

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR: POSSIBILIDADES DISTINTAS PARA O CAMPO E PARA INDÚSTRIA

Lauren Maine Santos Menandro^{1,2}; Henrique Coutinho Junqueira Franco²; Maria Teresa Borges Pimenta²; João Luís Nunes Carvalho²; André Cesar Vitti³; Paulo Sérgio Graziano Magalhães⁴; Oriel Tiago Kölln²; João Rossi Neto^{2,4}

RESUMO

Com novas possibilidades de uso da palha da cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) para geração de energia e produção de etanol de 2ª geração, surgiu o interesse em removê-la do campo com destino à indústria. Neste contexto, este trabalho apresenta a avaliação da quantidade de biomassa seca, conteúdo de nutrientes, compostos estruturais e eficiência da hidrólise enzimática de materiais pré-tratados (ponteiros e folhas secas) obtidos de oito variedades de cana-de-açúcar, com objetivo de criar uma opção sustentável de remoção da palha. Os resultados indicaram que ponteiros e folhas secas apresentam diferenças em teores de nutrientes, umidade e rendimento de celulose após o pré-tratamento. Cerca de 80% de N, P e K estavam nos ponteiros, que continham sete vezes mais umidade do que folhas secas. Para os rendimentos obtidos nas etapas de pré-tratamento, as folhas secas foram superiores aos ponteiros e os rendimentos de glicose após hidrólise enzimática foram semelhantes. Neste sentido, pensando-se na remoção da palha para produção de etanol de 2ª geração, este trabalho sugere a recuperação de folhas secas, com a proposta de deixar os ponteiros no campo.

Palavras-chave: *Saccharum spp*, composição da biomassa, ponteiros, folhas secas.

STRAW SUGARCANE: DISTINCT POSSIBILITIES FOR FIELD AND INDUSTRY

SUMMARY

Due to new possibilities to use sugarcane straw (*Saccharum spp*) such as energy cogeneration and ethanol production (2nd generation), has been increasing the interest to remove this material from field and lead to the industry. Therein, this work shows an evaluation performed to assess dry matter, nutrient content, structural composed and enzymatic hydrolysis efficiency from sugarcane trash of eight sugarcane varieties, with the aim to create a sustainable option of removal of the straw. The results indicated that tops are substantial different of the dry leaves. For instance, about 80% of N, P and K were determined in tops, which have seven times more water than dry leaves. The yields of pretreatment made in residue before hydrolysis enzymatic phase, was verified that dry leaves had better recovery than tops. It's important because during glucose obtain phase (performed by hydrolysis enzymatic) both parts of straw had the same yields. Therefore, our evaluation showed that the best parts of straw to be removed field and produce ethanol are the dry leaves, leaving tops in the field.

Key-words: *Saccharum spp*, biomass composition, tops, dry leaves.

INTRODUÇÃO

Como avanço da colheita mecanizada sem queima prévia nos canaviais, parte da biomassa, composta de ponteiros e folhas secas, passou a ficar sobre a superfície do solo, gerando o resíduo denominado palha, o que pode representar até 30 Mg ha⁻¹ ano⁻¹ de fitomassa seca em canaviais de alta produtividade (Trivelin et al., 1995; Vitti et al., 2011). No início, a palha era enleirada e queimada para manter as práticas de cultivo das soqueiras. Com novas informações de manejo, muitos agricultores passaram a deixar esse resíduo sobre o solo a fim de manter a conservação e reter água. Pelo lado agrônômico, a manutenção da palha no campo traz outros benefícios, como a redução na variação da temperatura; aumento das atividades biológicas; controle das plantas daninhas (Rossetto et al., 2008), aumento dos estoques de carbono no solo (Cerri et al., 2011) e ciclagem de nutrientes (Oliveira et al., 1999). Contudo, em algumas condições climáticas, têm-se observado que grandes quantidades de palha podem apresentar desvantagens, como a redução da brotação das soqueiras, maior incidência de pragas e aumento do risco de incêndios (Rossetto et al., 2008). Na indústria, tem-se observado novas possibilidades de uso da palha, como exemplo, a geração de energia e, em um futuro próximo, a produção de etanol de segunda geração.

Em função desta dupla afinidade, há o questionamento do setor sobre o quanto de palha deverá permanecer no solo para manter a sustentabilidade do canavial e, conseqüentemente, quanto pode ser levado para indústria. Com isso, tanto o setor agrônômico como industrial, tem feito estimativas com base somente em quantidade, desconsiderando a composição dos diferentes compartimentos da palha, material esse heterogêneo, formado por ponteiros e folhas secas, os quais apresentam composições físico-químicas bastantes distintas (Franco et al., 2008; Franco et al., 2010). Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo identificar uma opção sustentável para a remoção parcial da palha da cana colhida crua, considerando a heterogeneidade deste resíduo, a fim de atender as necessidades do campo e da indústria.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido na Estação Experimental da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), Piracicaba – SP, Brasil. Para o estudo, cultivaram-se oito variedades de cana-de-açúcar – SP80-1842, SP80-3280, SP81-3250, IAC87-3396, IAC91-1099, IAC93-3046, RB86-7515 e RB85-5453 – em Latossolo Vermelho Distrófico típico álico de textura muito argilosa. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com três repetições e cada variedade foi um tratamento. O plantio ocorreu em março de 2009 em parcelas de cinco linhas de 20 m de comprimento e espaçamento de 1,5 m. A adubação forneceu 40, 120 e 120 kg ha⁻¹ de N, P e K, respectivamente. A colheita da cana-planta ocorreu em julho de 2010. Para determinação da produtividade, biomassa seca e acúmulo de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) coletou-se material vegetal em 2 m de cada parcela. Ponteiros e folhas secas foram separados e pesados. A umidade foi determinada por meio de pesagem em balança analítica antes e após secagem em estufa com circulação forçada de ar (± 65 °C). Após moagem, as amostras foram

submetidas à análise de macronutrientes conforme metodologia descrita em Malavolta et al. (1997).

As amostras em estudo também foram caracterizadas quanto à composição química. Para o material integral foram feitas análises de determinação de extrativos segundo Norma TAPP T204 cm-97. Os teores de celulose, hemiceluloses e lignina insolúvel do material integral (pré-extraído) e do material pré-tratado foram determinados de acordo com Sluiter et al. (2008). A lignina insolúvel foi considerada como o resíduo sólido a partir da hidrólise, subtraído do seu teor de cinzas. A concentração de lignina solúvel foi determinada de acordo com Gouveia et al. (2009) e os conteúdos de celulose e hemiceluloses foram obtidos por cromatografia (HPLC). O teor de cinzas foi determinado pela quantidade de resíduos inorgânicos resultantes da queima total dos materiais de acordo com Sluiter et al. (2005).

Os tratamentos hidrotérmicos foram realizados em reatores de aço inoxidável de 200 mL no modo estático, a 10 min e 190 °C por aquecimento dos reatores imersos em banho de glicerina. Depois do tempo de reação cada reator foi resfriado em banho de gelo para cessar imediatamente a reação. O material tratado sólido (celulignina) foi separado do licor. Parte da celulignina foi separada para a hidrólise enzimática e análise de composição química. As massas iniciais e finais foram utilizadas no cálculo para determinação do rendimento. Para a etapa de hidrólise enzimática, utilizou-se celulase comercial (Celluclast 1,5 L), complementada por β -glucosidade (Novozym 188). As condições de reação foram: tampão de citrato de sódio 0,05 mol L⁻¹ a pH 4,8, sob agitação de 150 rpm a 50 °C durante 72 h (amostras coletadas a cada 24 h) com 10% de teor de sólidos. As cargas enzimáticas foram 10 FPU g⁻¹ de polpa celulósica (base seca) para o complexo de Celluclast 1,5 L e 20 IU g⁻¹ de polpa celulósica (base seca) para a enzima β -glucosidade. Após o final da reação, os frascos com hidrolisados foram submetidos ao banho de gelo para interromper a atividade enzimática e, então, centrifugados, congelados e reservados para análise de cromatografia (HPLC). A atividade total de celulolíticas (FPase) foi determinada pelo método padrão de Ghose (1987) e a glicose liberada foi determinada pelo método DNS (Miller, 1959). A atividade da enzima β -glucosidade foi determinada pelo método descrito por Wood e Bhat (1988).

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando o teste F ao nível de 95% de confiança, sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey a 10% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ponto de vista agrônomico

A avaliação das oito variedades de cana indicou produção média de 152 Mg ha⁻¹ de biomassa fresca, em que 87,5% foi resultante da produção de colmos (133 Mg ha⁻¹). Do total da palha integral, 67% foi composta de ponteiros (12,8 Mg ha⁻¹) e 33% de folhas secas. Com base em massa seca, a produção média de palha foi de 10,7 Mg ha⁻¹, dos quais 54% foi representado pelas folhas secas (5,8 Mg ha⁻¹) e 46% por ponteiros (Tabela 1). Esta quantidade de palha corrobora com resultados obtidos por Souza et al. (2005). Observou-se ainda que os ponteiros apresentaram cerca de sete vezes mais umidade que folhas secas, baseado nesse fato, pode-se inferir que é mais vantajoso levar folhas secas à indústria, reduzindo gastos de transporte, que impactam nos custos de produção de açúcar e etanol de primeira geração.

Tabela 1. Média de produção de biomassa fresca e seca, umidade e teores de nutrientes das partes que compõe a palha de oito variedades de cana

Partes da Palha de Cana	Matéria Fresca	Matéria Seca	Umidade %	Teores de nutrientes					
	Mg ha ⁻¹			N	K	P	Ca	Mg	S
				g kg ⁻¹					
Ponteiros	12.8a	4.9b	62a	7.5a	12.4a	0.86a	6.8a	1.7b	1.5
Folhas Secas	6.3b	5.8a	9.2b	3.4b	1.8b	0.17b	5.3b	2.5a	1.5
DMS	0.8	0.6	1.6	0.2	0.5	0.03	0.44	0.21	0.12

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($P \leq 0,10$); DMS: diferença mínima significativa

Mesmo representando a maior parte da biomassa seca da palha, as quantidades de nutrientes nas folhas secas foram inferiores quando comparado as dos ponteiros. Os ponteiros apresentaram maior conteúdo de N, K, P e Ca, sendo Mg maior nas folhas secas, enquanto o S foi semelhante em ambas as partes. Ressalta-se que os ponteiros contêm cerca de duas, sete e cinco vezes mais N, K e P do que as folhas secas, respectivamente. Com relação ao K, notou-se que esse nutriente está consideravelmente concentrado nos ponteiros, cerca de 87% do total presente no resíduo, o que representará importante ciclagem de nutrientes em curto prazo, fornecendo mais de 70 kg ha⁻¹ de K (equivalente a 84 kg ha⁻¹ de K₂O) para a cultura, o que implica redução no uso de fertilizantes potássicos e ou vinhaça. Com relação à quantidade de N, observou-se que os ponteiros continham 65% da quantidade contida palha, equivalendo em 40 kg ha⁻¹, porém, a liberação desse nutriente para o sistema é mais lenta. Fortes et al. (2011) mostraram que a mineralização e conseqüente aproveitamento do N da palha pelas rebrotas da cultura foi muito baixa, da ordem de 20% após três anos dos resíduos no campo.

Ponto de vista industrial

Ao comparar as partes da palha integral, constatou-se pequena variação na sua composição química: 21,7% e 22,7% para lignina, 39,7% e 40,8% para celulose, e, 32,0% e 28,7% para hemiceluloses, em ponteiros e folhas secas, respectivamente. Observou-se diferença nas quantidades de extrativos dos compartimentos da palha, enquanto que os conteúdos de cinzas foram iguais. A quantidade de extrativos foi 88% maior nos ponteiros (25,7%) quando comparado com folhas secas (13,7%). Esse resultado pode ser explicado pelo papel de defesa que os extrativos exercem nas plantas, havendo necessidade de sua presença no material passível de ataque de microorganismos.

Tabela 2. Composição química do material integral e do material pré-tratado

Amostras	Integral			Pré-tratado		
	Ponteiros	Ponteiros	Ponteiros**	Folhas Secas	Folhas Secas	Folhas Secas**
Rendimento (%)	-	-	52.5 ± 1.0	-	-	62.4 ± 0.6
Cinzas (%)	4.7	1.4 ± 0.1	0,7	4.7	3.5 ± 0.1	2,2
Extrativos (%)	25.7	-	-	13.7	-	-
Lignina total (%)	21.7*	30.0 ± 0.4	15.8	22.7*	29.5 ± 0.2	18.4
Celulose (%)	39.7*	51.6 ± 1.3	27.1	40.8*	53.9 ± 0.3	33.6
Hemiceluloses (%)	32.0*	16.8 ± 0.3	8.8	28.7*	12.3 ± 0.2	7.7

*Base Pré-extraída. ** Valores corrigidos pelos rendimentos.

Ainda na Tabela 2, é importante realçar que após corrigir os valores pelo rendimento das reações de pré-tratamento, existe redução da quantidade de cada componente - ponteiros **: de 21,75% para 15,8% de lignina e de 39,7% para 27,1% de celulose; e folhas secas **: de 22,7% para 18,4% de lignina e de 40,8% para 33,6% de celulose. Como esperado, verifica-se ainda, a alta solubilização de hemiceluloses: 72,5% nos ponteiros (de 32,0% para 8,8%) e de 73,2% nas folhas secas (de 28,7% para 7,7%). As Hemiceluloses e lignina formam barreira física ao ataque enzimático na celulose. Corroborando com a literatura, os resultados evidenciam que a remoção destes componentes pela etapa de pré-tratamento resulta em mudança na estrutura morfológica da biomassa, tornando-a mais acessível ao contato com as enzimas celulolíticas, proporcionando, dessa maneira, aumento na digestibilidade enzimática dos processos de conversão de biomassa lignocelulósica em glicose e, conseqüentemente, em etanol (Öhgren et al, 2006).

Com relação aos rendimentos de glicose obtidos da hidrólise enzimática, diferenças significativas não foram observadas entre ponteiros e folhas secas pré-tratados (Tabela 3). Após 48 horas de reação, o rendimento máximo de glicose foi atingido (60% de rendimento), o que pode inferir que não há necessidade de empregar 72 horas hidrólise enzimática.

Tabela 3. Rendimentos de glicose obtidos por hidrólise enzimática para diferentes frações de palha submetidas a um pré-tratamento hidrotérmico

Tempo (h)	Rendimento de Glicose* (%)	
	Ponteiros	Folhas Secas
24	51.8 +/- 0.2	50.4 +/- 1.6
48	60.8 +/- 1.3	61.7 +/- 1.2
72	63.6 +/- 1.7	61.0 +/- 1.0

*Materiais de base pré-tratados.

CONCLUSÕES

A decisão para remoção da palha dos canaviais não deve ser embasada somente na quantidade percentual de resíduos, pois os componentes da palha são diferentes em relação ao teor de nutrientes, extrativo, umidade e rendimentos industriais.

Considerando-se os níveis de N, P e K dos ponteiros, recomenda-se que estes sejam deixados no solo para promover a reciclagem de nutrientes;

Os rendimentos obtidos nas etapas de pré-tratamento para as folhas secas foram superiores aos ponteiros (62,4% e 52,5% respectivamente) e os rendimentos de glicose, obtidos a partir da hidrólise enzimática, foram semelhantes. Pode-se prever então que, tanto do ponto de vista agrônômico, quanto industrial, sugere-se a utilização de folhas secas na produção de etanol de 2ª geração, deixando os ponteiros no campo.

LITERATURA CITADA

CERRI, C.C.; GALDOS, M.V.; MAIA, S.M.F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B.J.; POWLSON, D.; CERRI, C.E.P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science** 62: 23-28, 2011.

FRANCO, H.C.J.; TRIVELIN, P.C.O.; FARONI, C.E.; VITTI, A.C.; OTTO, R. Aproveitamento pela cana-de-açúcar da adubação nitrogenada de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2763-2770, 2008.

FRANCO, H.C.J., TRIVELIN, P.C.O., FARONI, C.E., VITTI, A.C., OTTO, R., Stalk yield and technological attributes of planted cane as related to nitrogen fertilization. **Scientia Agrícola** 67, 579–590, 2010.

FORTES, C.; TRIVELIN, P.C.O.; VITTI, A.C.; FERREIRA, D.A.; FRANCO, H.C.J.; OTTO, R. Recovery of Nitrogen (^{15}N) by Sugarcane from Previous Crop Residues and Urea Fertilisation Under a Minimum Tillage System. **Sugar Tech** 13: 42-46, 2011.

GHOSE, T.K. Measurement of cellulose activities. **Pure Apply Chemistry** 59:257-268, 1987.

GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; MAIOR, A.M.S.; ROCHA, G.J.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova** 32:1500-1503, 2009,

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 3. ed. Piracicaba: **Potafos**, 319 p, 1997.

MILLER, G.L. Use of Dinitrosalicylic Acid reagent for Determination of reducing Sugar. **Analytical Chemistry** 31:426-428, 1959.

OLIVEIRA, M.W., TRIVELIN, P.C.O., GAVA, G.J.C., PENATTI, C.P. Degradação da palhada de cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola** 56:803- 809, 1999.

OHGREN, K.; BURA, R.; SADDLER, J.; ZACCHI, G. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. **Bioresource Technology** 98: 2503-2510, 2006.

RABELO, D.C.; COSTA, A.C.; ROSSEL, C.E. Aproveitamento de resíduos industriais in: In: Santos, F.; Borém, A.; Caldas, C. Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Álcool – Tecnologias e Perspectivas. Ed. UFV, Viçosa-MG. p.465-486., 2010.

ROSSETTO, R.; CANTARELLA, H.; DIAS, F.L.F.; LANDELL, M.G.A.; VITTI, A.C. Manejo conservacionista e reciclagem de nutrientes em cana-de-açúcar tendo em vista a colheita mecânica. **Informações Agronômicas**, p.8-13, 2008.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of Ash in Biomass. Technical Report, NREL/TP-510-42622, **National Renewable Energy Laboratory**, 2005.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D; AND CROCKER, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Technical Report, NREL/TP-510-42618, **National Renewable Energy Laboratory**, 2008.

SOUZA, Z.M.; PRADO, R.M.; PAIXÃO, A.C.S.; CESARIN, L.G. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 40: 271-278, 2005.

TAPPI T204 cm-97 – Solvent Extractives of Wood and Pulp.

TRIVELIN, P.C.O.; VICTORIA, R.L.; RODRIGUES, J.C.S. Aproveitamento por soqueira de cana-de-açúcar de final de safra do nitrogênio da aquamônia- ^{15}N e uréia- ^{15}N aplicado ao solo em complemento à vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 30:1375-1385, 1995.

VITTI, A.C.; FRANCO, H.C.J.; TRIVELIN, P.C.O.; TRIVELIN, P.C.O.; FERREIRA, D.A.; OTTO, R.; FORTES, C.; FARONI, C.E. Nitrogênio proveniente da adubação nitrogenada e de resíduos culturais na nutrição da cana-planta. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 46:287-293, 2011.

WOOD, T.M., BHAT, K.M. Methods for measuring cellulase activities, p. 87-116. IN: W.A. Wood and S.T. Kellog (eds.), *Methods in enzymology*, v. 160. Academic Press, San Diego, CA, 1988.