UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BÁRBARA PEREIRA

**Produção de nanoceluloses integradas ao processo de obtenção de açúcares para
etanol 2G a partir de bagaço de cana-de-açúcar**

Lorena
2017

BÁRBARA PEREIRA

**Produção de nanoceluloses integradas ao processo de obtenção de açúcares para
etanol 2G a partir de bagaço de cana-de-açúcar**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa.

Orientador: Prof. Dr. Valdeir Arantes

Versão Original

Lorena-SP

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pereira, Bárbara

Produção de nanoceluloses integradas ao processo de obtenção de açúcares para etanol 2G a partir de bagaço de cana-de-açúcar / Bárbara Pereira; orientador Valdeir Arantes - Versão Original. - Lorena, 2017.

98 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Valdeir Arantes

1. Hidrólise enzimática. 2. Etanol 2g. 3. Celulose nanocristalina. 4. Celulose nanofibrilada. I. Título. II. Arantes, Valdeir , orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela grande oportunidade de chegar até aqui.

Aos meus pais Emilson e Fátima pelo amor, confiança e suporte incondicional.

Aos meus queridos irmãos Lucas e Dandara pelo incentivo.

Ao meu orientador Prof Dr. Valdeir Arantes pela paciência, dedicação, disponibilidade, incentivo, inspiração e incríveis oportunidades que me foram dadas, os meus mais sinceros agradecimentos.

Aos professores André Ferraz e Adriane Milagres por todo apoio e por manterem sempre as portas abertas.

A todos os professores do Departamento de Biotecnologia.

Aos meus amigos queridos Fabrício, Bernadete e Eleonora que me incentivaram durante essa caminhada.

Aos meus amigos técnicos do Departamento de Biotecnologia.

Ao Dr. Oscar Rosales pelas preciosas dicas e contribuição.

Aos colegas de Laboratório de Biocatálise e Bioprodutos - BBioprod (Braz, Bruna, Carlaile, Eduarda, Gabriela, Germano, Grazielle, Isabella Dias, Letícia, Lisa, Renan e Wilian).

Ao engenheiro Rodrigo Basso - ENDENIQ - Usina Vale.

Ao Engenheiro Edgar Arias - CTBE.

Aos profissionais do Laboratório de Polímeros - LabPol (Gizelda, Isabella, Erica e Guilherme).

Ao Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol- CTBE.

À CAPES e FAPESP pelo aporte financeiro.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants.”

Isaac Newton

RESUMO

PEREIRA, B. **Produção de nanoceluloses integradas ao processo de obtenção de açúcares para etanol 2G a partir de bagaço cana-de-açúcar**. 2017. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

As nanoceluloses são partículas com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm. A produção delas a partir de materiais lignocelulósicos tem obtido grande destaque nos últimos anos. A celulose nanocristalina (CNC) é tradicionalmente produzida através da hidrólise ácida, utilizando alta concentração de ácido, grande volume de água e com baixo rendimento. A celulose nanofibrilada (CNF) é produzida pela desfibrilação mecânica de polpas celulósicas com alto consumo de energia. Por outro lado, embora a produção industrial de etanol 2G já tenha começado, com as primeiras plantas de produção em escala espalhadas pelo mundo, a hidrólise enzimática completa da celulose para este fim não é economicamente viável e gera um resíduo rico em celulose e altamente recalcitrante, que poderia ser utilizado para produzir nanoceluloses, que tem alto valor agregado. Neste contexto, este estudo investigou a viabilidade técnica da produção das nanoceluloses (CNC e CNF) integradas ao processo de produção de açúcares fermentescíveis para a produção de etanol 2G a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Inicialmente, em uma planta piloto de produção de etanol 2G, o bagaço foi pré-tratado por explosão a vapor, que gerou a celulignina que foi deslignificada com NaOH. A polpa celulósica gerada foi tratada com peróxido de hidrogênio em meio alcalino para realizar a remoção da lignina residual. Os materiais gerados pelo pré-tratamento e pelo processo de polpação em meio alcalino foram caracterizados quando sua composição química e hidrolisados com diferentes cargas de enzimas. Os resultados mostraram a eficiência dos pré-tratamentos aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar causando o enriquecimento em celulose e a diminuição do teor lignina e de hemiceluloses, acarretando um maior acesso das enzimas a celulose. O estudo do efeito das cargas enzimáticas, do aumento da carga de sólidos e do sistema de agitação, resultou em conversões de celulose em torno de 80%, atingindo concentrações acima de 120 g/L. Utilizando o resíduo de hidrólise da polpa celulósica, foram obtidas as nanoceluloses. A CNC apresentou tamanho médio de partículas de 679 nm, índice de cristalinidade de 54%, diâmetros mais frequentes entre 55 e 65 nm e rendimento de aproximadamente 48%. A CNF apresentou tamanho médio de 722 nm e diâmetros com maior frequência em torno de 60 nm, e rendimento de aproximadamente 38%. As suspensões aquosas de CNC e CNF apresentaram baixa estabilidade, quando monitoradas através do potencial zeta.

Palavras-chave: Hidrólise enzimática. Etanol 2G. Celulose nanocristalina. Celulose nanofibrilada.

ABSTRACT

PEREIRA, B. Production of nanocelluloses integrated into the process of obtaining sugars for 2G ethanol from sugarcane bagasse. 2017. 98 p. Dissertation (Master in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Nanocelluloses are particles with at least one dimension smaller than 100 nm. Their production from lignocellulosic materials has gained prominence in recent years. Cellulose nanocrystals (CNC) is traditionally produced through acid hydrolysis using high acid concentration, high water volume and results in low yield. Cellulose nanofibrils (CNF) is produced by mechanical defibrillation of cellulosic pulps with high energy consumption. On the other hand, despite the fact the production of 2G ethanol has already reached commercial production, with the first commercial facilities around the worldwide, complete enzymatic hydrolysis of cellulose for this purpose is not economically viable and generates a highly recalcitrant residue rich in cellulose and, which could be used to produce nanocelluloses, high-added value products. In this context, this study investigated the technical viability of obtaining nanocelluloses integrated into the production process of fermentable sugars to obtain 2G ethanol from sugarcane bagasse. Initially, at a pilot plant for production of 2G ethanol, sugarcane bagasse was pre-treated by steam explosion, generating cellulignin, which was delignified with NaOH. The resulting cellulosic pulp was treated with hydrogen peroxide in an alkaline medium to remove residual lignin. The materials generated after the pre-treatment and the pulping process in alkaline medium were characterized regarding their chemical composition and then hydrolyzed with different loads of enzymes. The results showed that the pre-treatments applied to the bagasse caused the enrichment in cellulose and the decrease of lignin and hemicelluloses contents, leading to a greater access of the enzymes to cellulose. The enzymatic charges used in the experiments, which were evaluated in combination with the increase of the solids loading together with the change of the agitation system, resulted in a cellulose conversion of around 80%, reaching concentrations above 120 g/L. Using the hydrolysis residue of the cellulosic pulp, nanocelluloses were obtained. The CNC showed a mean particle size of 679 nm, crystallinity index of 54%, diameters between 55 and 65 nm and a yield of about 48%. The CNF displayed an average particle size of 722 nm and diameters with higher frequency around 60 nm. The aqueous suspensions of CNC and CNF showed low stability when monitored through the zeta potential.

Keywords: Enzymatic hydrolysis, 2G ethanol, Nanocrystalline cellulose, Nanofibrillated cellulose.