



Métodos de fraccionamento de biomassa para as biorrefinarias

Florbela Carvalheiro, Luís C. Duarte, Rafal Bogel-Lukasik, Patrícia Moniz

Unidade de Bioenergia, LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P.
Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal

E-mail: florbela.carvalheiro@lneg.pt

Resumo

O desenvolvimento de processos que permitam o fraccionamento eficiente da biomassa (tradicionalmente designados por pré-tratamentos) constitui uma parte muito significativa do esforço científico que tem sido feito para a transformação das biorrefinarias numa realidade industrial. Este artigo apresenta uma breve revisão dos processos de fraccionamento, sendo dada particular atenção a processos emergentes, discutindo também as suas possíveis vantagens e limitações.

Introdução

A biomassa vegetal é constituída por três macromoléculas principais, celulose, hemicelulose e lenhina, cuja composição química e teor relativo variam de acordo com a origem biológica do material.

Historicamente, os pré-tratamentos da biomassa foram desenvolvidos tendo como principal objectivo facilitar a subsequente hidrólise da celulose. Contudo, mais recentemente, estes têm vindo cada vez mais a ser entendidos como processos de fraccionamento que permitam a valorização integral da biomassa [1,2]. De facto, na biorrefinaria pretende-se, tanto quanto possível, maximizar o valor de cada uma dessas fracções, o que usualmente implica que tenham de ser valorizadas individualmente. Isto implica o seu fraccionamento selectivo, o que nem sempre é fácil de alcançar.

Os métodos de pré-tratamento/fraccionamento incluem processos físicos, químicos e biológicos. Embora alguns destes métodos já se encontrem bem estabelecidos, têm ainda limitações que urge resolver. Recentemente têm sido feitos alguns progressos importantes, não só na optimização desses processos mas também ao nível do desenvolvimento de outros processos alternativos e inovadores que exploram diferentes propriedades dos materiais lenhocelulósicos.

Neste trabalho apresenta-se uma revisão dos processos de pré-tratamento da biomassa sendo dada uma atenção especial aos novos métodos de pré-tratamento e discutida a sua aplicabilidade ao nível industrial.

Principais opções de pré-tratamento

As opções de pré-tratamento para o fraccionamento da biomassa podem ser classificadas em físicas, químicas, físico-químicas e biológicas (Tabela 1). Os métodos biológicos são, em geral, menos eficazes para o fraccionamento da biomassa, e não serão discutidos neste trabalho.

Pré-tratamentos físicos

Os pré-tratamentos físicos permitem aumentar o tamanho dos poros e a área superficial disponível, assim como diminuir a cristalinidade da celulose e o seu grau de polimerização. Podem ser utilizados diferentes tipos de processos físicos, alguns dos quais, como por exemplo os ultrassons e a irradiação, são frequentemente utilizados em combinação com métodos químicos. Alguns exemplos da aplicação eficaz destes métodos incluem combinações com agentes ácidos, alcalinos, peróxido de hidrogénio [3].

Pré-tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos convencionais incluem principalmente os tratamentos com ácidos. São usualmente utilizadas duas abordagens: ácido concentrado/temperatura baixa e ácido diluído/temperatura elevada.

Processos ácidos: os processos que utilizam ácidos concentrados permitem a hidrólise das hemiceluloses e da celulose, enquanto que a hidrólise com ácido diluído é mais específica para as hemiceluloses, produzindo uma fracção sólida rica em celulose, adequada para uma hidrólise enzimática posterior. A hidrólise ácida requer que os ácidos sejam posteriormente reciclados/neutralizados, produzindo grandes quantidades de resíduos e conduzindo também a perdas dos hidrolisados.

De entre os restantes processos químicos destacam-se ainda: *Processos alcalinos:* estes processos afectam fundamentalmente a lenhina e em menor grau as hemiceluloses. Os agentes alcalinos mais utilizados são hidróxidos (de sódio, de potássio ou de cálcio). Para além destes, os tratamentos alcalinos alternativos que utilizam amónia, por exemplo AFEX ("ammonia fibre explosion") e ARP ("ammonia recycling process") [4], têm também vindo a ganhar cada vez mais interesse. O AFEX, em particular, poderá ter um grande potencial uma vez que permite uma elevada digestibilidade enzimática da celulose, redução do teor de lenhina

Tabela 1 – Processos para o fraccionamento de materiais lenhocelulósicos.

Físicos	Moagem	Trituração	Ultrassons	Micro-ondas	Radiação \square
Químicos	Processos ácidos	Processos alcalinos	Ozonólise	Líquidos iónicos	
Físico-químicos	Auto-hidrólise (“liquid hot water”)		Explosão com vapor	Fluídos Supercríticos	
Biológicos	Fungos da podridão branca ou castanha				

e remoção de hemicelulose com uma formação muito baixa de produtos de degradação. Os custos deste processo têm, no entanto, impedindo a sua utilização a nível industrial.

Processos organosolv: estes processos utilizam misturas aquosas com solventes orgânicos (acetona, etanol, metanol) que podem ser utilizados em combinação com outros catalisadores, nomeadamente ácidos, conduzindo à dissolução da lenhina e à hidrólise da hemicelulose. A economia global destes processos depende da reciclagem dos solventes, embora solventes como o etanol tenham a vantagem de ser facilmente recicláveis e serem eles próprios produtos das biorrefinarias [1].

Processos com ozono: o ozono é um oxidante muito poderoso pelo que o tratamento com ozono é eficaz para a deslenhificação e também para a despolimerização parcial das hemiceluloses. O processo é geralmente realizado à temperatura ambiente não dando origem à formação de compostos inibidores. Tem também a vantagem de aumentar o rendimento da hidrólise enzimática sem deixar resíduos no material tratado. A principal desvantagem são as grandes quantidades de ozono necessárias.

Novos processos químicos

Processos com (super)ácidos sólidos (SSA): os SSA podem ser definidos como ácidos mais fortes que ácido sulfúrico concentrado (superácidos de Brønsted), ou ácidos mais fortes que o cloreto de alumínio (superácidos de Lewis). Embora o uso destes ácidos tenha sido proposto pela primeira vez nos anos 80 para a hidrólise de oligo- e polissacáridos [5], só recentemente surgiu um interesse renovado pela sua utilização.

São exemplos de SSA, o ácido nióbbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), H-mordenite (zeólito), Nafion NR50, Amberlyst-15, carvão activado sulfonado, e carvão amorfo com grupos SO_3H , $COOH$ e OH e outros materiais como a bentonite e o caulino. As vantagens dos SSA residem na possibilidade de utilizar temperaturas moderadas e volumes de água reduzidos, além de que apresentam poucos problemas de corrosão, segurança e geração de resíduos/subprodutos. Além disso, os catalisadores sólidos podem ser separados com facilidade sem perda de actividade e com baixo consumo de energia.

A celulose e hemicelulose podem ser hidrolisadas (a mono- e oligossacáridos) com uma recuperação da lenhina de cerca de 100% [6]. O uso de SSA em combinação com líquidos iónicos poderá ser de grande interesse para explorar possíveis sinergias. Uma vez que existe já uma tradição de utilização industrial noutras áreas, a possibilidade de utilização destes catalisadores nas biorrefinarias parece ser muito promissora, em particular, o uso de SSA, em combinação com os processos de auto-hidrólise (ver abaixo).

Processos com sais inorgânicos: os sais inorgânicos podem ser considerados como ácidos de Brønsted. O aumento da taxa de hidrólise das hemiceluloses e da celulose durante o processamento da biomassa em meio ácido [7] embora possam também ser utilizados isoladamente [8]. Os sais mais usados para o fraccionamento da biomassa são o $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, e $MgSO_4$. Em geral, o efeito catalisador diminui com a diminuição do potencial de ionização ($Fe^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$). O principal efeito deste tratamento é a solubilização parcial da lenhina e hidrólise da hemicelulose com uma recuperação de pentoses elevada, enquanto que a celulose não é praticamente degradada [8, 9]. Este método tem algumas vantagens específicas, nomeadamente as elevadas taxas de reacção e induz menor corrosão do que os processos ácidos. Os sais são também mais fáceis de reciclar e, devido ao pH mais suave, a neutralização pode até mesmo ser evitada.

Processos com líquidos iónicos (ILs): os ILs constituem solventes alternativos para o fraccionamento da biomassa. Tratam-se de sais com ponto de fusão $<100^\circ C$, elevada estabilidade térmica e elevado poder dissolvente. Uma das vantagens da utilização de ILs é a possibilidade de dissolução completa e selectiva de madeira na sua forma nativa, o que tem aberto novas possibilidades para processar, fraccionar e derivatizar a biomassa lenhocelulósica. Os trabalhos pioneiros de Rogers e colaboradores [10] demonstram que alguns ILs à base de imidazole podem dissolver até 25% da celulose. Os principais trabalhos têm-se centrado na utilização de ILs à base de cloreto, embora exista também um grande interesse no desenvolvimento de novos ILs, com baixa viscosidade e temperatura e ponto de fusão mais baixo [11, 12]. Embora tenha sido demonstrada a eficácia dos ILs na dissolução da celulose, o estudo da solubilidade das hemiceluloses e da lenhina em ILs, só muito raramente tem sido referida. No entanto, para o fraccionamento da biomassa existem duas abordagens possíveis. Uma delas consiste na dissolução completa seguida de precipitação selectiva e a segunda pode ser a dissolução selectiva de um ou mais dos componentes tal como já descrito para a lenhina e (hemi) celulose [13,14]

Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos incluem principalmente os processos hidrotérmicos, tais como a *auto-hidrólise* (“liquid hot water”, LHW) e a *explosão com vapor*. Estes métodos baseiam-se na utilização de água, vapor, ou ambos, e calor para o tratamento da biomassa. Nestas condições ocorre hidrólise dos grupos acetilo das hemiceluloses, com solubilização parcial ou total das mesmas. A auto-hidrólise utiliza água líquida comprimida (pressão acima do ponto de saturação) enquanto que na explosão com vapor a biomassa é tratada com vapor de água saturado a elevada pressão sendo

Tabela 2 – Comparação de alguns processos para o fraccionamento de materiais lenhocelulósicos.

	Ácidos			Alcalinos		Hidrotérmicos		Organosolv	Líquidos iónicos	Fluídos supercríticos
	Diluído	Concentrado	Ácidos sólidos	Hidróxidos	AFEX	Auto-hidrólise	Explosão com vapor			
Temperatura	↑	↓/0	0	↓/0	0	↑	↑	↓/0/↑	↓/0	0/↑
Remoção da hemicelulose	↑	↑	EE	0	↓	↑	↑	↓/0	↑	↑
Recuperação da hemicelulose	↑	0	EE	0	↓	↑	0	↓	↑	EE
Remoção da celulose	↓	↑	EE	↓	↓	↓	↓	↓	↓/0/↑	↓
Digestibilidade enzimática	↑	N.A.	EE	↑	↑↑	↑	↑↑	0	↑	EE
Remoção da lenhina	↓	↓	↓↓	↑	↓	↓	↓	↑↑	↑	↑
Formação de inibidores	↓/0	↓/↑	↓	↓	N.A.	↓	↓/0	↓	↓	↓/0
Corrosão de equipamentos	0	↑	↓	↑	↑	↓	↓	0	↓	↓
Energia necessária	↑	↓	↓/0	↓	↑	↑	↑	↓/0/↑	0	↑
Recuperação dos catalisadores	Difícil	Necessário	Fácil	Fácil	Necessário	N.A.	N.A.	Necessário	Necessário	N.A./Necessário
Formação de resíduos	↑	↓	N.A.	↓	N.A.	↓	↓	↓	N.A.	N.A.
Implementado à escala piloto	Sim	Sim	Não	Sim/Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Sim

↑, elevado; ↓, baixo; 0, moderado; EE, em estudo; N.A., não aplicável

depois a pressão reduzida rapidamente o que faz com que o material sofra uma descompressão súbita e explosão. No tratamento de explosão com vapor é também frequente a impregnação da biomassa com diversos catalisadores, como por exemplo, o H_2SO_4 , SO_2 , CO_2 ou agentes alcalinos nomeadamente com amónia resultando no processo AFEX já referido anteriormente.

A auto-hidrólise e a explosão com vapor permitem uma hidrólise relativamente elevada da hemicelulose podendo, em particular no caso da auto-hidrólise, obter-se uma recuperação elevada de hemicelulose com uma baixa formação de inibidores enquanto que a celulose e lenhina não são praticamente degradadas (particularmente no caso da auto-hidrólise) [15, 16] podendo ser utilizadas noutros processos. A explosão com vapor permite aumentar significativamente a digestibilidade enzimática. Nestes processos, por apresentarem um pH moderado, os problemas de corrosão são muito reduzidos e os passos de reciclagem dos ácidos e dos precipitados poderão não ser necessário, reduzindo os custos.

Novos processos físico-químicos

Fluídos supercríticos (scFs): os scFs são gases acima da sua temperatura e pressão críticas. Os mais utilizados são o dióxido de carbono e a água. As propriedades dos scFs, nomeadamente os coeficientes de partição e a solubilidade, são facilmente ajustáveis, ou seja, pequenas alterações na temperatura ou pressão perto do ponto crítico podem resultar em alterações da solubilidade até cerca de 100 vezes, simplificando a separação. O pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica com scFs, principalmente com scH_2O ou $scCO_2$, é ainda pouco referido [17,18]. No entanto, como a água em condições sub- ou supercríticas se comporta de forma bastante diferente da água à pressão e temperatura normais, pode esperar-se que os tratamentos com scH_2O sejam mais eficientes além de que a hidrólise com água (auto-hidrólise) é facilitada pelo facto de a água desenvolver características

ácidas a temperaturas elevadas. Assim, estes tratamentos poderão permitir a separação completa da hemicelulose e um aumento significativo da digestibilidade enzimática da celulose [19]. A utilização de CO_2 supercrítico pode também permitir o aumento da hidrólise de celulose [18] que quando combinado com o uso de ácidos orgânicos poderá permitir ainda o aumento do rendimento do processo, sendo assim evitado o uso de ácidos minerais e reduzida a corrosão. O uso de CO_2 permite também, em geral, reduzir a temperatura do processo e a formação de produtos de degradação permitindo assim a obtenção de rendimentos elevados. Além disso, o uso de CO_2 facilita também a separação de produtos.

Conclusões

Tal como se pode inferir da discussão anterior, não existe um método único que possa satisfazer todos os requisitos para o fraccionamento da biomassa de forma eficiente. Como tal, é previsível que no futuro venha a ocorrer um aumento do estudo de métodos combinados/sequenciais que tenham como alvo diferentes fracções separadas. Neste cenário, a utilização de processos suaves e ambientalmente sustentáveis tendo como objectivo a recuperação da hemicelulose e a separação de lenhina de elevada qualidade poderá ser vantajosa. Além disso, os processos inovadores nomeadamente aqueles baseados no uso de líquidos iónicos, por exemplo, poderão ser eficazes, porque poderão permitir incorporar os dois objectivos num único processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos projectos “Products from lignocellulose” (EIB 10.013, ERA-Industrial Biotechnology) e “SSAD” (FCT, PTDC/AGR-ALI/122261/2010). Patrícia Moniz agradece à FCT (Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/48421/2008).

Referências

- [1] Carvalheiro, F, Duarte, LC, Gírio, FM (2008) Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *J. Sci. Ind. Res.* 67, 849-864.
- [2] Gírio, FM, Fonseca, C, Carvalheiro, F, Duarte, LC, Marques, S, Bogel-Lukasik, R (2010) Hydrolysis of hemicelluloses for fuel ethanol: a review. *Biores. Technol.* 101, 4775-4800.
- [3] Taherzadeh, M., Karimi, K (2008) Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621-1651.
- [4] Wyman, CE, Dale, B, Elander, R, Holtzapple, M, Ladisch, M, Lee, YY (2005) Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Biores. Technol.* 96, 1959-1966.
- [5] Hahn-Hägerdal B, Skoog K, Mattiason B (1984) Solid superacids for hydrolyzing oligosaccharides and polysaccharides. *An. NY Acad. Sci.* 434, 161-163.
- [6] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, Yamaguchi D, Kato H, Hayashi S, Michikazu (2008) Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12787-12793.
- [7] Nguyen QA, Tucker MP (2002) Dilute acid/metal salt hydrolysis of lignocellulosics. U.S. Patent US6423145B1.
- [8] Liu CG, Wyman CE (2006) The enhancement of xylose monomer and xylotriose degradation by inorganic salts in aqueous solutions at 180°C. *Carbohydr. Res.* 341, 2550-2556.
- [9] Marcotullio G, Krisanti E, Giuntoli J, de Jong W (2011) Selective production of hemicellulose-derived carbohydrates from wheat straw using dilute HCl or FeCl₃ solutions under mild conditions. X-ray and thermogravimetric analysis of the solid residues. *Biores. Technol.* 102, 5917-5923.
- [10] Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4974-4975.
- [11] Conceição, LJA, Bogel-Lukasik, E, Bogel-Lukasik, R (2012) A new outlook on solubility of carbohydrates and sugar alcohols in ionic liquids. *RSC Advances* 2, 1846-1855
- [12] Zakrzewska, ME, Bogel-Lukasik, E, Bogel-Lukasik, R (2010) Solubility of carbohydrates in ionic liquids. *Energ Fuel* 24, 737-745
- [13] Lee SH, Doherty TV, Linhardt RJ, Dordick JS (2009) Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 102, 1368-1376.
- [14] Sievers C., Valenzuela-Olarte M.B., Marzioletti T., Musin D., Agrawal P.K., Jones C.W. (2009). Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48,1277-1286.
- [15] Carvalheiro, F, Esteves, MP, Parajó, JC, Pereira, H, Gírio, FM (2004) Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. *Biores. Technol.* 91, 93-100.
- [16] Carvalheiro, F, Silva-Fernandes, T, Duarte, LC, Gírio, FM (2009) Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 153, 84-93.
- [17] Miyafuji H, Nakata T, Ehara K, Saka S (2005) Fermentability of water-soluble portion to ethanol obtained by supercritical water treatment of lignocellulosics. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 121,963-971.
- [18] Kim KH, Hong J (2001) Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Biores. Technol.* 77, 139-144.
- [19] van Walsum, GP e Shi, H (2004) Carbonic acid enhancement of hydrolysis in aqueous pretreatment of corn stover. *Biores. Technol.* 93, 217-226.



spbt
sociedade
portuguesa de
biotecnologia

Visite o nosso site
www.spbt.pt