource Technology**, n. 206, p. 86-92, 2016.

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. The Use of High-Solids Loadings in Biomass Pretreatment—A Review. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 109, p. 1430-1442, 2012.

PAULA, M. P. **Hidrólise ácida de polpa de sisal: características do processo heterogêneo e estudos das reações correlatas**. São Carlos-SP, 2009.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Extractives in Biomass**, Laboratory Analytical Procedure, NREL, Report nº TP-510-42619, 1-12, 2008b.