

## **HIDRÓLISE SUBCRÍTICA DE RESÍDUOS DE CASCAS DE NOGUEIRA-PECÃ**

**MAICON SÉRGIO NASCIMENTO DOS SANTOS<sup>1</sup>, VICTÓRIA LUMERTZ DE SOUZA<sup>2</sup>, ESTÊVÃO SANTOS LAUREANO DA CUNHA<sup>2</sup>, LHAÍS RODRIGUES LOPES<sup>2</sup>, GIOVANI LEONE ZABOT<sup>3</sup>, MARCUS VINÍCIUS TRES<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Discente de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PPGEA), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, (55) 3220-8000, maiconsergions@gmail.com

<sup>2</sup> Bolsista de Iniciação Científica, Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais - LAPE, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Cachoeira do Sul – RS, (51) 3724-8400, victoriaalumertz@gmail.com, estevao.slc@gmail.com, lhaisrlopes@gmail.com

<sup>3</sup> Professor Doutor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PPGEA), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Cachoeira do Sul – RS, (51) 3724-8400, giovani.zabot@ufsm.br, marcus.tres@ufsm.br

Apresentado no  
XLIX Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2020  
23 a 25 de novembro de 2020 - *online*

**RESUMO:** Grandes quantidades de materiais residuais ricos em lignocelulose são produzidas a partir do processamento das nozes-pecã em indústrias e nos processos de colheita. A obtenção de açúcares redutores a partir da matéria-prima lignocelulósica pode ser alcançada através do processo de hidrólise, que tem sido retratado como uma técnica eficiente para a ruptura deste complexo. Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a potencialidade de biomassas residuais de cascas de noqueira-pecã sob hidrólise subcrítica para a conversão da matriz lignocelulósica em açúcares redutores e caracterização morfológica destes materiais. Diferentes condições experimentais foram avaliadas, como temperatura (180, 220 e 260 °C), razão mássica água/sólidos (R) (15 e 30 g água/g biomassa inicial) e tempo de reação (0,5 a 15 minutos). As análises das soluções hidrolisadas por CLAE apontaram a presença de arabinose, celobiose, glicose e xilose, além de furfural e hidroximetilfurfural. As análises de MEV, TGA e FT-IR evidenciaram a ruptura da estrutura dos materiais *in natura*, as alterações mássicas dos resíduos e a identificação dos diferentes componentes das biomassas, compreendendo os teores de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lignocelulose, Resíduos agroindustriais, Tecnologia subcrítica.

### **SUBCRITICAL HYDROLYSIS OF PECAN SHELLS WASTES BIOMASSES**

**ABSTRACT:** Large amounts of waste materials rich in lignocellulose are produced from processing nuts in industries and in harvesting processes. Obtaining reducing sugars from the lignocellulosic raw material can be achieved through the hydrolysis process, which has been portrayed as an efficient technique for breaking this complex. Thus, the objective of this study was to evaluate the potential of residual biomass from pecan shells under subcritical hydrolysis for the conversion of the lignocellulosic matrix into reducing sugars. Different conditions were evaluated, such as temperature (180, 220 and 260 °C), mass water/ solids ratio (R) (15 and 30 g water/ g initial biomass and reaction time (0.5 to 15 minutes). The analysis of the hydrolyzed solutions by HPLC indicated the presence of arabinose, cellobiose, glucose and xylose, in addition to furfural and hydroxymethylfurfural. The analysis of SEM, TGA and FT-IR showed the rupture of the structure of the raw materials, the mass alterations of the residues and the identification of residues of the different components of the biomass, comprising the contents of cellulose, hemicelluloses and lignin, respectively.

**KEYWORDS:** Agroindustrial residues, Lignocellulose, Subcritical technology.

**INTRODUÇÃO:** As biomassas de noqueira-pecã são ricas em materiais lignocelulósicos de alto potencial de uso. A obtenção de açúcares redutores a partir da matéria-prima lignocelulósica pode ser realizada por meio do procedimento de hidrólise em água subcrítica, que tem sido retratado como uma técnica eficiente para quebrar o complexo lignocelulósico e converter esses compostos, além de servir como uma alternativa para minimizar os problemas relacionados ao descarte de resíduos no ambiente (AMIT et al., 2018). A tecnologia subcrítica utiliza água a uma temperatura abaixo do seu ponto crítico a altas pressões. A temperatura influencia nas propriedades físico-químicas da água, permitindo uma melhor penetração na matriz lignocelulósica. Altas pressões ajudam a manter a água em uma fase líquida, otimizando a transferência de massa entre os solutos e o solvente (CVETANOVIĆ et al., 2018). A definição das condições adequadas de processamento favorece a decomposição do complexo lignocelulósico, mostrando a tecnologia subcrítica como uma alternativa promissora aos métodos convencionais (ROSTAGNO et al., 2015).

**MATERIAL E MÉTODOS:** Para auxiliar na compreensão das etapas realizadas neste estudo, bem como a descrição das análises realizadas, um fluxograma é apresentado (Figura 1).

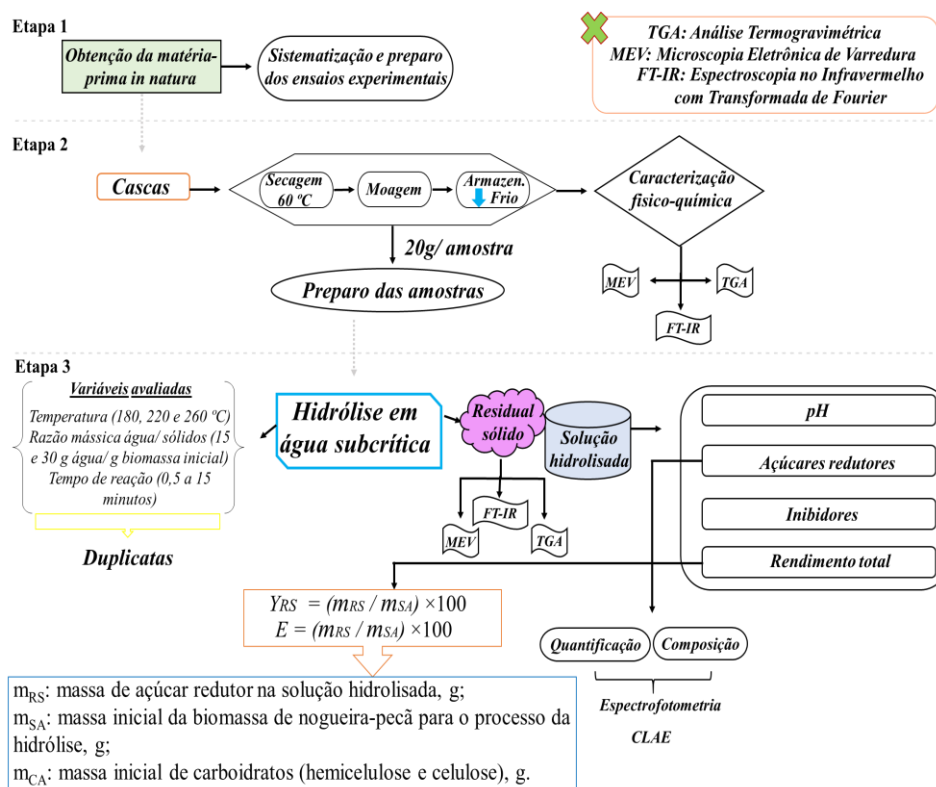


FIGURA 1. Fluxograma da metodologia aplicada ao estudo.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Em relação ao rendimento ( $Y_{RS}$ ) e eficiência ( $E$ ) dos açúcares redutores, verificou-se um aumento conforme a temperatura aumentou de 180 °C para 220 °C e redução na condição de 260 °C (Figura 2). O procedimento hidrolítico a altas temperaturas pode causar a degradação dos açúcares produzidos pela ruptura de celulose e hemiceluloses, como furfural e hidroximetilfurfural (ALIMNY et al., 2019). As análises em CLAE evidenciaram a presença de arabinose, glicose, celobiose e xilose, bem como dos inibidores furfural e hidroximetilfurfural.

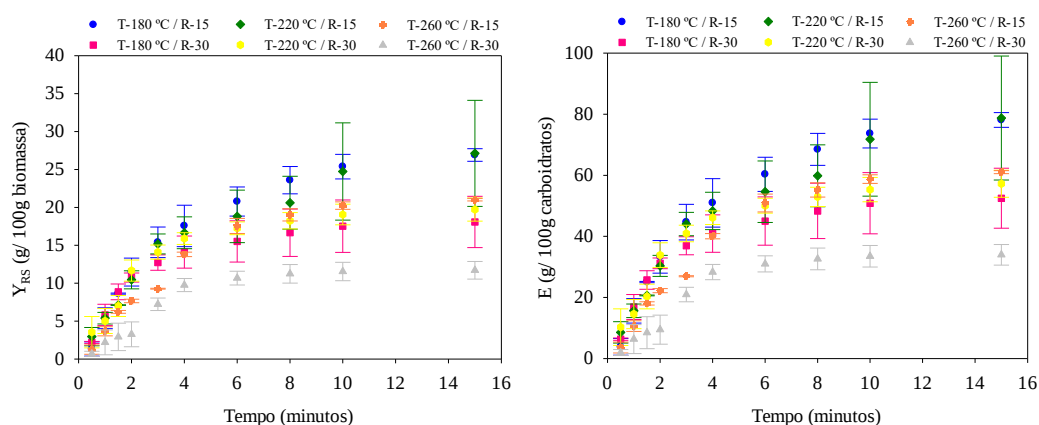


FIGURA 2. Perfil cinético do rendimento de açúcares redutores ( $Y_{RS}$ ) e eficiência (E) das soluções hidrolisadas das cascas de noqueira-pecã em diferentes condições de temperatura e razão de massa água/ sólidos em modo semicontínuo; as barras se referem ao desvio padrão.

De acordo com as análises de MEV, o comportamento da estrutura lignocelulósica da massa fresca e após o procedimento das hidrólises mostra o perfil de grandes agregados de lignocelulose presentes antes do processo hidrolítico (Figura 3 (a), (b) e (c)) e a ruptura dessa matriz pode ser observada reduzindo o tamanho do grânulo e aumentando o número de agregados (Figura 3 (d), (e) e (f)).

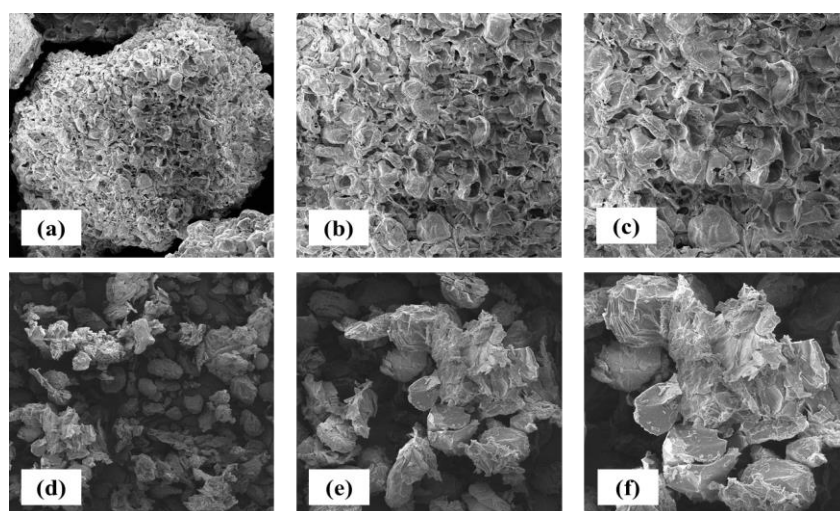


FIGURA 3. MEV da superfície estrutural das cascas de noqueira-pecã frescas (a, b e c - biomassa fresca; d, e, e f - coprodutos sólidos após as hidrólises) na condição de maior teor de açúcares redutores nas ampliações de  $500\times$  (a, d),  $1000\times$  (b, e) e  $1500\times$  (c, f).

Em relação às análises de TGA, o pico observado na faixa entre aproximadamente  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  refere-se à presença de hemiceluloses e celulose (ABAIDE et al., 2019). Foi observada uma atenuação de pico mais alta após as condições do processo hidrolítico, que mostram a dissociação de celulose e hemicelulose após esse procedimento (Figura 4 (a)). Conforme as análises em FT-IR, a região das bandas próximas a  $3445\text{ cm}^{-1}$  reflete o trecho  $-\text{OH}$ , que está amplamente presente nas estruturas de lignina. A banda de  $1031\text{ cm}^{-1}$  indica o trecho  $-\text{CH}$  das unidades de açúcares de celulose (Figura 4 (b)). Considerando os materiais resultantes do processo, as condições de alta temperatura resultaram em um aumento de pico correspondente a uma faixa de aproximadamente  $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado é baseado no conteúdo de lignina nas amostras após o processo hidrolítico.

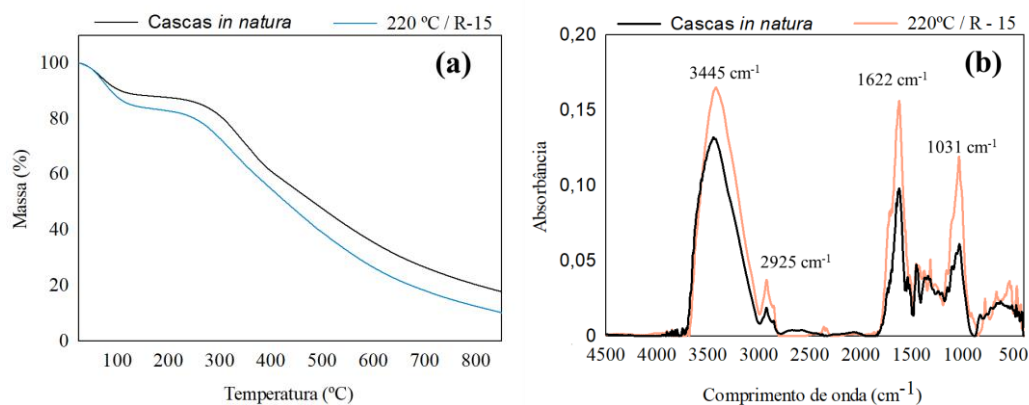


FIGURA 4. TGA (a) e FT-IR (b) das biomassas das cascas de nozeira-pecã fresca e coprodutos sólidos após as hidrólises na condição de maior  $Y_{RS}$ .

**CONCLUSÕES:** As biomassas das cascas de nozeira-pecã obtiveram os maiores rendimentos ( $27,1 \pm 6,9\%$  em peso) a  $220\text{ °C}$  e R-15. A análise por CLAE mostrou a presença de arabinose, celobiose, glicose, xilose, furfural e hidroximetilfurfural. As análises de TGA, MEV e FT-IR indicaram modificações nas estruturas e composições sólidas. Desta forma, a tecnologia subcrítica caracteriza-se como uma técnica importante para o contexto de reciclagem de resíduos, de maneira sustentável e limpa.

**AGRADECIMENTOS:** À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

## REFERÊNCIAS:

- ABAIDE, E. R.; MORTARI, S. R.; UGALDE, G.; VALÉRIO, A.; AMORIM, S. M.; LUCCIO, M. D.; MOREIRA, R. de F. P. M.; KUHN, R. C.; PRIAMO, W. L.; TRES, M.V.; ZABOT, G. L.; MAZUTTI, M. A. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **Journal of Cleaner Production**, v.209, p.386-397, 2019.
- ALIMNY, A. N.; MUHARJA, M.; WIDJAJA, A. Kinetics of reducing sugar formation from coconut husk by subcritical water hydrolysis. **Journal of Physics: Conference Series**, v.1373, 2019.
- AMIT, K.; NAKACHEW, M.; YILKAL, B.; MUKESH, Y. A review of factors affecting enzymatic hydrolysis of pretreated lignocellulosic biomass. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v.22, n.7, p.62-67, 2018.
- CVETANOVIĆ, A.; SVARC-GAJIĆ, J.; ZEKOVIĆ, Z.; GASIĆ, U.; TESIĆ, Z.; ZENGİN, G.; MASKOVIĆ, P.; MAHOMOODALLY, M. F.; DUROVIĆ, S. Subcritical water extraction as a cutting edge technology for the extraction of bioactive compounds from chamomile: influence of pressure on chemical composition and bioactivity of extracts. **Food Chemistry**, v.266, p.389-396, 2018.
- ROSTAGNO, M. A.; PRADO, J. M.; MUDHOO, A.; SANTOS, D. T.; FORSTER-CARNEIRO, T.; MEIRELES, M. A. Subcritical and supercritical technology for the production of second generation bioethanol. **Critical Reviews in Biotechnology**, v.35, n.3, p.302-312, 2015.