

AValiação DO POTENCIAL DE VALORIZAÇÃO DE SOBranTES AGROFLORESTAIS POR UM PROCESSO ORGANOSOLV BASEADO EM PROPILENOGLICOL**Sampaio B., Pinto F., Carvalheiro F., Duarte L.C.***Unidade de Bioenergia e Biorrefinarias, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Estrada do Paço do Lumiar 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, luis.duarte@lneg.pt<https://doi.org/10.34637/cies2020.2.3143>

RESUMO

Os processos de fracionamento da biomassa são ainda responsáveis por uma parcela substancial dos custos de operação das biorrefinarias, tendo também um impacto muito significativo no desempenho ambiental, pelo que são considerados uma etapa chave para aumentar a competitividade destas instalações industriais. Neste trabalho propõe-se um processo organosolv inovador, baseado em propilenoglicol (PG) um solvente alternativo, não-inflamável, não-tóxico, e que apresenta uma reduzida pressão de vapor, o que permite a operação a pressões próximas da atmosférica, mesmo a temperaturas moderadamente elevadas (até aproximadamente 190°C). Os resultados obtidos permitem confirmar o elevado potencial do processo organosolv com PG para a desconstrução da palha de trigo, com as vantagens de apresentar uma operação mais segura e económica em comparação com a utilização dos solventes convencionais. São também apresentados e discutidos quais os caminhos mais adequados para a intensificação do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Processo organosolv, solvente não-volátil; biomassa lenhocelulósica; biorrefinaria

ABSTRACT

Biomass pretreatment processes account for a substantial portion of the biomass processing costs and also has a great impact on the environmental performance of the biorefinery. Hence, improvements in pretreatment processes are widely recognized as key to improve biorefinery competitiveness.

In this work, an innovative organosolv pretreatment, based on the use of propylene glycol (PG) is proposed. PG is an alternative, non-flammable, non-toxic solvent, which has a low vapor pressure, and hence allows operation at pressures close to atmospheric, even at moderately high temperatures (up to 190°C).

The results obtained allow us to confirm the high potential of the PG-based organosolv process for the deconstruction of wheat straw, with the advantages of presenting a safer and more economical operation compared to the use of conventional solvents. Process intensification routes are also presented and discussed.

KEYWORDS: Organosolv process; non-volatile solvent; lignocellulosic biomass; biorefinery

INTRODUÇÃO

A biomassa lenhocelulósica é uma matéria-prima amplamente disponível que pode ser valorizada num enquadramento de biorrefinaria para a produção de biocombustíveis e produtos. Quimicamente, estes materiais são compostos por três macromoléculas principais (celulose, hemicelulose e lenhina) intricadamente associadas numa estrutura complexa que evoluiu ao longo do tempo para ser resistente a ataques/conversão de natureza física e (bio)química – a denominada recalcitrância da biomassa. Assim, a sua transformação industrial requer sempre uma etapa inicial de fracionamento, necessária para quebrar essa estrutura, separando essas três frações para processos de valorização seletivos subsequentes. Essa etapa, também comumente denominada de pré-tratamento ou desconstrução, tem um grande impacto no desempenho económico e ambiental da biorrefinaria, tanto que o desenvolvimento de novos processos de fracionamento são largamente reconhecidos como a chave para melhorar a sustentabilidade da biorrefinaria.

Atualmente, os pré-tratamentos de deslenhificação, como sejam os processos organosolv e os processos alcalinos, apresentam várias desvantagens que se traduzem em elevados custos de capital e de operação. De entre essas desvantagens destaca-se a utilização de solventes caros e voláteis, agentes corrosivos, produtos químicos não ecológicos, alto pressões e a formação de produtos de degradação, por exemplo o furfural, que inibem as etapas seguintes de hidrólise e fermentação. Além disso, um aspeto fundamental que determina a viabilidade económica da aplicação industrial de todos os processos de fracionamento organosolv é a capacidade de recuperar e reutilizar totalmente o solvente de pré-tratamento, que ainda é uma área muito desafiante (Maurya et al. 2015).

Como forma de ultrapassar algumas destas desvantagens, propõe-se neste trabalho um processo organosolv inovador, tendo por base a utilização de propilenoglicol (PG). Este solvente tem a vantagem de apresentar uma pressão de vapor mais baixa em comparação com os solventes mais comumente utilizados como sejam o etanol ou acetona, o que permite a operação a pressões próximas da pressão atmosférica, mesmo quando se utilizem temperaturas moderadamente altas (~190 °C). Além disso, o PG é um solvente não tóxico, menos inflamável e perigoso do que os solventes mais comuns (Henderson et al. 2011), e que pode ser obtido também ele a partir de materiais lenhocelulósicos no enquadramento da biorrefinaria (Clark et al. 2015; Sara et al. 2016), tornando-se assim um solvente verde sustentável de acordo com os princípios da química verde (Anastas and Eghbali 2010) e consequentemente aplicável numa estratégia de bioeconomia circular.

O objetivo principal deste trabalho é a validação deste novo conceito de processo organosolv com vista ao fracionamento seletivo da biomassa vegetal residual para a separação dos seus constituintes poliméricos. Foi estudado o efeito das condições de operação, incluindo temperatura, tempo e composição da mistura reacional utilizando palha de trigo como matéria-prima modelo. A avaliação do desempenho do processo foi focada na recuperação seletiva de produtos derivados da hemicelulose e lenhina e na avaliação da digestibilidade enzimática da celulose remanescente.

MÉTODOS

Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada foi gentilmente cedida pelo ECN>TNO (Países Baixos). A biomassa foi homogenizada, moída a partículas menores do que 0,5 mm utilizando um moinho e facas laboratorial e armazenada em embalagens de plástico à temperatura ambiente.

Processo organosolv com base em propilenoglicol

Os ensaios foram realizados em tubos de pressão de 25 mL (ACE Glass., EUA) com tampas de rosca de Teflon, utilizando 1 g de biomassa seca e uma relação líquido-sólido de 10 (base seca). Os tubos foram colocados num banho de óleo de silicone previamente pré-aquecido à temperatura prescrita (140-160°C) e mantida constante ($\pm 1^\circ\text{C}$) por meio de controlador de temperatura (IKA C-MAG HS7). A homogeneização foi assegurada por agitação magnética. Os pré-tratamentos foram realizados entre 60 e 180 min, com diferentes razões de propilenoglicol:água entre 0-100% (p/p). Após a conclusão da reação, a mistura de reação foi arrefecida naturalmente até à temperatura ambiente, após o que foi filtrada através de filtros de lã de vidro (1,2 μm) previamente tarado em estufa. As frações sólidas recuperadas foram lavadas com 20 mL de solvente fresco e, em seguida, extensivamente lavadas de novo com água destilada. Os sólidos lavados foram secos em estufa a 105°C durante pelo menos 18 horas, para determinação do rendimento de sólidos. Os sólidos secos foram caracterizados quimicamente para determinação de sua composição estrutural e também submetidos à hidrólise enzimática para avaliação da digestibilidade da celulose. Aliquotas da fração líquida recuperada foram adicionalmente filtrados através de filtros de nylon de 0,45 μm e analisados por HPLC e espectrofotometria de UV.

Métodos analíticos

Caracterização química da matéria-prima, biomassa tratada e hidrolisados: A humidade, teor de extrativos e cinza e a composição estrutural da biomassa foi quantificada com base nos protocolos laboratoriais do NREL (Templeton et al. 2010; Sluiter and Sluiter 2011a; Sluiter and Sluiter 2011b). A análise dos hidrolisados obtidos nos tratamentos organosolv e amostras de análise estrutural foram também realizadas de acordo com os protocolos do NREL. Resumidamente, licores de pré-tratamento foram analisados diretamente para quantificação de monossacáridos (hexoses e pentoses), ácidos alifáticos e furanos por HPLC usando uma coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad, Hercules, CA, EUA). Os oligossacáridos foram quantificados indiretamente após a hidrólise ácida quantitativa, como a diferença entre a concentração de monossacáridos antes e após a hidrólise. A análise por HPLC foi realizada usando um sistema HPLC Agilent 1100 Series (Waldbronn, Alemanha), equipado com um detetor de Índice de refração e um detetor de fotodiodos (DAD UV/Vis). A análise de dados foi realizada utilizando o software Agilent™ ChemStation™. A quantificação da lenhina solúvel foi realizada utilizando espectrofotometricamente utilizando um espectrofotómetro Jasco 7800 UV-vis (Jasco, Japão). As absorvâncias das amostras líquidas foram medidas a 320 nm, após diluição com água destilada, conforme apropriado para obter valores de absorvância abaixo de 1,0. Os valores de absorvância foram então convertidos em conteúdo fenólico por meio da Lei de Lambert-Beer, considerando o coeficiente de extinção de $16 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Xu et al. 2006). Todos os ensaios foram realizados, pelo menos em duplicado.

Quantificação da digestibilidade enzimática: A digestibilidade enzimática da matéria-prima e dos sólidos pré-tratados foi avaliada utilizando a enzima Celli® CTec2 (gentilmente cedida pela Novozymes Europe, Dinamarca) após incubação a 50 °C durante 72 h, tendo por base o protocolo do NREL (Resch et al. 2015) usando 10% (p de suspensão enzimática/p de celulose). A enzima utilizada apresentava um título de 199,9 FPU/mL. Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado e as concentrações finais de açúcares obtidas foram corrigidas com brancos de substrato e de enzima.

RESULTADOS

A figura 1 apresenta a biomassa solubilizada durante o tratamento organosolv da palha de trigo em função da composição do solvente (% de PG, p/p) e do fator de severidade ($\log R_0$) que agrupa o efeito do tempo e da temperatura da reação (Carvalho et al. 2016). A solubilização da biomassa aumenta com o aumento da severidade para todas as condições de teor de solvente ensaiadas, tendo o máximo (27%) sido obtido para o processo com PG 25% a uma severidade de 4,02 (160°C por 3h). Estes valores estão em linha, ou são superiores aos reportados na literatura para condições de severidade semelhantes quando se utilizam outros solventes, nomeadamente o etanol (Wildschut et al. 2013) e a acetona (Huijgen et al. 2010), respetivamente.

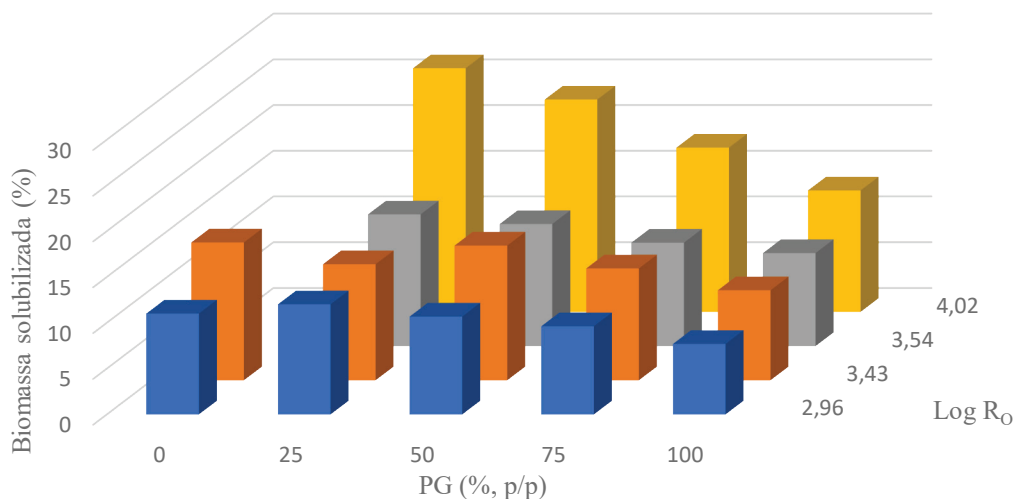


Fig. 1 Massa de palha de trigo solubilizada (% da matéria-prima inicial, base seca) em função do teor de PG e do fator de severidade do processo.

Em qualquer das condições testadas a celulose (glucano) é essencialmente retida na fase sólida, obtendo-se recuperações sempre superiores a 96,5%. Pelo contrário, dependendo das condições, há uma remoção diferencial de hemicelulose e de lenhina (Figura 2). A deslenhificação máxima (37%) foi obtida para PG 50% e a máxima remoção

de hemicelulose foi de 37,7% para PG 25%, ambos para a máxima condição de severidade testada. Pese embora os valores de deslenhificação obtidos não sejam muito elevados, são, uma vez mais, significativamente superiores aos descritos na literatura para condições de severidade semelhantes para processos baseados em etanol (Wildschut et al. 2013) e acetona (Huijgen et al. 2010).

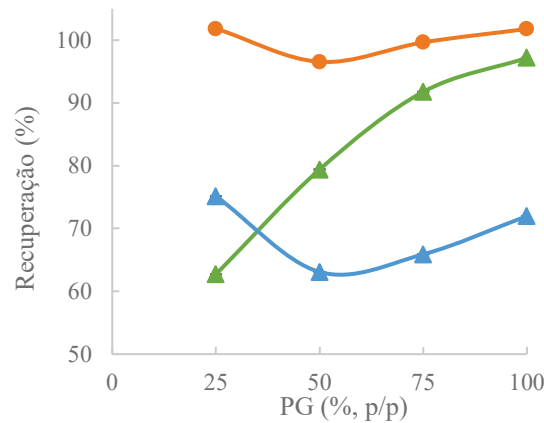


Fig. 2 Recuperação (% do teor inicial da macromolecular respetiva) de glucano (●), xilano (▲) e lenhina (◆) nas frações sólidas obtidas após tratamento durante 3h e 160 °C (a condição de maior severidade) em função do teor de PG.

A digestibilidade enzimática da biomassa pré-tratada variou significativamente com as condições testadas, tendo sido possível encontrar uma relação entre a digestibilidade reportada para cada condição e a remoção de hemicelulose e lenhina induzida pelo tratamento através de um modelo de regressão multivariado simples ($R^2 = 0,91$). A representação gráfica do modelo é apresentada na figura 3.

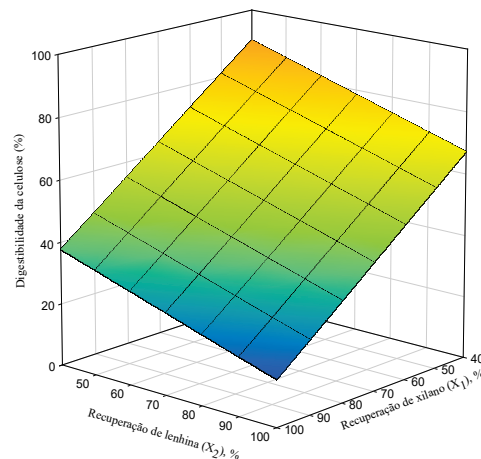


Fig. 3 Modelização da digestibilidade enzimática (%) em função da recuperação de xilano e lenhina na biomassa pré-tratada (modelo de regressão multivariada)

Como se pode observar, e tal como esperado, a digestibilidade enzimática aumenta (linearmente) quer com a remoção de hemicelulose, quer com a remoção de lenhina. Pelo contrário, não foi determinado nenhum efeito sinérgico estatisticamente significativo.

Quanto à composição química dos hidrolisados, os resultados estão de acordo com o descrito para a composição das frações sólidas remanescentes, tendo sido obtidos balanços de massa próximos de 100%. Com o aumento do conteúdo de água aumentou a concentração de açúcares derivados da hemicelulose, e o aumento do tempo de reação de 1 para 3 horas também aumentou a concentração de açúcares no hidrolisado. Além disso, o tratamento a 160°C não foi suficiente severo para hidrolisar totalmente os oligossacáridos em monómeros, pelo que os xilo-oligossacáridos são os açúcares predominantes no hidrolisado (dados não apresentados). Estes compostos podem apresentar potenciais atividades biológicas (p. ex. atividade prébiótica) que torna estes compostos potenciais produtos de alto valor acrescentado (Van Craeyveld et al. 2008; Moniz et al. 2016).

De modo análogo, também o teor em compostos fenólicos derivados da lenhina presentes no hidrolisado estão relacionados com a remoção de lenhina, já descrita. A concentração de compostos fenólicos nos hidrolisados aumentou com a temperatura e o tempo, tendo atingindo maiores concentrações para relações PG:água 50:50. O gráfico seguinte apresenta a concentração de compostos fenólicos em função das condições experimentais impostas. Mais uma vez, estes compostos podem apresentar potencial valor acrescentado, desta feita, p. ex. como agentes antioxidantes.

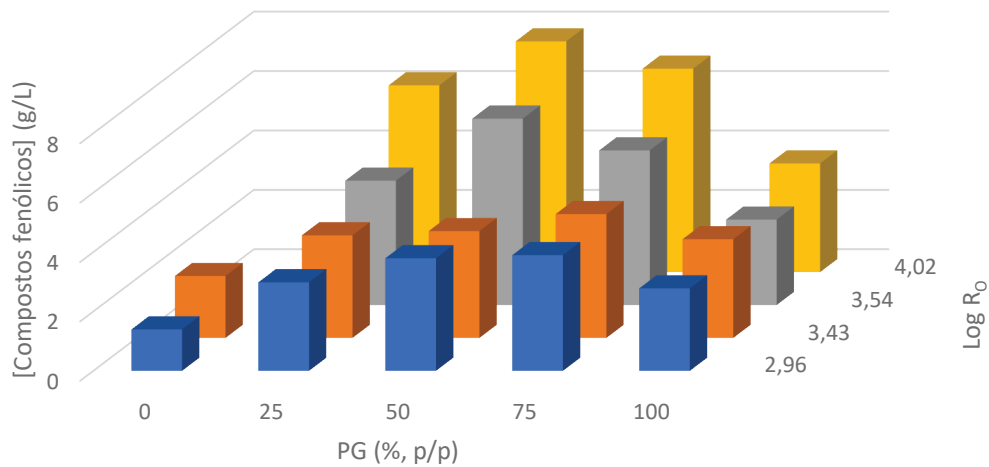


Fig. 4 Concentração de compostos fenólicos, potencialmente derivados da lenhina, em função do teor de PG e do fator de severidade do processo.

COMENTÁRIOS FINAIS

Neste trabalho introduziu-se e validou-se um processo organosolv baseado em PG para o fracionamento seletivo da palha de trigo, um resíduo abundante na região ibero-americana. O processo revelou um desempenho semelhante ou superior aos solventes mais convencionais, como o etanol e a acetona, para condições operatórias semelhantes, tendo permitido a solubilização simultânea de hemicelulose e lenhina. O aumento do tempo e da temperatura de processamento foi correlacionado com uma maior solubilização de xilano e uma maior deslenhificação, bem com o aumento do teor de glucano na fração sólida remanescente, a biomassa pré-tratada. Esta fração apresenta uma digestibilidade enzimática aumentada, pelo que poderá ser utilizada para a obtenção de glucose para posterior fermentação. Ao nível da fração líquida esta foi enriquecida em compostos fenólicos e oligossacáridos, que são potenciais produtos de valor acrescentado.

A intensificação do processo poderá passar, à semelhança de outros processos organosolv, pela adição de catalisadores, ou pela utilização de temperaturas mais elevadas, quando a utilização de catalisadores não se demonstre desejável por razões técnico-económicas, nomeadamente ligadas com a produção preferencial de monossacáridos em detrimento de oligossacáridos, de maior valor de mercado, e a redução do valor dos produtos derivados da lenhina. De facto, a utilização de temperaturas mais elevadas pode constituir-se como a principal vantagem deste processo ao mesmo tempo que é mais ecológico, e apresenta uma operação mais segura, pois o PG, ao contrário dos solventes referidos, é não inflamável, não tóxico, não volátil e reduz os custos operacionais ao permitir a operação quase à pressão atmosférica, o que se traduz em ganhos de competitividade do processo.

AGRADECIMENTOS

Este Este projeto foi desenvolvido no âmbito do projeto BIOFABXXI - POLisboa-01-0247-FEDER-017661, cofinanciado pelo Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE2020) e pelo Programa Operacional Regional de Lisboa 2014-2020 (Lisboa 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), tendo sido efetuado na Infraestrutura de Investigação para a Biomassa e a Bioenergia (BBRI - Biomass and Bioenergy Research Infrastructure)- LISBOA-01-0145-FEDER-022059, financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização (PORTUGAL2020), do Programa Operacional Regional Lisboa Portugal

(Lisboa 2020) e do Programa Operacional Regional Norte Portugal (Norte 2020) sob o acordo de parceria Portugal 2020. Os autores agradecem a ajuda prestada pelas colegas Belina Ribeiro e Céu Penedo.



REFERÊNCIAS

- Anastas P, Eghbali N (2010) Green chemistry: principles and practice. *Chem Soc Rev* 39:301-312 doi: 10.1039/b918763b
- Carvalho F, Duarte LC, Gírio F, Moniz P (2016) Hydrothermal/Liquid Hot Water Pretreatment (Autohydrolysis): A Multipurpose Process for Biomass Upgrading. In: Mussatto SI (ed) *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier, Amsterdam, pp 315-347
- Clark JH, Farmer TJ, Hunt AJ, Sherwood J (2015) Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources. *Int J Mol Sci* 16:17101-17159 doi: 10.3390/ijms160817101
- Henderson RK et al. (2011) Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry. *Green Chemistry* 13:854 doi: 10.1039/c0gc00918k
- Huijgen WJJ, Reith JH, Uil Hd (2010) Pretreatment and fractionation of wheat straw by an acetone-based organosolv process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49:10132–10140
- Maurya DP, Singla A, Negi S (2015) An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *3 Biotech* 5:597-609 doi: 10.1007/s13205-015-0279-4
- Moniz P et al. (2016) Assessment of the bifidogenic effect of substituted xylo-oligosaccharides obtained from corn straw. *Carbohydr Polym* 136:466-473 doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.046
- Resch MG, Baker JO, Decker SR (2015) Low Solids Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. NREL
- Sara M, Rouissi T, Brar SK, Blais JF (2016) Propylene glycol: An industrially important C3 platform chemical. In: Brar SK, Sarma SJ, Pakshirajan K (eds) *Platform Chemical Biorefinery*. Elsevier, pp 77-100
- Sluiter J, Sluiter A (2011a) Summative Mass Closure – LAP Review and Integration: Feedstocks. NREL
- Sluiter J, Sluiter A (2011b) Summative Mass Closure – LAP Review and Integration: Pretreated Slurries. NREL
- Templeton DW, Scarlata CJ, Sluiter JB, Wolfrum EJ (2010) Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 2. Method uncertainties. *J Agric Food Chem* 58:9054-9062 doi: 10.1021/jf100807b
- Van Craeyveld V et al. (2008) Structurally different wheat-derived arabinoxylooligosaccharides have different prebiotic and fermentation properties in rats. *Journal of Nutrition* 138:2348-2355
- Wildschut J, Smit AT, Reith JH, Huijgen WJ (2013) Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. *Bioresour Technol* 135:58-66 doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.050
- Xu F, Sun JX, Sun RC, Fowler P, Baird MS (2006) Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products* 23:180-193