

Artigo

Resíduos Lignocelulósicos da Bananicultura: Uma Revisão Sobre os Processos Químicos de Extração da Celulose

Pereira, N. R. L.;* Anjos, F. E.; Magnago, R. F

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (4), 1165-1179. Data de publicação na Web: 6 de agosto de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>**Lignocellulosic Residues of Banana Cultivation: A Review of the Cellulose Extraction Chemical Processes**

Abstract: Banana cultivation is a generator of large amounts of lignocellulosic residues. In Brazil, the fifth largest banana producer in the world, most of these residues are abandoned in plantations, being means of proliferation of vectors and sources of gases harmful to the environment. The cellulose extraction is an important alternative to allocate higher added value to these residues, promoting their reuse. The cellulose extraction process involves the removal of amorphous materials from lignocellulosic materials, especially the lignin. Thus, this study proposed to identify cellulose extraction processes, aiming to assist in the advancement of scientific research and projects that promote the use of cellulose present in these residues. For this purpose, a bibliometric research was conducted in the Science Direct and Springer databases. In the analysis of the material it was identified that the process used for the fragmentation of hemicellulose and lignin is hydrolysis (alkaline, acidic and enzymatic), under controlled conditions.

Keywords: Biomass reuse; delignification; hydrolysis.

Resumo

A bananicultura é geradora de grande quantidade de resíduos lignocelulósicos. No Brasil, quinto maior produtor mundial de banana, a maioria desses resíduos são abandonados nas plantações, sendo meios de proliferação de vetores e fontes de gases nocivos ao meio ambiente. A extração da celulose é uma importante alternativa para atribuir-se maior valor agregado a esses resíduos, promovendo seu reaproveitamento. O processo de extração da celulose envolve a remoção dos componentes amorfos dos materiais lignocelulósicos, especialmente a lignina. Assim, esse estudo propôs identificar processos de extração da celulose, objetivando auxiliar no avanço de pesquisas científicas e projetos que promovam a utilização da celulose presente nesses resíduos. Para tanto, foi realizada uma pesquisa bibliométrica nas bases de dados *Science Direct* e *Springer*. Na análise do material identificou-se que o processo utilizado para a fragmentação da hemicelulose e da lignina é a hidrólise (alcalina, ácida e enzimática), em condições controladas.

Palavras-chave: Reutilização de biomassa; deslignificação; hidrólise.

* Universidade do Sul de Santa Catarina, Departamento de Ciências Ambientais, Av. Pedra Branca 25, Cidade Universitária, CEP 88137-270, Palhoça-SC, Brasil.

✉ nathan.pereira@unisul.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190080](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190080)

Resíduos Lignocelulósicos da Bananicultura: Uma Revisão Sobre os Processos Químicos de Extração da Celulose

Nathan Roberto Lohn Pereira,^a Felipe Eduardo dos Anjos,^b Rachel Faverzani Magnago^a

^a Universidade do Sul de Santa Catarina, Departamento de Ciências Ambientais, Av. Pedra Branca 25, Cidade Universitária, CEP 88137-270, Palhoça-SC, Brasil.

^b Instituto Federal de Santa Catarina, Campus São José, Rua José Lino Kretzer 608, Praia Comprida, CEP 88103-310, São José-SC, Brasil.

* nathan.pereira@unisul.br

Recebido em 28 de maio de 2019. Aceito para publicação em 19 de junho de 2019

1. Introdução
2. A Química dos Compostos Lignocelulósicos
 - 2.1. Celulose
3. Biorrefinarias: A Valorização dos Resíduos Lignocelulósicos
4. Método
5. Resultados
 - 5.1. Pré-tratamento
 - 5.2. Hidrólise alcalina
 - 5.3. Hidrólise ácida
 - 5.4. Hidrólise enzimática
6. Considerações Finais

1. Introdução

A Banana (*Musa* sp.) é a segunda fruta mais consumida no mundo.¹ A produção mundial anual é de aproximadamente 125 milhões de toneladas, concentrando-se em regiões de clima tropical e subtropical.¹⁻³ O Brasil é o quinto maior produtor, com seis milhões de toneladas cultivadas anualmente.⁴

A bananicultura é fonte de grande quantidade de resíduos orgânicos, pois aproveitam-se os frutos, mas descarta-se as demais partes.⁵ As partes aéreas da bananeira – pseudocaule e folhas – morrem após a frutificação e são cortadas para facilitar o crescimento de uma nova matriz produtora.^{5,6} Assim, são gerados por safra cerca de 220 toneladas de resíduos por hectare plantado.^{6,7} No Brasil há em torno de 470 mil hectares de terras destinados à bananicultura,

correspondendo a geração anual de mais de 100 milhões de toneladas de resíduos.⁴

O pseudocaule e as folhas cortadas são em maioria abandonados nas próprias plantações, caracterizando meios de proliferação de vetores, como mosquitos e moscas, além do processo de decomposição que gera gases nocivos, como metano, amônia e peróxido de hidrogênio.^{6,8,9} Em decorrência destes problemas, ações que promovam o reaproveitamento dos resíduos da bananicultura são necessárias e iminentes.

O pseudocaule e as folhas da bananeira são compostos majoritariamente por água (~80 %). Em massa seca, são formados por celulose (~35 % em massa), hemicelulose (~20 % em massa), lignina (~18 % em massa), extrativos (~12 % em massa), proteínas (~5 % em massa), amido (~2 % em massa), outros (~8 % em massa), variando por espécie da planta.^{2,5,10,11}

A celulose, formada por monômeros de glicose, é amplamente utilizada como matéria-prima na fabricação de papel,¹² Além disso, é empregada como agente de reforço de compósitos,^{13,14} na síntese de acetato de celulose para indústria de fármacos,¹⁵ de membranas semipermeáveis para extração de metais pesados,¹⁶ e na fabricação de biocombustíveis.^{7,17}

Desta forma, a extração da celulose apresenta-se como importante alternativa para agregar-se valor aos resíduos lignocelulósicos. Assim, este trabalho consiste numa revisão literária sobre os processos químicos empregados à separação da celulose de resíduos lignocelulósicos da bananicultura. Propõe-se analisar esses processos, sobretudo quanto à eficiência no isolamento da celulose e em relação aos reagentes e recursos necessários. Desta forma, tem-se como objetivo auxiliar no avanço de pesquisas científicas e projetos que promovam a utilização da celulose presente em resíduos lignocelulósicos.

2. A Química dos Compostos Lignocelulósicos

Os resíduos lignocelulósicos são complexos orgânicos na forma de biomassa vegetal. A parede celular das plantas é constituída majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina.^{2,5,18,19}

A hemicelulose é formada por uma classe heterogênea de polissacarídeos de baixo peso molecular, como pentoses, hexoses e ácidos urônicos, atuando como um componente de ligação entre a lignina e a celulose.^{18,19} Os carboidratos que compõem a hemicelulose estão ligados entre si por ligações glicosídicas, formando uma estrutura principal da qual surgem ramificações laterais de cadeias curtas de outros compostos. A xilose é o principal componente da hemicelulose, representando até 25 % de sua composição.^{5,19}

A lignina é um polímero amorfo, altamente complexo e ramificado, com estruturas aromáticas e alifáticas.^{2,8,18,19} O processo de síntese da lignina se dá pelas reações entre três estruturas precursoras: o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico.¹⁸ As ligações éteres predominam na união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações.^{2, 18}

2.1. Celulose

A celulose é um polímero natural de glicose. É o material orgânico mais abundante do planeta, representando 20 % a 40 % do peso seco da parede celular dos vegetais. Sua produção anual é de mais de 50 bilhões de toneladas.^{5,8,18}

A estrutura da celulose apresenta regiões altamente ordenadas, estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Também apresenta regiões amorfas, onde as cadeias apresentam uma orientação altamente ramificada.^{18,20,21}

As unidades de celulose são unidas por

ligações glicosídicas do tipo β -1-4. Os monômeros de glicose se dispõem paralelamente, formando ligações de hidrogênio entre si.^{18,21} Como apresentado na Fig. 1, cada molécula de glicose apresenta três

grupos hidroxila e as cadeias de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, sendo isso responsável pela rigidez da cadeia de celulose.^{18,21}

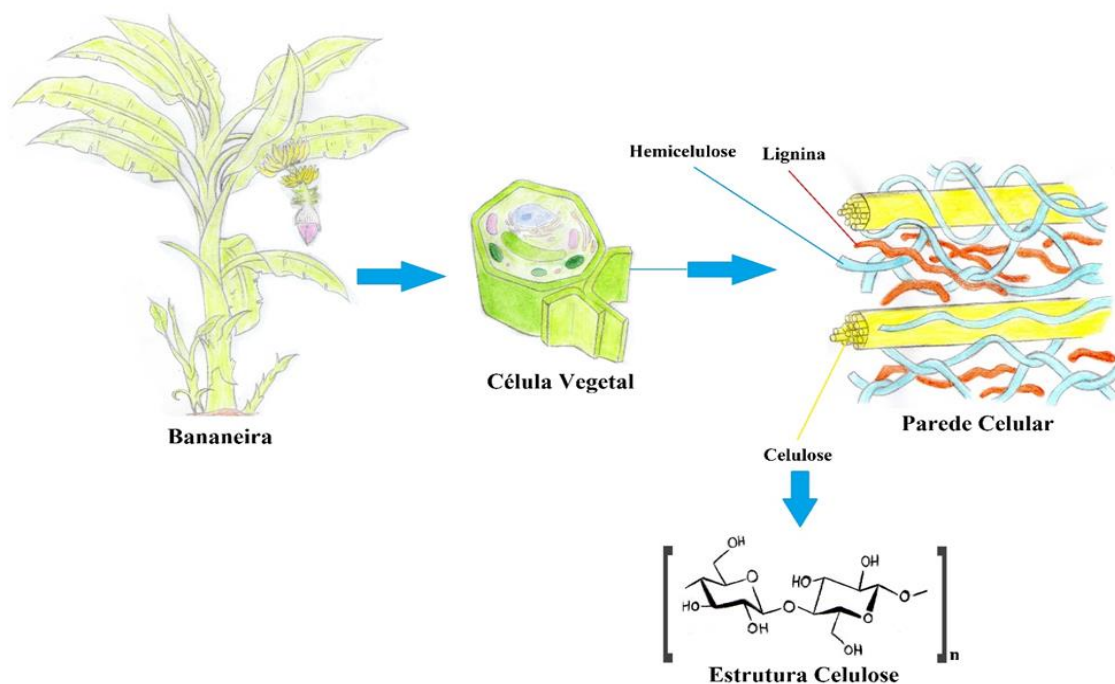


Figura 1. A parede celular dos vegetais, composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes apresentam-se associados por ligações de hidrogênio, donde a celulose encontra-se na forma fibrosa

Ainda na Fig. 1, a celulose organiza-se na parede vegetal na forma de fibras que são mantidas coesas por uma matriz constituída de hemicelulose e lignina. Essa estrutura é responsável por fornecer às células das plantas rigidez, impermeabilidade, resistência à ataques microbianos e estresse oxidativo.^{2,5,18,21}

A estrutura fibrosa da celulose é uma das principais características que contribui para seu uso nos mais diversos ramos da indústria, como na fabricação de papel, na produção de tecidos, adesivos, bioplásticos, entre outros.^{22,23} Assim, a obtenção da celulose é um processo muito explorado, sendo essencial para esses segmentos da indústria.^{11,21,23}

A principal rota de obtenção da celulose na indústria é o processo Kraft, onde a biomassa, majoritariamente madeira, é tratada com NaOH e Na₂S (processo de polpação), objetivando dissolver a lignina²⁴. A principal vantagem do processo Kraft consiste na elevada eficiência do processo, que permite a recuperação de cerca de 97 % dos reagentes químicos utilizados na polpação.^{22,25-27}

No processamento da madeira para fabricação de papel destaca-se também o tratamento termomecânico, conhecido como TMP (*Thermomechanical pulping*), que submete cavacos de madeira a um aquecimento com vapor (≈ 140 °C), seguido pelo processo de desfibramento em um refinador a disco.^{28,29}

3. Biorrefinarias: A Valorização dos Resíduos Lignocelulósicos

No processo de valorização dos resíduos lignocelulósicos destacam-se as biorrefinarias. Biorrefinarias são instalações que utilizam biomassa como matéria-prima para síntese de materiais com maior valor agregado, como biocombustíveis, insumos químicos, rações, entre outros produtos.³⁰⁻³⁴

Assim, a otimização do uso da biomassa, baseado nos princípios da bioeconomia e economia circular, busca a utilização de sistemas integrados e sustentáveis, de acordo com parâmetros técnicos que considerem o ciclo de vida dos produtos, a adoção de processos biotecnológicos em detrimento de tratamentos químicos, o desenvolvimento socioeconômico regional, a mitigação da emissão de gases do efeito estufa, entre outros.^{18,30,33}

O aumento na produção de biocombustíveis a partir de *commodities* agrícolas, como milho e cana-de-açúcar, tem evidenciado o risco de alta no preço dos alimentos. Para o milho, devido ao desvio para a fabricação de biocombustíveis, já no caso da cana-de-açúcar, em razão da utilização de áreas antes cultivadas com alimentos.³⁴⁻³⁶ Assim, a possibilidade de utilização de resíduos lignocelulósicos em detrimento de *commodities* tem se destacado nos últimos anos, sobretudo devido à ausência de competição com produção de alimentos, da abundância de matéria-prima (resíduos) e da

prerrogativa de se aproveitar todas as partes fornecidas por uma planta.^{34,35}

No Brasil, ressalta-se sobretudo na última década a instalação de biorrefinarias destinadas ao processamento do bagaço da cana-de-açúcar e de resíduos de madeira.^{18,36} A viabilidade na construção de biorrefinarias voltadas ao tratamento dos resíduos lignocelulósicos da bananicultura, especialmente para a síntese de biocombustíveis, fomentaram pesquisas que evidenciaram esse processo (resíduos da bananicultura → biorrefinarias → biocombustíveis e derivados) como um dos mais eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente corretos para o destino final desses resíduos.^{7,17,35-38}

4. Método

Este estudo trata-se de uma pesquisa de revisão integrativa da literatura. A revisão integrativa objetiva sintetizar resultados de buscas sistemáticas sobre determinado assunto, de maneira abrangente e metódica.³⁹

Inicialmente foi realizada uma busca de materiais bibliográficos em duas bases de dados, seguindo os critérios de seleção demonstrados na Fig. 2.

Conforme a Fig. 2, as bases de dados escolhidas para a pesquisa foram *Science Direct* e *Springer*, pois são bases indexadas que apresentam vasto acervo na área de Química. *Science Direct* conta com um acervo superior à um milhão de bibliografias indexadas tratando de Química e o *Springer* agrega mais de 850 mil.^{40,41}

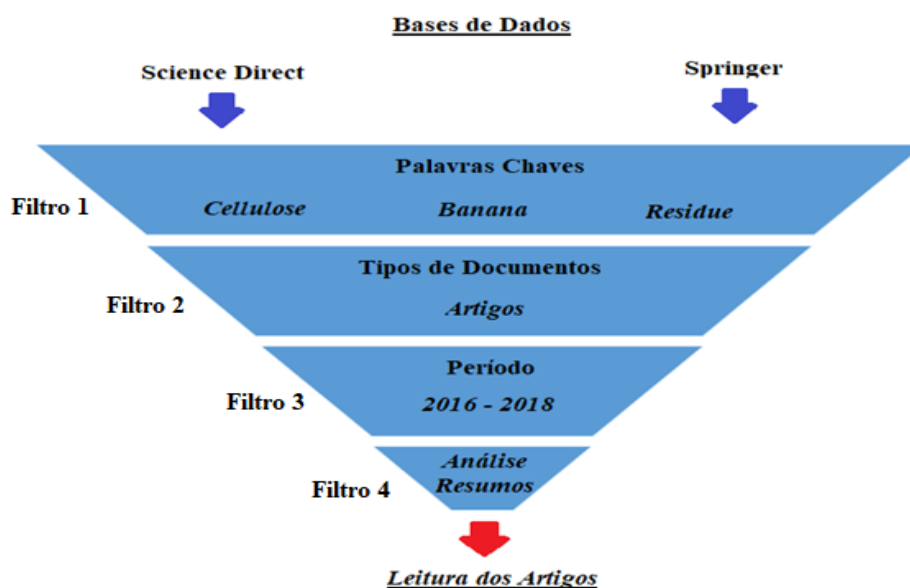


Figura 2. Processo de seleção do material bibliográfico nas bases de dados *Science Direct* e *Springer*, dividido em quatro etapas: 1) Pesquisa com palavras chaves; 2) Seleção exclusiva de “artigos”; 3) Limitação por período de publicação 2016 – 2018; e 4) Leitura e análise dos resumos

As palavras usadas na busca foram “*Cellulose*”, “*Banana*” e “*Residue*” (Filtro 1, Fig. 2), empregando o operador “*and*” entre os termos. Na segunda etapa os resultados das buscas foram filtrados em relação ao tipo de documento, sendo selecionados apenas artigos (Filtro 2, Fig. 2), tendo em vista que estes passam por um rigoroso processo de avaliação e revisão. Em um terceiro momento os artigos foram selecionados pelo período de publicação, de 2016 a 2018 (Filtro 3, Fig. 2).

A quarta etapa consistiu na análise do resumo dos artigos selecionados (Filtro 4, Fig. 2), identificando quais apresentavam relação com o objetivo da pesquisa, ou seja, que relatavam processos de extração da celulose de resíduos lignocelulósicos da bananicultura. A última etapa de seleção de materiais consistiu na leitura e análise na íntegra dos artigos. Estes foram analisados quanto aos processos de extração da celulose, destacando-se a eficiência do processo; reagentes, materiais e equipamentos utilizados; entre outros aspectos.

5. Resultados

Como apresentado na Fig. 3A, o resultado da pesquisa na base de dados *Springer* utilizando as palavras-chaves “*Cellulose*”, “*Banana*” e “*Residue*” apresentou 1858 resultados, enquanto na base *Science Direct* 2925 resultados. Quando selecionados apenas artigos, tiveram-se 886 no *Springer* e 1755 no *Science Direct*. Restringindo o período de publicação dos artigos para 2016-2018, 294 resultados foram identificados no *Springer* e 616 no *Science Direct*.

Na última etapa de seleção, ainda na Fig. 3A, que consistiu na análise do resumo dos artigos, foram extraídos 13 artigos no *Springer* e 26 no *Science Direct*, havendo assim 39 artigos que mencionavam processos de extração da celulose de resíduos lignocelulósicos da bananicultura.

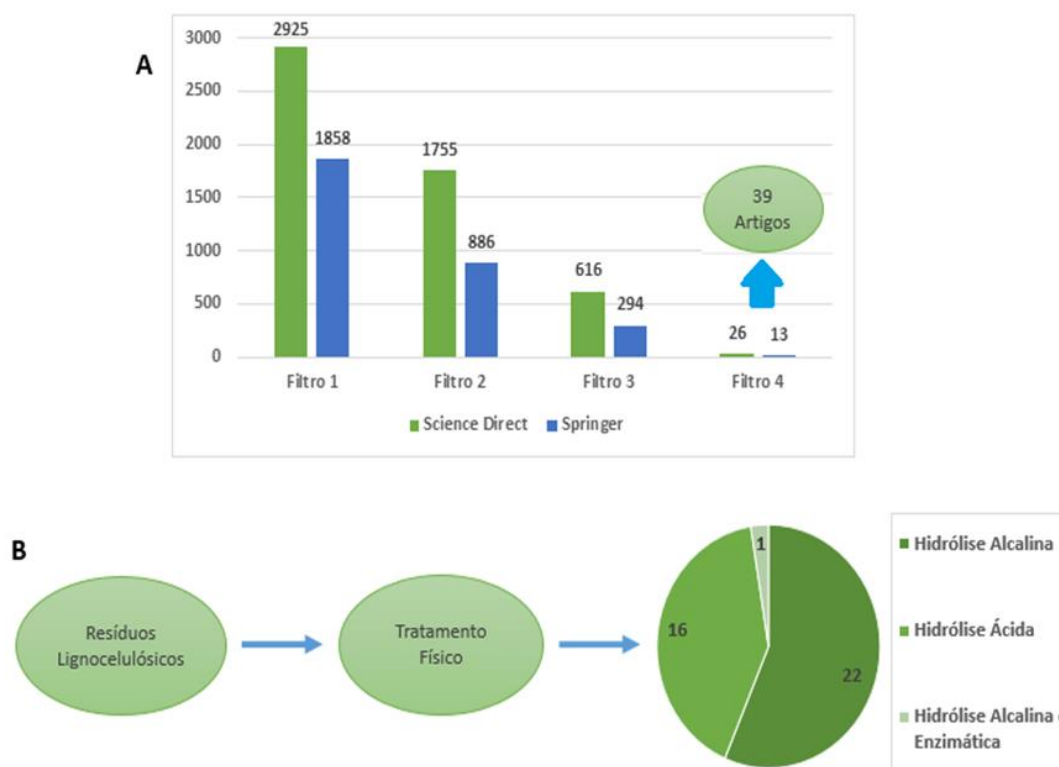


Figura 3. A) Resultados da seleção de bibliografia nas Bases de Dados *Science Direct* e *Springer* utilizando critérios de filtragem. **B)** Processos para a extração da celulose identificados na análise dos artigos: 22 artigos citam a hidrólise alcalina, 16 hidrólise ácida e um hidrólise alcalina seguida de tratamento enzimático

Na leitura dos artigos, constatou-se que foram empregados diferentes tipos de hidrólise para extração da celulose (Fig. 3 B): 22 citaram a hidrólise alcalina; 16 a hidrólise ácida; e um a hidrólise alcalina seguida da enzimática.

Além disso, como consta na Fig. 3B, a maioria dos procedimentos realizaram algum tipo de pré-tratamento físico, como secagem e moagem, dos resíduos lignocelulósicos para em seguida realizar o tratamento químico.

5.1. Pré-tratamento: Secagem e moagem

A secagem do resíduo lignocelulósico objetiva diminuir a quantidade de água no meio para possibilitar uma eficiente moagem do resíduo. A moagem, com a formação de pó, objetiva aumentar a porosidade do substrato

e consequentemente facilitar a ação do agente hidrolítico sobre a hemicelulose e lignina presentes no meio.^{5,14,20,21}

Os métodos descritos nos artigos variam em relação à: temperatura e tempo de secagem; equipamentos; técnicas de moagem; entre outros aspectos. O processo mais utilizado consta a seguir: o resíduo foi imerso em solução de metabissulfito de potássio (1 % peso/volume – p/v) durante 24 horas (h), para inibir a oxidação. Em seguida, o resíduo foi seco em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24 h. Após a secagem o material foi triturado em um moinho de facas e peneirado em uma peneira de malha, que fornece micropartículas de 24,5- μm .^{5,14,20,21}

Em seguida o farelo passa por tratamento(s) químico(s) para uma efetiva deslignificação do resíduo. A deslignificação, que objetiva remover os componentes

amorfos, também ocasiona o branqueamento da fibra celulósica, lhe atribuindo maior valor agregado.^{5,14,21,42}

5.2. Hidrólise alcalina

Os tratamentos de resíduos lignocelulósicos baseados na hidrólise proporcionam a fragmentação da lignina e da hemicelulose.^{1,19,20} Desta forma, na hidrólise (alcalina, ácida ou enzimática), em condições controladas, tem-se a quebra mediante ataques nucleofílicos em regiões das moléculas de lignina e hemicelulose, que passam a ser dissolvidas no meio reacional, restando a fibra celulósica insolúvel que pode ser filtrada.^{19,21,42-44}

A hidrólise da hemicelulose e da lignina precede a da celulose, sobretudo pela disposição desta na forma de fibras altamente organizadas que dificultam a ação hidrolítica.^{19,44,45} Todavia, vale ressaltar que no tratamento alcalino a basicidade do meio reacional deve ser controlada para não ocasionar a quebra das ligações de hidrogênio das estruturas de celulose.^{19,21,45}

Na análise dos artigos identificou-se que a concentração mais utilizada é a de 5 % p/v do reagente alcalino, seja hidróxido de sódio ou potássio (NaOH ou KOH). O tempo de exposição do resíduo ao agente hidrolítico varia de 12 h à 20 h. Nestas condições, a remoção da lignina e da hemicelulose é quase total, com índices superiores a 80 % para a hemicelulose e 90 % para a lignina.^{5,14,20,21}

Outro ponto abordado nos artigos é o escurecimento do meio reacional após a hidrólise alcalina. A lignina residual apresenta unidades de hidroxifenilpropano, componente com caráter fenólico que é o principal responsável pelo escurecimento da solução e é evidenciado após o processo de hidrólise.^{20,21} Todos os artigos que mencionaram tratamento alcalino realizaram na sequência uma etapa de branqueamento da biomassa com clorito de sódio (NaClO₂), objetivando oxidar os grupos cromóforos da

lignina residual.^{14,21} O NaClO₂ também auxilia no processo de fragmentação da lignina, dissolvendo parte da lignina residual resistente a hidrólise alcalina controlada.²¹

Assim, o método descrito nos artigos varia em relação a base utilizada (KOH ou NaOH); sua concentração (valores 5 % a 10 % p/v); duração do processo (12 h a 20 h); entre outros aspectos. O método mais utilizado é descrito a seguir: primeiramente o farelo lignocelulósico foi tratado com solução de KOH a 5 % (p/v), sob agitação, por 14 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o resíduo insolúvel foi submetido ao branqueamento com NaClO₂ a 1 % p/v, à 70 °C por 1 h. Para garantir a deslignificação efetiva do resíduo, os autores sugerem um segundo tratamento com solução de KOH, nas mesmas condições da primeira etapa.^{5,14,20,21}

Os tratamentos alcalinos permitem menor degradação de carboidratos quando comparados a tratamentos ácidos, evidenciando assim riscos menores de degradação da estrutura fibrosa da celulose.^{19,42} Além disso, a hidrólise alcalina apresenta-se mais eficiente na quebra das ligações entre celulose, hemicelulose e lignina. Assim, o tratamento alcalino permite eliminar fração significativa de lignina (>90 %) e de hemicelulose (>80 %), mantendo inalterada a estrutura fibrosa da celulose.^{21,42}

Portanto, ressalta-se que o tratamento alcalino, por não oferecer grandes riscos a fragmentação da celulose, é mais empregado em processos que visam preservar a estrutura fibrosa, como na fabricação de papel e na extração de celulose para síntese de derivados, como acetato de celulose.^{1,42}

5.3. Hidrólise ácida

A cinética da hidrólise da região amorfa dos resíduos lignocelulósicos é mais rápida que da região cristalina em razão da maior permeabilidade das estruturas ramificadas.^{8,19,46-48} Desta forma, como na hidrólise alcalina, a hidrólise ácida utilizada na

extração da celulose demanda concentrações precisas do agente hidrolítico para não ocasionar o rompimento das ligações de hidrogênio e das ligações glicosídicas das fibras de celulose.^{17,47,48}

A hidrólise ácida mostra-se eficiente na quebra das ligações glicosídicas da hemicelulose, fragmentando praticamente todo esse componente (>90 %). Todavia, é menos eficiente na quebra da lignina quando comparado ao tratamento alcalino.^{21,45,47-50}

Variações nos métodos de hidrólise ácida ocorrem em relação ao ácido utilizado (ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl)) como agente hidrolítico; a concentração do ácido (valores 1 % a 10 % p/v); a temperatura do processo (50 °C à 120 °C) e a duração do processo (1 h a 2 h).^{45,47-50}

O método mais utilizado identificado nos artigos foi o com solução de H₂SO₄ 1 % (p/v). Neste processo, após a adição do resíduo à solução ácida, a mistura foi aquecida à 80 °C, durante 1 h, sob agitação. Depois a mistura foi resfriada em banho de gelo, seguida de lavagens sucessivas da polpa celulósica com água deionizada.^{43,48}

Desta forma, como o tratamento ácido oferece riscos maiores para a quebra das ligações glicosídicas β-1-4 da celulose quando comparado ao tratamento com base, é o método mais indicado à procedimentos que não necessitem da manutenção da forma fibrosa da celulose, como na fabricação de biocombustíveis.⁴⁷⁻⁵¹

5.4. Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática utiliza enzimas para catalisar a quebra de ligações específicas. A especificidade da ação enzimática é uma das principais vantagens em relação a hidrólise ácida ou básica.^{14,21,52,53}

Desta forma, a hidrólise enzimática é um processo que oferece condições mais suaves quando comparada com hidrólise ácida ou básica. Além disso, pode ser considerado um processo ambientalmente correto.^{14,42}

Na análise bibliográfica, identificou-se que a enzima xilanase foi utilizada principalmente por hidrolisar o polissacarídeo xilana, principal componente da hemicelulose.^{14,21} As xilanases são uma mistura de endo-enzimas e exo-enzimas, donde a endo-(1,4)-β-D-xilanase atua quebrando de forma aleatória as ligações glicosídicas ao longo da cadeia de xilana, enquanto a exo-(1,4)-β-D-xilanase opera nas extremidades da cadeia removendo os resíduos de xilose de terminais não redutores.^{21,54}

A xilanase também possui potencial no branqueamento de polpas lignocelulósicas, substituindo ou reduzindo o uso de produtos químicos. Entretanto, um dos fatores limitantes para a difusão desse tipo de tratamento é o alto custo da produção de enzimas.^{14,52-55} Pesquisas que objetivam baratear a produção e extração de enzimas, como a xilanase, encontram-se em evidência no campo científico, buscando-se viabilizar sua utilização em processos de escala industrial.^{14,52,55}

A hidrólise enzimática é influenciada por fatores que regulam o desenvolvimento das enzimas, tais como temperatura e pH.^{53,55} Para as xilanases, a faixa de temperatura com maior atividade enzimática é entre 50 °C e 70 °C e o pH entre 4 a 7.^{21,53,55}

A hidrólise com enzimas xilanolíticas mostra-se eficiente sucedendo o tratamento alcalino. Assim, o método alcalino hidrolisa parte significativa da lignina (>90 %) e da hemicelulose (>80 %) e a xilanase fragmenta a hemicelulose restante, auxiliando no branqueamento da polpa celulósica.^{14,21,53} Desta forma, o processo consiste primeiramente no tratamento alcalino do farelo (KOH 5 %), seguido da hidrólise com a enzima xilanase (30 Ux/g), finalizando com a filtração da polpa celulósica.^{21,53}

Assim, os métodos de extração da celulose de resíduos da bananicultura identificados na pesquisa bibliométrica empregam diferentes tipos de hidrólise. Na Fig. 4 apresenta-se um fluxograma com um resumo dos principais procedimentos identificados na análise dos artigos.

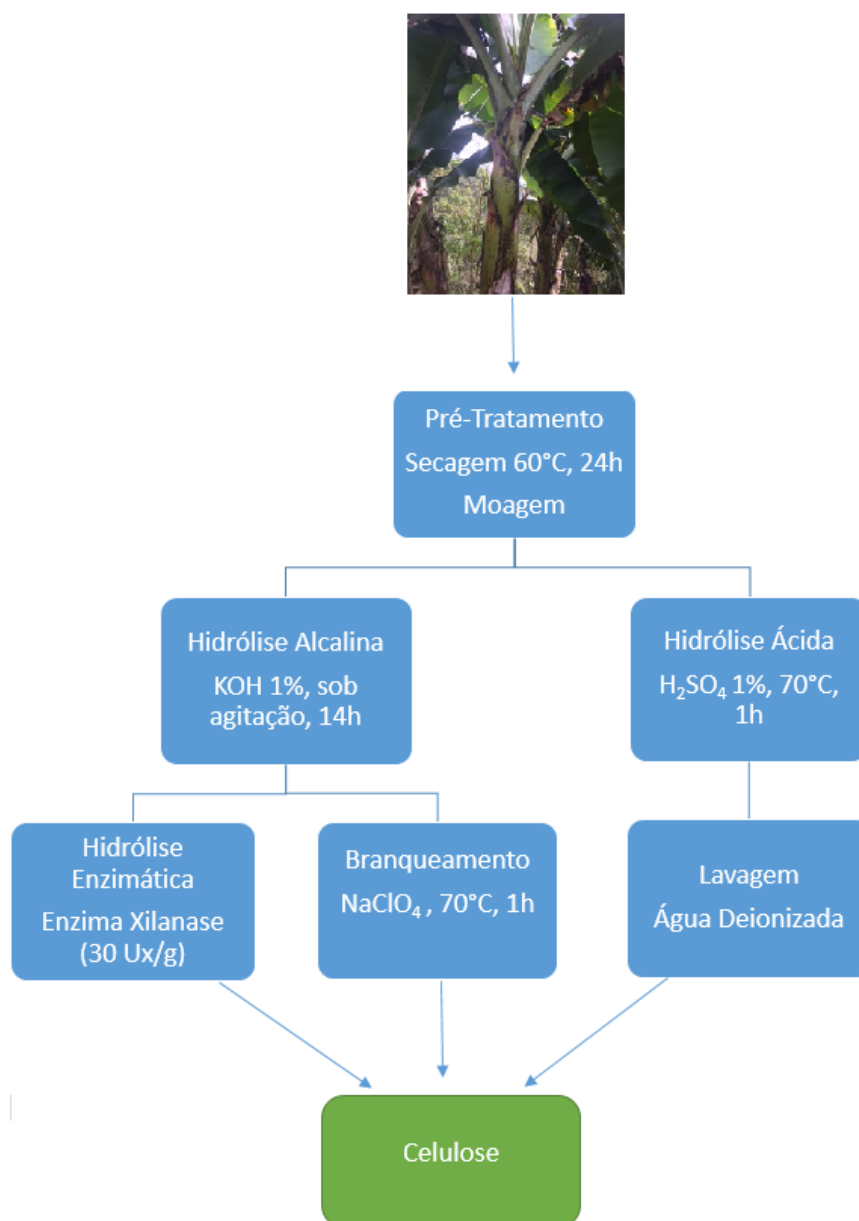


Figura 4. Fluxograma com os processos para a extração da celulose de resíduos lignocelulósicos da bananicultura. Inicialmente o resíduo passa por um tratamento físico; em seguida há três possibilidades de tratamento químico: 1) Hidrólise Alcalina e Branqueamento; 2) Hidrólise Alcalina e Enzimática; 3) Hidrólise Ácida e Lavagem da Polpa Celulósica

Dessa forma, verifica-se que são métodos derivados dos processos mais consolidados na indústria da celulose, com o uso de bases inorgânicas e ácidos fortes diluídos. Entretanto, vale ressaltar a difusão de novos métodos de extração da celulose, com a utilização de solventes orgânicos (processo Organosolv) e de CO₂ supercrítico.^{49,56,57}

O processo Organosolv, empregado sobretudo na deslignificação da madeira, utiliza solventes orgânicos recuperáveis (acetona, metanol, etanol, entre outros) para separar a lignina.⁵⁶⁻⁵⁹ O método consiste no cozimento da biomassa com o solvente Organosolv, à temperatura e pressão elevadas, e posterior recuperação da celulose

e da lignina. O solvente orgânico é recuperado por evaporação e/ou destilação, sendo reutilizado no processo. Estudos evidenciam o potencial do método Organosolv na deslignificação de resíduos lignocelulósicos da bananicultura.⁵⁶⁻⁶⁰

O método empregando CO₂ supercrítico combinado a solventes como amônia ou etanol-água promove a deslignificação e aumenta a área de superfície acessível do substrato celulósico, favorecendo o tratamento enzimática da celulose para síntese de biocombustíveis e derivados.⁶¹⁻⁶⁴

6. Considerações Finais

A destruição das regiões amorfas dos resíduos lignocelulósicos pode ser realizado por tratamento químico (hidrólise alcalina ou ácida) e por hidrólise com enzimas xilanolíticas. Estes processos devem ser realizados sob condições controladas, tendo em vista que se busca preservar a estrutura da celulose.

O tratamento alcalino é o mais utilizado e mostra-se vantajoso em relação ao tratamento ácido sobretudo por ocasionar a fragmentação efetiva tanto da lignina (>90 %) quanto da hemicelulose (>80 %), além de oferecer riscos menores de quebras das ligações existentes entre as moléculas de celulose. Todavia, o processo alcalino ocasiona o escurecimento da polpa celulósica, na medida em que fragmenta a lignina, havendo assim a necessidade de uma etapa de branqueamento.

O tratamento ácido destaca-se por demandar uma quantidade menor do agente hidrolítico em relação a hidrólise alcalina (solução de 1 % p/v do ácido, enquanto o tratamento alcalino necessita de solução 5 % p/v da base). Em contraponto, a hidrólise ácida não é tão eficiente na remoção da lignina quando comparada ao tratamento alcalino.

A hidrólise enzimática distingue-se pela especificidade do processo e por empregar a

enzima xilanase para a fragmentação da hemicelulose, em vez de reagentes químicos. Porém, o elevado custo no isolamento de enzimas tem sido um obstáculo para a difusão desse processo. Adotar microrganismos produtores de enzimas xilanolíticas, em detrimento da aquisição de enzimas isoladas, é uma alternativa para baratear o processo e viabilizá-lo em escala industrial.

Dessa forma, para obtenção da celulose fibrosa dos resíduos lignocelulósicos da bananicultura, o método mais eficiente é o tratamento alcalino, seguido de branqueamento. Entretanto, a hidrólise enzimática está ganhando destaque, configurando um método com grande potencial de melhoria em termos de custo-benefício e eficiência. A hidrólise ácida, por fornecer riscos maiores para a fragmentação da estrutura fibrosa da celulose e por ser menos eficiente na remoção da lignina, é menos indicado para processos que exijam a manutenção da forma fibrosa da celulose. Todavia, é o processo mais adequado para procedimentos favorecidos pela quebra da estrutura, como a fabricação de bioetanol.

Portanto, existem alternativas eficientes para a extração da celulose dos materiais lignocelulósicos e para, conseqüentemente, agregar-se valor a esses resíduos amplamente gerados pela bananicultura. A adaptação desses processos à escala industrial, como ocorre em biorrefinarias, deve ser incentivada para promover o (re)aproveitamento desses resíduos e assim mitigar os problemas causados pela ausência de tratamento.

Referências Bibliográficas

¹ Palacios, S.; Ruiz, H. A.; Ramos-Gonzalez R.; Martinez, J.; Segura, E.; Aguilar, M.; Aguilera, A.; Michelena, G.; Aguilar, C.; Alyina, A. Comparison of physicochemical pretreatments of banana peels for bioethanol production. *Food Sci Biotechnology* **2017**, *26*, 993. [CrossRef]

² Yahya, M.; Chen Y. W.; Lee, H. V.; Hassan, W. H. W. Reuse of Selected Lignocellulosic and

- Processed Biomasses as Sustainable Sources for the Fabrication of Nanocellulose via Ni(II)-Catalyzed Hydrolysis Approach: A Comparative Study. *Journal of Polymers and the Environment* **2018**, *26*, 285. [CrossRef]
- ³ Wobiwo, F. A.; Emaga, T. H.; Fokou, E.; Boda, M.; Gillet, S.; Deleu, M.; Richel, A.; Gerin, P. A. Comparative biochemical methane potential of some varieties of residual banana biomass and renewable energy potential. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2017**, *7*, 167. [CrossRef]
- ⁴ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Produção Agrícola Municipal. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>>. Acesso em: 5 setembro 2018.
- ⁵ Pelissari, F. M.; Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose* **2014**, *21*, 417. [CrossRef]
- ⁶ Faradilla, R. H. F.; Lee, G.; Roberts, J.; Martens, M.; Stenzel, M.; Arcot, J. Effect of glycerol, nanoclay and graphene oxide on physicochemical properties of biodegradable nanocellulose plastic sourced from banana pseudo-stem. *Cellulose* **2018**, *25*, 399. [CrossRef]
- ⁷ Ingale, S.; Joshi, S. J.; Gupte, A. Production of bioethanol using agricultural waste: banana pseudo stem. *Brazilian Journal of Microbiology* **2014**, *45*, 885. [CrossRef]
- ⁸ Li, K.; Fu, S.; Zhan, H.; Zhan, Y.; Lucia, L. A.; Analysis of the chemical composition and morphological structure of banana pseudo-stem. *BioResources* **2010**, *5*, 576. [Link]
- ⁹ Xu, S. Y.; He, Z. P.; Tan, W.; Zhang, Y. C. Study on Biological Materials with the Dehydration Technology and Equipment of Banana Stems. *Applied Mechanics and Materials* **2013**, *327*, 99. [CrossRef]
- ¹⁰ Cordeiro, N.; Belgacem, M. N.; Torres, I. C.; Moura, J. C. V. P. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products* **2004**, *19*, 147. [CrossRef]
- ¹¹ Oliveira, L.; Cordeiro, N.; Evtugin, E. V.; Torres, I. C.; Silvestre, A. J. D. Chemical composition of different morphological parts from “Dwarf Cavendish” banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. *Industrial Crops and Products* **2007**, *26*, 163. [CrossRef]
- ¹² Ververis, C.; Georgiou, K.; Christodoulakis, N. C.; Santas, P.; Santas, R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products* **2004**, *19*, 245. [CrossRef]
- ¹³ Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* **2016**, *93*, 2. [CrossRef]
- ¹⁴ Tibolla, H.; Pelissari, F. M.; Rodrigues, M. I.; Menegalli, F. C.; Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. *Industrial Crops and Products* **2016**, *95*, 664. [CrossRef]
- ¹⁵ Bifare, E. N.; Khan, S. B.; Alamry, K. A.; Asiri, A. M.; Akhtar, K. Cellulose Acetate Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review. *Current Pharmaceutical Design* **2016**, *22*, 3007. [CrossRef][PubMed]
- ¹⁶ Sulastri, A.; Rahmidar, L. Fabrication of Biomembrane from Banana Stem for Lead Removal. *Indonesian Journal of Science & Technology* **2016**, *1*, 115. [CrossRef]
- ¹⁷ Thakur, S.; Shrivastava, B.; Ingale, S.; Kuhad, R. C.; Gupte, A. Degradation and selective ligninolysis of wheat straw and banana stem for an efficient bioethanol production using fungal and chemical pretreatment. *3 Biotech* **2013**, *3*, 365. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Ogata, B. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2013. [Link]
- ¹⁹ Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica*, 6a. ed., Arned: Porto Alegre, 2014.
- ²⁰ Tibolla, H.; Pelissari, F. M.; Rodrigues, M. I.; Menegalli, F. C.; Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and

- mechanical treatments: characterization and cytotoxicity assessment. *Food Hydrocolloids* **2017**, *75*, 192. [CrossRef]
- ²¹ Tibolla, H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2014. [Link]
- ²² Alves, E. D.; Pinheiro, O. S.; Costa, A. O. S.; Costa Junior, O. F. Estudo do processo de obtenção de celulose Kraft com ênfase no forno de cal. *Revista Liberato* **2015**, *16*, 26. [CrossRef]
- ²³ Alashwal, B. Y.; Bala, M. S.; Gupta, A.; Sharma, S.; Mishra, P. Improved properties of keratin-based bioplastic film blended with microcrystalline cellulose: A comparative analysis. *Journal of King Saud University – Science* **2019**, *1*, 1. [CrossRef]
- ²⁴ Cardoso, G. V.; Foelkel, C. E. B.; Frizzo, S. M. B.; Rosa, C. A. B.; Assis, T. F.; Oliveira, P. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. no desempenho da polpação kraft. *Revista Ciência Florestal* **2011**, *21*, 1. [CrossRef]
- ²⁵ Caballero, J. A.; Font, R.; Marcilla, A. Kinetic study of the secondary thermal decomposition of Kraft lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1996**, *38*, 131. [CrossRef]
- ²⁶ Chalmers, I. R. Paper Products: Container Board. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* **2001**, *2*, 6696. [CrossRef]
- ²⁷ Stein, F. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2010. [Link]
- ²⁸ Irvini, G. M. The significance of the glass transition of lignin in thermomechanical pulping. *Wood Science and Technology* **1985**, *19*, 139. [CrossRef]
- ²⁹ Gustafsson, J.; Lehto, J. H.; Tienviere, T.; Ciofica, L.; Peltonen, J. Surface characteristics of thermomechanical pulps; the influence of defibration temperature and refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *225*, 95. [CrossRef]
- ³⁰ Vichi, F. M.; Marsor, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova* **2009**, *32*, 757. [CrossRef]
- ³¹ Rodrigues, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Química Nova* **2011**, *34*, 1242. [CrossRef]
- ³² Muñoz-Muñoz, D.; Pantoja-Matta, A. J.; Cuatin-Guarin, M. F. Aprovechamiento de residuos agroindustriales como biocombustible y biorefinería. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* **2014**, *12*, 10. [Link]
- ³³ Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* **2010**, *51*, 1412. [CrossRef]
- ³⁴ Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T.; Behrens, M.; Andrade, J.; Schultz, J.; Mandrich, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 4. [CrossRef]
- ³⁵ Santos, V. E. N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2013. [Link]
- ³⁶ Longe Jr.; D. *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2013. [Link]
- ³⁷ Guerrero, A. B.; Aguado, P. L.; Sánchez, J.; Curt, M. D. GIS-Based Assessment of Banana Residual Biomass Potential for Ethanol Production and Power Generation: A Case Study. *Waste Biomass Valor* **2016**, *7*, 405. [CrossRef]
- ³⁸ Gumisiriza, R.; Hawumba, J. F.; Okure, M.; Hensel, O. Biomass waste-to-energy valorization technologies: a review case for banana processing in Uganda. *Biotechnology for Biofuels* **2010**, *10*, 1. [CrossRef][PubMed]
- ³⁹ Ercolle, F. F.; Melo, L. S.; Alcoforado, C. L. G. C.; Revisão integrativa versus revisão sistemática. *Revista Mineira de Enfermagem* **2014**, *18*, 1. [CrossRef]

- ⁴⁰ Sítio da Base de Dados *Science Direct*. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 23 agosto 2018.
- ⁴¹ Sítio da Base de Dados *Springer*. Disponível em: <<https://link.springer.com/>> Acesso em: 23 agosto 2018.
- ⁴² Shimizu, F. L.; Monteiro, P. Q.; Ghiraldi, P. H. C.; Melatia, R. B.; Pagnocca, F. C.; Souza, W.; Sant'Anna, C. Acid, alkali and peroxide pretreatments increase the cellulose accessibility and glucose yield of banana pseudostem. *Industrial Crops and Products* **2018**, *115*, 62. [CrossRef]
- ⁴³ Khawas, P.; Das, A. J.; Deka, S. C. Production of renewable cellulose nanopaper from culinary banana (*Musa ABB*) peel and its characterization. *Industrial Crops and Products* **2016**, *86*, 102. [CrossRef]
- ⁴⁴ Ávila, P. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2015. [Link]
- ⁴⁵ Filho, L. C. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade da Região de Joinville, Brasil, 2011. [Link]
- ⁴⁶ Harini, K.; Ramya, K.; Sukumar, M. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2018**, *201*, 329. [CrossRef]
- ⁴⁷ Taherzadeh, M.J., Karimi, K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Science* **2008**, *9*, 1621. [CrossRef]
- ⁴⁸ Souza, E. L.; Sellin, N.; Marangoni, C.; Souza, O. The Influence of Different Strategies for the Saccharification of the Banana Plant Pseudostem and the Detoxification of Concentrated Broth on Bioethanol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2017**, *183*, 943. [CrossRef]
- ⁴⁹ Kumar, A. K.; Sharma, S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing* **2017**, *4*, 7. [CrossRef]
- ⁵⁰ Souza, O.; Schulz, M. A.; Fischer, G. A. A.; Wagner, T. M.; Sellin, N. Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. *Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental* **2012**, *16*, 8. [CrossRef]
- ⁵¹ Montagnoli, M. S.; Souza, O.; Furigo Jr., A. *XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, Brasil, 2018. [CrossRef]
- ⁵² Pirola, R. D. P. B.; Tonelotto, M.; Delabona, P. S.; Tremacoldi, C. R.; Farinas, C. S. Caracterização de fungos isolados da região Amazônica quanto ao potencial para produção das enzimas envolvidas na conversão da biomassa vegetal. *Ciência Rural* **2015**, *45*, 9. [CrossRef]
- ⁵³ Motta, V. T.; *Bioquímica*, 2a ed, MedBook: São Paulo, 2011.
- ⁵⁴ Wong, K. K.; Tan, L. U.; Saddler, J. N. Multiplicity of beta-1,4-xylanase in microorganisms: functions and applications. *Microbiological Review* **1988**, *52*, 305. [PubMed]
- ⁵⁵ Ferreira, F. L.; Dall'Antonia, C. B.; Shiga, E. A.; Alvim, L. J.; Pessoni, R. A. B. Sugarcane bagasse as a source of carbon for enzyme production by filamentous fungi. *Hoehnea* **2018**, *45*, 134. [CrossRef]
- ⁵⁶ Li, M. F.; Sun, S. N.; Xu, F.; Sun, R. C. Organosolv Fractionation of Lignocelluloses for Fuels, Chemicals and Materials: A Biorefinery Processing Perspective. *Biomass Conversion* **2012**, *1*, 341. [CrossRef]
- ⁵⁷ Cybulska, Y.; Brudecki, G. P.; Zembrzuska, J.; Schmidt, J. E.; Lopez, C. G. B.; Thomsen, M. H. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy* **2017**, *185*, 1040. [CrossRef]

- ⁵⁸ Costa, S.; Rugiero, I.; Uria, C. L.; Pedrini, P.; Tamburini, E. Lignin Degradation Efficiency of Chemical Pre-Treatments on Banana Rachis Destined to Bioethanol Production *Biomolecules* **2018**, *8*, 141. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁵⁹ Ramos, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova* **2003**, *26*, 863. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Zhang, Z.; Harrison, M. D.; Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S.; O'HARA, I. M. Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 360. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Lü, H.; Ren, M.; Zhang, M.; Chen, Y. Pretreatment of Corn Stover Using Supercritical CO₂ with Water-Ethanol as Co-solvent. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2013**, *21*, 551. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Zheng, Y.; Lin, H. M.; Wen, J.; Cao, N.; Yu, X.; Tsao, G. T. Supercritical carbon dioxide explosion as a pretreatment for cellulose hydrolysis. *Biotechnology Letters* **1995**, *17*, 845. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Cha, Y. L.; Yang, J.; Ahn, J. W.; Moon, Y. H.; Yoon, Y. M.; Yu, G. D.; An, G. H.; Choi, I. H. The optimized CO₂-added ammonia explosion pretreatment for bioethanol production from rice straw. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2014**, *37*, 1907. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁶⁴ Silveira, M. H. L.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2014. [[Link](#)]