

Área: Tecnologia de Alimentos

AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DILUÍDA DA CASCA DE AVEIA (*Avena sativa L.*)

**Camila Hammarstrom Goi, Carolina Almeida Bragato, Liege Göergen Romero,
Ederson Abaide, Fernanda da Cunha Pereira***

Laboratório de Análise e Processamento de Alimentos, Curso de Engenharia Química, Departamento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade Regional do Noroeste do Estado Rio Grande do Sul, Ijuí, RS

**E-mail: fernanda.cunha@unijui.edu.br*

RESUMO – A grande demanda por produtos com aveia, tem como consequência o aumento na quantidade de casca de aveia gerada no seu processamento. Esse resíduo tem por principal fim a alimentação animal e a fertilização da terra. Entretanto, estudos mostram que essa biomassa é lignocelulósica e que, através de determinado tratamento, pode produzir etanol de segunda geração. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter açúcares fermentescíveis a partir da casca de aveia obtida do município de Ijuí/RS, utilizando hidrólise com ácido diluído em diferentes concentrações. Foram determinados os rendimentos em açúcares redutores totais avaliando as variáveis razão de sólido/líquido (1:10, 1:15 e 1:20) e concentração de ácido sulfúrico (0,5; 1 e 1,5%). O efeito das variáveis na resposta foi avaliado utilizando um delineamento composto central como planejamento experimental, sendo observado que a melhor condição de hidrólise ocorreu com uma razão sólido/líquido de 1:15, concentração de 1 % de H₂SO₄ e obtendo-se recuperação dos açúcares redutores totais de aproximadamente de 78 % de açúcares redutores totais.

Palavras-chave: Hidrólise Ácida, Casca de aveia, Açúcares fermentescíveis.

1 INTRODUÇÃO

O cultivo de aveia branca (*Avena sativa L.*) apresenta forte expressão no sul do Brasil, sendo os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná seus maiores produtores (CONAB, 2016). Este cereal vem se destacando como uma cultura de múltiplas possibilidades de uso e constitui uma alternativa de produção para os agricultores na época de estação fria. Durante o processo de beneficiamento da aveia, somente o grão é utilizado e industrializado, gerando resíduos como a casca. A produção destes resíduos pode atingir 25 a 30 % do peso do grão e não possui valor econômico (IBGE, 2017).

Aliado ao crescente problema na produção de biomassa residual da manufatura da casca de aveia, surge a necessidade de produção de energias renováveis devido à escassez a médio e longo prazo do petróleo. Desta forma, é possível buscar como alternativa o uso de resíduos agroindustriais para produção de açúcares fermentescíveis e posterior conversão a etanol (Hall *et al.*, 2011).

Para obtenção de etanol, é necessário realizar o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com intuito de se obter açúcares fermentescíveis, sendo uma das possíveis formas a hidrólise. Esta pode ser realizada utilizando enzimas, ácidos e álcalis. No entanto, a hidrólise de materiais lignocelulósicos não ocorre com facilidade, devido a presença de lignina, que envolve a celulose e a hemicelulose. A celulose é um homopolímero constituído de unidades β -D-glicose de alta cristalinidade o que dificulta sua degradação química ou biológica. A hemicelulose é um polímero heterogêneo relativamente amorfo composto principalmente de hexoses e pentoses, já a lignina é um polímero altamente ramificado e aromático, constituído por unidades fenilpropanóides que servem como "cola" que se liga a celulose e hemicelulose, conferindo rigidez e resistência microbiana aos materiais lignocelulósicos (GOSH e SINGH, 1993, LEE *et al.*, 2009).

Os principais tipos de hidrólise indicados são a ácida e a enzimática. Os processos enzimáticos são os mais estudados devido à sua facilidade de hidrolisar as frações cristalinas da celulose, porém os tempos de processamento são altos e as enzimas ainda apresentam um custo relativamente elevado comparado a outros tratamentos (NASCIMENTO, 2012). As hidrólises envolvendo ácidos concentrados, tais como H_2SO_4 e HCl , têm sido utilizados para tratar os materiais lignocelulósicos. Embora eles sejam agentes poderosos para a hidrólise da celulose, não são amplamente utilizados devido a problemas de toxicidade e periculosidade. Desta forma, visando a obtenção de açúcares fermentescíveis e a redução de produção de compostos tóxicos esse trabalho avaliou o efeito da razão sólido/líquido e da concentração de ácido na hidrólise com ácido diluído da casca de aveia.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo de amostra e caracterização

A biomassa utilizada foi a casca de aveia proveniente do município de Ijuí/ RS. Essa foi seca durante 24 h em 105 °C e moída em moinho de facas tipo Willey, sendo o tamanho das partículas usadas foi passante por peneira 20 *mesh*. Amostras da casca de aveia foram caracterizadas com relação ao teor de umidade e as cinzas presentes no material. Sendo determinados o teor de cinzas das amostras sólidas que foram submetidas aos experimentos de hidrólise. As análises foram realizadas com base na metodologia da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1995).

2.2. Caracterização do hidrolisado

A quantificação dos açúcares redutores totais (ART) das soluções de hidrolisado foi realizada conforme a metodologia de Miller (1959), utilizando ácido 3,5-dinitrosalicílico salicílico na reação com os açúcares redutores e associando-se à curva padrão de glicose previamente preparada e construída em espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm.

2.3. Etapa de hidrólise com ácido sulfúrico diluído

Para a conversão dos carboidratos presentes na casca de aveia em açúcares fermentescíveis foi realizado primeiro a hidrólise ácida com metodologia oficial NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) para que fosse possível calcular os valores de recuperação dos açúcares redutores totais da casca de aveia. Assim, foram pesados cerca de 0,3 g de biomassa seca em tubos de ensaio devidamente identificados. Foi adicionado aos tubos contendo as amostras exatamente 3 mL de H₂SO₄ 72 % (m/m). Após os tubos foram incubados em banho termostático durante 1 hora.

Após o término da reação, o conteúdo dos tubos foi transferido quantitativamente para frascos Schott de 250 mL com tampa e foram acrescentados 84 mL de água destilada. Em seguida os recipientes foram devidamente fechados e levados à autoclave à temperatura de 121°C durante 1 hora para que houvesse uma total hidrólise dos oligômeros. Após esta etapa, os frascos foram retirados, resfriados em banho de água fria e as amostras foram filtradas em um funil com papel filtro. O hidrolisado foi filtrado e transferido para um balão de 100 mL, para realizar as análises.

Os ensaios de hidrólise ácida com H₂SO₄ diluído em autoclave foram realizados no intervalo de tempo de 40 minutos (determinados através de ensaios preliminares) nas mesmas condições operacionais (121 °C) na forma de um delineamento composto central como planejamento experimental. As variáveis estudadas são expostas na Tabela 1. A razão sólido/líquido foi determinada mantendo a massa de sólido constante (2 g) e variando o volume de líquido (20, 30 ou 40 mL).

Tabela 1. Delineamento composto central com dois níveis e triplicata do ponto central.

Variável codificada	-1	0	1
Razão sólido/líquido	1:10	1:15	1:20
Concentração de ácido (%)	0,5	1	1,5

A análise da matriz das respostas foi realizada utilizando o software *STATISTICA 7.0*, com nível de confiança de 95 %, sendo feita análise dos efeitos principais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A casca de aveia apresentou uma umidade 6,25 % e cinzas de aproximadamente 7,37 %. Gehlen *et al.* (2016) encontraram valores superiores para a umidade e inferiores para cinzas, sendo estes 9,083 % e 2,940 %, respectivamente. A variação destes valores pode decorrer do tipo de armazenamento do resíduo, tempo de colheita e condição ou estágio de crescimento (JEFFRIES e JIN, 2000).

A Tabela 2 mostra o delineamento experimental realizado, com todas as combinações entre os níveis e variáveis estudados bem como os resultados obtidos para a variável resposta. É importante destacar que a faixa de concentração de trabalho foi definida com intuito de se reduzir a quantidade de ácido sulfúrico ao máximo. Desta forma, observando os resultados da tabela, é possível verificar recuperações semelhantes, aproximadamente 77 %, entre as condições que utilizaram 1 e 1,5 %. Entretanto, uma maior quantidade de ácido pode ocasionar a formação de compostos tóxicos devido a degradação dos açúcares e da lignina, os quais inibem o metabolismo dos

microrganismos que serão empregados no processo fermentativo (MUSSATO e ROBERTO, 2004). Assim, pode-se determinar que a melhor condição é utilizando a concentração de 1 % de ácido sulfúrico, com razão sólido/líquido de 1:15 obtendo uma recuperação média ART de 78 %. Tamanini *et al.* 2009, em trabalho semelhante obteve concentração de glicose variando entre 1,096 g/L e 12,580 g/L, para este trabalho foi possível obter uma concentração de glicose de 39,99 g/L para a melhor condição de recuperação. Este valor superior, pode ser devido a quantidade de grãos de aveia junto com a casca. Optou-se por utilizar o resíduo da maneira que foi recebido, pois este foi o perfil do resíduo disponibilizado pelo beneficiamento do grão. O que mostra o desafio tecnológico, pois ao mudar a matéria-prima muda-se a condição do processo com melhor resultado.

Tabela 2. Variáveis estudadas no planejamento experimental totalmente aleatorizada com duplicata de todos os pontos para hidrólise ácida diluída utilizando casca de aveia.

Ensaio	Concentração (%)	Razão sólido/solvente R	Recuperação (%)*
1	0,5	1:10	67,60
2	0,5	1:20	69,11
3	1,5	1:10	76,50
4	1,5	1:20	77,13
5	1	1:15	77,31
6	1	1:15	78,22
7	1	1:15	78,72

* razão entre ART da hidrólise ácida diluída pela hidrólise total (metodologia oficial)

O efeito das variáveis testadas foi avaliado e o resultado aparece na Figura 1, em um diagrama de Pareto.

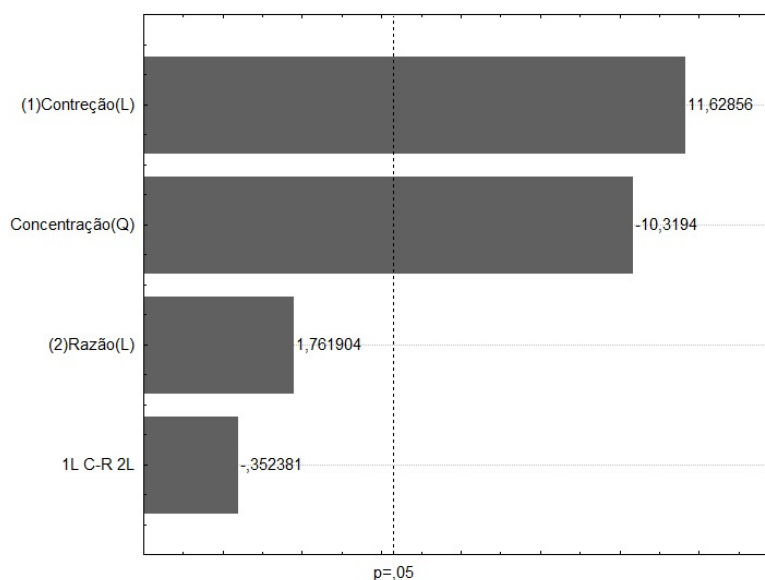


Figura 1. Diagrama de pareto para a variável resposta recuperação de açúcares redutores totais.

A partir do Diagrama de Pareto (Figura 1) é possível observar que a variável concentração é significativa no processo, tanto na sua forma linear quanto na quadrática. Entretanto, a variável razão e a interação da concentração com a razão não exercem efeito significativo no processo de hidrólise.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos observou-se que a hidrólise da casca de aveia utilizando H₂SO₄ diluído teve uma recuperação satisfatória na obtenção de açúcares redutores totais e que a concentração de ácido influencia nesse resultado. Observou-se que com concentração de 1 % e com a razão sólido/líquido de 1:15, a recuperação a partir desta hidrólise foi de aproximadamente 78 %, mostrando que não necessariamente a maior concentração obteve maior quantidade de açúcares. Desta forma, é possível verificar que a casca de aveia é uma matéria-prima promissora para a utilização em bioprocessos fermentativos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do estado do Rio Grande do Sul, CNPq e UNIJUI pelo apoio financeiro ao projeto.

6 REFERÊNCIAS

- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists. 16th ed. Washington, 1995
- COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, CONAB. Indicadores agropecuários: Séries Históricas Relativas às Safras 1976/77 a 2015/16 de Área Plantada, Produtividade e Produção. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2>> Acesso em: 22 de março de 2018.
- GEHLEN, G. S.; ROBINSON, C.; PINZ, C.; LIMA, A.; SILVA, J. Caracterização de casca de aveia, caroço de azeitona e caroço de pêssego para fins energéticos. 7 Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, 2016.
- GOSH, P.; SINGH, A. Physicochemical and biological treatments for enzymatic/microbial conversion of lignocellulosic biomass. **Advances in Applied Microbiology**, v. 39, p. 259-333, 1993.
- LEE, S.H.; DOHERTY, T.V.; LINHARDT, J.S. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. **Biotechnology Bioengineering**, v. 102, p. 1368-1376, 2009.
- HALL M, BANSSL P, LEE J.H, REALFF, M.J, BOMMARIUS A.S, Biological pretreatment of cellulose: Enhancing enzymatic hydrolysis rate using cellulose-binding domains from cellulases. **Bioresource Technology**, v.102, p. 2910-2915, 2011
- JEFFRIES, T.W.; JIN, Y.S. Metabolic engineering for improved fermentation of pentoses by yeasts. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.63, n.5, p.495-509, 2000.
- MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, n.3, p. 426-428, 1959.
- MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v.93, p.1-10, 2004.

NASCIMENTO, R. B. Contribuição ao desenvolvimento de processos químicos incentivados por micro-ondas para hidrólise em alta pressão de bagaço de cana. 2012. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul, 2012.

TAMANINI, C.; FELIPE, M. G. A.; BORSATO, D.; BONA, E.; HAULU, M. C. O. Otimização da hidrólise ácida da casca de aveia visando minimizar as concentrações de glicose, arabinose e compostos fenólicos. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.