



DOI: 10.33947/2595-6264-v5n1-4659

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PAPELÃO VIA HIDRÓLISE QUÍMICA VISANDO OBTENÇÃO DE AÇÚCARES**VALORIZATION OF CARDBOX WASTES BY CHEMICAL HYDROLYSIS TO OBTAIN SUGARS**Estefani Kerolane Wanderley de Lira¹, Isaías Barbosa Soares²

Submetido em: 15/02/2021

Aprovado em: 13/08/2021

RESUMO

Resíduos lignocelulósicos têm ganhado grande interesse por parte de pesquisadores e indústrias nessas últimas décadas, por seu baixo custo e pelo seu potencial como fonte de energia renovável. Dentre esses resíduos, os resíduos papeteiros provenientes de atividades comerciais e instituições de ensino vêm ganhando destaque por sua abundância e pouca reciclagem praticada. Neste trabalho, resíduos de papelão, que são resíduos provenientes de atividades de transporte e logística, foram submetidos à hidrólise química com solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L em reator batelada por 2 h a 54°C, com o intuito de testar seu potencial como fonte de açúcares. Esses materiais podem ser transformados em especialidades químicas de alto valor agregado, tais como ácidos orgânicos. Os resultados mostraram uma conversão de celulose de 2,71% e em hemiceluloses de 7,38%, indicando que a hidrólise química pode ser utilizada como processo de decomposição dos resíduos de papelão, especialmente se forem usadas condições operacionais adequadamente mais severas.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos de papel. Papelão. Hidrólise química. Celulose. Açúcares.**ABSTRACT**

Lignocellulosic wastes have been gaining great interest on the part of researchers and industries in the last decades, due to its low cost and its potential as a renewable energy source. Among these residues, paper residues from commercial activities and educational institutions are gaining prominence due to their abundance and little recycling practiced. In this work, cardboard wastes, which is a residue from transport and logistics activities, were subjected to chemical hydrolysis with 0.5 mol/L H₂SO₄ solution in a batch reactor for 2 h at 54°C, in order to test its potential as a source of sugars. These materials can be transformed into specialty chemicals with high added value, such as organic acids. The results showed a conversion of cellulose of 2.71% and hemicelluloses of 7.38%, indicating that chemical hydrolysis can be used as a decomposition process of cardboard waste, especially if suitably severe operating conditions are used.

KEYWORDS: Waste paper. Cardboard. Chemical hydrolysis. Cellulose. Sugars.

¹ Discente do curso de bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Maurício de Nassau – (UNINASSAU – Campus Recife)

² Graduado em Química Industrial, com mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco, docente do Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU-Campus Recife)



INTRODUÇÃO

As energias renováveis surgem como uma importante alternativa para suprir as necessidades energéticas. A exploração de resíduos lignocelulósicos tem sido desenvolvido como uma solução alternativa para tais problemas, tendo em vista que com esse tipo de material são gerados açúcares para a produção de bioetanol (DRABER, 2013). Os resíduos agroindústrias são abundantes fontes de celulose, e conseqüentemente de açúcares. No contexto de resíduos sólidos urbanos, os resíduos de papel, tais como, jornais, revistas, papel do tipo A4, papel de escritório e papelão, também são fontes de celulose e são disponibilizados abundantemente, uma vez que são gerados pelos mercados dos setores secundários e terciários (indústrias, mercados, escritórios, instituições de ensino, bancos entre outros), possuindo igual potencial para uso energético (ALENCAR et al., 2017). Dentre esses resíduos, o papelão tem seu destaque como resíduo gerado pelas indústrias após a atividade no transporte de produtos. No entanto, seu descarte realizado de forma equivocada, gera impacto direto e agressivo ao meio ambiente afetando também a sustentabilidade da área/região afetada. Uma alternativa de reaproveitamento seria a reciclagem química, que consiste na transformação do resíduo papeleiro em açúcares, possibilitando o aproveitamento do seu potencial para o uso energético através da reação via hidrólise (ALENCAR et al. 2017).

As reações de hidrólise podem decorrer tanto por via química, quanto por via enzimática. Na hidrólise enzimática utilizam-se enzimas específicas como, (exoglucanases, endoglucanases, β -glicosidases), para o ataque a celulose gerando açúcares de menor massa molar com a vantagem da não formação de subprodutos de hidrose. No entanto, para aplicações tecnológicas indústrias, o seu processo é lento e as enzimas são bastantes onerosos (SOUZA, 2016).

Por sua vez, a hidrólise ácida é mais rápida e utiliza ácidos minerais, como ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) que são mais baratos, tendo, no entanto, a desvantagem de gerar mais subprodutos que são indesejados ao processo que na hidrólise enzimática (SUN; CHENG, 2002). Como o ácido em meio aquoso sofre dissociação dando origem ao íon hidrônio (H₃O⁺), este é levado para o interior da biomassa com o objetivo de quebrar as ligações glicosídicas (GURGEL, 2011)

Uma vez que os insumos exigidos para hidrólise enzimática ainda são onerosos, neste trabalho propôs-se realizar experimentos de hidrólise ácida de resíduos de papelão para a produção de açúcares fermentescíveis, usando-se solução diluída de ácido sulfúrico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado no experimento que compõe este trabalho foi papelão adquirido em descarte de supermercado. Previamente, o material foi cortado em pequenos pedaços aproximados de 1 cm. Em seguida, pesou-se em um béquer de 100 mL, uma massa de 30 g desse material já cortado (base seca). Preparou-se uma solução de 1L de ácido sulfúrico (H₂SO₄) de concentração 0,5 mol/L.

Em um béquer de 2 L, colocou-se a solução juntamente com o material, mexeu-se e aguardou-se 5 min. A Figura 1 apresenta o material em solução de ácido sulfúrico.

Figura 1. Resíduos de papelão cortados e imersos em solução 0,5 mol/L de H₂SO₄.
Figure 1. Cardboard waste cut and immersed in a 0.5 mol/L H₂SO₄ solution.



Fonte: Próprio autor

Em seguida, transferiu-se o material em repouso para um reator batelada fabricante PARR, modelo 4848, de aço inoxidável, com 2 litros de capacidade (Figura 2). Este reator possui agitação mecânica, aquecimento por resistência elétrica e controle de temperatura. Nesse experimento, a temperatura utilizada foi de 54° C, com agitação constante de 650 rpm.

Figura 2: Reator PARR modelo 4848 utilizado no experimento de hidrólise química de resíduos de papelão
Figure 2: PARR reactor model 4848 used in the chemical hydrolysis experiment of cardboard waste



Fonte: próprio autor

Após 2 horas de processamento, desligou-se o reator e filtrou-se o material à vácuo, como visto na Figura 3.

Figura 3: Resíduo de papelão (no funil) pós-reação de hidrólise química
Figure 3: Cardboard residue (in the funnel) after chemical hydrolysis reaction



Fonte: próprio autor

O líquido amarelado resultante da hidrólise (Figura 4) foi recolhido, medido e armazenado em geladeira a 4°C para posterior análise de seu conteúdo dos açúcares glicose, xilose, arabinose e celobiose por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As condições de análise foram: coluna Aminex Biorad HPX-87H, detector: índice de refração (IR), fase móvel: H₂SO₄ 0,004 mol/L com vazão de 0,6 mL/min e temperatura do forno: 50°C.

Figura 4: Fração líquida resultante após a hidrólise química dos resíduos de papelão
Figure 4: Net fraction resulting after chemical hydrolysis of cardboard waste



Fonte: próprio autor



O aspecto amarelado do líquido proveniente da hidrólise pode ser atribuído à remoção de parte das hemiceluloses, tal como ocorre após a etapa de pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos, que geralmente são catalisadas por soluções ácidas (SOARES, 2015; ROCHA et al., 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após análise por CLAE, os resultados das quantidades de açúcares (glicose, xilose, arabinose e celobiose) estão listados na Tabela 1. O resultado das massas foi calculado simplesmente multiplicando a concentração de cada açúcar obtido pelo volume total da fração líquida, que foi de 910 mL (0,91 L).

Tabela 1 – Resultados dos açúcares analisados após hidrólise ácida dos resíduos de papelão
Table 1 - Results of sugars analyzed after acid hydrolysis of cardboard residues

Açúcar	Concentração (g/L)	Massa (g)
Glicose	0,442	0,40
Xilose	0,322	0,29
Arabinose	0,142	0,13
Celobiose	0,076	0,07

Os resultados na Tabela 1 indicam que o processamento de hidrólise com ácido foi suficiente para degradar os resíduos de papelão em seus açúcares estruturais, embora em pouca quantidade.

O papelão é composto de 52,6% de celulose e 16,7% de hemiceluloses (WANG et al., 2012). Então, com base nessa informação e também com base nas 30 g de papelão utilizadas no experimento, as massas de celulose e hemicelulose, são, respectivamente:

Celulose: $30 \text{ g} \times 0,526 = 15,78 \text{ g}$

Hemiceluloses: $30 \text{ g} \times 0,167 = 5,01 \text{ g}$

Cada 1 g de glicose corresponde a 0,90 g de celulose e cada 1 g de celobiose corresponde a 0,95 g de celulose. Da mesma forma, cada 1 g de xilose ou 1 g de arabinose correspondem cada uma a 0,88 g de hemiceluloses (SLUITER et al., 2008; GOUVEIA et al., 2009). Dessa forma, podemos calcular o total de hemiceluloses e celulose estruturais que foram convertidos nos açúcares analisados e calcular o rendimento da hidrólise realizada neste trabalho. Assim:

Massa Celulose convertida = Massa glicose \times 0,90 + Massa celobiose \times 0,95 = $0,40 \text{ g} \times 0,90 + 0,07 \text{ g} \times 0,95 = 0,427 \text{ g}$ de celulose.

Massa hemicelulose convertida = Massa xilose \times 0,88 + Massa arabinose \times 0,88 = $0,29 \text{ g} \times 0,88 + 0,13 \text{ g} \times 0,88 = 0,370 \text{ g}$ de hemicelulose.



Assim, os rendimentos da hidrólise química foram:

$$\text{Em celulose: } \frac{0,427 \text{ g} \times 100\%}{15,78 \text{ g}} = 2,71\%$$

$$\text{Em hemiceluloses: } \frac{0,370 \text{ g} \times 100\%}{5,01 \text{ g}} = 7,38\%$$

Esses resultados indicam que os rendimentos em celulose e hemiceluloses foram considerados baixos. No entanto, Silva (2018) obteve 12,7% de hemiceluloses convertidas após pré-tratamento com reator autoclave a 170°C e, após o sólido desta etapa ser submetido à hidrólise enzimática (considerado o melhor agente de hidrólise para a celulose), o rendimento em celulose convertida foi de 23,6%. Levando em consideração que as condições operacionais citadas no presente trabalho foram mais brandas com esse tipo de resíduo, observa-se o potencial da hidrólise química com H₂SO₄ a 0,5 mol/L em converter os carboidratos estruturais desse material em açúcares, com apenas 2 h de reação. Evidentemente, há a necessidade de se aumentar o grau de severidade da reação (aumento do tempo de reação e/ou aumento da temperatura) para uma melhor reciclagem química desse tipo de resíduo.

No entanto, como o uso de condições operacionais mais severas para a hidrólise química pode acarretar formação de produtos de degradação de açúcares, bem como corrosão dos equipamentos (SUN; CHENG, 2002; GALBE; ZACCHI, 2002), testes com temperaturas e tempos gradativamente mais altos podem ser realizados até o estabelecimento das melhores condições operacionais.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada hidrólise química de resíduos de papelão em reator batelada de aço inoxidável, com o intuito de realizar reciclagem química desse material por obtenção de açúcares estruturais, que podem ser convertidos em especialidades químicas de maior valor.

Utilizando-se uma massa de 30 g de resíduos de papelão (base seca), obteve-se um rendimento de 2,71% de celulose e 7,38% de hemiceluloses convertidas em açúcares. Apesar desse resultado fornecer um baixo rendimento, observou-se o potencial da hidrólise química com solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L, levando-se em consideração que as condições operacionais neste trabalho foram brandas e sem uso de uma etapa de pré-tratamento prévio.

Estudos mais conclusivos com condições de maior severidade necessitam ser realizados, com a devida atenção de evitar grande quantidade de produtos de degradação de açúcares, tais como compostos de desidratação de açúcares em meio ácido (como por exemplo, furfural).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNINASSAU e à UFPE no nome dos professores do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPE), Dr. Mohand Benachour e Dr. Nelson Medeiros pelo fornecimento do reator PARR e do equipamento de cromatografia líquida (CLAE) utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, B. R. A. et al. Effect of tween-80 addition in dilute acid pretreatment of waste office paper on enzymatic hydrolysis for bioethanol production by SHF and SSF processes. **Cellulose Chem. Technol.**, v. 51, p. 121-126, 2017.

DRABER, K. M. M. **Etanol de segunda geração já é realidade**. Monografia de Conclusão de Curso - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP).Lorena, 2013.

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 59, n. 6, p. 618-628, 2002.



GOUVEIA, E. R. et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

GURGEL, L.V.A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. 2011. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2011. doi:10.11606/T.75.2011.tde-25032011-081629. Acesso em: 01 ago. 2021.

ROCHA, G. J.M et al. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 663-670, 2011.

SILVA, Q. R. C. **Pré-tratamento de resíduos de papelão com reator autoclave para a obtenção de etanol**. Trabalho de conclusão de curso - Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU) Recife-PE. 2018.

SLUITER, A. et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. **Laboratory analytical procedure**, v. 1617, n. 1, p. 1-16, 2008.

SOARES, I.B. **Biorrefino do Bagaço de Cana-de-Açúcar com produção de Sacarídeos via Processos ácido e enzimático e conversões catalíticas em Ácido Glicônico com Pd/Al₂O₃**. Tese (Doutorado – Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Pernambuco. 2015.

SOUZA, R. B.A. **Estudo do pré-tratamento hidrotérmico e hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

WANG, L. et al. Technology performance and economic feasibility of bioethanol production from various waste papers. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5717-5730, 2012.