

## APLICAÇÕES SUSTENTÁVEIS DE BIOMASSA: NOVAS PERSPECTIVAS

### *SUSTAINABLE APPLICATIONS OF BIOMASS: NEW PERSPECTIVES*

Luizildo Pitol-Filho<sup>1</sup>

**RESUMO:** *Discussões sobre a sustentabilidade e sobre o emprego de recursos naturais estão na ordem do dia. O exemplo mais comum de biomassa é o bagaço da cana-de-açúcar, que vem sendo utilizado comumente para a produção de energia, seja pela queima pura e simples, seja por hidrólise para produzir etanol. A quitosana, que pode ser obtida a partir de cascas de camarão, por outro lado, não tem um potencial energético, mas pode ser modificada quimicamente para o tratamento de efluentes, sendo que esta pode ser uma aplicação também do bagaço de cana. Ácidos carboxílicos de variados pesos moleculares também podem ser produzidos utilizando-se bagaço como fonte de nutrientes para micro-organismos. Tanto íons quanto corantes podem ser removidos de efluentes têxteis por absorção, mediante o uso de matrizes sólidas como o bagaço ou a quitosana. Além dos tratamentos convencionais, pode-se pensar em aderir moléculas de oligossacarídeos cíclicos na superfície tanto de bagaço quanto da quitosana, abrindo novas possibilidades inclusive no encapsulamento de agentes antimicrobianos.*

**PALAVRAS-CHAVE:** *Etanol. Efluentes. Cana-de-açúcar. Quitosana. Encapsulamento*

**ABSTRACT:** *Discussions about sustainability and the exploitation of natural resources are very usual nowadays. The most known biomass form is the sugarcane bagasse, that is commonly used to generate energy, either by combustion or through hydrolysis to produce ethanol. On the other hand, chitosan, obtained mainly from shrimp shells, it is not a potential source of energy, but may be chemically modified, in order to remediate wastewater, a field where sugarcane bagasse can also be applied. Carboxylic acids of different molecular weights may also be produced by using bagasse as nutrients source for microorganisms. Both ions and dyes may be removed from textile wastewaters by adsorption, by using solid matrices such as bagasse and chitosan. Besides the conventional treatments, novel materials could be obtained by grafting cyclic oligosaccharides on the surface of both bagasse and chitosan, opening new possibilities even in the encapsulation of antimicrobial agents.*

**KEYWORDS:** *Ethanol. Wastewater. Sugarcane. Chitosan. Encapsulation.*

## Introdução

As discussões sobre o meio ambiente e a sustentabilidade há muito tempo deixaram o mundo acadêmico e passaram a ser uma preocupação de toda a sociedade. A utilização consciente dos recursos naturais e a redução do consumo, portanto, estão na ordem do dia. Sendo um país com tamanha faixa territorial, o Brasil ocupa posição de destaque pela riqueza e variedade de seus recursos naturais. A biomassa, assim sendo, não escapa à regra. A cana-

---

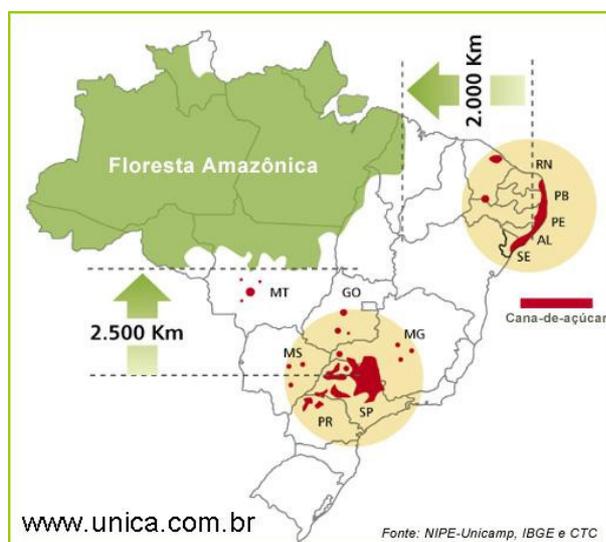
<sup>1</sup> Doutor em Engenharia Química e de Processos pela Universitat Rovira i Virgili (Tarragona, Espanha). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Docente do Centro Universitário de Brusque (Unifebe) e do Centro Universitário Católica de Santa Catarina (CatólicaSC). E-mail: luizildo@unifebe.edu.br

de-açúcar, por exemplo, é um típico exemplo de biomassa com aplicações que cobrem desde o setor alimentício até o setor energético. Já o litoral de nosso país, com sua produção e consumo de uma gama enorme de crustáceos, tem na quitosana e na quitina uma fonte renovável de biomassa, que também pode ser utilizada para diversos fins, inclusive para o tratamento de efluentes. O objetivo do presente trabalho reside na discussão dos últimos avanços referentes às aplicações da biomassa e dos resíduos orgânicos, especialmente bagaço de cana-de-açúcar e cascas de camarão, apontando tendências e sugerindo novos caminhos.

### Um Exemplo de Biomassa: A Cana-de-açúcar

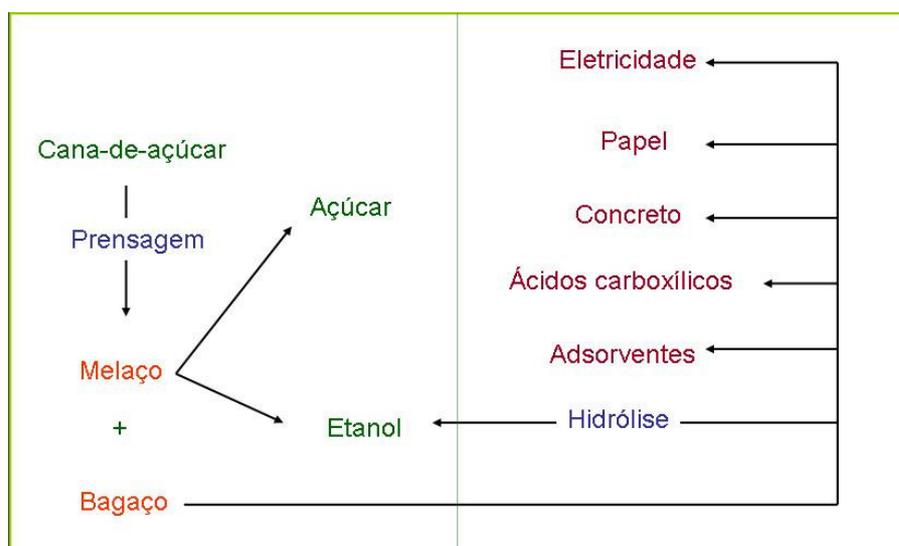
O setor energético define como biomassa todos os resíduos recentes de organismos vivos destinados à produção de energia, contrapondo-se ao petróleo que, embora também tenha origem animal ou vegetal, sua geração é mais remota e, portanto, não se pode definir como renovável. No entanto, numa acepção mais ampla, pode-se considerar toda a matéria viva de um ecossistema como biomassa, sendo possível quantificá-la em termos de energia ou de matéria em peso seco, relacionada a uma unidade de área (BRAGA, 2005), que é a definição empregada no presente texto.

A cana-de-açúcar talvez seja a fonte de biomassa de maior destaque no Brasil, justamente por causa do programa PROALCOOL e pelo desenvolvimento recente dos veículos com motores Flex, capazes de rodar com gasolina ou álcool. A produção de cana-de-açúcar no Brasil concentra-se principalmente nas regiões Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste, conforme se pode apreciar no mapa mostrado na Figura 1.



**Figura 1** – Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil. **Fonte:** Unica, 2010).

Naturalmente, os produtos mais importantes da cana-de-açúcar são o açúcar e o etanol, sendo que cada usina tem autonomia para direcionar sua produção, de acordo com os preços destas *commodities* no mercado internacional. O bagaço da cana, porém, que é o resíduo sólido da prensagem, tem potencial para ir muito além dos tradicionais produtos, podendo ser utilizado não somente para a produção de energia, mas também para o tratamento de diversos tipos de efluentes. A Figura 2 apresenta um esquema das diversas aplicações do bagaço da cana.



**Figura 2** – Obtenção do bagaço da cana-de-açúcar e suas possíveis aplicações.

As seções seguintes do presente artigo se destinam a discutir os recentes avanços da aplicação do bagaço em cada uma das áreas descritas na Figura 2.

### O Bagaço da Cana-de-açúcar e A Geração de Energia

A prensagem da cana-de-açúcar origina um produto líquido, que é o melaço, rico em açúcar, e o bagaço, um resíduo sólido composto majoritariamente por celulose e hemicelulose (SOCCOL et al., 2010; CARDONA et al., 2010). O etanol produzido a partir da fermentação ou hidrólise do bagaço é conhecido por *etanol de segunda geração* e vem merecendo numerosos estudos, sobretudo em países tropicais, como Brasil (SOCCOL et al., 2010), Colômbia (CARDONA et al., 2010; OJEDA, 2011), Tailândia (BUABAN et al., 2010).

De acordo com Cardona e colaboradores (2010), uma tonelada de cana-de-açúcar gera 280kg de bagaço, sendo constituído por lignina (20-30%), celulose (40-45%), hemicelulose (30-35%) e cinzas (em torno de 2%). Segundo Soccol (2010) trata-se de material

eminentemente heterogêneo, composto de fibras, vasos, parênquimas e células epiteliais, estimando-se a sua produção no Brasil em aproximadamente 180 milhões de toneladas, um número suficientemente expressivo. Para maximizar o rendimento de etanol, é necessário moê-lo mecanicamente em moinho de bolas, para logo em seguida hidrolisá-lo enzimaticamente, procedendo-se finalmente à co-fermentação da glucose e xilose, resultantes da hidrólise (BUABAN et al., 2010). O problema da biomassa lignocelulósica, como o bagaço, reside principalmente no fato de que este material, tal como elemento estrutural, foi aperfeiçoado pela natureza para resistir à atividade microbiana (GEDDES et al., 2010), o que requer que se trate com ácidos diluídos para tornar a matriz polimérica mais acessível às enzimas. Determinados microorganismos, como *Trichoderma* e *Aspergillus*, aceleram o processo, pois produzem celulasas, xilanases e outras enzimas que permitem que se hidrolise até 41% da celulose (GOTTSCHALK et al., 2010).

A queima direta do bagaço é muito utilizada na Tanzânia (WILSON et al., 2011), facilitando uma expressiva parcela da energia termoelétrica produzida neste país que tem por base a biomassa. A temperatura dos gases de combustão pode atingir até 377°C. Recentes estimativas afirmam que a queima conjunta do bagaço e das folhas da cana poderia superar a produção de energia da usina de Itaipu (SALES; LIMA, 2010).

### **A construção civil e o processamento de minérios**

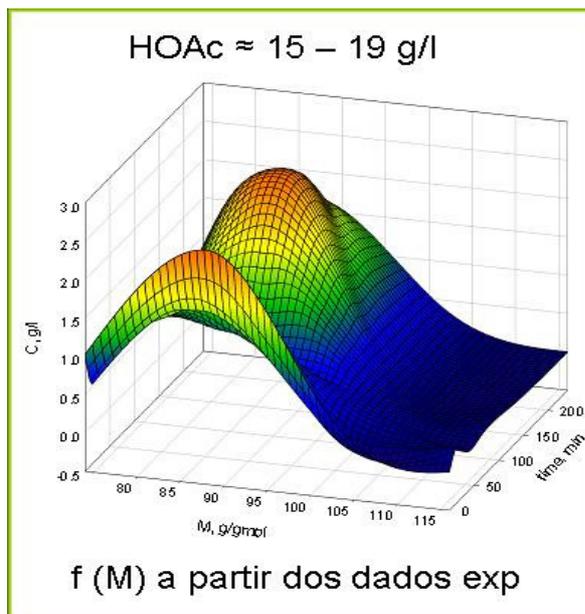
Outro campo promissor para a utilização das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar são as indústrias da construção civil e de minérios. As cinzas do bagaço (aproximadamente 25kg / tonelada de bagaço), subproduto da queima, poderiam ser utilizadas para substituir a areia na produção de concreto, já que aproximadamente 93% do seu peso é sílica. Um dos problemas detectados reside no modo de queima, já que a combustão incompleta, assim como a falta de controle sobre a temperatura de combustão poderia levar à produção de cinzas que não propiciassem resistência mecânica adequada ao concreto (SALES; LIMA, 2010). Apesar dos gases de combustão, ainda assim seria possível pleitear créditos de carbono com o uso das cinzas na composição de cimentos e concretos, já que reduziria a exploração das jazidas de pozolanas (FAIRBAIRN et al., 2010). Inclusive no processamento de minério de ferro, o bagaço de cana, assim como outras formas de biomassa, pode ser empregado, reduzindo assim a necessidade de carvão (ZANDI et al., 2011). Estudos também vêm sendo feitos para determinar o efeito das cinzas do bagaço no retardamento do envelhecimento de ligas de compósitos de alumínio (AIGBODION; HASSAN, 2010).

## Tratamento de Resíduos Líquidos

As aplicações do bagaço de cana-de-açúcar não se restringem somente ao setor energético. Numerosos trabalhos vêm sendo publicados na área de tratamento de águas e de efluentes utilizando o bagaço processado de diversas maneiras.

O bagaço bruto, assim como várias matrizes sólidas de origem vegetal, pode adsorver íons ou moléculas complexas. Por adsorção se entende a capacidade que certos sólidos têm de remover compostos dissolvidos em fluido, aderindo-os à sua superfície externa (TREYBAL, 1981). Essa capacidade pode ser incrementada mediante o tratamento de ácido sulfúrico, por exemplo, quando o bagaço se torna capaz de retirar íons chumbo (II) de soluções aquosas, já que o metal se liga a grupos funcionais tais como carboxilas, aminas ou materiais fenólicos (MARTÍN-LARA et al., 2010). O tratamento com ácido sulfúrico incrementa a remoção do chumbo em aproximadamente 13%, em relação ao bagaço bruto. De maneira similar, leitos empacotados com outras fontes de biomassa como casca de aveia ou bagaço de sisal podem remover íons cromo (III) de efluentes de curtumes, em uma proporção de até 28mg íons / g de bagaço (GARCIA-REYES; RANGEL-MENDEZ, 2010). Há a possibilidade ainda de tratar efluentes de indústrias têxteis, tema que será explorado nas seções em seguida.

Uma aplicação interessante da biomassa é a conversão de esgoto doméstico em componentes orgânicos de valor agregado, tais como ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. O processo se dá por fermentação anaeróbica, em que se mistura o esgoto com calcário e bagaço de cana (RUGHONUNDUN et al., 2010), sendo possível obter, para diferentes tempos de tratamento térmico da mistura, ácidos acético (60 g/mol), propiônico (74 g/mol), butírico (88 g/mol), valérico (102 g/mol) e caprótico (116 g/mol). Os microorganismos presentes no esgoto se utilizam do bagaço e do calcário como fonte de nutrientes. A Figura 3 a seguir mostra a distribuição de concentrações dos ácidos produzidos, de propiônico a caprótico, sendo que a concentração de ácido acético varia entre 15 e 19 g/l.



**Figura 3** – Concentração dos ácidos carboxílicos obtidos (C3 a C6), variando com a massa molecular e o tempo de tratamento térmico.

A concentração do ácido acético não foi apresentada juntamente com a superfície da Figura 3, pois é muito maior, o que impossibilitaria a visualização dos demais componentes. É importante ressaltar que os autores do referido artigo não confrontaram os rendimentos em termos da distribuição de peso molecular, que facilitaria muito a compreensão do mecanismo de síntese dos ácidos. Seria interessante repetir os experimentos em condições controladas, a fim de derivar o mecanismo completo de produção dos ácidos carboxílicos, adicionando-se também cada um dos ácidos à mistura inicial e estudando outros tempos de reação.

A pirólise a 400°C também é capaz de converter o bagaço de cana-de-açúcar em um material capaz de adsorver até 3g de fenol ou naftaleno, habitando-o a remover uma gama de compostos contendo anéis aromáticos (TSUI; JUANG, 2010).

### **Aproveitamento das Fontes Marinhas de Biomassa**

Além dos vegetais superiores, uma fonte importante de biomassa nas regiões litorâneas são os próprios crustáceos, cujo exoesqueleto é rico em quitina, um carboidrato polimérico precursor da quitosana. A purificação da quitina para obtenção de quitosana requer várias etapas, entre elas a desmineralização, a desproteíntização, a descoloração e a deacetilação (TAJIK et al., 2008). Uma vez obtida a quitosana, ela pode ser utilizada para o tratamento de água potável por exemplo, substituindo-se o sulfato de alumínio nas operações de coagulação / flotação e decantação. Utilizando-se quantidades de quitosana bem inferiores

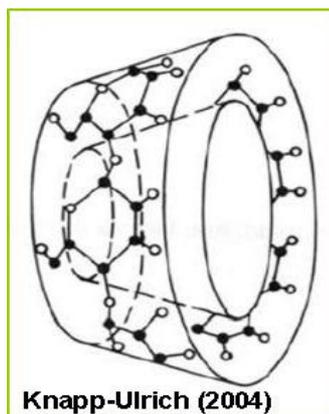
às de sulfato de alumínio, foi possível obter (SPINELLI et al., 2000) turbidez inferior a 0,5 NTU, enquanto que, com sulfato de alumínio, o valor de NTU oscilava entre 1,5 a 2,0.

### **Aplicações para Efluentes de Indústrias Têxteis**

Para a região de Brusque, é possível pensar-se em uma estratégia para aplicar a biomassa para tratar os efluentes das indústrias têxteis. A cinética de adsorção de corantes em alumina ou carvão ativado já vem sendo estudada há muito tempo (MOREIRA et al., 1998). Tendo-se em mente as diferentes formas de biomassa disponíveis, as possibilidades são inúmeras. Por exemplo, modificando-se o bagaço de cana com ácido fosfórico, pode-se remover corantes como o vermelho de metila (SAAD et al., 2010) com rendimento ligeiramente inferior ao carvão ativado comercial. Outra possibilidade é o uso de extratos de bagaço de cana-de-açúcar em determinadas colônias de microorganismos para a retenção de corantes via bioacumulação (DAS et al., 2010). Nesta possibilidade, o corante é removido da solução, passando para as células de microorganismos. A quitosana, por outro lado, também pode ser empregada, como em um estudo em que efluentes brutos de têxteis da região de Blumenau foram tratados em leitos e em batelada com diferentes formas de quitosana – microesferas, gel e pulverizada (GRINEVICIUS et al., 2006).

### **Novas Possibilidades**

Nas seções anteriores, discutiu-se a modificação química da biomassa, por tratamento com ácidos fosfórico e sulfúrico, ou por pirólise, a fim de incrementar o seu potencial de remover poluentes de efluentes líquidos. Outras alternativas, como o uso de oligossacarídeos cíclicos, dos quais a  $\beta$ -ciclodextrina é o mais expressivo, podem ser utilizadas. Ciclodextrinas formam complexos com moléculas hidrofóbicas (SZEJTLI, 1998), dada a sua estrutura molecular, conforme representado na Figura 4.



**Figura 4** – Representação tridimensional da estrutura molecular da  $\beta$ -ciclodextrina.  
**Fonte:** KNAPP-ULRICH, 2004.

Por exemplo, nanotubos de carbono, a cuja superfície havia sido anexada  $\beta$ -ciclodextrina, foram capazes de remover diclorofenil e triclorofenil de soluções aquosas (SHAO et al., 2010). Os nanotubos modificados se mostraram muito promissores na separação destes organoclorados, sendo que a capacidade de adsorção foi bastante elevada e independente de fatores como força iônica e pH. A  $\beta$ -ciclodextrina também pode encapsular agentes antimicrobianos, para aplicações de liberação controlada (NAVA-ORTIZ et al., 2010). A ligação do oligossacarídeo cíclico a matrizes celulósicas pode ser feita mediante o uso de ácidos policarboxílicos, tal como demonstrado por Voncina e Majcen-Lemarechal (2005), sendo portanto, teoricamente possível a modificação tanto do bagaço da cana como da quitosana por este artifício.

### **Considerações Finais**

Os materiais orgânicos conhecidos por biomassa constituem um vasto campo de aplicações, tanto na obtenção de novos materiais como na produção de energia. Muito embora o bagaço de cana-de-açúcar seja expressivamente utilizado para obter energia, seja pela queima, seja como recurso para as usinas de etanol de segunda geração. No entanto, há que considerar que tanto o bagaço como outras fontes de biomassa, tal como a quitosana obtida a partir das cascas de camarão, representam novos recursos renováveis extremamente ricos, que podem vir a substituir materiais na construção civil, no processamento de minérios, ou mesmo auxiliar no tratamento de águas e efluentes. No presente trabalho foi possível analisar novas tendências para o tratamento dessas formas de biomassa. Os tratamentos que chamam a

atenção são: Pirólise; Tratamento com ácidos fosfórico ou sulfúrico; Digestão anaeróbia de esgotos domésticos, produzindo ácidos carboxílicos.

Além disso, teoricamente é possível modificar a biomassa ligando-a a moléculas de  $\beta$ -ciclodextrina, o que abre um novo leque de aplicações, que inclui o encapsulamento de agentes antimicrobianos. Tamanha fonte de recursos, portanto, não pode ser simplesmente queimada, sem que se estudem alternativas.

## Referências

AIGBODION, V.S.; HASSAN, S.B. The study of the precipitation process in Al-Cu-Mg / bagasse ash particulate composites. **J. Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 104-109, jul. 2010.

BRAGA, B. (org). **Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BUABAN, B. et al., Bioethanol production from ball-milled bagasse using an on-site produced fungal enzyme cocktail and xylose-fermenting *Pichia stipitis*. **J. Bioscience and Bioengineering**, v. 110, n. 1, p. 18-25, jul. 2010.

CARDONA, C.A. et al., Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4754-4766, jul. 2010.

DAS, D. et al., Combined effects of sugarcane bagasse extract and synthetic dyes on the growth and bioaccumulation properties of *Pichia fermentans* MTCC 189. **J. Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p. 497-505, nov. 2010.

FAIRBAIRN, E.M.R. et al., Cement replacement by sugarcane bagasse ash: CO<sub>2</sub> emissions reduction and potential for carbon credits. **J. Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864-1871, set. 2010.

GARCIA-REYES, R.B.; RANGEL-MENDEZ, J.R. Adsorption kinetics of chromium (III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8099-8108, nov. 2010.

GEDDES, C.C. et al., Optimizing cellulase usage for improved mixing and rheological properties of acid-pretreated sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 9128-9136, mar. 2010.

GOTTSCHALK, L.M.F. et al., Cellulases, xylanases,  $\beta$ -glucosidase and ferulic acid esterase produced by *Trichoderma* and *Aspergillus* act synergistically in the hydrolysis of sugarcane bagasse. **Biochemical Engineering Journal**, v. 51, n. 1-2, p.72-78, ago. 2010.

GRINEVICIUS, V.M.A.S. et al., Remediação de efluentes de indústria têxtil utilizando quitosana. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006. **Anais...** Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/index2.htm>> Acesso em março 2011.

KNAPP-ULRICH, S. Einfluss Von Cyclodextrinen auf die okulare Verfügbarkeit von Antiglaukomatosa und Immunsuppressiva in vitro / in vivo, 2004. **Tese** (Doutorado em Farmácia), Faculdade de Matemática e Ciências Naturais, Humboldt Universität, Berlim, 2004. Disponível em: <<http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/knapp-ulrich-sigrid-ursula-2004-09-13/HTML/>>. Acesso em março 2011.

- MARTÍN-LARA, M.A. et al., Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p 58-63, jun. 2010.
- MOREIRA, R.F.P.M. et al., Adsorption of textile dyes on alumina: equilibrium studies and contact time effects. **Brazilian J. Chemical Engineering**, São Paulo, v. 15, n. 1, p.21-28, mar. 1998.
- NAVA-ORTIZ, C.A.R. et al., Cyclodextrin-functionalized biomaterials loaded with miconazole prevent *Candida albicans* formation in vitro. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 4, p.1398-1404, abr. 2010.
- OJEDA, K. et al., Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production – Part 1. **Chemical Engineering Research Design**, v. 89, n. 3, p. 270-279, mar. 2011.
- RUGHOONUNDUN, H. et al., Effect of thermochemical pretreatment on sewage sludge and its impact on carboxylic acids production. **Waste Management**, v. 30, n.8-9, p. 1614-1621, ago-set. 2010.
- SAAD, S.A. et al., Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 123-128, dez. 2010.
- SALES, A.; LIMA, S.A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, jun. 2010.
- SHAO, D. et al., Removal of polychlorinated biphenyls from aqueous solutions using  $\beta$ -cyclodextrin multiwalled carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 79, n. 7, p. 679-685, abr. 2010.
- SOCOL, C.R. et al., Bioethanol from lignocelluloses: status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4820-4825, jul. 2010.
- SPINELLI, V.A. et al., Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, 2000. **Anais...**
- SZEJTLI, J. **Cyclodextrin Technology**, vol 1. New York: Springer, 1998.
- TAJIK, H. et al., Preparation of chitosan from brine shrimp (*Artemia urmiana*) cyst shells and effects of different chemical processing sequences on the physicochemical and functional properties of the product. **Molecules**, v. 13, n.6, p. 1263-1274, jun. 2008.
- TSUI, L.; JUANG, M.A. Effects of composing on sorption capacity of bagasse-based chars. **Waste Management**, v. 30, 6, p. 995-999, jun. 2010.
- TREYBAL, R.E. **Mass-transfer operations**. Tokyo: McGraw-Hill, 1981.
- UNICA - **União da Indústria de Cana-de-Açúcar**, Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>, Acesso em setembro 2010.
- VONCINA, B; MAJZEN-LEMARECHAL, A. Grafting of cotton with  $\beta$ -cyclodextrin via poly(carboxylic acid). **J. Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1323-1328, mar. 2005.
- WILSON, L. et al., Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 191-198, jan. 2011.
- ZANDI, M. et al., Biomass for iron ore sintering. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 14, p. 1139-1145, nov. 2011.