

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Resíduos e Reciclagem

**USO DA TÉCNOLOGIA COM ÁGUA SUBCRÍTICA PARA OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS A PARTIR
DA PALHA DE ARROZ**

**USE OF SUBCRYTIC WATER TECHNOLOGY FOR THE OBTAINMENT OF BIOPRODUCTS FROM
THE RICE STRAW**

Crisleine Perinazzo Draszewski, Ederson Rossi Abaide, Raquel Cristine Kuhn, Wagner Luiz Priamo, Marcus

Vinícius Tres e Giovani Leone Zabot

RESUMO

Devido à grande produção de arroz no estado do Rio Grande do Sul, há o aumento na quantidade de palha de arroz gerada. A palha de arroz é uma biomassa lignocelulósica e com o tratamento adequado pode ser utilizada para obtenção de bioprodutos de interesse. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter bioprodutos como açúcares fermentescíveis, ácido levulínico e ácido acético a partir da palha de arroz utilizando um reator de hidrólise com água no estado subcrítico em sistema semi-contínuo. Foram determinados os perfis cinéticos de hidrólise e o rendimento em açúcares fermentescíveis e ácido levulínico para a razão de solvente/sólido (7,5 e 15) e temperatura de processo (180, 220 e 260 °C). Ainda foram realizadas as caracterizações da biomassa antes e após a hidrólise (análise termogravimétrica) com intuito de avaliar as modificações na biomassa. Foi observado que a melhor condição de hidrólise ocorreu com uma razão solvente/sólido de 15 e na temperatura de 220 °C, obtendo-se um rendimento de 17,61 % de açúcares e 0,77 % de ácido levulínico, ambos tendo como base a palha de arroz seca. Verificou-se através da Termogravimétrica que a maior degradação da estrutura lignocelulósica ocorreu para a condição com temperatura de 220°C, degradando hemicelulose e celulose.

Palavras-Chave: Palha, Arroz, Hidrólise, Subcrítica, Bioprodutos.

ABSTRACT

Due to the large rice production in the state of Rio Grande do Sul, there is an increase in the amount of rice straw generated. Rice straw is a lignocellulosic biomass and with the appropriate treatment can be used to obtain bioproducts of interest. In this way, the objective of this work was to evaluate the ability to obtain bio-products such as fermentable sugars and levulinic acid from the rice straw using a hydrolysis subcritical water hydrolysis reactor in a semi- continuous system. Kinetic profiles of hydrolysis and yield in fermentable sugars, levulinic acid and acetic acid were determined for solvent/solid ratio (7.5 and 15) and process temperature (180, 220 and 260°C). The characterization of biomass before and after the hydrolysis (thermogravimetric analysis) was carried out in order to evaluate the biomass changes. It was observed that the best hydrolysis condition occurred at a solvent/solid ratio of 7.5 and at the temperature of 220°C, yielding a yield of 17,61% sugars and 0,77% levulinic acid, both based on dry rice straw. It was verified through thermogravimetric analysis that the greatest degradation of the lignocellulosic structure occurred for condition 220°C, degrading hemicellulose and cellulose.

Keywords: Straw. Rice. Hydrolysis. Subcritical. Bio-products

Eixo Temático: Resíduos e Reciclagem

USO DA TÉCNOLOGIA COM ÁGUA SUBCRÍTICA PARA OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS A PARTIR DA PALHA DE ARROZ

USE OF SUBCRITICAL WATER TECHNOLOGY FOR THE OBTAINMENT OF BIOPRODUCTS FROM THE RICE STRAW

RESUMO

Devido à grande produção de arroz no estado do Rio Grande do Sul, há o aumento na quantidade de palha de arroz gerada. A palha de arroz é uma biomassa lignocelulósica e com o tratamento adequado pode ser utilizada para obtenção de bioprodutos de interesse. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter bioprodutos como açúcares fermentescíveis, ácido levulínico e ácido acético a partir da palha de arroz utilizando um reator de hidrólise com água no estado subcrítico em sistema semi-contínuo. Foram determinados os perfis cinéticos de hidrólise e o rendimento em açúcares fermentescíveis e ácido levulínico para a razão de solvente/sólido (7,5 e 15) e temperatura de processo (180, 220 e 260 °C). Ainda foram realizadas as caracterizações da biomassa antes e após a hidrólise (análise termogravimétrica) com intuito de avaliar as modificações na biomassa. Foi observado que a melhor condição de hidrólise ocorreu com uma razão solvente/sólido de 15 e na temperatura de 220 °C, obtendo-se um rendimento de 17,61 % de açúcares e 0,77 % de ácido levulínico, ambos tendo como base a palha de arroz seca. Verificou-se através da Termogravimétrica que a maior degradação da estrutura lignocelulósica ocorreu para a condição com temperatura de 220°C, degradando hemicelulose e celulose.

Palavras-chave: Palha, Arroz, Hidrólise, Subcrítica, Bioprodutos.

ABSTRACT

Due to the large rice production in the state of Rio Grande do Sul, there is an increase in the amount of rice straw generated. Rice straw is a lignocellulosic biomass and with the appropriate treatment can be used to obtain bioproducts of interest. In this way, the objective of this work was to evaluate the ability to obtain bio-products such as fermentable sugars and levulinic acid from the rice straw using a hydrolysis subcritical water hydrolysis reactor in a semi- continuous system. Kinetic profiles of hydrolysis and yield in fermentable sugars, levulinic acid and acetic acid were determined for solvent/solid ratio (7.5 and 15) and process temperature (180, 220 and 260°C). The characterization of biomass before and after the hydrolysis (thermogravimetric analysis) was carried out in order to evaluate the biomass changes. It was observed that the best hydrolysis condition occurred at a solvent/solid ratio of 7.5 and at the temperature of 220°C, yielding a yield of 17,61% sugars and 0,77% levulinic acid, both based on dry rice straw. It was verified through thermogravimetric analysis that the greatest degradation of the lignocellulosic structure occurred for condition 220°C, degrading hemicellulose and cellulose.

Keywords: Straw. Rice. Hydrolysis. Subcritical. Bio-products.

1 INTRODUÇÃO

A produção de arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo, com uma produção anual estimada em cerca de 480 milhões de toneladas, sendo a terceira “commodity” agrícola mais produzida do mundo, atrás apenas de cana-de-açúcar e milho (USDA, 2015). Em um contexto global, o Brasil é o maior produtor de arroz fora do continente asiático. Na safra de 2015 e 2016 no Brasil a área plantada com arroz era de aproximadamente 2 milhões de hectares, e a produção foi de cerca de 12 milhões de toneladas. Embora a produção esteja distribuída por todo o país, a maioria está concentrada na região centro-sul e, para esta região, estima-se que sejam colhidas cerca de 10 milhões de toneladas (CONAB, 2016).

De acordo com Zalengera *et al.* (2014), quantidades significativas de palhas de arroz são produzidas anualmente em fazendas e indústrias de transformação do arroz, mas são economicamente subutilizadas. As palhas de arroz que sobram no local de cultivo e nas unidades de processamento de arroz, respectivamente, passam por um processo gradual de biodegradação que libera metano (CH₄). Sendo que as emissões de CH₄ da cultura do arroz contribuem para 69% para o potencial de aquecimento global (BRODT *et al.*, 2014).

No cultivo e no processamento do arroz é gerado enorme volume de materiais lignocelulósicos como coprodutos. Parte das palhas são usadas pelas próprias famílias para cozinhar e aquecer água, e em grandes quantidades são queimadas em campos abertos para preparar a terra para a próxima estação de plantio (SHAFIE *et al.*, 2013).

Há várias tecnologias de pré-processamento que visam à obtenção de produtos de valor agregado a partir de biomassas residuais. Entretanto, há uma série de características necessárias para que a biomassa proveniente destes pré-processamentos seja considerada industrialmente viável, dentre as quais: a tecnologia de pré-processamento deve ser conduzida com degradação mínima e com recuperação de componentes máximos; e a tecnologia deve ter baixa demanda de energia ou ser conduzida de forma que a energia possa ser reutilizada em outras etapas do processo (SINGH *et al.*, 2016).

Outro problema que vem sendo tratado nos últimos anos é relacionado a emergente necessidade por fontes de energia renováveis como forma de suplementar a matriz energética mundial, altamente dependente dos combustíveis fósseis (HALL *et al.*, 2011). Uma alternativa a essa questão é o uso de biomassas lignocelulósicas, compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina que representam alto potencial para a obtenção de biocombustíveis, como o etanol de segunda geração (RABELO *et al.*, 2014). Os polímeros de celulose e hemicelulose estão firmemente ligados à lignina através de ligações covalentes e de hidrogênio, o que torna a estrutura altamente robusta e recalcitrante à despolimerização (LIMAYEM e RICKE, 2012). A palha de arroz é um material lignocelulósico composto principalmente de celulose, hemicelulose e lignina sendo que a composição química da palha de arroz depende da variedade do grão e da época.

As fibras de celulose da palha de arroz são incorporadas numa matriz de outros biopolímeros estruturais, principalmente hemicelulose e lignina. A cristalinidade da celulose, a superfície inacessível, devido à proteção pela lignina, e o caráter heterogêneo das partículas de biomassa contribuem para a recalcitrância deste tipo de biomassa (ZABED *et al.*, 2016).

Aliado ao crescente problema na produção de biomassa residual da manufatura de arroz juntamente com a necessidade de produção de energias renováveis é possível buscar como alternativa o uso da palha de arroz para produção de açúcares fermentescíveis e posterior produção de etanol (CASTRO *et al.*, 2016).

Outro produto a ser obtido de matérias prima lignocelulósicas é o ácido levulínico que vem sendo objeto de estudo por ser um produto que é utilizado na síntese de solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres e na produção de materiais para fotografia e impressão

(BOZELL, 2000). O ácido levulínico também é muito utilizado na indústria farmacêutica. O LevulanTM Kerastick (cloridrato do ácido aminolevulínico – ALA HCL) por exemplo, é um medicamento obtido a partir do ácido δ-aminolevulínico – ALA (ácido 5-amino-4-oxopentanóico) e ácido levulínico e é usado no tratamento de lesões, para o câncer de pele, na face e escalpo (FDA, 2008), em câncer de bexiga e acne (DUSA, 2008).

Desta forma, visando a desestruturação da matriz celulósica e remoção de lignina, para obtenção de açúcares fermentescíveis e ácido levulínico esse trabalho avaliou o efeito da razão solvente/sólido (água) e da temperatura utilizando a hidrólise com água subcrítica sob a palha de arroz.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização da palha de arroz *in natura* e após a hidrólise subcrítica

2.1.1 Preparo das amostras

As amostras de palha de arroz foram provenientes de indústrias e de lavouras da região de Santa Maria, Rio Grande do Sul, da safra de 2016/2017. As biomassas foram secas em estufa por 24 h em 60°C. Após, foram moídas em moinhos de facas tipo *Willey* (SL 30, Solab, Sorocaba, Brasil), com grade de separação granulométrica de 20 mesh, disponível no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE). As amostras foram congeladas, mantendo a temperatura abaixo de -5°C para evitar a degradação das mesmas. Todos os ensaios experimentais foram realizados com matéria-prima da mesma safra, para evitar o uso de diferentes lotes devido a diferentes condições de cultura.

2.1.2 Determinações físico-química e lignocelulósica

As técnicas analíticas foram realizadas pela metodologia descrita em AOAC. (1997) (Associação de Químicos Analíticos Oficiais).

2.1.2.1 Determinação de umidade

A determinação de umidade foi realizada em triplicata com a pesagem de 5 g de palha de arroz em placas de petri com seus pesos previamente conhecidos. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa com temperatura ajustada em 105°C, durante o período de 4 horas. As amostras foram retiradas da estufa e pesadas. Em seguida elas voltaram à estufa por mais 1 h e novamente pesadas. Esse procedimento foi repetido até que se obtivesse massa constante.

2.1.2.2 Determinação de cinzas

Para determinação do teor de cinzas nas amostras *in natura de palha de arroz*, as mesmas foram pesadas (5 g) e então colocadas em cadinhos (previamente secos e pesados). Na sequência, foram calcinadas durante 1 h a 400°C e mais 2 h a 800°C, em uma mufla (Fornitec modelo MDS 15X15X30, São Paulo, Brasil). As cinzas (em base mássica) foram calculadas por diferença de massa entre a amostra *in natura* ($m_{am.in\ natura}$) e a amostra após a calcinação ($m_{calcinação}$), de acordo com a Equação 1.

$$Cinzas (\%) = \frac{(m_{am.in\ natura} - m_{calcinação})}{m_{am.in\ natura}} * 100 \quad (1)$$

2.1.2.3 Determinação do diâmetro médio

O diâmetro médio das partículas de palha de arroz foi determinado pelo método do Diâmetro Médio de Sauter. Foram utilizados um conjunto de peneiras da série Tyler, uma balança analítica e 50 g de amostra tanto para casca de arroz quanto para a palha de arroz. O diâmetro foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$D_{ps} = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{d_i} \right)} \quad (2)$$

Onde: D_{ps} é o Diâmetro médio de Sauter; x_i é a fração mássica retida e d_i é o diâmetro médio das partículas retidas em cada peneira.

2.1.3 Determinação da degradação dos constituintes majoritários da palha de arroz

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (UFSC, Brasil) em um analisador termogravimétrico (modelo DTG60/60H, Shimadzu, Japão). De modo geral, a análise consistiu em um aquecimento na taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 850°C em atmosfera oxidante (N_2 ; 99,997% de pureza) com vazão de 100 mL/min.

2.2 Hidrólise da palha de arroz utilizando água subcrítica

A unidade do processo de hidrólise com água sub/supercrítica capaz de converter biomassa lignocelulósica em açúcares fermentescíveis e bioprodutos é mostrada na Figura 1. O equipamento pode operar com temperaturas na faixa entre 50 e 400°C e pressões na faixa de 10 a 50 MPa (restrições dadas pelo diâmetro das tubulações e entupimento). O sistema é composto por uma bomba de alta pressão (PU4087, Jasco, Japão) para o bombeamento de água, um banho termostático (SL-152, Solab, Piracicaba) com faixa de temperatura de -10 a 120°C, para o pré-aquecimento da água, uma válvula de impedimento de retorno de fluxo, reatores de aço inoxidável 316L e Inconel com volumes de 20 a 500 mL (Figura 1; para este estudo foi usado de 50 mL), uma jaqueta de material cerâmico equipada com termopar para medição da temperatura em seu interior e com resistência elétrica (1500 W) para o aquecimento do reator, tubulações de aço inox 316L de ¼ in e uma válvula reguladora de pressão micrométrica (3125GY, Hoke, USA). O equipamento também possui um painel de controle de temperatura para o controle das medições dos termopares, e três medidores de pressão (manômetros) localizados na saída da bomba, na entrada do reator e na saída do reator.

As amostras de palha de arroz com massas conhecidas para cada ensaio (20 g de palha) foram introduzidas (individualmente, para cada corrida) no interior do reator de hidrólise. O processo se iniciou com o bombeamento da água com vazão constante de 10 mL/min para o reator de hidrólise, sendo que a válvula micrométrica e a válvula de bloqueio estavam abertas no primeiro momento. Uma vez que o sistema foi preenchido com água (tubulações e o reator), a bomba foi desligada e fechou-se a válvula micrométrica. Então foi ligado o sistema de aquecimento da jaqueta térmica com o intuito de aumentar a temperatura e, conseqüentemente, a pressão até o valor de 25 MPa (totalmente pressurizado). O tempo inicial de bombeamento da água no reator foi de aproximadamente 5 minutos para cada ensaio.

Figura 1. Unidade projetada com equipamentos e materiais para realização de hidrólise subcrítica de biomassa.



Após se ter alcançado a pressão, a temperatura de trabalho (teste inicial foi de 260°C) foi fixada no controlador. Enquanto a temperatura aumentava até chegar o valor fixado, a válvula micrométrica foi ajustada para manter a pressão no valor de 25 MPa. Quando alcançada a temperatura, a válvula micrométrica foi parcialmente aberta e a bomba foi ligada novamente.

Para o processo, a vazão foi definida em 10 e 20 mL/min para satisfazer as razões mássicas solvente/sólidos para palha. Na sequência, alíquotas da solução hidrolisada foram coletadas em intervalos de tempo de 0,5 minutos (primeiros 2 minutos) e posteriormente em intervalos de 1 minuto, até o tempo de 10 minutos. Após os 10 minutos foi colocado um frasco, que ficou coletando amostra até o tempo total de 15 minutos (5 minutos de intervalo). Os frascos foram armazenados sob refrigeração por 1 h para determinação dos açúcares fermentescíveis e ácido levulínico. Os intervalos de tempo de coleta e o tempo máximo de corrida foram estipulados com base em trabalhos reportados na literatura científica (PRADO *et al.*, 2014; CARDENAS-TORO *et al.*, 2014).

2.2.3 Variáveis estudadas no processo de hidrólise com água subcrítica da palha e da casca de arroz

A Tabela 1 expõe os parâmetros dos ensaios para a obtenção do perfil cinético de hidrólise e rendimento total em açúcares fermentescíveis e ácido levulínico. Para a conversão dos carboidratos presentes na palha de arroz em açúcares fermentescíveis e modificação na

estrutura dessas biomassas, foram realizados ensaios de hidrólise utilizando água subcrítica. As variáveis do processo avaliadas para ambas as biomassas foram a temperatura (180 a 260°C) e a razão mássica solvente/ sólidos (7,5 e 15).

Como a pressão é um fator que, geralmente, não tem influência significativa no processo (PRADO *et al.*, 2016), esta foi fixada em 25 MPa para manter a água na condição subcrítica. Os ensaios experimentais realizados para a palha de arroz, utilizaram vazões de 10 e 20 mL/min (manutenção da razão mássica água/sólidos) e 20 g de palha de arroz (aproximadamente 9% de umidade), formando um leito empacotado.

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios de hidrólise com água subcrítica (a 25 MPa) da palha de arroz.

Biomassa	Ensaio	Razão mássica água/sólidos	Temperatura (°C)
Palha de arroz	1	7,5	180
	2	15	180
	3	7,5	220
	4	15	220
	5	7,5	260
	6	15	260

2.3. Caracterização do meio hidrolisado

As amostras líquidas foram analisadas quanto à composição de açúcares (teor de arabinose, celobiose, glicose e xilose) e composição de ácido levulínico.

2.3.4 Determinação de açúcares e ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência

Os teores de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico presentes nos hidrolisados foram analisados por CLAE (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japão) equipado com um detector de índice de refração (RID 10-A, Shimadzu, Japão). Utilizou-se uma coluna Aminex HPX-87H (300 X 7.8 mm) (Bio-Rad, EUA) em temperatura de 30°C. Como fase móvel, utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 5mM (pH 2,6) preparada com água ultrapura, sendo esta obtida de um sistema de água ultrapura Mili-Q (Milipore, EUA). Após o preparo, a fase móvel foi filtrada a vácuo em membrana em ésteres de celulose com porosidade de 0,45 µm e 47 mm de diâmetro (Milipore, EUA) e degaseificada em banho de ultrassom (USC - 1400, Unique, São Paulo). A vazão volumétrica da fase móvel utilizado foi de 0,6 mL/min e o volume de injeção das amostras utilizado foi de 15 µL. Os compostos foram separados na fase estacionária e monitorados com um detector de índice de refração (IR) à temperatura 30°C por um tempo de execução de 25 min. As concentrações de cada componente foram obtidas pela correlação entre as áreas dos cromatogramas e curvas padrões previamente determinadas por padrões de D-(+) celobiose, D-glicose, D-xilose e D-arabinose e ácido levulínico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados na sequência referem-se à caracterização com relação ao diâmetro das partículas de palha de arroz antes da etapa de hidrólise com água subcrítica e caracterização físico-química e morfológica das biomassas, tanto antes como posteriormente ao processo de hidrólise com água subcrítica. Os resultados também compreendem a

verificação dos perfis cinéticos de hidrólise e rendimento para composição em glicose, celobiose, xilose e arabinose e composição em ácido levulínico para as diferentes condições a que foram submetidas a palha de arroz.

3.1 Caracterização da matéria-prima

A palha de arroz foi analisada com intuito de compreender a conversão de seus constituintes majoritários em açúcares fermentescíveis e ácido levulínico. Também buscou-se avaliar a modificação na estrutura dos sólidos a partir do processamento através de hidrólise com água subcrítica. Desta forma, a Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização inicial da palha de arroz com relação aos teores de umidade, cinzas e o diâmetro médio das partículas após a moagem.

Tabela 2. Caracterização inicial da palha de arroz.

Característica	Palha de arroz
Umidade (%)	$9,0 \pm 0,1$
Cinzas (%)	$12,2 \pm 0,6$
Diâmetro médio de Sauter (mm)	0,18

Pela Tabela 2 pode se observar que o teor de umidade para a palha de arroz foi de $9,0 \pm 0,1\%$. Esse valor está próximo do encontrados por (2016) que foi de 9,1%, lembrando que para cada condição de cultivo esse valor pode variar.

Com relação ao teor de cinza, é possível observar que esse valor é próximo ao encontrado por (XIAO *et al.*, 2015) que foi de 10,93 %.

Os valores do diâmetro médio também são importantes resultados, uma vez que o acesso do solvente na reação de hidrólise é facilitado por partículas com menor diâmetro (maior área superficial). Após o procedimento de moagem e passagem pela tela com malha de 20 mesh, as partículas de palha de arroz apresentaram 0,16 mm.

As demais caracterizações da casca e palha de arroz antes do processo de hidrólise subcrítica estão apresentadas juntamente com os resultados das caracterizações dos resíduos sólidos dessas biomassas produzidos após o processo. Isso porque fica mais fácil a comparação e a discussão dos resultados.

3.2 Composição dos hidrolisados da palha de arroz

Com o intuito de enriquecer o conhecimento acerca do processo de hidrólise com água subcrítica da palha de arroz, nesta seção são apresentados os resultados para a composição dos hidrolisados provenientes da palha de arroz. A Tabela 3 apresenta os resultados para a composição de açúcares e ácido levulínico.

A glicose é o açúcar obtido em menor quantidade em todas as condições experimentais (Tabela 3). Nas condições em que a temperatura está em 220°C e 260°C, tem-se os maiores valores para xilose, com exceção da condição 260°C / R-15 (maior vazão). Esse valor pode ser devido à degradação da xilose em ácido acético.

Tabela 3. Rendimento de açúcares e ácido levulínico obtidos pela hidrólise com água subcrítica da palha de arroz durante 15 minutos (g/100 g de biomassa em base seca).

Tabela 3. Rendimento de açúcares e inibidores obtidos pela hidrólise com água subcrítica da palha de arroz durante 15 minutos (g/100 g de biomassa em base seca).

Condições	180°C / R-7,5	180°C / R-15	220°C / R-7,5	220°C / R-15	260°C / R-7,5	260°C / R-15
Açúcares (g/100 g biomassa inicial)						
Glicose	0,05	0,11	0,49	1,54	0,49	0,18
Celobiose	0,04	0,05	0,67	3,41	0,67	0,09
Xilose	0,31	0,29	2,85	7,81	2,85	0,33
Arabinose	0,35	0,55	0,54	4,85	0,53	0,74
Total	0,75	1,00	4,55	17,61	4,54	1,34
Ác. levulínico	0,04	0,04	0,20	0,77	0,71	0,44

Destaca-se que não se observam quantidades significativas de glicose, celobiose, inibidores e ácidos orgânicos para as condições com temperatura de 180°C, demonstrando que a celulose pode não ter sido hidrolisada a partir da avaliação destas respostas. Ao se observar a Tabela 3 com relação aos resultados obtidos para as condições com temperatura de 220°C, pode-se perceber que os valores para glicose e celobiose aumentam, mas que também aumentam os valores para o ácido levulínico. Isto mostra que a celulose é hidrolisada nesses açúcares, mas que também parte destes se degradam em ácido levulínico (elevado teor de ácidos orgânicos). O que ocorre é que próximo da temperatura de 230°C, possivelmente não deve ocorrer hidrólise da celulose cristalina, mas apenas da parte amorfa (CANTERO *et al.*, 2015).

O teor de hemicelulose da palha consiste principalmente de um esqueleto polimérico de xilana com ácido glicurônico e cadeias laterais de arabinose. Assim, a hidrólise da hemicelulose contida na palha de arroz produz xilose e arabinose (PRADO *et al.*, 2016). Na condição experimental 220°C / R-15, observa-se os maiores valores para xilose e arabinose, que são açúcares provenientes da hemicelulose. Isso pode ser explicado pelo fato de a hidrólise da hemicelulose ocorrer em temperaturas da ordem de 190 a 230°C durante intervalos de tempos curtos (máximo 15 minutos) (Allen *et al.*, 1996).

É interessante comparar esses resultados com os obtidos em outro trabalho. Quando se analisa o teor de xilose obtido (7,81 g/100 g palha de arroz seca), pode-se observar que é um pouco inferior ao obtido por Krishania *et al.* (2018), que obteve aproximadamente 10 g de xilose / 100 g de palha de arroz seca, utilizando hidrólise com ácido nítrico 1% (v/v) em um intervalo de tempo de 1 h de reação. Pode ser destacado que o tempo de reação no presente trabalho foi 4 vezes mais rápido que de Krishania *et al.* (2018). Ainda comparando os resultados desses dois estudos, pode se observar que o valor obtido para glicose em ambos foi muito próximo de 1,5 g de glicose/ 100 g de palha de arroz seca, o que demonstra que este trabalho demonstra ser mais eficiente uma vez que o tempo de reação é menor.

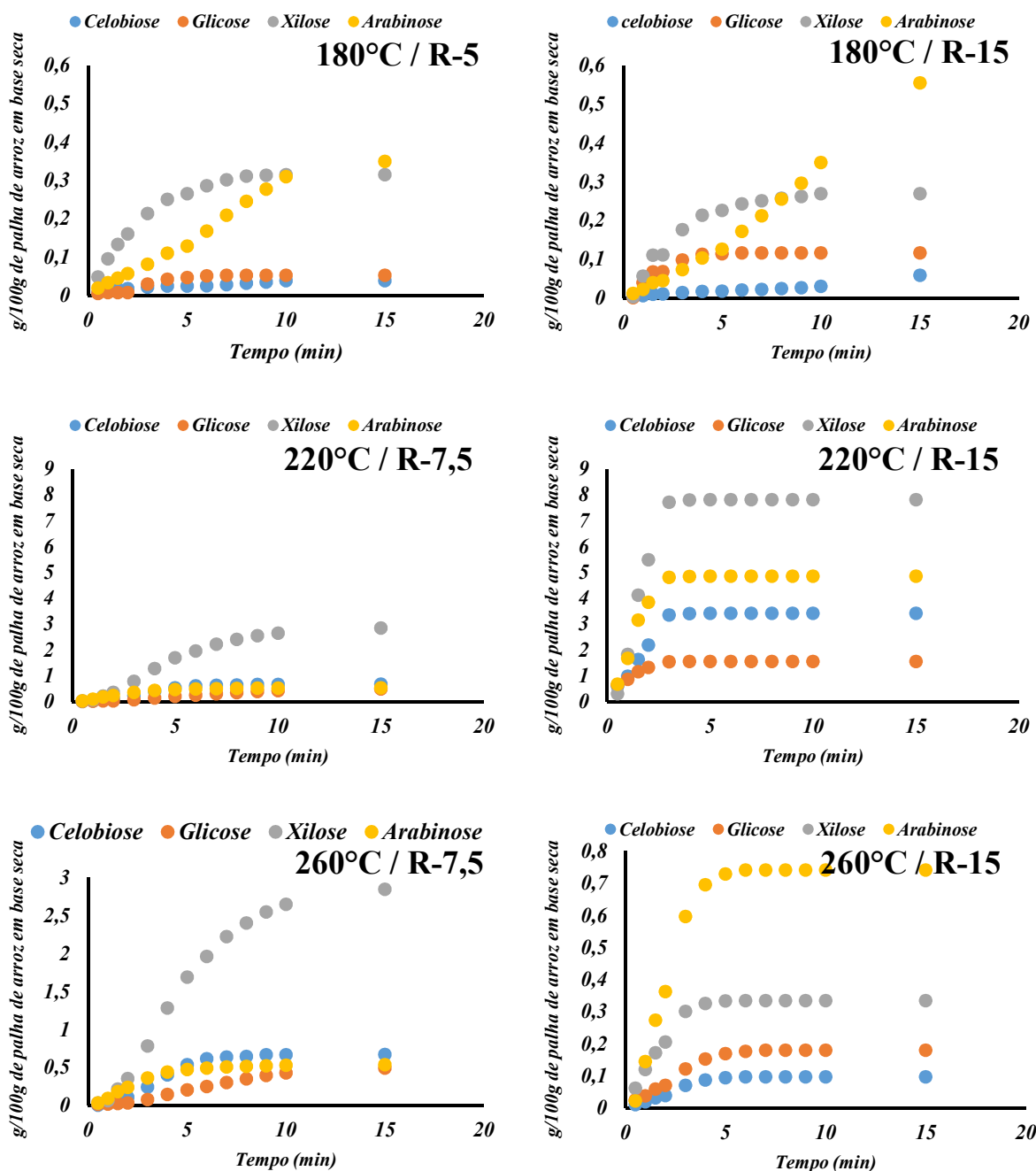
Pode se observar que os teores de ácido levulínico são maiores nas condições com temperatura de 220 e 260°C e isto está diretamente relacionado a degradação da celulose a temperaturas mais altas. O valor para ácido levulínico encontrado sem a conversão para base mássica de palha de arroz foi de 12,28 g/L para a condição 220°C / R-15 e de 15,35 g/L para a condição 260°C / R-7,5. Esses valores são próximos dos valores encontrados por Bevilacqua. (2010), que realizou diferentes pré-tratamentos (com H₂O₂ 1%, Clorito de sódio,

Ácido oxálico) e tratamentos com catalisador HCl 4,5 % a 160°C por 70 min, obtendo valores entre 10,9 e 18,2 g/L de ácido levulínico.

3.2.1 Concentração de açúcares fermentescíveis e ácido levulínico ao longo do tempo

Os hidrolisados da palha de arroz também foram analisados quanto ao teor de açúcares fermentescíveis, inibidores e ácidos orgânicos durante os 15 minutos e os resultados são apresentados nas Figura 2, 3.

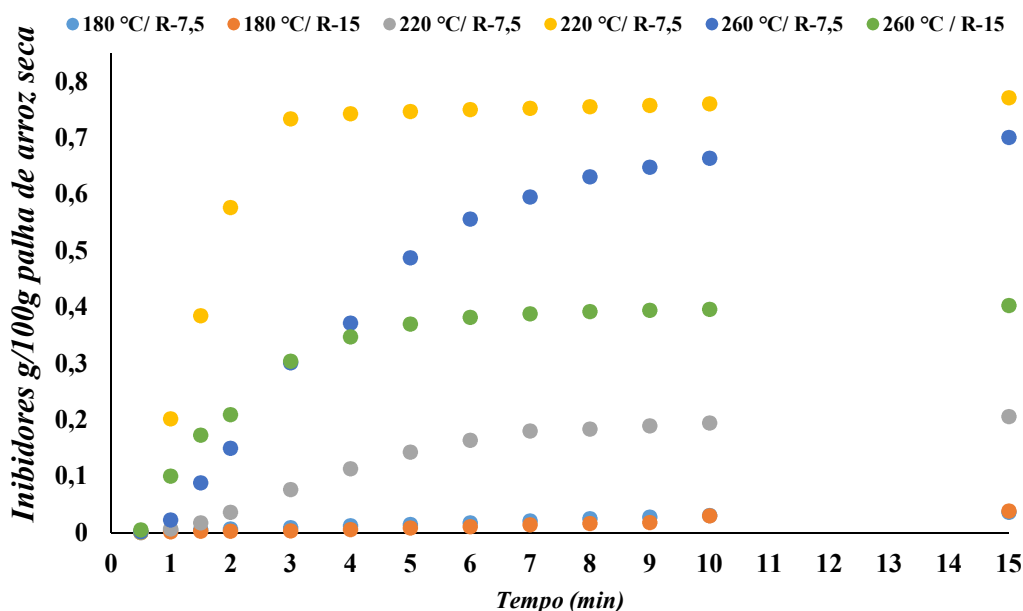
Figura 2. Rendimento de açúcares fermentescíveis obtidos pela hidrólise com água subcrítica da palha de arroz nas diferentes condições experimentais.



Esses resultados são importantes, uma vez que é possível otimizar o processo de hidrólise subcrítica maximizando o rendimento de açúcares fermentescíveis. Observa-se que um comportamento semelhante ocorreu no trabalho de Prado *et al.* (2014) sendo que na condição de mais baixa temperatura (213°C), obtiveram-se menores rendimentos de glicose e celobiose. Neste estudo, para a condição que mais se obtém açúcares (220°C / R-15), estes elevados rendimentos são para xilose e arabinose nos primeiros 4 minutos de hidrólise. Aproximadamente 7,79 g de xilose/g de palha de arroz seca são obtidos e 4,81 g de arabinose/g de palha de arroz seca são obtidos no intervalo de 4 minutos.

Quando se compara a condição 220°C / R-15 e 220°C / R-7,5 observa-se que há uma grande diferença nos rendimentos de açúcares obtidos, sendo que na condição com R-7,5 a quantidade de açúcares é 5 vezes menor. Isso pode ser atribuído ao fato de ocorrer menor degradação devido a vazão no ensaio 220°C / R-15 ser maior e, conseqüentemente tendo menor tempo de residência no reator (TANAKA *et al.*, 2012).

Figura 3. Rendimento de ácido levulínico obtidos pela hidrólise com água subcrítica da palha de arroz nas diferentes condições experimentais.



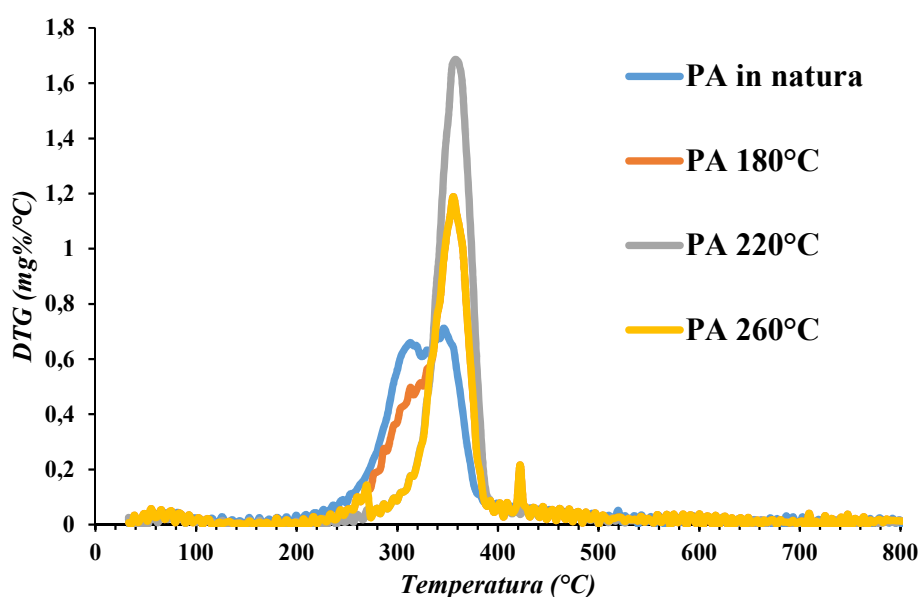
A partir da Figura 3 pode se visualizar que a condição experimental 220 °C / R-7,5 foi a que mais obteve ácido levulínico a partir da hidrólise com água subcrítica da palha de arroz. Observando o gráfico pode se notar que a hidrólise para a produção de ácido levulínico ocorre em geral para todas as condições experimentais nos primeiros 4 minutos de ensaio, mostrando a grande eficiência (rendimentos altos em curto intervalo de tempo) dessa tecnologia.

Comparando esses resultados com o que vem sendo realizado pela literatura pode se expor o trabalho de Bevilaqua. (2010). Em seu trabalho foi obtido ácido levulínico da casca de arroz utilizando diferentes pré-tratamentos e tratamentos, sendo que utilizando solução de 4,5 % de ácido clorídrico, 160°C, 73 atm e tempo de reação de 70 minutos foi obtida concentração de 18,2 g/L de ácido levulínico. Neste trabalho a concentração de ácido levulínico em volume de solução foi de 15,35 g/L para a condição 260°C / R-7,5. Vale ressaltar que a partir da hidrólise subcrítica não é necessária operação unitária para purificação da solução de hidrolisado e que para a hidrólise com ácido clorídrico essa purificação é necessária. Ainda pode se observar que para a hidrólise subcrítica o tempo de hidrólise é de 17,5 vezes mais rápido que o obtido pelo trabalho de Bevilaqua (2010).

3.3 Análises termogravimétricas da palha de arroz *in natura* e após a hidrólise subcrítica

A análise termogravimétrica é uma ferramenta valiosa para analisar as composições em massa de materiais e resíduos complexos de biomassa. A análise termogravimétrica é utilizada neste trabalho com a finalidade de estimar as mudanças na composição da palha de arroz comparando-as na forma *in natura* e após o processo de hidrólise com água subcrítica sob as diferentes condições operacionais. A Figura 4 apresenta os resultados encontrados para as análises termogravimétricas da palha de arroz *in natura* e submetida aos ensaios de hidrólise subcrítica através da derivada da análise termogravimétrica.

Figura 4. Derivada da análise termogravimétrica da palha de arroz *in natura* e dos resíduos sólidos resultantes do processo de hidrólise com água subcrítica nas diferentes condições.



A determinação da faixa de temperatura em que os compostos são degradados foi realizada com base nos resultados expostos pela literatura que são expostos na Tabela 4.

Para a palha de arroz *in natura* aparecem dois picos, sendo um na temperatura de aproximadamente 250°C até 320°C e o outro de 320°C até aproximadamente 400°C. O pico que aparece dentro da faixa de 200-320°C é referente à hemicelulose (PENG e WU, 2010) e o pico que aparece dentro da faixa de 320-400°C representa a celulose (FISCHER *et al.*, 2002). Quando se analisa a condição em que a palha de arroz foi submetida ao processo de hidrólise com água subcrítica a 180°C, o pico da hemicelulose é reduzido e o da celulose é aumentado, o que demonstra que nessa condição parte da hemicelulose deve ter sido degradada.

Para os ensaios de hidrólise subcrítica em que a temperatura foi de 220 e 260°C, não foi verificada a presença de hemicelulose na biomassa uma vez que não se observou pico para a mesma. O pico que aparece para essas condições se encontra na faixa de 320 a 400°C, região aonde se observa a degradação da celulose (FISCHER *et al.*, 2002). O pico que representa o ensaio de hidrólise com água subcrítica a 260°C está sobreposto com o pico que representa o ensaio realizado com água subcrítica a 220°C. No entanto, o pico do ensaio de 260°C apresenta menor intensidade e mesmo tamanho de base, ou seja, o pico da condição de 260°C apresenta menor quantidade de celulose uma vez que a área sobre a curvatura é menor (Tabela 4). Isso condiz com o esperado, pois de acordo com Mohan et al. (2015) há maior degradação da celulose a temperaturas próximas de 250°C.

Tabela 4. Faixa de degradação da celulose, hemicelulose e lignina encontradas pela literatura.

Componente	Faixa de Temperatura (°C)	Referência
	Base do pico	
Celulose	330-370	(Cai <i>et al.</i> , 2013)
Hemicelulose	175-350	(PENG e WU, 2010)
Lignina	370-550	(Watkins <i>et al.</i> , 2015)

Os resultados encontrados pela análise termogravimétrica demonstram a capacidade de degradação da estrutura lignocelulósica da palha de arroz quando submetida a hidrólise com água subcrítica. A importância para esse tipo de resultado está no fato de essa tecnologia se mostrar seletiva à medida que se modificam as temperaturas de processamento o que torna interessante a utilização desta tecnologia para diversos fins.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a hidrólise da palha de arroz utilizando água no estado subcrítico tem potencial para a obtenção de açúcares fermentescíveis e ácido levulínico. A composição encontrada para açúcares na solução de hidrolisada demonstra que essa tecnologia tem potencial uso, uma vez que ela é seletiva à medida que a temperatura do processo é modificada.

Com relação ao perfil cinético de hidrólise, em poucos minutos a quantidade de açúcares fermentescíveis é alta, sendo cessada a obtenção desses em poucos minutos, mas atingindo rendimentos elevados. As condições que mais obtiveram açúcares foram aquelas em que a temperatura ficou fixada em 220°C e não as quais a temperatura foi mantida constante em 260°C.

A partir das análises termogravimétricas foi possível entender as modificações na estrutura da palha de arroz após a etapa de hidrólise com água subcrítica. Os resultados encontrados estão de acordo com o que é reportado pela literatura com relação à degradação dos componentes da estrutura lignocelulósica a diferentes temperaturas de hidrólise com água subcrítica.

A obtenção de bioprodutos da palha de arroz através da tecnologia subcrítica mostra então uma interessante alternativa para o reaproveitamento dessa biomassa visando a obtenção de produtos de maior valor agregado.

5 AGRADECIMENTOS

A FAPERGS - Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS - pelo apoio financeiro. Ao projeto do Edital 01/2017 – ARD, processo 17/2551-0000893-6 e ao projeto do EDITAL 04/2016 - PROGRAMA DE NUCLEAÇÃO DE GRUPOS DE PESQUISA, processo 16/2551-0000522-2.

6 REFERÊNCIAS

ALLEN, S. G.; KAM, L. C.; ZEMANN, A. J.; ANTAL, M. J. Fractionation of sugar cane with hot, compressed liquid water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 2709-2715, 1996.

AOAC. Association of official analytical chemists – AOAC. 16th. Washington, USA: Official of Analysis, 1997.

BEVILAQUA, D. B. Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz. 2010. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, Brasil.

BOZELL, J. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, p. 227-239, 2000.

BRODT, S.; KENDALL, A.; MOHAMMADI, Y.; ARSLAN, A.; YUAN, J.; LEE, I. S.; LINQUIST, B. Life cycle greenhouse gas emissions in California rice production. *Field Crops Research*, v. 169, p. 89-98, 2014.

CANTERO, D. A.; BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J. Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 96, p. 21-35, 2015.

CARDENAS-TORO, F. P.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; PETENATE, A. J.; FILHO, F. M.; MEIRELES, M. A. A. Integrated supercritical extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 42-48, 2014.

CONAB. Follow-up of Brazilian safra 2015/2016 - grains - eleventh survey. National supply company, v. 11, p. 1-176, 2016. ISSN 2318-6852.

DUSA. DUSA PHARMACEUTICS COMPANY. 2008. Acesso em: 16 de junho.

FDA. U.S FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. USA, 2008. Acesso em: 15 de junho.

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. *Bior Techn.* v.102, p. 2910-2915, 2011.

KRISHANIA, M.; KUMAR, V.; SANGWAN, R. S. Integrated approach for extraction of xylose, cellulose, lignin and silica from rice straw. *Bioresource Technology Reports*, v. 1, p. 89-93, 2018.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 4, p. 449-467, 2012.

MOLINER, C.; BOSIO, B.; ARATO, E.; RIBES, A. Thermal and thermo-oxidative characterisation of rice straw for its use in energy valorisation processes. *Fuel*, v. 180, p. 71-79, 2016.

PRADO, J. M.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; FOLEGATTI-ROMERO, L. A.; MAUGERI-FILHO, F.; MEIRELES, M. A. A. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 89, p. 89-98, 2014.

PRADO, J. M.; LANCHOS-PEREZ, D.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugar: A review. *Food and Bioproducts Processing*, v. 98, p. 95-123, 2016.

R.C.A. Castro, B.G. Fonseca, H.T.L. Santos, I.S. Ferreira, S.I. Mussato, I.C. Roberto, Alkaline deacetylation as a strategy to improve sugars recovery and ethanol production from rice straw hemicellulose and cellulose, *Industrial Crops and Products* In Press (2016).

RABELO S.C, ANDRADE R.R, MACIEL FILHO R, COSTA A.C, Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel*. v.136, p. 349-357, 2014.

RABELO S.C, ANDRADE R.R, MACIEL FILHO R, COSTA A.C, Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel*. v.136, p. 349-357, 2014.

SHAFIE, S. M.; IMAHLIA, T. M.; MASJUKI, H. H. Life cycle assesment of rice straw co-firing with coal power generation in Malaysia. *Energy*, v. 57, p. 284-294, 2013.

SINGH, R.; KRISHNA, B. B.; MISHRA, G.; KUMAR, J. Strategies for selection of thermo-chemical process for the valorisation of biomass. *Renewable energy*, v. 98, p. 1226-237, 2016.

TANAKA, M.; TAKAMIZU, A.; HOSHINO, M.; SASAKI, M.; GOTO, M. Extraction of dietary fiber from Citrus Junos peel with subcritical water. *Food and bioproducts processing*, v. 90, p. 180-186, 2012.

USDA. Food Price policy in an era of market instability. Colorado, United States: 2015.

XIAO, N.; LUO, H.; WEI, W.; TANG, Z.; HU, B.; KONG, L.; SUN, Y. Microwave-assisted gasification of rice straw pyrolytic biochar promoted by alkali and alkaline earth metals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 173-179, 2015.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable energy Reviews*, v. 66, p. 751-774, 2016.

ZALENGERA, C.; BLANCHARD, R. E.; EAMES, P. C.; JUMA, A. M.; CHITAWO, M. L.; GONDWE, K. T. Overview of the Malawi energy situation and a pestle analysis for sustainable developement of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 38, p. 335-347, 2014.