

Utilização de Líquido Iônico para quebra da celulose presente no farelo de trigo

Utilization Ionic Liquid to break down cellulose present wheat bran

RESUMO

A produção de biocombustíveis tem aumentado nos anos recentes como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis, porém estes últimos ainda são os mais utilizados. Os Líquidos Iônicos (LIs) podem ser aplicados em diversas áreas como solventes, catalisadores, etc., e estão sendo estudados mais profundamente atualmente. A sua utilização no processo da clivagem da celulose para se obter glicose como material de partida para a produção de etanol pode ser uma vantagem, visando o aproveitamento de resíduos agrícolas, sendo esse o principal objetivo. Utilizando o LI (Sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1-il-propano acidificado), para a reação de quebra juntamente com o farelo de trigo, em agitação magnética mudando apenas a temperatura e o tempo de reação. A literatura já retrata tal processo com celulose industrial pura, apresentando êxito em seus resultados. Mudando a fonte de celulose não foi possível um resultado tão alto de conversão de celulose em glicose, acredita-se que devido a presença de outras substâncias, tornando-o um produto de baixa pureza em celulose.

PALAVRAS-CHAVE: Quebra de celulose. Resíduo agrícola. Produção de glicose.

ABSTRACT

Biofuel production has increased in recent years as an alternative source to the fossil fuels, but these latest are still the most used. Ionic Liquids (ILs) can be applied in several areas such as solvents, catalysts, etc., and are being studied more profoundly today. The use of ILs in the cellulose cleavage process to obtain glucose as a starting material for ethanol production can be an advantage, aiming at the use of agricultural residues, this being the main objective. Using the LI (sulfonate of 3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl-propane acidified), the reaction for breaking along with wheat bran, magnetic agitation only changing the temperature and reaction time. The literature already report such a process with pure industrial cellulose, showing success in its results. Changing the cellulose source was not possible to achieve a high conversion result, it is probably due to the presence of other substances, making it a product of low purity in cellulose.

KEYWORDS: Breakage of cellulose. Agricultural residue. Glucose production.

Ana Laura Pereira

pereiraa@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Irede Angela Lucini Dalmolin

irededalmolin@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Tânia Maria Cassol

tcassol@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis se tornou indiscutivelmente importante nos dias de hoje; o uso excessivo de óleos fósseis, a emissão de gases na atmosfera tem resultado na busca pela comunidade científica de metodologias para a produção de combustíveis feitos a partir de fontes renováveis.

Muito tem sido estudado sobre biocombustíveis e sabe-se hoje que óleos fósseis podem ser substituídos por um número grande de óleos de fontes renováveis como bioetanol, biobutanol, biohidrogênio etc. Estes biocombustíveis são produzidos a partir de cana-de-açúcar, milho, trigo, gramíneas e muitos outros tipos de cultivos agrícolas, sendo muitas vezes utilizado os resíduos ou subprodutos da produção agrícolas, como cascas, farelo, semente, palha e etc. (Fernando de Lima Luz Jr *et al.*, 2009)

O Brasil é ainda considerado um país agrícola, onde se produz e, estão em expansão, as culturas de cana-de-açúcar, algodão, oleaginosas e muitas outras. No que se refere a região do sul do Brasil, mais especificamente o sudoeste do Paraná, destacam-se as culturas de milho, feijão, trigo, cana-de-açúcar e soja, além de ser considerada uma importante bacia leiteira do Paraná. Todas essas culturas agrícolas já foram ou estão sendo estudados como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, pois são fontes ricas de açúcares que podem ser fermentados diretamente e produzir o bioetanol de primeira geração (Martins, 2018).

A produção do bioetanol pode ser também de segunda geração quando é produzido a partir de biomassa lignocelulósica, onde é necessário a hidrólise da celulose para açúcares (monômeros) fermentáveis. A hidrólise de lignocelulósica pode ser feita por hidrólise enzimática, mas também por hidrólise química (Amaraseskara *et al.*, 2016; Aditiya *et al.*, 2016).

A celulose é o composto orgânico renovável mais abundante na superfície da terra, porém ela não é solúvel em muitos solventes orgânicos nem mesmo na água, sendo esse um desafio para a sua utilização na produção de biocombustíveis. Algumas misturas complexas de solventes são eficazes na quebra da celulose em açúcares fermentáveis como por exemplo: N-óxido de N-metilmorfolina, LiCl/N, N-dimetilacetamida e fluoreto de tetrabutilamonio/dimetil sulfóxido. Porém, estes solventes só conseguem dissolver a celulose em polímeros de cadeia menor. Alguns deles também apresentam toxicidade ao meio ambiente, sendo que, dos solventes supracitados, apenas o primeiro é usado industrialmente (Pinkert *et al.*, 2010).

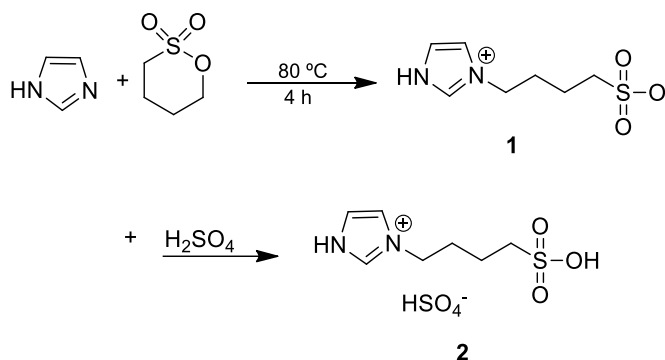
Nas últimas décadas, Líquidos Iônicos (LIs) têm aparecidos como os grandes solventes verdes., Também se destacam como catalisadores em reações químicas e meio reacional, e recentemente têm sido utilizados na hidrólise de celulose, principalmente LIs que possuem propriedades semelhantes a ácidos minerais, que são capazes de clivar ligações glicosídicas (Dupont *et al.*, 2002; Wassercheid *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2015).

Os principais objetivos foram a quebra da celulose em glicose usando Líquido Iônico como catalisador, obter um alto rendimento para posteriormente realizar a fermentação e produzir bioetanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do Líquido Iônico (LI) acidificado foi realizada em duas etapas: a primeira reação ocorreu por 4 horas com agitação magnética constante em aproximadamente 80 °C, obtendo um líquido viscoso amarelado. Foi determinado o pH, com papel medidor universal, sendo de valor aproximado 2,5. A segunda etapa é a adição de ácido sulfúrico concentrado em quantidades equimolares, com o objetivo de aumentar a acidez do LI, resultando em um líquido amarelado viscoso. Foi determinado novamente o pH, tendo o valor 0. O Líquido Iônico sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano utilizado foi à base do cátion imidazol com terminal $-SO_3^-$ e terminal $-SO_3H$, conforme figura 1 abaixo.

Figura 1 – Síntese do Líquido Iônico; Sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado.



Fonte: Próprio autor (2020).

Após a preparação do LI acidificado partiu-se para a tentativa de clivagem da celulose presente no farelo de trigo obtido por doação de um moinho da região sudeste do Paraná.

As reações foram preparadas na proporção 1:10 de farelo de trigo e LI (Sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado) respectivamente, seguindo a metodologia adaptada de Amarasekara *et al.*, 2009. A mistura reacional (farelo de trigo + LI) foi colocada em agitação magnética, com variações de temperatura e tempo. Todas apresentadas na tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Reações Realizadas

| Amostra | Temperatura (°C) | Tempo (horas) |
|---------|------------------|---------------|
| 1 | 50 | 16 |
| 2 | 28 | 16 |
| 3 | 40 | 16 |
| 4 | 28 | 24 |
| 5 | 40 | 24 |
| 6 | 50 | 24 |

Fonte: Próprio autor (2020).

Em todas as metodologias testadas, após os tempos reacionais descritos acima, foram adicionados 5 mL de água destilada em todas as reações, então eram homogeneizadas e transferidas para tubos de centrifuga para realizar a centrifugação a 3500 rpm durante 10 min, precipitando assim os sólidos presente

na solução. Em seguida foi realizada a análise de determinação açúcares totais, seguindo a metodologia descrita por R. Maldonado *et al.*, 2013.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após síntese do LI sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado com sucesso, foi testada a metodologias descrita na literatura de Amarasekara; Owereh (2009) para a quebra da celulose presente no farelo de trigo.

Ao todo, foram realizadas seis determinações de açúcares totais. Os resultados foram tabelados e dispostos em gráfico com o auxílio do Excel, e obtida a equação da curva padrão. A partir da equação foram feitos os cálculos de concentração de glicose, apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados

| Amostra | Concentração (g/L) |
|---------|--------------------|
| 1 | 1,4291 |
| 2 | 1,0200 |
| 3 | 1,1200 |
| 4 | 4,8756 |
| 5 | 3,0799 |
| 6 | 3,6152 |

Fonte: Próprio autor (2020).

A partir da tabela 2 observa-se que não foram obtidos resultados satisfatórios de concentração final de glicose, como os encontrados por Amarasekara; Owereh (2009). Possivelmente, interferências de outras substâncias que estão presente no farelo ocasionaram uma diluição ou competição pelo solvente e assim, resultando em uma baixa conversão.

O próximo passo a ser realizado é repetir as metodologias que apresentaram os melhores resultados e aplicar alguma dessas metodologias com a celulose micro cristalina comercial para comparação. Investigaremos novas metodologias para aplicar ao resíduo/subproduto agrícola escolhido e, também serão testados outros Líquidos Iônicos. Pretende-se também testar outros métodos para a quebra da celulose.

CONCLUSÃO

O Líquido Iônico sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado, foi sintetizado e utilizado na clivagem de celulose proveniente de um resíduo industrial da região sudoeste do Paraná, o farelo de trigo. Não foi possível alta conversão final de glicose. Por ser um resíduo composto por vários componentes, infere-se que houve uma competição pelo solvente, ou mesmo uma diluição resultando em baixos teores de açúcares totais após o contato com o Líquido Iônico.

AGRADECIMENTOS

À Dona Eulália de Itapejara D'Oeste, PR, pela doação de farelo de trigo. E também aos técnicos da COEXP-UTFPR-FB, por toda a ajuda prestada.

REFERÊNCIAS

ADITIYA, H. B.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; NUR, H.; SEBAYANG, A. H. Second generation bioethanol production: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.66, p.631-653, 016.

AMARASEKARA, A. S.; OWEREH, O. S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in brønsted acidic ionic liquids under mild conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 22, p. 10152–10155, 2009.

AMARASEKARA, A. S.; WIREDU, B. Aryl sulfonic acid catalyzed hydrolysis of cellulose in water. *Appl. Catal. A Gen*, 417-418, 259-262, 2012.

DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P.A. Z., Ionic Liquid (molten salts) Phase Organometallics Catalisys, *Chem. Rev*, v. 102, p. 3667-3692, 2002.

FERNANDO DE LIMA LUZ JR, L.; KAMINSKI, M.; HENRIQUE KOZAK, R.; MATAR NDIAYE, P. Bioetanol, Biodiesel E Biocombustíveis: Perspectivas Para O Futuro. *Ipea*, p. 53–57, 2009.

MARTINS, C. Z.; Avaliação Da Produção De Etanol De Segunda Geração., p. 40, 2018.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.49, p.11121–11130, 2010.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, G. B. P.; FERREIRA, N. A.; Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS. *Comunicado Técnico*, p. 1–4, 2013.

YUAN, X.; CHENG, G.; From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* v.17, p. 31592–31607, 2015.

WASSERCHEID, P., WELTON; T. Ionic Liquids in Synthesis, **VCH-Wiley, Weinheim**, 2007.