

## HIDRÓLISE SUBCRÍTICA DE RESÍDUOS DE PERICARPOS 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:** As biomassas de noqueira-pecã constituem materiais ricos em lignocelulose (lignina, celulose e hemicelulose) e de grande potencial de uso. Grandes quantidades de materiais residuais ricos em lignocelulose são produzidas a partir do processamento das nozes em indústrias e nos processos de colheita. Considerando-se o potencial de aplicabilidade dessas biomassas, é importante destacar a necessidade de atribuir maior atenção ao reaproveitamento destes materiais, explorando a sua potencialidade e agregando valor aos seus coprodutos. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a conversão da matriz lignocelulósica dos resíduos de pericarpos de noqueira-pecã em açúcares redutores e caracterização morfológica destes materiais sob hidrólise em água subcrítica. Diferentes condições 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:** Açúcares redutores totais. Materiais lignocelulósicos. Estudo cinético.

### SUBCRITICAL HYDROLYSIS OF PECAN HUSKS WASTES

**ABSTRACT:** Pecan biomasses are materials rich in lignocellulose (lignin, cellulose and hemicelluloses) and of great potential for use. Large amounts of waste materials rich in lignocellulose are produced from processing nuts in industries and in harvesting processes. Considering the potential applicability of these biomasses, it is important to highlight the need to give greater attention to the reuse of these materials, exploring their potential and adding value to their coproducts. Thus, the objective of this work was to evaluate the conversion of the lignocellulosic matrix of pecan husks residues into reducing sugars and morphological characterization of these materials under subcritical water hydrolysis. 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 hydrolyzed

solutions by HPLC indicated the presence of arabinose, cellobiose, glucose, xylose, 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:** Total reducing sugars, Lignocellulosic materials, Kinetic study.

**INTRODUÇÃO:** Grandes quantidades de materiais residuais são produzidas a partir do processamento das nozes em indústrias e nos processos de colheita. Considera-se que até 80% do peso total das nozes é referente a esses resíduos, caracterizados como bioprodutos de grande potencial (IDOWU et al., 2017). Desse modo, o emprego de tecnologias hidrotérmicas tem sido promissor para a conversão de resíduos com altos teores de lignocelulose. Também, a água em estado subcrítico ( $T_c = 100$  a  $374$  °C e  $P_c = 22$  MPa) caracteriza-se como um solvente viável para os processos de hidrólise. Esta tecnologia tem visado a utilização da biomassa residual como fonte de matérias-primas para novos produtos e redução da geração de grandes volumes de resíduos despejados no ambiente (YOSHIDA et al., 2015). Desta forma, o desenvolvimento deste estudo proporciona o surgimento de importantes informações relacionadas à caracterização das biomassas da noqueira-pecã e à aplicação da tecnologia subcrítica e as melhores condições de extração de compostos em materiais residuais da espécie, sustentando as inúmeras aplicabilidades destes resíduos em diversas áreas de estudo.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Para melhor compreensão das etapas realizadas para o desenvolvimento deste trabalho, um fluxograma estrutural é apresentado (Figura 1).

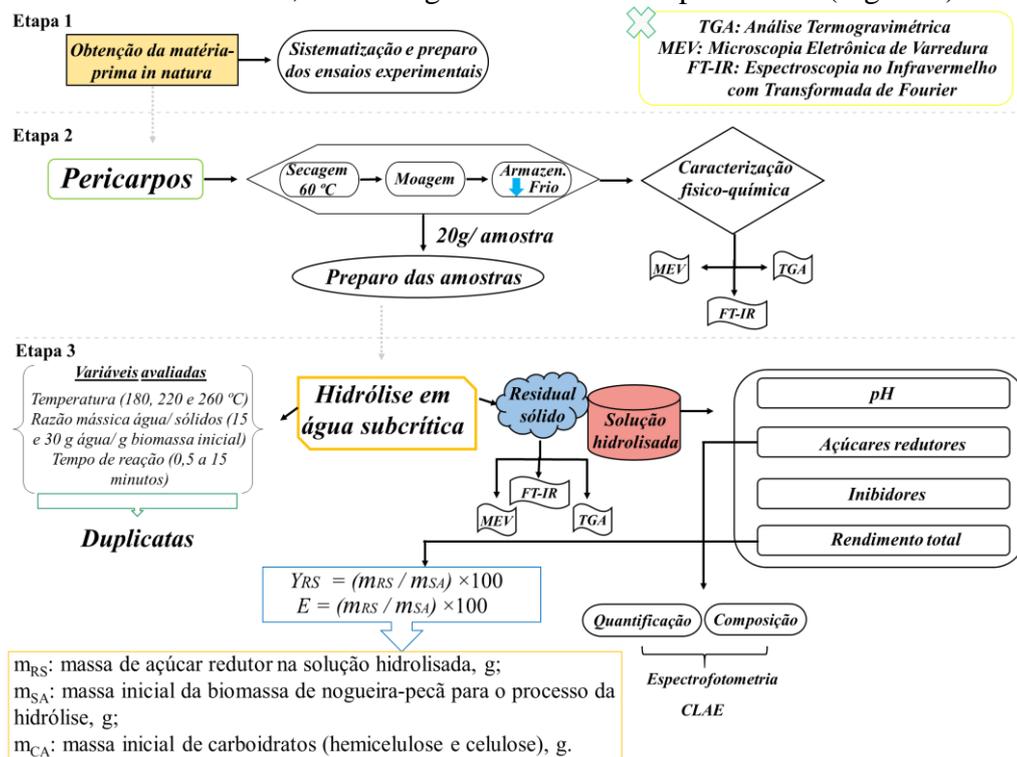


FIGURA 1. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** De acordo com o 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). Os maiores valores foram

encontrados a 220 °C e R-15 ( $26.5 \pm 7.1$  g/ 100 g biomassa). Este comportamento está relacionado à maior degradação térmica de materiais lignocelulósicos em condições de temperatura muito baixas ou muito altas, com a produção de substâncias voláteis e não recuperadas (PINTO et al., 2017).

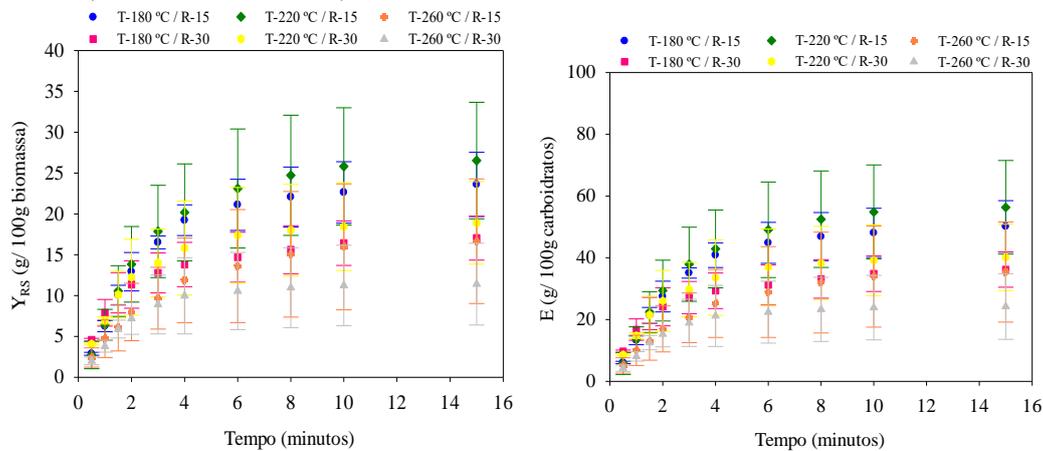


FIGURA 2. Perfil cinético do rendimento de açúcares redutores ( $Y_{RS}$ ) e eficiência (E) das soluções hidrolisadas dos pericarpos de noqueira-pecã em diferentes condições de temperatura e razão de massa água/ sólidos em modo semi-contínuo; as barras se referem ao desvio padrão.

A estrutura morfológica da biomassa de pericarpos foi influenciada pelo processo de hidrólise. 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 estruturas lignocelulósicas presentes antes do processo hidrolítico (Figura 3 (a), (b) e (c)) e a ruptura desse complexo pode ser verificada a partir da redução do tamanho dos grânulos e, conseqüentemente, aumento do número de agregados (Figura 3 (d), (e) e (f)). Estes resultados vão de acordo com a quebra da estrutura lignocelulósicas e, conseqüentemente, notável remoção de açúcares sob procedimentos de hidrólise a altas temperaturas (LACHOS-PEREZ et al., 2016).

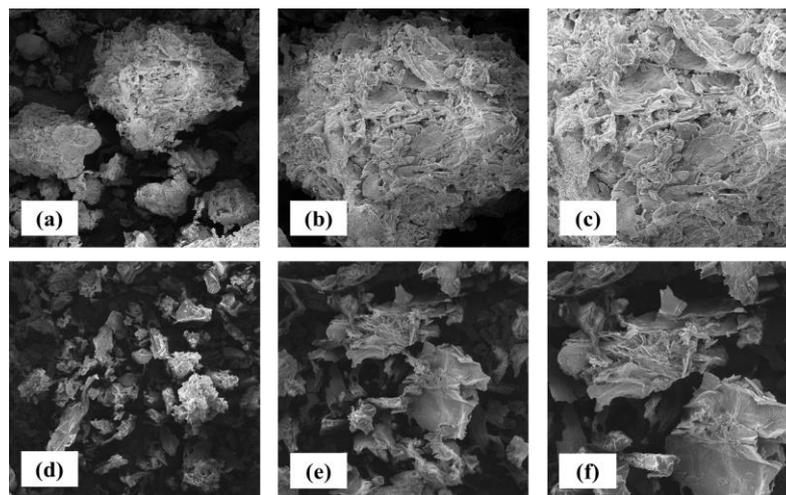


FIGURA 3. MEV da superfície estrutural dos pericarpos de noqueira-pecã frescas (a, b e c - biomassa fresca; d, e e f - coprodutos sólidos após as hidrólises) na condição de maior teor de açúcares redutores nas ampliações de  $500 \times$  (a, d),  $1000 \times$  (b, e) e  $1500 \times$  (c, f).

O comportamento das biomassas in natura e das amostras hidrolisadas, em que o pico observado na faixa entre aproximadamente 200 °C e 400 °C refere-se à presença de

hemicelulose e celulose (Figura 4 (a)). 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. Conforme as análises em FT-IR, a região das bandas próximas a  $3420\text{ cm}^{-1}$  reflete o trecho  $-\text{OH}$ , presente nas estruturas de lignina. A banda de  $1034\text{ cm}^{-1}$  indica o trecho  $-\text{CH}$  das unidades de açúcares de celulose (Figura 4 (b)). Considerando os materiais resultantes do processo hidrolítico, as condições de alta temperatura resultaram em um aumento de pico correspondente a uma faixa de aproximadamente  $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado é baseado no conteúdo de lignina nas amostras após o processo hidrolítico.

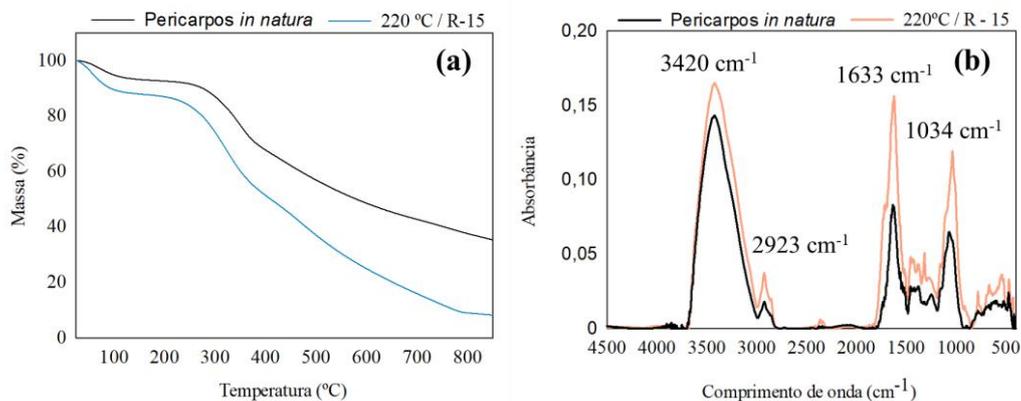


FIGURA 4. TGA (a) e FT-IR (b) das biomassas dos pericarpos de noqueira-pecã fresca e coprodutos sólidos após as hidrólises na condição de maior  $Y_{RS}$ .

**CONCLUSÕES:** As biomassas dos pericarpos de noqueira-pecã obtiveram os maiores rendimentos ( $26,5 \pm 7,1\%$  em peso) a  $220\text{ °C}$  e R-15. Arabinose, celobiose, glicose, xilose, furfural e hidroximetilfurfural foram observados por meio das análises em CLAE. As análises de TGA, MEV e FT-IR indicaram modificações nas estruturas dos materiais *in natura* e hidrolisados. Este cenário corrobora a hidrólise em água subcrítica como uma alternativa sustentável, ambientalmente amigável e de baixo custo.

**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:

- IDOWU, O. J.; SANOGO, S.; BREWER, C. E. Short term impacts of pecan waste byproducts on soil quality in texturally different arid soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.48, n.15, p.1781–1791, 2017.
- LACHOS-PEREZ, D.; MARTINEZ-JIMENEZ, F.; REZENDE, C. A.; TOMPSETT, G.; TIMKO, M.; FOSTER-CARNEIRO, T. Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: an approach on solid residues characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.108, p.69-78, 2016.
- PINTO, A. R. R.; ANTAS, F.; SANTOS, R. C. D.; BOWRA, S.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S.; PAIVA, A. Effect of reactor configuration on the subcritical water hydrolysis of recycled paper mill sludge. **The Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.127, p.68-74, 2017.
- YOSHIDA, H.; IZHAR, S.; NISHIO, E.; UTSUMI, Y.; KAKIMORI, N.; ASGHARI, F. S. Recovery of indium from TFT and CF glasses of LCD wastes using NaOH-enhanced sub-critical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v.104, p.40-48, 2015.