



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE

JÉSSYKA RIBEIRO SANTOS

CASCA DE MARACUJÁ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIORREFINARIAS

PALMAS - TO

2023

JÉSSYKA RIBEIRO SANTOS

CASCA DE MARACUJÁ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIORREFINARIAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências do Ambiente da Universidade Federal do Tocantins (UFT), como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências do Ambiente.

Linha de pesquisa: Biodiversidade e Recursos Naturais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Elisandra Scapin

PALMAS - TO

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

S237c Santos, Jéssyka Ribeiro.

Casca de maracujá como matéria-prima para biorrefinarias. / Jéssyka Ribeiro Santos. – Palmas, TO, 2023.

69 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Ciências do Ambiente, 2023.

Orientadora : Elisandra Scapin

1. Biorrefinaria. 2. Resíduo. 3. Desenvolvimento sustentável. 4. Compostos furânicos. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JÉSSYKA RIBEIRO SANTOS

CASCA DE MARACUJÁ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA BIORREFINARIAS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Mestrado em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins, na linha de pesquisa Biodiversidade e Recursos Naturais.

Data de aprovação: 01/03/2023

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a. Elisandra Scapin – Orientadora
PPGCiamb/UFT

Prof.^a Dr.^a. Magale Karine Diel Rambo
PPGCiamb/UFT

Prof. Dr. Gilliano José Mazzetto de Castro
Centro Universitário Católica do Tocantins/UniCatólica

Dedico este trabalho à minha avó Idalice (in memoriam), que sempre apoiou as minhas escolhas e que não pôde estar ao meu lado neste momento tão importante, mas que sempre torceu muito por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me mantido na trilha certa durante este estudo com saúde e forças para chegar até o final.

Aos meus pais, exemplos de luta, força e perseverança, por todo incentivo para que eu pudesse concluir mais uma etapa. Obrigada por me ensinar, ajudar e auxiliar em tudo. E a minha irmã pelo apoio. A sua felicidade é a minha felicidade.

Deixo um agradecimento especial a minha orientadora e amiga pelo incentivo, por sempre estar presente e pela dedicação e esforço, não só na orientação deste trabalho, mas em outras áreas dentro e fora da universidade. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

Aos meus parceiros de pesquisa, Guenther, Nicole e Mariana, por todo ensinamento, disponibilidade, apoio na pesquisa, companheirismo e amizade.

Ao meu namorado por estar ao meu lado em todos os momentos tornando os meus dias mais leves, por me fazer ter confiança em todas as minhas decisões e por compreender minha dedicação aos estudos.

À professora Dr.^a Magale Karine Diel Rambo pela parceria e suporte prestado durante a pesquisa. Pela sua participação da banca examinadora, que também teve participação do professor Dr. Gillianno José Mazzetto de Castro, agradeço pela disponibilidade.

À Universidade Federal do Tocantins e a todos os professores do meu curso pela qualidade de ensino oferecida.

Os técnicos dos Laboratórios de Química, de Pesquisa em Produtos Naturais, Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis, Microbiologia Ambiental e Biotecnologia, Análise de Alimentos, em nome da Rachel Nunes, Robson Barbosa, Larissa Gualberto e Álvaro Alves, Márcia Regina, Douglas Martins por toda paciência, disponibilidade e suporte prestado na realização das análises químicas.

Ao Laboratório de Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química da UFSM, em nome do professor Dr. Daniel Bertuol, pela contribuição e colaboração na realização deste trabalho.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa concedida.

Por fim, o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
A.O.A.C.	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CF	Teor de Carbono Fixo
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
FDA	Fibra em Detergente Ácido
FDCA	Ácido-furanodicarboxílico
FDN	Fibra em Detergente Neutro;
FF	Furfural
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
H ₂ O	Molécula de Água
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HMF	5-Hidroximetilfurfural
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
min.	Minuto
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetro
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
TMV	Teor de Matéria Volátil
TNT	Tecido não Tecido
W	Teor de Umidade

Produção Científica gerada durante o Mestrado

a) Trabalho apresentado em evento:

SANTOS, J. R.; BORGES, M.; MARASCA, N.; RAMBO, M. K. D.; SCAPIN, E. Caracterização Físico-Química de Biomassas da Amazônia Legal com Potencial para uso em Biorrefinarias. **2º Congresso Brasileiro de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia**, Belém – PA, 2022.

SANTOS, J. R.; SCAPIN, E. Casca de maracujá como matéria-prima para biorrefinarias – sustentabilidade, tecnologia e inovação. *In: IV Colóquio do Programa de Pós-graduação em Ciências do Ambiente da UFT*, 2022.

b) Artigo científico submetido para publicação:

SANTOS, J. R.; VIANA, G. C. C.; BARBOSA, R. S.; BORGES, M. S.; RAMBO, M. K. D.; BERTUOL, D. A.; SCAPIN, E. Efeito dos diferentes pré-tratamentos da biomassa de casca de *Passiflora edulis* no processo de conversão em bioprodutos para biorrefinarias.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá (*Passiflora edulis*) e o seu processamento gera inúmeras toneladas de resíduos nas indústrias que são descartados de forma inadequada contribuindo para a poluição ambiental. Devido a composição química favorável desses resíduos agroindustriais, o presente estudo propõe o aproveitamento da casca de maracujá-amarelo na produção de açúcares e químicos de alto valor agregado para as biorrefinarias. Foi realizada a caracterização química da biomassa através de procedimentos normatizados da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), Laboratório de Energia Renovável (NREL) e Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.). Analisou-se a eficiência do pré-tratamento assistido por ultrassom, no intuito de conferir maior rentabilidade e sustentabilidade ao processo. Um planejamento experimental do tipo fatorial completo foi realizado para obtenção das condições ótimas variando concentração (2,5 e 5% de HCl; 4 e 8% de NaOH; e água destilada) e tempo (0,5 e 1 hora) para rendimento de açúcares e aumento da acessibilidade à celulose e hemicelulose. Posteriormente avaliou-se a eficiência da hidrólise pré-tratada para produção de açúcares e compostos furânicos, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural (FF). Os produtos obtidos foram analisados por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise de difratômetro de raios X (DRX). As condições otimizadas para o pré-tratamento foram de HCl 2,5%, NaOH 4% e aquoso, em tempos de sonicação de 1 hora. Os maiores rendimentos de glicose (0,5%), HMF (0,009%) e FF (0,09%) foram registrados a partir da hidrólise pré-tratada com HCl 2,5% em 1h. Porém, os baixos rendimentos encontrados nas hidrólises pré-tratadas demonstraram a baixa eficiência dessa etapa para formação de compostos de alto valor agregado para as biorrefinarias. Os espectros de infravermelho e os difratogramas foram utilizados para analisar o efeito dos tratamentos na estrutura da biomassa. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a casca de maracujá-amarelo apresenta potencial para produção de açúcares e compostos furânicos, possibilitando agregar valor ao resíduo promovendo a sustentabilidade, além de gerar renda extra aos grandes e pequenos produtores.

Palavras-chave: *Passiflora edulis*, Pré-tratamento, Hidrólise, Compostos furânicos, Ultrassom.

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer of passion fruit (*Passiflora edulis*) and its processing generates countless tons of waste in industries that are improperly discarded, contributing to environmental pollution. Due to the favorable chemical composition of these agro-industrial residues, the present study proposes the use of yellow passion fruit peel in the production of sugars and chemicals with high added value for biorefineries. The chemical characterization of the biomass was carried out using standardized procedures of the American Society for Testing and Materials (ASTM), Renewable Energy Laboratory (NREL) and Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.). The efficiency of ultrasound-assisted pre-treatment was analyzed in order to provide greater profitability and sustainability to the process. A complete factorial experimental design was carried out to obtain the optimal conditions varying concentration (2.5 and 5% of HCl; 4 and 8% of NaOH; and distilled water) and time (0.5 and 1 hour) for yield of sugars and increased accessibility to cellulose and hemicellulose. Subsequently, the efficiency of the pre-treated hydrolysis for the production of sugars and furan compounds, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (FF) was evaluated. The products obtained were analyzed using high performance liquid chromatography (HPLC), Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and X-ray diffractometer analysis (XRD). The optimized conditions for the pretreatment were 2.5% HCl, 4% NaOH and aqueous, in sonication times of 1 hour. The highest yields of glucose (0.5%), HMF (0.009%) and FF (0.09%) were recorded from hydrolysis pre-treated with 2.5% HCl in 1h. However, the low yields found in the pre-treated hydrolysis demonstrated the low efficiency of this step for the formation of high added value compounds for the biorefineries. Infrared spectra and diffractograms confirmed the efficiency of the hydrolysis. From the results obtained, it was concluded that the yellow passion fruit peel has potential for the production of sugars and furan compounds, making it possible to add value to the waste by promoting sustainability, in addition to generating extra income for large and small producers.

Keywords: *Passiflora edulis*, Pre-treatment, Hydrolysis, Furan compounds, Ultrasound.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Produção brasileira de maracujá por região fisiográfica em 2021.....	20
Figura 2- Partes constituintes do maracujá-amarelo (<i>Passiflora edulis</i>).....	23
Figura 3- Biorrefinaria integrada no processo de bioeconomia circular.....	25
Figura 4- Estrutura da parede celular das plantas.....	27
Figura 5- Produtos da biorrefinaria.....	29
Figura 6- Principais produtos da hidrólise da biomassa lignocelulósica.....	31
Figura 7- Efeito do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.....	34
Figura 8- Clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose em meio ácido e obtenção da glicose.....	40
Figura 9- Resumo gráfico (GA).....	47
Figura 10- Gráficos de superfície de resposta do efeito do pré-tratamento ácido assistido por ultrassom sob produção de a) Glicose; b) Frutose; c) HMF e d) Furfural.....	55
Figura 11- Diagramas de Pareto de (a) Glicose, (b) Frutose, (c) HMF e (d) FF dos efeitos do planejamento fatorial completo, onde T é o tempo e [HCl] é a concentração de HCl.....	56
Figura 12- Gráficos de superfície de resposta do efeito do pré-tratamento básico assistido por ultrassom sob produção de a) Glicose e b) Frutose.....	57
Figura 13- Diagramas de Pareto de (a) Glicose e (b) Frutose dos efeitos do planejamento fatorial completo, onde T é o tempo e [NaOH] é a concentração de NaOH.....	58
Figura 14- Efeito dos diferentes pré-tratamentos na hidrólise.....	60
Figura 15- FTIR da hidrólise da amostra sem pré-tratamento e pré-tratada.....	62
Figura 16- Difrátogramas de raios X de casca de maracujá não tratada e tratada.....	63
Gráfico 1- Produção de Maracujá no Tocantins no período de 2017 a 2021.....	20
Quadro 1- Vantagens e desvantagens de métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição da casca, polpa, suco e sementes do maracujá-roxo.....	23
Tabela 2- Principais compostos químicos de base biológica derivados de carboidratos.....	30
Tabela 3- Composição química da biomassa bruta.....	53
Tabela 4- Planejamento fatorial completo (HCl, NaOH e H ₂ O) com 2 repetições para a produção de açúcares e compostos furânicos.....	54
Tabela 5- Análise de variância para produção de glicose, frutose, HMF e FF a partir de pré-tratamentos (HCl, NaOH e H ₂ O).....	58

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	13
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. ESTRUTURA DO TRABALHO	16
4. REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1. Maracujá	18
4.1.1. Casca de maracujá	21
4.2. Biorrefinarias	24
4.3. Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica	26
4.4. Produtos da Biorrefinaria	28
4.5. Tecnologias de conversão da biomassa lignocelulósica	32
4.5.1. Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	33
4.5.1.1. Pré-tratamento mecânico.....	37
4.5.1.2. Pré-tratamento assistido por ultrassom.....	37
4.5.1.3. Pré-tratamento químico.....	38
4.5.2. Hidrólise	39
5. REFERÊNCIAS	41
CAPÍTULO II	47
6. Artigo - Efeito dos diferentes pré-tratamentos da biomassa de casca de <i>Passiflora edulis</i> no processo de conversão em bioprodutos para biorrefinarias	47
CAPÍTULO III	68
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	68

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A fruticultura é uma atividade econômica responsável por gerar riqueza e renda no Brasil. O país é o terceiro maior produtor mundial de frutas, produzindo mais de 41 milhões de toneladas (FONSECA, 2022). O aumento do consumo nacional de frutas (“*in natura*” e processadas) pode ser apontado como uma tendência recente que afeta diretamente a indústria de processamento de frutas.

Dentre a diversidade de frutas produzidas no Brasil o maracujá ocupa lugar de destaque, chegando a produzir em torno de 684 mil toneladas no ano de 2021, se tornando o maior produtor mundial do fruto (MOTA; CARVALHO; VIRGENS, 2022; IBGE, 2021). A espécie mais cultivada no mundo é a *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* correspondendo a mais de 95% da produção de maracujá, também chamado de maracujá-amarelo, utilizado principalmente no preparo de sucos e seus derivados, gerando grandes quantidades de resíduos provenientes do seu processamento (SANTOS et al., 2020).

Esses resíduos são compostos por sementes, cascas e bagaço, correspondendo a mais da metade da massa do fruto. As cascas são compostas do “flavedo” ou epicarpo e do “albedo” ou mesocarpo, facilmente separáveis da polpa, que corresponde à fração comestível do fruto. Elas são constituídas majoritariamente por celulose, hemicelulose, lignina e pectina (MOTA; CARVALHO; VIRGENS, 2022).

Nos últimos anos as cascas de maracujá tem sido utilizadas por produtores rurais na suplementação da alimentação animal, como ração para bovinos e aves, e na fabricação de produtos alimentares ou farmacêuticos (COELHO; AZÊVEDO; UMSZA-GUEZ, 2016; OLIVEIRA, 2018). Porém, esses resíduos ainda são pouco aproveitados em relação ao grande volume de produção e acabam sendo desprezados e descartados de forma inadequada comprometendo o meio ambiente (ASCHERI et al., 2013).

Como este volume de resíduos representam inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos, além de ajudar a prevenir a poluição ambiental causada pelo seu descarte, também é de grande interesse para criar um desenvolvimento sustentável, tornando possível que a sociedade entre em harmonia com elementos ambientais e econômicos, possibilitando os avanços científicos e tecnológicos.

Atualmente a literatura apresenta um vasto estudo sobre a utilização de biomassas residuais como matéria-prima na produção de bioprodutos das biorrefinarias. A utilização de

biomassa lignocelulósica emergiu como uma das alternativas mais promissoras em substituição aos combustíveis fósseis, sendo uma matéria-prima renovável, de baixo custo e de fácil acesso, evitando a concorrência com fontes de alimento e terras aráveis (ASIM et al., 2019; LI; YANG; ZHANG, 2019).

A biomassa é o material mais abundante da Terra e pode ser utilizada como fonte de carbono nas biorrefinarias. Os seus principais componentes poliméricos são a celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (5-30%) (PATEL; SHAH, 2021), e a partir de métodos de extração adequados, açúcares e outros compostos podem ser obtidos destes. Esses açúcares têm atraído muita atenção pois são usados como moléculas de plataforma, sendo convertidos em produtos de alto valor agregado para a indústria (LEE; WU, 2021; NING et al., 2021).

Um dos métodos mais utilizados na produção de compostos de alto valor agregado é a hidrólise, que contribui para o desenvolvimento de tecnologias limpas e pode ser utilizada como uma alternativa para o tratamento de biomassa residual. No entanto, este processo requer uma etapa prévia de pré-tratamento da biomassa objetivando diminuir sua recalcitrância, tornando-a mais acessível às etapas posteriores (PATRI et al., 2021).

O pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas é extremamente necessário para a desestruturação da parede celular e disponibilização dos açúcares para conversões bioquímicas e/ou químicas. Esses tratamentos permitem aumentar a área superficial e a porosidade da parede celular, seja modificando ou removendo lignina e hemicelulose, objetivando aumentar a digestibilidade da biomassa e os rendimentos de açúcares durante a hidrólise (LIMA; GUTARRA; CAMMAROTA, 2019).

Tendo em vista este cenário, muitos autores estudaram diferentes metodologias de pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, através de métodos físicos como o mecânico e ultrassom, métodos químicos como a utilização de compostos ácidos e compostos alcalinos, e métodos físico-químicos (HALDER et al., 2019; KUMAR et al., 2020; NING et al., 2021)

Diante da extensa possibilidade de obter açúcares e compostos de alto valor agregado por meio de biomassas, o presente estudo propõe o aproveitamento do resíduo da casca de maracujá-amarelo na produção de compostos de alto valor agregado, analisando a eficiência de diferentes metodologias verdes durante o pré-tratamento. Aliado a isso, este trabalho visa também propor um novo viés para aproveitamento das cascas como forma de eliminar um passivo ambiental além de agregar valor a essa biomassa residual.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial do aproveitamento da casca de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) como matéria-prima para a produção sustentável de bioprodutos, contribuindo para a mitigação do crescente problema ambiental de disposição irregular de resíduos do processamento de maracujá e como forma de agregar valor a esse subproduto.

2.2. Objetivos específicos

- a) Avaliar a composição química da casca de maracujá-amarelo com procedimentos voltados para utilização nas biorrefinarias;
- b) Examinar as condições ótimas de pré-tratamento da biomassa com vistas à melhora no rendimento de açúcares possibilitando aumentar a eficiência do processo;
- c) Analisar a eficiência da hidrólise ácida utilizando as condições ótimas de pré-tratamento com vistas a produção de açúcares e compostos furânicos;
- d) Investigar o efeito dos pré-tratamentos testados sobre a cristalinidade da casca de maracujá-amarelo.

3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Como na pesquisa houve a elaboração de um artigo submetido para publicação, a estruturação da dissertação foi composta por: Capítulo I que abrange a Introdução, os Objetivos, o Referencial Teórico e as Referências. Esse capítulo representa a contextualização do objeto de pesquisa da dissertação.

O Capítulo II apresenta o artigo submetido que abrange: a Metodologia, Resultados e Discussões da pesquisa.

Finalmente o Capítulo III engloba as Considerações Finais da dissertação.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

O setor de fruticultura é um dos segmentos de maior destaque na agricultura brasileira (SILVA, 2019). O Brasil gera cerca de 41 milhões de toneladas de frutas anualmente e é responsável por 4,6% do volume colhido no mundo, ocupando o terceiro lugar entre os países produtores de frutas, ficando atrás somente da China e Índia (FONSECA, 2022; DERAL, 2020).

O potencial do Brasil como produtor de frutas se deve às condições de clima e solo privilegiadas, posição geográfica e a grande extensão territorial do país, além dos investimentos dos setores públicos e privados em medidas de infraestrutura, capacitação, logística e inovação tecnológica (AMORIM, 2016). O setor está em grande expansão contribuindo também para o mercado internacional, e assim proporcionando um aumento significativo do setor na economia brasileira (SILVA, 2019).

Sendo assim, a fruticultura brasileira tem apresentado grande importância econômica, social e alimentar, visto que, gera oportunidades para os pequenos negócios brasileiros, servindo de fonte de alimentação e gerando grande quantidade de empregos. Sendo que este setor emprega cerca de 6 milhões de empregos de forma direta e indireta, o que corresponde a 16% de toda mão de obra empregada no setor do agronegócio (SILVA, 2019; DERAL, 2020).

Diversas espécies da fruticultura estão presentes em todas as regiões brasileiras, assim como pequenos, médios e grandes produtores para atender essa demanda. Devido a isso, pequenas e grandes empresas foram instaladas em todo o país para processar os diversos subprodutos derivados das frutas (polpa, sucos e néctares). Estima-se que 47% da produção do setor da fruticultura é destinado ao setor de processamento, onde cerca de 26% dos seus subprodutos são exportados, enquanto que o restante (cerca de 53%) da comercialização das frutas é destinada ao consumo “*in natura*” (AMORIM, 2016).

As principais frutas produzidas no Brasil são a laranja, a banana e o abacaxi, além de outras, incluindo-se as frutas cítricas (DERAL, 2020). O maracujá vem ganhando destaque no cenário nacional devido as variadas formas de utilização, sendo uma das frutas mais procuradas pelas indústrias de processamento (LANDAU; SILVA, 2020).

O processamento das frutas nas indústrias produtoras de sucos e seus derivados é uma atividade preocupante por ser responsável pela geração de toneladas de resíduos agroindustriais. Os principais resíduos gerados são as cascas, sementes e bagaço, provenientes do processo de despulpamento e esmagamento de grandes quantidades de frutas. Esses resíduos na maioria das vezes apresentam baixo valor econômico e não são aproveitados ficando

acumulados nos pátios das agroindústrias onde, por fim, acabam sendo descartados ou destinados a compostagem, transformando-se em um grande problema ambiental (NUNES, 2018).

Embora esses resíduos sejam biodegradáveis, vários problemas ambientais são decorrentes de sua deposição inadequada. Isto acontece porque os resíduos do processamento de indústrias de suco e derivados são compostos por grandes quantidades de água, base úmida e açúcares fermentáveis. O que torna o seu descarte diretamente no solo uma fonte de poluição ambiental devido a fermentação não controlada e a elevada quantidade de oxigênio gerada durante a sua decomposição (OLIVEIRA, 2018).

Assim, a busca pela sustentabilidade é necessária desde o momento da produção até o descarte, em especial devido ao impacto ambiental alcançado pelos resíduos sólidos gerados nas agroindústrias (ROMA DO CARMO et al., 2020). Vários estudos buscam a transformação dos resíduos gerados no processo de fabricação de sucos e derivados em produtos mais rentáveis, possibilitando agregar valor aos mesmos, representando assim uma fonte de renda alternativa com menor geração de resíduos (NUNES, 2018; OLIVEIRA, 2018).

4.1. Maracujá

O fruto do maracujá pertence ao gênero *Passiflora*, que abrange mais de 400 espécies, destacando-se na família *Passifloraceae* devido a sua importância econômica (FREITAS, 2018). O Brasil possui condições excelentes para o cultivo do maracujá, pois o maracujazeiro é uma planta cultivada em países de clima tropical e subtropical. A região de maior distribuição geográfica é o centro-norte do Brasil, encontrando-se pelo menos 79 espécies nessa região (ZERAİK et al., 2010).

Algumas características da cultura do maracujá são o rápido desenvolvimento do fruto que ocorre em 18 dias, e amadurecimento em 80 dias. Em geral, possuem formato ovóide, apresentando casca amarela e fina no período de maturação e polpa amarelada com teor ácido, o peso varia entre 70g e 130g dependendo da espécie (COELHO; AZÊVEDO; UMSZA-GUEZ, 2016). O maracujazeiro tem um longo período de safra, com período de colheita do fruto variando de 6 a 9 meses no ano após o primeiro plantio (CORDEIRO et al., 2019).

As atrativas qualidades de seus frutos, como aroma e sabor, assim como seu valor nutricional, compostos por diversos sais minerais e fonte de vitamina C, contribuíram para o aumento do seu consumo mundialmente (NGUYEN et al., 2021). Devido a isso, o maracujá apresenta um potencial econômico com inúmeras aplicações, qualidades medicinais e

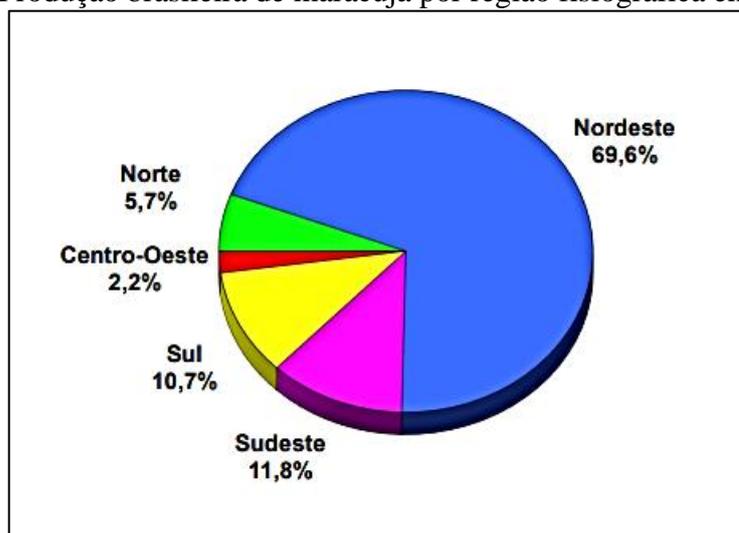
ornamentais e atendendo, principalmente, o mercado alimentício.

As espécies de maior comercialização no país e no mundo são o maracujá-amarelo ou azedo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*), o maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*). A espécie mais produzida mundialmente é o maracujá-amarelo, devido a qualidade de seus frutos, correspondendo a cerca de 95% da produção mundial de maracujá (ZHAO et al., 2023).

O maracujá-amarelo, também conhecido como maracujá-peroba, espécie nativa do Brasil, é altamente adaptado ao clima tropical, cujas temperaturas são mais elevadas, são plantas vigorosas e que apresentam alto rendimento de suco e frutos. O rendimento depende de fatores como o solo da região, espaçamento adequado entre os pomares, tratamentos culturais adequados, adubação e controle fitossanitário, pois, apesar do seu cultivo estar ganhando cada vez mais espaço, problemas como a incidência de pragas e doenças ainda são corriqueiros (FREITAS, 2018; CORDEIRO et al., 2019).

Sendo assim, a alta adaptabilidade dessa cultura ao clima nacional e a ampla distribuição geográfica proporcionou ao Brasil ser, atualmente, o maior produtor e consumidor mundial de maracujá (SANTOS et al., 2020). No ano de 2021 chegou a produzir, segundo dados do IBGE, aproximadamente 684 mil toneladas da fruta, sendo responsável por aproximadamente 65% da produção mundial da fruta (FONSECA et al., 2022).

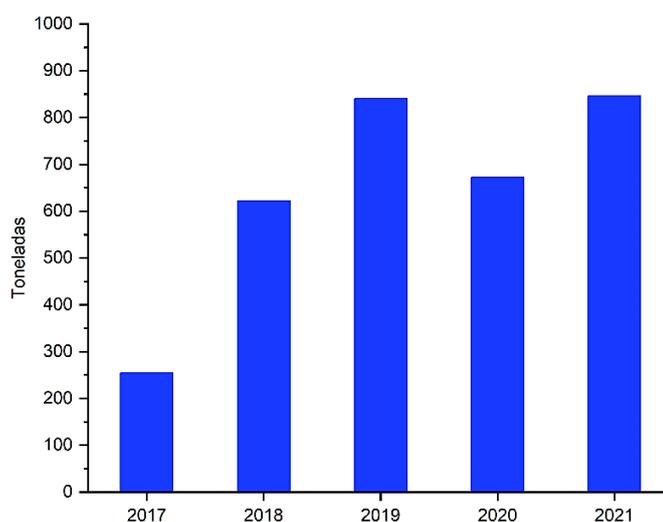
A Figura 1 demonstra que a região que mais se destaca em produção de maracujá é a região nordeste (476.006 t), seguido das regiões sudeste (80.569 t), sul (73.273 t), norte (39.275 t) e posteriormente região centro-oeste (14.870 t) do Brasil (IBGE, 2021). O Estado da Bahia é o maior produtor nacional de maracujá, produzindo cerca de 207.488 toneladas da fruta no ano de 2021 (IBGE, 2021).

Figura 1. Produção brasileira de maracujá por região fisiográfica em 2021.

Fonte: IBGE – Produção agrícola municipal (2021).

Por ser uma cultura originária de regiões tropicais, esta encontra no estado do Tocantins condições excelentes para seu cultivo, apresentando solos profundos e bem drenados, água em abundância para irrigação, facilidade de escoamento e comercialização (CORDEIRO et al., 2019).

Nos últimos anos a produção de maracujá no Tocantins aumentou (Gráfico 1), produzindo em 2021 cerca de 847 toneladas em 92 hectares de área colhida (IBGE, 2021). O estado apresenta assistência técnica forte para essa cultura, maior efetividade contra doenças (um dos principais problemas enfrentados na produção de frutos) e produz frutos maiores, apresentando uma oportunidade de se destacar dentro do mercado nacional (EMBRAPA, 2020).

Gráfico 1. Produção de Maracujá no Tocantins no período de 2017 a 2021.

Fonte: IBGE (2021).

A expansão da produção nacional de maracujá se deu a partir da década de 1990, quando as áreas cultiváveis aumentaram em razão da mudança da comercialização do fruto “*in natura*” para um produto de uso agroindustrial (GONÇALVES; SOUZA, 2006; FREITAS, 2018). Em razão disso as exportações do suco da fruta cresceram de forma decisiva, tornando o Brasil responsável por aproximadamente 76% da exportação do suco concentrado de maracujá para diversos países do mundo (NUNES, 2018). Segundo dados do IBGE, em 2019 o Brasil exportou cerca de 443.962 kg de volume do suco de maracujá.

Sendo assim, no mercado alimentício, a produção de maracujá atende dois blocos de comercialização. A comercialização do fruto “*in natura*”, destinado aos mercados municipais e atacadistas, feiras livres e pequenos estabelecimentos como hotéis e lanchonetes. E a produção de maracujá encaminhada para a indústria, onde os frutos são processados para obtenção de suco concentrado, polpa e seus derivados (SILVA; AZEVEDO; LISBÔA, 2021).

Nesse contexto, a produção de maracujá é uma atividade de grande importância, por ser uma cultura que pode ser lucrativa tanto para grandes quanto para pequenos produtores, pois além do retorno financeiro rápido é uma fonte alternativa de renda principalmente para o pequeno produtor, com pequenas áreas cultiváveis. É uma cultura que possibilita a utilização de mão-de-obra familiar, além de apresentar produtividade em vários meses do ano, e o produtor pode optar por atender tanto o mercado “*in natura*” quanto a indústria de processamento (FREITAS, 2018).

A comercialização do suco concentrado do fruto por meio do processamento do maracujá é a forma mais atraente e rentável de comercialização (NUNES, 2018). No Brasil, várias indústrias utilizam o fruto para produção de sucos e derivados. Segundo a base de dados da Econodata (2021), existem 4.368 empresas do setor de processamento do maracujá espalhadas por todo o país. O estado com mais empresas de processamento de maracujá é São Paulo, com 630 empresas.

4.1.1. Casca de maracujá

Nas indústrias de fabricação de sucos e derivados ocorre o aproveitamento apenas da polpa do fruto, sendo dispensados as cascas, sementes e o bagaço (SANTOS et al., 2020). Segundo alguns autores, esses resíduos constituem cerca de 75% do peso total do fruto sendo que metade corresponde a casca, podendo variar de acordo com a espécie (ZHAO et al., 2023; SILVA; AZEVEDO; LISBÔA, 2021).

Em decorrência da grande quantidade de frutos produzidos e processados no Brasil

destinados tanto para comercialização nacional quanto para o mercado de exportação, a quantidade de resíduos produzidos por toneladas de suco processado é bastante expressiva. Cerca de 54 mil toneladas de resíduos entre sementes e cascas são geradas nas indústrias (COELHO; AZÊVEDO; UMSZA-GUEZ, 2016).

Os resíduos, são pouco aproveitados levando-se em consideração o grande volume de produção existente, sendo geralmente desprezados e/ou descartados de forma inadequada. Isto acaba comprometendo o ecossistema, uma vez que são materiais altamente poluentes, compostos de base úmida e açúcares fermentáveis, contribuindo para a poluição ambiental (ZHAO et al., 2023).

Embora sejam destinados, em sua maioria, a aterros sanitários, esses materiais podem ser reaproveitados e utilizados como ração animal, compostados ou aplicados em outros processos industriais (SILVA; AZEVEDO; LISBÔA, 2021). Sendo assim, a casca de maracujá possui grande potencial econômico e nutricional. Estudos relataram que esse material possui maior teor de nutrientes do que a polpa da fruta (FONSECA et al., 2022) e a sua reutilização pode representar ainda uma complementação financeira para o pequeno produtor, visto que se trata de resíduo desprezado pela indústria.

Na Figura 2 observa-se a composição da casca de maracujá-amarelo, composta pelo flavedo (epicarpo) e pelo albedo (mesocarpo). O flavedo corresponde a camada externa da casca de coloração verde e amarela, rica em substâncias químicas como carotenóides, vitaminas e óleo essencial. Já o albedo corresponde a camada interna branca, aderente à casca, rica em hemicelulose, celulose, lignina, glicídeos solúveis, substâncias pécticas e compostos fenólicos, o que lhe confere grande potencial para reaproveitamento. (CAZARIN et al., 2014; SANTOS et al., 2020).

Figura 2. Partes constituintes do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis*).



Fonte: Autora (2022).

Fonseca e colaboradores (2022), compararam a composição química da casca, polpa, suco e sementes do maracujá-roxo. Os resultados da análise da casca demonstraram elevados teores de carboidratos totais, fibras alimentares, proteínas, lipídeos e cinzas (Tabela 1).

Tabela 1. Composição da casca, polpa, suco e sementes do maracujá-roxo.

Composição	Casca ^a	Polpa	Suco	Sementes
Carboidratos totais (mg)	807	894	132~165	699
Fibra alimentar (mg)	617	14,0	1,0~2,0	438~551
Proteína (mg)	64,7~75,0	65,3~77,0	3,9~12,0	122~132
Lipídeo (mg)	4,0~48,9	7,0~10,9	0,0~0,5	149~301
Cinzas (mg)	79,3	29,5	3,4~6,0	13,4~18,5

Valores de 1 g de peso seco; ^a: Epicarpo + Mesocarpo; Fonte: “adaptado de” FONSECA et al. (2022).

Em decorrência dos atrativos compostos presentes na casca, nos últimos anos, pesquisadores analisaram a utilização desses resíduos no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado como, por exemplo, na fabricação de doces em calda, farinhas com alto teor de fibras para utilização em produtos alimentícios ou ainda no uso farmacêutico e cosmético (OLIVEIRA et al., 2002; ISHIMOTO et al., 2007; COELHO; AZÊVEDO; UMSZA-GUEZ, 2016; OLIVEIRA, 2018).

Embora, o aproveitamento de resíduos vegetais como fonte de fibra alimentar em produtos alimentícios apresente grande potencial, o produto final deve proporcionar segurança toxicológica para o consumidor. Sendo assim, é necessário analisar outras utilizações para a casca de maracujá que não apresentem risco toxicológico no consumo, pois esta possui

compostos considerados altamente tóxicos (glicosídeos cianogênicos), sendo necessário que haja tratamento da mesma afim de reduzir ou eliminar estes compostos antes do consumo (FONSECA et al., 2022).

Dessa forma, devido as propriedades desses resíduos, o reaproveitamento da casca de maracujá torna-se uma opção tanto para explorar seu alto valor nutricional, como para sua utilização como matéria-prima na elaboração de novos produtos à base de açúcares na biorrefinaria, contribuindo com a diminuição de descartes ao meio ambiente e agregando valor ao resíduo.

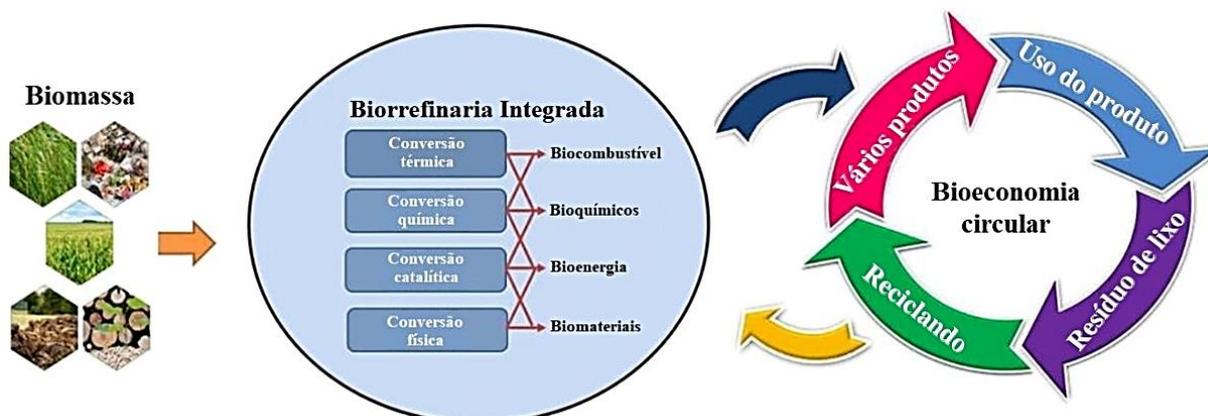
4.2. Biorrefinarias

Devido a crescente preocupação com as mudanças climáticas e a exigência de legislações ambientais, as indústrias se encontram obrigadas a buscar alternativas para o uso sustentável dos seus resíduos de matéria-prima, visando a recuperação de compostos economicamente interessantes a partir desses produtos. A possibilidade de agregar valor aos resíduos agroindustriais tem incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias ajudando a reduzir custos e aumentando a credibilidade final do produto (VELVIZHI et al., 2022).

O uso dos resíduos agroindustriais pode ser uma fonte de materiais estratégicos para algumas indústrias. Atualmente, o mercado busca por produtos de alta qualidade e eficiência de produção, integrando aspectos de proteção do meio ambiente e sustentabilidade do processo. Esse sistema de reutilização de resíduos apresenta um grande potencial econômico e ecológico (VELVIZHI et al., 2022).

No processo de valorização dos resíduos destacam-se as biorrefinarias que são instalações que utilizam a biomassa como matéria-prima na síntese de materiais com maior valor agregado, como para a produção integrada de energia, plataformas químicas e biomateriais (LEE; WU, 2021; PATEL; SHAH, 2021). A biorrefinaria integrada abre caminho para uma economia circular (Figura 3), fechando o ciclo dos processos da indústria com um gerenciamento eficaz dos resíduos (VELVIZHI et al., 2022). Dessa forma, a biomassa lignocelulósica apresenta grande potencial como fonte de energia renovável além de ser uma boa alternativa para mitigar as mudanças climáticas globais.

Figura 3. Biorrefinaria integrada no processo de bioeconomia circular.



Fonte: “Adaptado de” VELVIZHI et al. (2022).

Nas últimas décadas, em decorrência da rápida expansão populacional e do rápido desenvolvimento industrial, os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) têm sido muito utilizados acarretando em mudanças climáticas observadas por todo o globo. Esses combustíveis fósseis além de aumentarem a emissão de gases de efeito estufa também são recursos não renováveis, ou seja, que se esgotarão algum dia. Na tentativa de mitigar os efeitos causados por estes, fontes de energia renováveis e limpas tem sido exploradas, dentre elas está a biomassa (NING et al., 2021).

As biorrefinarias apresentam crescente interesse pois desenvolvem tecnologias capazes de decompor recursos biológicos complexos em materiais altamente valiosos (LEE; WU, 2021). Sendo assim, vários tipos de matérias-primas de biomassa para as biorrefinarias foram descobertas e divididas em três categorias: primeira geração, segunda geração e terceira geração (NING et al., 2021).

As matérias-primas de primeira geração se referem a plantas ricas em açúcares, amidos e óleos, utilizados, principalmente, na produção de biocombustíveis. Porém, por serem matérias-primas comestíveis, sempre vão competir com culturas alimentares, além de promoverem o desmatamento para a disposição de terras aráveis (KUMAR et al., 2020; NING et al., 2021).

As plantas não alimentares como culturas não comestíveis, por exemplo o capim e a biomassa lignocelulósica (resíduos agrícolas, florestais e alimentares), representam as matérias-primas de segunda geração. A sustentabilidade dessa biomassa é baseada no princípio de não precisar de grandes terras agricultáveis, pois ou utilizam de terras marginais ou são resíduos de culturas. Essas biomassas são fontes abundantes de matéria-prima, são representadas por cascas, sementes, caules, entre outros que vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos

para produção e biocombustíveis ou composto de alto valor agregado (NING et al., 2021).

Já as matérias-primas de terceira geração são materiais desenvolvidos recentemente e consistem de cianobactérias e microalgas. São biomassas que apresentam grande potencial devido seu rápido crescimento, alta produção e não necessitam de terras aráveis. Porém, ainda está no estágio inicial de estudos necessitando de mais inovação visando minimizar o alto custo operacional para sua utilização eficiente (KUMAR et al., 2020; NING et al., 2021).

Devido a estas qualidades, os resíduos do processamento de maracujá, mais especificamente as cascas, são materiais promissores na utilização nas biorrefinarias, pois apresentam uma fonte importante de açúcares de biomassa lignocelulósica (OLIVEIRA, 2018).

4.3. Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica

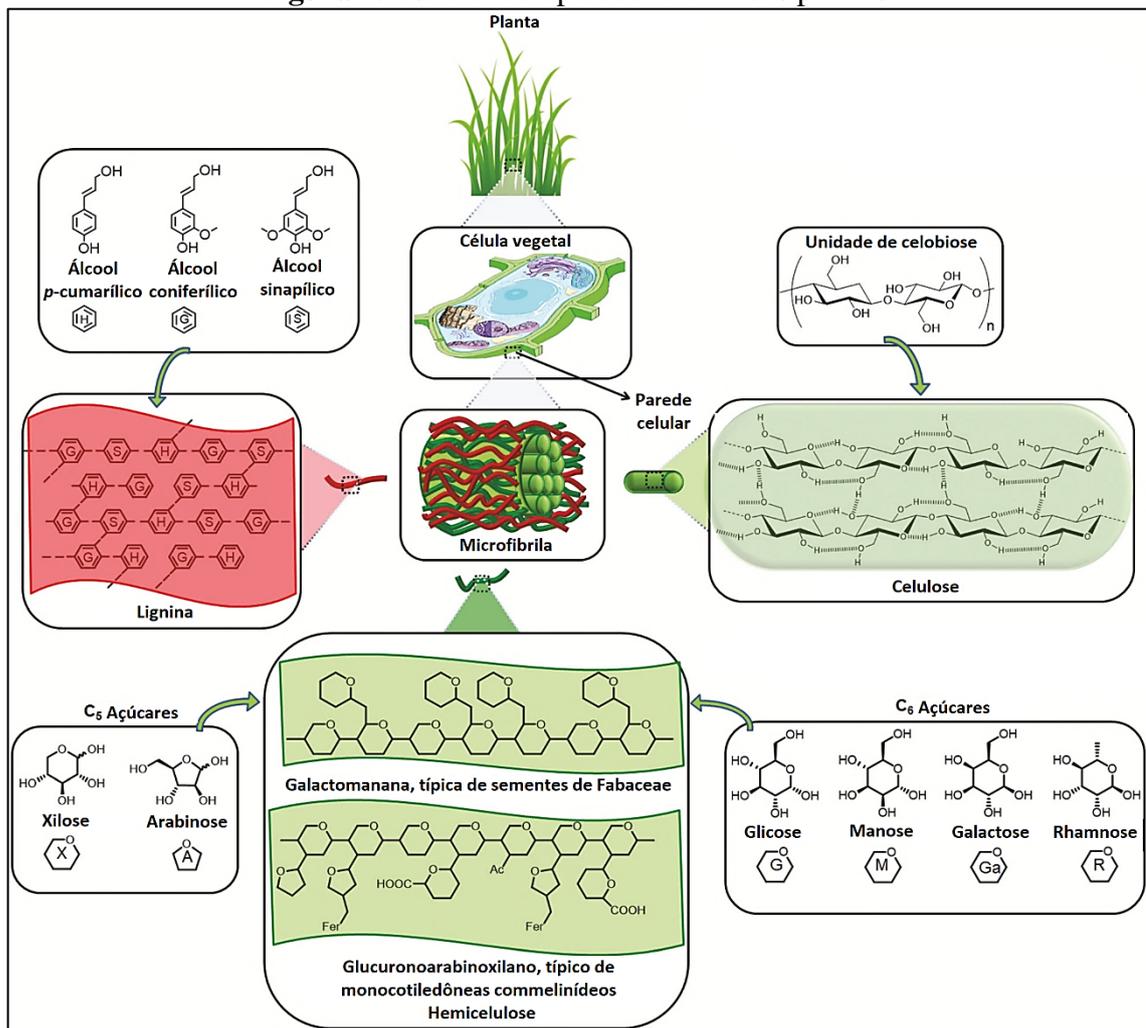
A biomassa lignocelulósica se caracteriza por ser a mais promissora entre as matérias-primas analisadas devido a sustentabilidade do processo. A biomassa é a matéria orgânica seca das plantas, é o material mais abundante da Terra e pode ser utilizada como fonte de carbono nas biorrefinarias reduzindo a alta dependência por combustíveis fósseis (VELVIZHI et al., 2022).

A matriz lignocelulósica compreende uma estrutura tridimensional amorfa composta por celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (5-30%) (PATEL; SHAH, 2021), e a partir de métodos de extração adequados, açúcares e outros compostos podem ser obtidos a partir da celulose e da hemicelulose. Esses açúcares têm atraído muita atenção pois, são usados como moléculas plataforma, sendo convertidos em produtos de alto valor agregado para a indústria (LEE; WU, 2021; NING et al., 2021).

Porém, a biomassa lignocelulósica apresenta elevada recalcitrância devido a sua composição de natureza polimérica. Estes polímeros constituem a compacta parede celular das plantas que é essencial para inúmeros processos como, crescimento e desenvolvimento das plantas. A parede celular é responsável pela resistência mecânica das plantas, sendo importantes por promoverem a junção das células (MACEDO, 2016).

Essa estrutura rígida das plantas é caracterizada por ligações covalentes e de hidrogênio que conectam a celulose e a hemicelulose uma à outra, e posteriormente ambas se ligam à lignina formando uma matriz lignocelulósica entrelaçada (Figura 4), composta de diversos açúcares (PATEL; SHAH, 2021).

Figura 4. Estrutura da parede celular das plantas.



Fonte: "Adaptado de" ISIKGOR e BECER (2015).

Conforme observado na Figura 4, a celulose é um polímero natural de glicose, onde as unidades de celulose são ligados entre si por ligações glicosídicas do tipo β-1,4. Os monômeros de glicose dispostos paralelamente são girados 180° para formar a celobiose, que é a unidade dissacarídea repetida ao longo da cadeia de celulose (MAGALHÃES et al., 2019). Cada molécula de glicose apresenta três grupos hidroxila e as cadeias de celulose formam uma estrutura cristalina através de ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular (PEREIRA; ANJOS, MAGNAGO, 2019).

Já a hemicelulose é uma substância amorfa e composta por heteropolissacarídeos de hexoses (galactose, glicose e manose), pentoses (arabinose e xilose), e ainda quantidades que variam dependendo do tipo de planta (ISIKGOR; BECER, 2015). A hemicelulose é composta principalmente de xilose e arabinose, que representam cerca de 90% e 10% de sua estrutura, respectivamente, e são ligadas por ligações β-1,4. No entanto, existe uma diversidade de monômeros presentes nas hemiceluloses que variam dependendo da natureza e da fonte da

biomassa lignocelulósica (MAGALHÃES et al., 2019).

A lignina é um biopolímero aromático e rígido ligado a hemicelulose através de ligações covalentes, conferindo rigidez e compacidade a parede celular da planta. A lignina é composta por três monômeros de fenilpropanoide: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (MAGALHÃES et al., 2019).

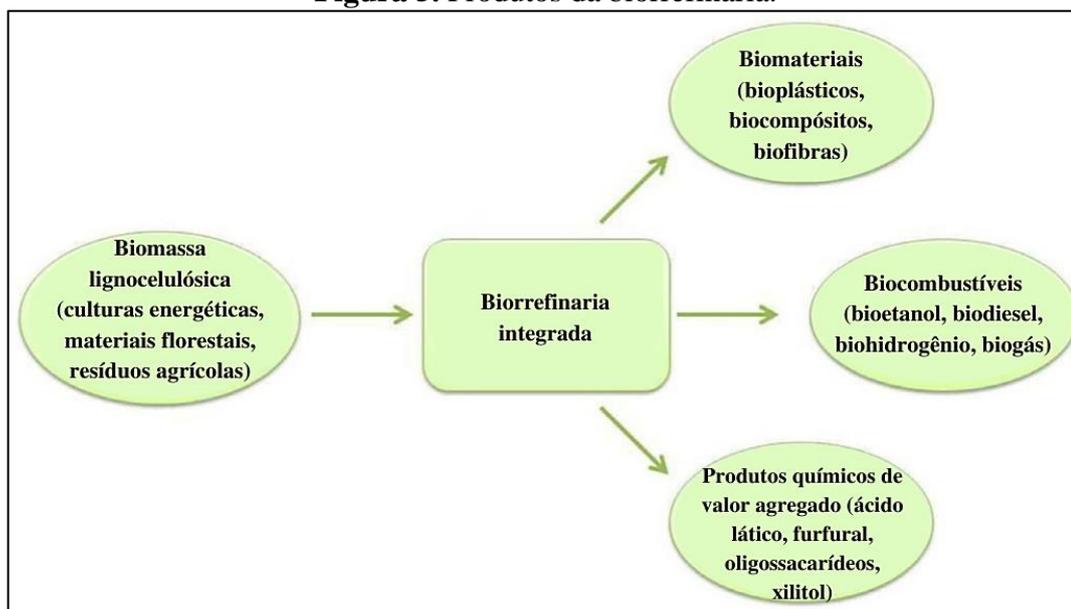
Todas essas características dos componentes estruturais da biomassa lignocelulósica fornecem resistência natural, a “recalcitrância da biomassa”, necessária para que a planta resista a processos naturais de ações microbianas e enzimáticas (KUMAR et al., 2020). Sendo necessário então que para sua utilização nas biorrefinarias, os componentes da biomassa sejam removidos, separados ou degradados através de métodos técnicos e tratamentos específicos para cada tipo de aplicação (NING et al., 2021).

4.4. Produtos da Biorrefinaria

Os resíduos de biomassa lignocelulósica gerados pelas atividades industriais, agrícolas e florestais estão sendo cada vez mais valorizados atualmente tornando-se um importante campo de estudo nas biorrefinarias (PATEL; SHAH, 2021). Isto porque a biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como matéria-prima para produção de biocombustíveis e produtos químicos, possibilitando assim agregar valor econômico, mas também socioambiental a um resíduo que seria descartado ou pouco aproveitado.

O processo de bioconversão da biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor agregado não está apenas relacionado a premissa de prevenir as mudanças climáticas, mas também objetiva criar um desenvolvimento sustentável, assim envolvendo os três pilares da sustentabilidade onde, elementos sociais, ambientais e econômicos entram em harmonia.

Os principais produtos da biorrefinaria são biocombustíveis, produtos químicos de plataforma e bio-produtos derivados da degradação de açúcares obtidos a partir do tratamento da biomassa lignocelulósica (Figura 5). Esses açúcares são derivados da degradação da celulose formando a glicose, e o produto da despolimerização da hemicelulose, além da glicose, também forma outros açúcares como xilose, arabinose, manose, entre outros (AHMED et al., 2022).

Figura 5. Produtos da biorrefinaria.

Fonte: "Adaptado de" PATEL e SHAH (2021).

Observando o cenário de produtos desenvolvidos nas biorrefinarias, os produtos químicos desenvolvidos a partir da biomassa apresentam grande potencial pois possibilitam agregar valor a esta cadeia, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como os petroquímico, farmacêutico, automotivo, agronegócio, cosméticos, de construção, entre outros (MITTAL; PILATH; JOHNSON, 2020).

Portanto, esses açúcares originados a partir da degradação da biomassa lignocelulósica são utilizados como bloco de construção para ampla gama de materiais. Um estudo de Bozell e Petersen (2010) listou os 10 principais produtos de base biológica mais valiosos obtidos a partir de carboidratos de biorrefinaria, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais compostos químicos de base biológica derivados de carboidratos.

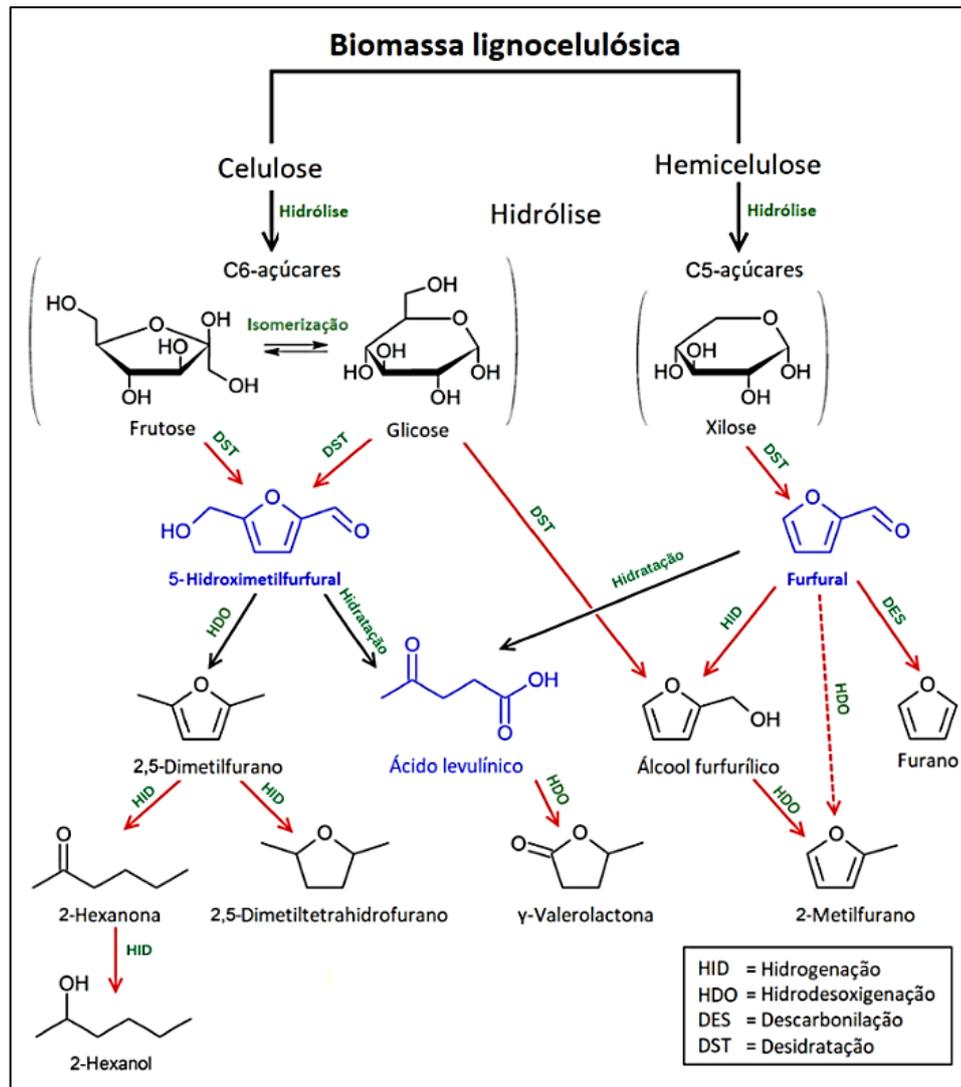
Compostos
Etanol
Furanos (Furfural, HMF, FDCA)
Glicerol e derivados
Biohidrocarbonetos (Isopropeno)
Ácido láctico
Ácido succínico
Ácido hidroxipropiônico
Ácido levulínico
Sorbitol
Xilitol

Fonte: BOZELL e PETERSEN (2010).

Dentre esses produtos listados, alguns vêm sendo alvo de pesquisas nos últimos anos, como por exemplo, os compostos de furano. Esses apresentam potencial para substituir produtos químicos à base de petróleo e são blocos de construção em rotas mais sustentáveis para a produção de polímeros, combustíveis e produtos de química fina (ASHOKKUMAR et al., 2022).

A desidratação de monossacarídeos em meio ácido, além de outros produtos, leva à formação de dois importantes produtos químicos: furfural (FF) e 5-hidroximetilfurfural (HMF), decorrentes da desidratação de pentoses e hexoses (Figura 6). Essas moléculas são relatadas na literatura como moléculas de plataforma promissoras devido a sua conversão eficiente em vários produtos químicos e materiais de alto valor agregado. O HMF têm sido chamado de “gigante adormecido” dos produtos químicos intermediários renováveis por apresentar um enorme potencial de mercado (ISIKGOR; BECER, 2015).

Figura 6. Principais produtos da hidrólise da biomassa lignocelulósica.



Fonte: “Adaptado de” ŠIVEC et al. (2019).

Os principais carboidratos usados para produzir HMF são a glicose e a frutose (LI et al., 2019). Atualmente ele é um composto utilizado como matéria-prima para a produção de solventes industriais e produtos químicos, como por exemplo o ácido levulínico, o ácido-furanodicarboxílico (FDCA) e outros derivados furânicos, além de possuir também destaque como substituto de alguns derivados de petróleo na síntese de polímeros de grande escala, incluindo os poliésteres, poliamidas e poliuretanos (ALVARÃES; GONÇALVES; PEIXOTO, 2015; VAZ JR., 2017).

O FF também merece atenção como uma plataforma química potencial que pode ser obtido a partir de pentoses (principalmente xilose) decorrentes da hidrólise da hemicelulose (VAZ, 2017; ŠIVEC et al., 2019). Devido as variadas funcionalidades o FF é capaz de gerar diferentes derivados com aplicações interessantes. Devido a alta reatividade do FF os caminhos

mais relevantes para seu uso como matéria-prima são a produção de álcool furfurílico e de outros compostos contendo oxigênio na cadeia heterocíclica, como o furano e o metilfurano (ASHOKKUMAR et al., 2022).

Cerca de 60% da produção mundial de FF é destinada a obtenção de álcool furfurílico que é um importante monômero na indústria para a produção de resinas, fibras sintéticas, epóxidos, além de ser precursor na produção de 2-metilfurano, 2-metiltetraidrofurano e ácido levulínico (MITTAL; PILATH; JOHNSON, 2020). Diversos são os setores de aplicação para o álcool furfurílico, como as indústrias farmacêuticas, fungicidas e inseticidas, além de solventes e utilizados na fabricação de resinas de fundição (NASCIMENTO, 2018).

Essas moléculas intermediárias são industrialmente relevantes pois têm mostrado um substituto potencial em relação aos combustíveis fósseis. Sendo assim, é muito importante o desenvolvimento de tecnologias capazes de converter os açúcares derivados das biomassas em furfurais com altos rendimentos.

4.5. Tecnologias de conversão da biomassa lignocelulósica

A sustentabilidade envolvida no processo de conversão da biomassa lignocelulósica enfrenta um desafio crucial de produzir produtos químicos de valor agregado com alta seletividade e rendimento a um custo econômico. Devido a isso, as tecnologias de biorrefinarias foram desenvolvidas para refinar a biomassa e têm sido amplamente desenvolvidas nos últimos anos.

As tecnologias de conversão da biomassa são compiladas em processos que, por sua vez, são relacionados às chamadas plataformas tecnológicas – plataforma bioquímica, plataforma química e plataforma termoquímica. As duas primeiras se baseiam em processos químicos ou bioquímicos de conversão de açúcares obtidos a partir de hidrólise (química ou enzimática). Já a terceira plataforma se baseia na conversão termoquímica da matéria-prima bruta sob altas temperaturas, através da gaseificação ou pirólise (VELVIZHI et al., 2022).

Com respeito às tecnologias de conversão da biomassa, neste trabalho serão abordadas apenas as de plataforma química. Nesta, o processo de conversão da biomassa lignocelulósica em açúcares base para a produção de produtos de alto valor agregado normalmente exige processos divididos em duas etapas: o pré-tratamento ou deslignificação, seguido da hidrólise da biomassa pré-tratada. Isto permite sua otimização, resultando em um melhor controle geral de todo o processo e maior rendimento dos produtos de conversão (CORNEJO et al., 2019).

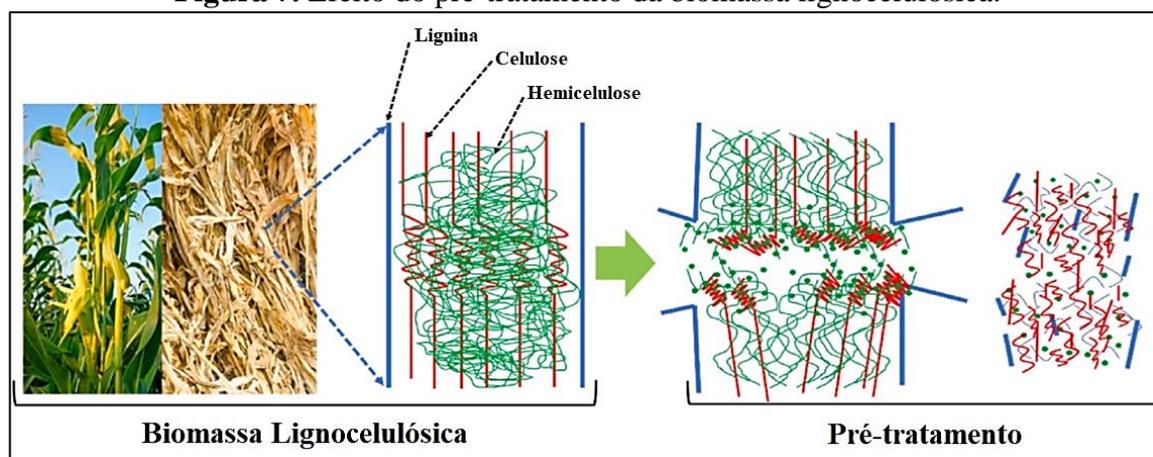
4.5.1. Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

A elevada recalcitrância da biomassa lignocelulósica torna necessária a utilização de um pré-tratamento para tornar os carboidratos de parede celular disponíveis para os processos químicos empregados na produção de compostos de interesse industrial, além de tornar mais eficiente o processo de conversão da biomassa e também desenvolver processos econômicos, ecologicamente corretos e sustentáveis (ASHOKKUMAR et al., 2022; LIMA; GUTARRA; CAMMAROTA, 2019). Sendo assim, o pré-tratamento é geralmente o primeiro passo na conversão da biomassa.

Os métodos de pré-tratamentos alteram as características naturais de ligação dos componentes da biomassa lignocelulósica, modificando a sua estrutura. Essa é uma etapa essencial para aumentar a acessibilidade e a biodegradabilidade da celulose e da hemicelulose (HALDER et al., 2019). Além de aumentar a eficiência do processo da etapa posterior de hidrólise da biomassa, resultando em um balanço de energia ideal quando comparado com a biomassa não pré-tratada (ONUMAEGBU et al., 2018).

Nas últimas décadas, boa parte das pesquisas tem-se concentrado no desenvolvimento de pré-tratamentos de baixo custo e que acarretem resultados satisfatórios (KUMAR et al., 2020). Como a escolha do pré-tratamento pode influenciar muito no custo geral do processo é necessário conhecer integralmente as características da biomassa utilizada, requisito indispensável no início de todo o processo de conversão lignocelulósica (MACEDO, 2016).

Sendo assim, várias opções de pré-tratamento foram relatadas para fracionar, solubilizar e separar a celulose, hemicelulose e a lignina da biomassa lignocelulósica, todos com o objetivo comum de reduzir o tamanho da biomassa e abrir sua estrutura física (Figura 7). Porém, a geração de um resíduo rico em celulose facilmente hidrolisável é a ponto chave para selecionar a metodologia de pré-tratamento na biorrefinaria (PATEL; SHAH, 2021).

Figura 7. Efeito do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.

Fonte: “Adaptado de” KHAN et al. (2021).

Os métodos de pré-tratamento são divididos em diferentes categorias, como métodos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos ou combinações destes (PATEL; SHAH, 2021). Alguns deles incluem moagem, ultrassom, microondas, explosão de vapor, hidrólise alcalina, pré-tratamento com água quente, processos com organosolventes, hidrólise ácida e pré-tratamentos biológicos (ISIKGOR; BECER, 2015; NING et al., 2021).

Esses métodos apresentam vantagens e desvantagens distintas (Quadro 1), que dependem da biomassa e conseqüentemente da metodologia de pré-tratamento adequada para determinada finalidade de uso da biomassa (GRASEL et al., 2017).

Quadro 1. Vantagens e desvantagens de métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica.

Métodos de pré-tratamento	Efeitos	Vantagens	Desvantagens
Pré-tratamento Físico			
Mecânico (moagem de esferas e martelos, trituração, corte)	Reduzir o tamanho das partículas e interromper a cristalinidade	Controle do tamanho final da partícula Fácil manuseio Menor consumo de água Isento de entrada de produtos químicos Maior área superficial Baixo custo de produção	Alto consumo de energia Baixa liberação de teor de açúcar Viabilidade comercial baixa Incapacidade de remover lignina
Irradiação (microondas e ultrassom)	Fragmentação do material lignocelulósico	Transferência rápida de calor Tempo de reação curto Eficiência energética	Baixa penetração de radiação em rodutos a granel Alto consumo de energia

		Barato e gera menos/nenhuma poluição Maior porosidade Altamente eficiente em escala comercial Dissolve extrativos com aquecimento	Baixa liberação de açúcar Viabilidade comercial é muito menor
Pré-tratamento Químico			
Hidrólise ácida (usando ácidos diluídos ou concentrados, ácidos orgânicos)	Fracionamento da lignina, celulose e hemicelulose	Hidrolisa a hemicelulose em xilose e outros açúcares Altera a estrutura da lignina Aumenta a porosidade Aumenta a hidrólise enzimática Comercialmente viável Alto rendimento enzimático Aumenta a cristalinidade da celulose Curto tempo de retenção	Processo corrosivo e tóxico Formação de pseudo-lignina Alto custo Formação de substâncias tóxicas em maior gravidade Necessidade de neutralização ácida Exigência de alta metalurgia Aumento da cristalinidade da celulose
Hidrólise básica ou alcalina	Remoção da lignina e hemicelulose	Reduz a absorção de celulose devido à remoção eficiente da lignina Baixo custo Utiliza temperaturas e pressões mais baixas Menos degradação de açúcar Sais cáusticos podem ser recuperados Remoção completa de lignina e remoção parcial de hemicelulose Diminui o grau de polimerização	Longo tempo de residência necessário Menos eficaz à medida que o teor de lignina da biomassa aumenta O tratamento de uma grande quantidade de sais torna-se uma questão desafiadora Requer grandes quantidades de água para lavagem Baixa digestibilidade em madeiras macias Alta dose de produto químico Exigência adicional de agentes neutralizantes Natureza escorregadia da biomassa pré-tratada Formações de xiloligômeros Exigência de alta metalurgia

Organosolventes	Remoção de lignina e fração de hemicelulose	Formação de lignina de alta pureza Aumenta a área de superfície geral Reduz a cristalinidade da biomassa	Alto custo de capital Necessidade de separar solvente Toxicidade Preocupações ambientais ainda são um desafio para utilizações em ampla escala
Pré-tratamento físico-químico			
Explosão de vapor	Redução do tamanho da partícula, hidrólise parcial da hemicelulose e remoção da lignina	Menos uso de água Sem uso de produtos químicos Baixo impacto ambiental Requer baixo consumo de energia sem afetar o meio ambiente	Alto custo do equipamento Destruição completa da matriz de lignina-carboidrato Destruição de uma porção da xilana na hemicelulose Diminui o rendimento geral da sacarificação Menos eficaz para madeira macia
Água quente	Hidrólise parcial da hemicelulose e remoção da lignina	Não requer lavagem Etapas de desintoxicação Baixo custo do solvente	Alto consumo de água Quantidade de produto solubilizado é maior Demanda mais energia devido aos grandes volumes de água Remove principalmente a hemicelulose
Pré-tratamento biológico			
Microorganismos e enzimas	Degradação da lignina, hemicelulose e celulose	Degradação seletiva da lignina, hemicelulose e celulose Baixo consumo de energia Método livre de produtos químicos Ecologicamente correto	Longo tempo de pré-tratamento Baixa liberação de açúcar Taxa de hidrólise é baixa

Fonte: “Adaptado de” DHARMARAJA et al. (2023).

Portanto, a seleção das condições ideais de pré-tratamento para a biomassa lignocelulósica é crucial para maximizar os rendimentos de açúcares necessários para a produção de bio-produtos. Além disso, para que seja atrativo e rentável para a indústria, a implementação de um processo não só leva em conta a maximização dos rendimentos, mas também a minimização dos custos de produção. Assim, o procedimento deve ser simples, com

um curto tempo de reação, alcançar altos rendimentos, levando a um baixo custo de investimento (ŚWIATEK et al., 2020).

Tendo em vista o aperfeiçoamento das metodologias de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para utilização posterior em processos de hidrólise, objetivando a maior liberação de açúcares e buscando estabelecer processos mais rentáveis, eficientes e menos agressivos ao meio ambiente, o presente trabalho utilizará as técnicas de pré-tratamento físico (mecânico e ultrassom) e químico (ácido e alcalino).

4.5.1.1. Pré-tratamento mecânico

O pré-tratamento mecânico inclui o processo de trituração a seco ou úmido, moagem em moinho de facas e compressão. Este método é comumente utilizado como uma etapa anterior a outros métodos de pré-tratamento, tornando o processo posterior mais eficaz aumentando a biodegradabilidade da biomassa em 20%. Apresenta como objetivo principal a redução do tamanho de partícula da matéria-prima lignocelulósica e a redução da cristalinidade de seus constituintes poliméricos, aumentando assim a área de superfície da célula tornando o substrato mais acessível a hidrólise (AHMED et al., 2022).

A ruptura celular usando técnica mecânica é considerada mais vantajosa em comparação com outras técnicas de interrupção da estrutura celular, pois protege as células da biomassa de contaminação e também garante a funcionalidade do material durante a ruptura celular (ONUMAEGBU et al., 2018). No entanto, este processo não remove a lignina e a hemicelulose, sendo então necessário a utilização de outros métodos de pré-tratamento para decomposição desses constituintes.

4.5.1.2. Pré-tratamento assistido por ultrassom

O ultrassom pode ser definido como ondas de som de natureza mecânica que oscilam em frequências superiores a 16 kHz. É um equipamento que somente auxilia como fonte de energia na extração sólido-líquido (FLORES et al., 2021). O princípio de funcionamento é o de “efeito cavitacional”, onde o ultrassom ajuda a quebrar as ligações β -O-4 e α -O-4 da lignina, formando bolhas de cavitação e dividindo os polissacarídeos e a fração da lignina da biomassa. Dessa forma, essas bolhas crescem até um tamanho crítico e então entram em colapso causando um aumento de pressão e aumento de temperatura (KUMAR et al., 2020).

Este processo ultrassônico pode então diminuir o grau de cristalinidade da celulose

(KUMAR et al., 2020), decompor as moléculas de lignina e melhorar significativamente a acessibilidade e a reatividade química da celulose. O tratamento ultrassônico pode decompor a hemicelulose, causando uma diminuição na estrutura da fibra de superfície, o que influencia positivamente na hidrólise posterior. Alguns estudos relataram que o pré-tratamento ultrassônico da biomassa pode efetivamente melhorar a sacarificação da celulose (CHEN et al., 2017).

Portanto, o pré-tratamento assistido por ultrassom auxilia na quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas de lignocelulose e diminui sua cristalinidade. Conseqüentemente, a degradação da lignina e as taxas de sacarificação são efetivamente melhoradas nesse processo. Além disso, os impactos mecânicos, que são produzidos pelo colapso das bolhas de cavitação, permitem a ação da hidrólise na superfície de substratos sólidos (CHEN et al., 2017).

Dentre as tecnologias utilizadas para conversão da biomassa lignocelulósica o ultrassom vem sendo investigado devido a capacidade de formação de produtos de alto valor agregado, como plataformas químicas, quando associado a pré-tratamentos químicos. Foi comprovado que essa combinação de pré-tratamentos aumenta a temperatura da reação e melhora a taxa de conversão. O aumento na eficiência das etapas de pré-tratamento e hidrólise da biomassa ocorrem devido ao aumento na difusão das moléculas de açúcar da matriz lignocelulósica quando comparados aos procedimentos convencionais de hidrólise sem a utilização de pré-tratamentos ultrassônicos (FLORES et al., 2021).

4.5.1.3. Pré-tratamento químico

Este método de pré-tratamento utiliza reações químicas para ruptura da estrutura recalcitrante de materiais lignocelulósicos. Várias abordagens de pré-tratamento químico foram desenvolvidas para remover hemicelulose e lignina e diminuir a cristalinidade da celulose da biomassa lignocelulósica, tornando assim possível a biodegradabilidade da celulose e o rendimento de açúcar do processo de hidrólise.

No pré-tratamento ácido geralmente ocorre a utilização de ácidos concentrados ou diluídos. Os principais ácidos utilizados neste tipo de pré-tratamento são os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄). A reação é realizada em condições de temperatura amena com diferentes tipos de matéria-prima e alto rendimento de açúcar. Onde, a estrutura dos materiais lignocelulósicos é quebrada, havendo a remoção da hemicelulose, o que aumenta a porosidade e digestibilidade da biomassa (ASHOKKUMAR et al., 2022).

É considerado um método adequado para pré-tratamento da biomassa lignocelulósica

principalmente devido a alta solubilidade da hemicelulose e lignina, além do alto rendimento de glicose. Este método permite ainda a produção de compostos furânicos como o HMF e FF em altas concentrações (JEŃDRZEJCZYK et al., 2019).

Já o pré-tratamento alcalino de biomassa lignocelulósica, também denominado deslignificação, visa aumentar a acessibilidade e digestibilidade dos polissacarídeos para posterior hidrólise. Os principais reagentes utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH), amônio (NH₄OH) e cálcio (Ca(OH)₂) (KUMAR et al., 2020). O pré-tratamento alcalino pode ser realizado em temperaturas e pressões relativamente baixas, causando menor degradação do açúcar do que o pré-tratamento ácido, tornando-o ideal para a deslignificação (MAGALHÃES et al., 2019).

A oxidação alcalina ocorre pela ruptura das ligações de hidrogênio na celulose causada pela destruição da matriz lignocelulósica (MAGALHÃES et al., 2019). Este método aumenta a área de superfície tornando-a mais acessível, reduzindo a cristalinidade da celulose e impactando no ordenamento da lignina. O NaOH é a base mais comumente usada para uma ampla gama de pré-tratamentos de biomassa seja para a geração de biocombustíveis como para variados bio-produtos (KUMAR et al., 2020).

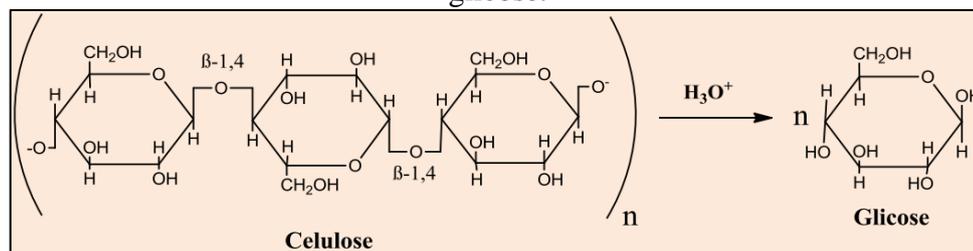
4.5.2. Hidrólise

A hidrólise é uma reação química em meio aquoso onde cátions de hidrogênio (H⁺) e ânions de hidróxido (OH⁻) resultantes da divisão da molécula de água reagem com moléculas de celulose levando a produção de produtos por despolimerização (CHEN et al., 2017). É aplicada em reações orgânicas e inorgânicas, sendo que para reações orgânicas é utilizada na saponificação de ácidos graxos e outros ésteres, inversão de açúcares, entre outros (HIJAZIN; SIMÕES; SILVEIRA, 2010).

Portanto, para os materiais lignocelulósicos a hidrólise é uma etapa crucial na liberação de açúcares, bem como para a formação de produtos químicos de plataforma de base biológica (HMF, FF, AL) (ŚWIATEK et al., 2020). Existem diferentes tipos de hidrólise, porém estudos mostram que a hidrólise ácida se destaca na conversão de materiais lignocelulósicos em açúcares e produtos de alto valor agregado (ZHOU et al., 2011; ŚWIATEK et al., 2020; PESCE; FERNANDES; MAUROMICALE, 2020).

Na reação de hidrólise ácida, o íon hidrônio ataca o oxigênio que faz ligação entre os monômeros de açúcares formadores da cadeia de celulose, quebrando esta ligação e formando a glicose, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose em meio ácido e obtenção da glicose.



Fonte: GRASEL et al. (2017).

Os ácidos mais utilizados nessa reação são o H_2SO_4 e o HCl . A hidrólise com H_2SO_4 diluído combinada com alta temperatura e pressão é um processo muito eficaz e apresenta maior rendimento quando comparado com outros ácidos, além de ser mais barata e consumir menos reagente (ZHOU et al., 2011; CHEN et al., 2017; GRASEL et al., 2017; CORNEJO et al., 2019).

Evidencia-se que a temperatura e o tempo apresentam um forte impacto na formação de produtos de hidrólise. Portanto, para realizar o uso eficiente da biomassa nas biorrefinarias, torna-se necessário otimizar as condições de hidrólise para maximizar a formação dos produtos desejados (açúcares e produtos de alto valor agregado) (ŚWIATEK et al., 2020). Este processo apresenta uma ótima oportunidade de resolver crises energéticas mundiais pois apresenta uma rota de conversão mais eficiente a químicos de alto valor agregado, além de promover o uso seguro de produtos químicos.

5. REFERÊNCIAS

AHMED, S. F. et al. Pathways of lignocellulosic biomass deconstruction for biofuel and value-added products production. **Fuel**, v. 318, p. 123618, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123618>

ALVARÃES, A. O.; GONÇALVES, I. C.; PEIXOTO, L. B. **Análise Termodinâmica Da Produção De 5-Hidroximetilfurfural (HMF) a Partir Da Glicose**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2015. 100 f.

AMORIM, Q. S. **Resíduos da indústria processadora de polpas de frutas: capacidade antioxidante e fatores antinutricionais**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) — Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, BA, 2016.

ASCHERI, J. L. R. et al. Resíduos sólidos da indústria de suco de maracujá: aproveitamento da casca por extrusão. Anais do Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos. (**Anais**) Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2013. Disponível em: <<https://aidisnet.org/wp-content/uploads/2019/07/488-Brasil-oral.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2021.

ASHOKKUMAR, V. et al. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource technology**, v. 344, p. 126195, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>

ASIM, A. M. et al. Acidic ionic liquids: Promising and cost-effective solvents for processing of lignocellulosic biomass. **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, 2019.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy’s “top 10” revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–55, 2010.

CAZARIN, C. B. B. et al. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Ciência Rural**, v. 44, n. 9, p. 1699–1704, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20131437>.

CHEN, H. et al. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 196–206, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>.

COELHO, E. M.; AZÊVEDO, L. C.; UMSZA-GUEZ, M. A. Fruto do maracujá: importância econômica e industrial, produção, subprodutos e prospecção tecnológica. **Cad. Prospec.**, Salvador, v. 9, n. 3, p. 323–336, 2016. <http://dx.doi.org/10.9771/S.CPROSP.2016.009.037>.

CORDEIRO, Z. J. M. et al. **Guia prático para a produção de maracujá**. Secretaria da Agricultura, Pecuária e Aquicultura do Estado do Tocantins. 2019. Disponível em: <<https://central3.to.gov.br/arquivo/452902/>>. Acesso em: 14 de jul. de 2021.

CORNEJO, A. et al. Pretreatment and enzymatic hydrolysis for the efficient production of glucose and furfural from wheat straw, pine and poplar chips. **Bioresource Technology**, v.

288, n. April, p. 121583, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121583>.

DERAL – DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL. **Prognóstico FRUTICULTURA 2020**. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Governo do Estado do Paraná. 2020.

Disponível em:

<https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-01/fruticultura_2020.pdf>. Acesso em: 14 de jul. de 2022.

DHARMARAJA, J. et al. Lignocellulosic biomass conversion via greener pretreatment methods towards biorefinery applications. **Bioresource Technology**, v. 369, p. 128328, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128328>

ECONODATA. **Empresas do setor de Maracujá**. Porto Alegre, RS, 2021. Disponível em: <<https://www.econodata.com.br/setor/INDUSTRIA-ALIMENTOS-SUCOS-MARACUJA>>. Acesso em: 17 de jun. de 2022.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <<https://www.embrapa.br/cultivar/maracuja>> Acesso em 03 de jun. de 2022.

FLORES, E. M. M. et al. Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 72, p. 105455, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455>

FONSECA, A. M. A. et al. Purple passion fruit (*Passiflora edulis* f. *edulis*): a comprehensive review on the nutritional value, phytochemical profile and associated health effects. **Food Research International**, v. 60, p. 111665, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111665>

FONSECA, L. A. B. V. Brazilian fruit farming: Diversity and sustainability to feed Brazil and the World. **AgriSustainability Matters**, Embassy of Brazil in London, n. 8, 2022.

FREITAS, G. F. DE. **Análise da viabilidade econômica da produção de maracujá azedo**. 2018. Monografia (Graduação em Agronomia) — Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2018.

GONÇALVES, J. S.; SOUZA, S. A. M. Fruta da paixão: panorama econômico do maracujá no Brasil. **Informações Econômicas**, v. 36, n. 12, p. 29–36, 2006.

GRASEL, F. S. et al. Innovation in biorefineries I. Production of second generation ethanol from elephant grass (*Pennisetum purpureum*) and sugarcane bagasse (*Saccharum officinarum*). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 4–14, 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170003>.

HALDER, P. et al. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, n. December 2018, p. 268–292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>.

HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. Hidrólise ácida, alcalina e enzimática. **Revista Atitude - Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre**, n. 7, p. 89–93, 2010.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. **Produção Agrícola Municipal**, 2021. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613>>. Acesso em: 19 de nov. de 2022.

ISHIMOTO, F. Y. et al. Aproveitamento Alternativo da Casca do Maracujá-Amarelo (*Passiflora edulis* f. var. *flavicarpa* Deg.) para Produção de Biscoitos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 9, n. 2, 2007.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 16 jun. 2015. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>.

JĘDRZEJCZYK, M. et al. Physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass. In: BASILE, A.; DALENA, F. **Second and Third Generation of Feedstocks**. p. 143-196, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815162-4.00006-9>.

KHAN, M. F. S. et al. A review on the role of pretreatment technologies in the hydrolysis of lignocellulosic biomass of corn stover. **Biomass and Bioenergy**, v. 155, p. 106276, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106276>.

KUMAR, B. et al. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. October 2019, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>.

LANDAU, E. C.; SILVA, G. A. Evolução da produção de maracujá (*Passiflora edulis*, Passifloraceae). In: Dinâmica da produção agropecuária e da paisagem natural no Brasil nas últimas décadas: produtos de origem vegetal. Brasília Embrapa Milho e Sorgo-Capítulo em livro científico, p. 1039-1063, 2020.

LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110172, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110172>.

LI, J.; YANG, Y.; ZHANG, D. DFT study of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by imidazolium-based ionic liquid. **Chemical Physics Letters**, v. 723, n. December 2018, p. 175–181, 2019.

LI, X. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, v. 130, n. December 2018, p. 184–197, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.082>.

LIMA, A. C. P.; GUTARRA, M. L. E.; CAMMAROTA, M. C. Pré-tratamento de biomassa residual do processamento de açaí (*Euterpe oleracea*) e seu efeito na produção de metano. Anais do VI Simpósio Internacional sobre Gerenciamento dos Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. (Anais). Florianópolis, SC, p. 313-316. 2019. [dx.doi.org/10.21452/978-85-93823-02-2.2019.01](https://doi.org/10.21452/978-85-93823-02-2.2019.01)

MACEDO, L. C. V. **Estudo da eficiência do pré-tratamento do bagaço de abacaxi com peróxido de granulometrias na obtenção de açúcares redutores totais**. 2016. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, p. 176, 2016.

MAGALHÃES, A. I. et al. Lignocellulosic biomass from agro-industrial residues in South America: current developments and perspectives. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 6, p. 1505–1519, 2019. <https://doi.org/10.1002/bbb.2048>.

MITTAL, A.; PILATH, H. M.; JOHNSON, D. K. Direct Conversion of Biomass Carbohydrates to Platform Chemicals: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and Furfural. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 3, p. 3284–3293, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04047>.

MOTA, A. M.; CARVALHO, M. D. S.; VIRGENS, C. F. Enrichment of yellow passion fruit peel by the squeeze-flow technique using *Lucina pectinata* shell as a source of calcium carbonate. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 08, n. 02, 2022. <https://doi.org/10.18540/jcecv18iss2pp13693-01e>

NASCIMENTO, I. L. **Hidrogenação do furfural a álcool furfurílico em fase líquida: efeitos das condições reacionais e do método de redução sobre o desempenho de catalisadores de Cu, Ru e Pd suportados em alumina**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2018.

NGUYEN, T. M-T. et al. Biosynthesis of metallic nanoparticles from waste *Passiflora edulis* peels for their antibacterial effect and catalytic activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103096, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103096>

NING, P. et al. Recent advances in the valorization of plant biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 1–22, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>.

NUNES, D. J. P. **Análise do mercado consumidor de maracujá no município de São Gonçalo do Abaeté - MG**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Civil) — Faculdade FINOM de Patos de Minas, Patos de Minas, MG, 2018.

OLIVEIRA, A. P. DE. **Resíduos da indústria de alimentos para elaboração de farinhas: uma estratégia para aproveitamento**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2018.

OLIVEIRA, L. F. DE et al. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 3, p. 259–262, dez. 2002.

ONUMAEGBU, C. et al. Pre-treatment methods for production of biofuel from microalgae biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, n. April, p. 16–26, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.015>.

PATEL, A.; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, n. September 2020, p. 1–21, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>.

PATRI, A. S. et al. THF co-solvent pretreatment prevents lignin redeposition from interfering with enzymes yielding prolonged cellulase activity. **Biotechnol Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 1-13,

2021. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01904-2>

PEREIRA, N. R. L.; ANJOS, F. E. DOS; MAGNAGO, R. F. Lignocellulosic Residues of Banana Cultivation: A Review of the Cellulose Extraction Chemical Processes. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 4, p. 1165–1179, 2019. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190080>.

PESCE, G. R.; FERNANDES, M. C.; MAUROMICALE, G. Globe artichoke crop residues and their potential for bioethanol production by dilute acid hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 134, p. 105471, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105471>.

ROMA DO CARMO, A. C. et al. COVID-19 e Meio Ambiente: uma relação essencial em frente ao pânico de uma pandemia. **Revista Mosaico**, v. 11, n. 2, p. 19–34, 2020.

SANTOS, L. S. C. et al. Produção e caracterização física e química do bioetanol a partir de resíduos de biomassa da banana *Musa acuminata*, laranja *Citrus sinensis* e maracujá *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 7, n. 16, p. 525–535, 2020.

SILVA, I. D. DA. A fruticultura e sua importância econômica, social e alimentar. Anais Sintagro. (**Anais**) 19 dez. 2019. Disponível em: <https://www.fatecourinhos.edu.br/anais_sintagro/index.php/anais_sintagro/article/view/19>. Acesso em: 14 de jul. de 2021.

SILVA, W. J. S.; AZEVEDO, E. M.; LISBÔA, C. G. C. Importância econômica relacionada a produção de maracujá amarelo (*passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) no nordeste. In: **Produção Animal e Vegetal: Inovações e Atualidades**. Agron Food Academy: Jardim do Seridó, RN, cap. 111, p. 987-992, 2021. <https://doi.org/10.53934/9786599539633-111>

ŠIVEC, R. et al. Multiscale modeling of (hemi) cellulose hydrolysis and cascade hydrotreatment of 5-hydroxymethylfurfural, furfural, and levulinic acid. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 58, n. 35, p. 16018-16032, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00898>

ŚWIATEK, K. et al. Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: Sugars and furfurals formation. **Catalysts**, v. 10, n. 437, p. 1–18, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10040437>.

VAZ JR., S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 238–247, 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170016>.

VAZ, S. Towards a Renewable Brazilian Chemistry from Vegetal Biomass. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 238–247, 2017.

VELVIZHI, G. et al. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126151, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>

ZERAIK, M. L. et al. Maracujá: Um alimento funcional? **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 20, n. 3, p. 459–471, 2010.

ZHAO, L. et al. Physicochemical, structural, and rheological characteristics of pectic polysaccharides from fresh passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* L.) peel. **Food Hydrocolloids**, v. 136, p. 108301, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108301>

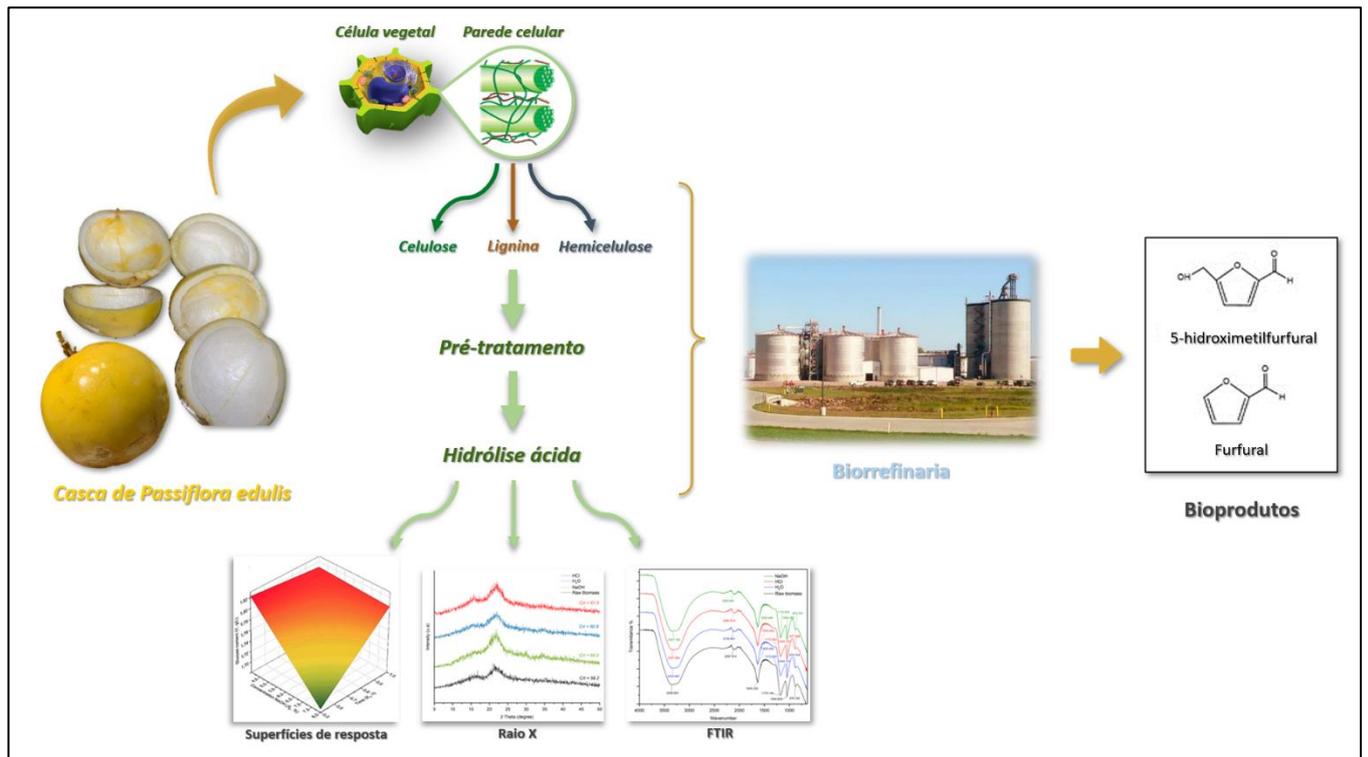
ZHOU, C. H. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 5588–5617, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cs15124j>.

CAPÍTULO II

6. Artigo - Efeito dos diferentes pré-tratamentos da biomassa de casca de *Passiflora edulis* no processo de conversão em bioprodutos para biorrefinarias

Resumo gráfico (GA):

Figura 9. Resumo gráfico (GA).



GA Texto:

Esta pesquisa avaliou o efeito de diferentes pré-tratamentos da biomassa da casca de *Passiflora edulis* no processo de conversão em 5-hidroxiacetilfurfural e furfural em biorrefinarias.

Resumo

O processamento industrial do maracujá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) gera grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos de grande interesse econômico, científico e tecnológico. Este estudo investigou diferentes pré-tratamentos – aquoso, ácido e básico – auxiliados por ultrassom. Verificou-se também sua influência nos aspectos químicos e físicos da casca do maracujá e no rendimento de carboidratos, 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) e furfural (FF). Os pré-tratamentos seguiram um planejamento experimental fatorial completo para obter as condições ótimas variando em concentração (2,5 e 5% HCl; 4 e 8% NaOH) e tempo (0,5 e 1h) para rendimento de carboidratos e maior acessibilidade à celulose e hemicelulose. Esses resultados foram analisados por HPLC, FT-IR e análise de difração de raios X. As condições otimizadas para o pré-tratamento foram HCl 2,5%, NaOH 4% e aquoso com tempo de sonicação de 1h. Os maiores rendimentos de glicose (0,5%), HMF (0,009%) e FF (0,09%) foram registrados a partir da hidrólise pré-tratada com HCl 2,5% em 1h. Porém, os baixos rendimentos encontrados nas hidrólises das amostras pré-tratadas demonstraram a baixa eficiência dessa etapa para formação de compostos de alto valor agregado para as biorrefinarias. Esse estudo demonstrou o potencial do uso da casca de maracujá nos processos de biorrefinaria, agregando valor aos resíduos e promovendo a sustentabilidade.

Palavras-chave: casca de maracujá, hidrólise ácida, ultrassom.

Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) com alto valor comercial principalmente na indústria alimentícia. A fruta é utilizada na produção de sucos e derivados e seu processamento gera aproximadamente 240 mil toneladas de cascas e sementes por ano.¹ Esses resíduos constituem 65-70% do peso do fruto e são pouco aproveitados com relação ao grande volume de produção existente. Eles são frequentemente negligenciados e despejados de forma inadequada, colocando em risco o ecossistema.²

Pesquisas recentes utilizaram resíduos do processamento de alimentos (como cascas, sementes e caules) e os transformou em vários produtos de biorrefinaria. Além de agregar valor, também se tornam uma fonte alternativa de renda e reduzem os impactos ambientais.^{3,4} As principais tecnologias utilizadas em biorrefinarias visam remover, separar ou degradar os componentes fibrosos (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa lignocelulósica por meio de tratamentos específicos para cada tipo de aplicação.⁵

A degradação da biomassa lignocelulósica fornece açúcares necessários para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado para a indústria.⁶ Entre os compostos estão o furfural (FF) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), ambos compostos furânicos estudados como plataformas químicas para a produção de produtos como medicamentos, solventes, polímeros.^{7,8}

A hidrólise é um dos processos mais frequentemente utilizados para produzir bioprodutos. No entanto, esse processo requer uma etapa prévia de pré-tratamento da biomassa para reduzir sua recalcitrância, tornando-a mais acessível para etapas posteriores e aumentando o rendimento de açúcar durante a hidrólise.⁹ A energia ultrassônica combinada com outros pré-tratamentos é considerada uma alternativa que facilita a conversão da biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor agregado, contribuindo para a maior eficiência da reação.^{10,11}

O presente estudo analisa o aproveitamento dos resíduos da casca do maracujá para obtenção de açúcares e compostos furânicos, analisando a eficiência de diferentes condições a fim de proporcionar maior rentabilidade e sustentabilidade ao processo.

Experimental

Matéria-prima

Os experimentos foram conduzidos com o epicarpo e mesocarpo do maracujá (*Passiflora edulis flavicarpa*) obtidos após o descarte comercial da matéria-prima na cidade de

Palmas, Tocantins. As amostras coletadas foram secas à temperatura ambiente por 48 horas, seguidas de 24 horas em estufa (SolidSteel SSD 110L, Piracicaba, Brasil) à 60 °C. As cascas foram moídas em moinho de facas Willey (22 mesh) (Start FT 50 — Fortinox, Piracicaba, Brasil) e peneiradas até o tamanho de partícula (515 µm). A biomassa seca e moída foi armazenada em frascos para posterior análise.

Caracterização da biomassa

Análise aproximada

A biomassa foi caracterizada de acordo com os procedimentos padronizados da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) onde foi feita a análise de teor de umidade,¹² teor de cinzas,¹³ teor de material volátil,¹⁴ e teor de carbono determinado indiretamente pela soma dos teores de umidade, cinzas e matéria volátil menos 100.

Extrativos

O teor de extrativos foi determinado de acordo com uma adaptação da metodologia do Laboratório Nacional de Energia Renovável,¹⁵ utilizando 3 g de biomassa em extrator Soxhlet em 190 mL de etanol (95%) por 10 h. Após o término do refluxo, o material foi seco à temperatura ambiente por 48 h.

Determinação de polissacarídeos: Celulose e Hemicelulose

O componente fibroso da biomassa (hemicelulose e celulose), foi determinado a partir do teor de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA), segundo metodologia da Associação Oficial de Químicos Analíticos.¹⁶ Para o teor de FDA, 0,6 g da amostra seca e desengordurada foi pesada em saco de tecido TNT, digerido com 1,25% H₂SO₄ (ácido sulfúrico) com um determinador de fibras (New Lab/NL61-02) à temperatura de 90 °C. Para FDN, o procedimento foi o mesmo, mas as amostras foram digeridas com NaOH 1,25%. Após a digestão, as amostras foram secas em estufa a 105 °C até peso constante. O teor de umidade livre de hemicelulose foi estimado pela diferença entre FDN e FDA.

Pré-tratamento

A metodologia de superfície de resposta e um planejamento fatorial completo com duas repetições foram empregados para examinar os pré-tratamentos químicos da biomassa. Os efeitos da concentração variável de diferentes solventes (HCl e NaOH) e do tempo de reação foram examinados.¹⁷ No primeiro pré-tratamento, o ácido clorídrico (HCl) foi usado como solvente nas concentrações de 2,5 e 5%. No segundo pré-tratamento, foi utilizada como solvente uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 4 e 8%. E para o terceiro pré-tratamento, foi utilizada água como solvente. Em todos os pré-tratamentos o fator tempo foi analisado nos níveis de 0,5 e 1 h.

Em todos os pré-tratamentos foi aplicada uma relação sólido:líquido de 1:10, utilizando 3 g de biomassa e 30 mL de solvente, de acordo com a adaptação da metodologia de García et al.¹⁸ A mistura foi colocada em um banho ultrassônico com Potência de 100W e frequência de 40kHz (SolidSteel 3,8L), a uma temperatura média de 35 °C. O material foi filtrado e a fração sólida foi seca em estufa (SolidSteel SSD 110L) a uma temperatura de 80 °C por 12 h antes de ser armazenada.

Para tratamento estatístico dos resultados, foi utilizada análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$). As amostras foram realizadas em triplicata e diagramas de Pareto e as superfícies de resposta também foram analisadas.

Hidrólise ácida

A hidrólise da biomassa foi realizada de acordo com a metodologia de Dunning e Dallas,¹⁹ com 10 mL de H₂SO₄ 72% a 2 g da biomassa. A mistura foi levada a banho-maria (Fisatom, 550, Brasil) a 50 °C por 7 minutos sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 40 mL de água destilada para interromper a reação e o material foi levado a autoclave (vertical autoclave, Phoenix, Araraquara, Brasil) à 121 °C por 15 minutos. As amostras foram filtradas após o processo, e a fração líquida foi utilizada para determinar os teores de açúcares, furânicos e lignina ácida solúvel (ASL). A fração sólida foi analisada quanto ao teor de lignina ácida insolúvel ou Klason (KL) e teor de resíduo ácido insolúvel (AIR).

Determinação da composição química

Conteúdo de lignina

O KL foi determinado pelo método de Klason adaptado de Rocha et al.,²⁰ no qual o AIR obtido após a filtração do hidrolisado foi lavado com água destilada para retirada do ácido. O conteúdo sólido foi seco em estufa a 60 °C até atingir massa constante e, posteriormente, foi levado à mufla a 600 °C por 4 h para quantificação da cinza ácida insolúvel (AIA). O ASL foi determinado em um espectrofotômetro UV-Vis (HACH/Alemanha, DR5000) usando o comprimento de onda de 294 nm, e uma solução de H₂SO₄ 4% (m v⁻¹) foi usada como branco. A lignina total (TL) foi calculada pela soma de KL e ASL.

Quantificação de açúcares e compostos furânicos

Nas amostras pré-tratadas e hidrolisadas, as quantidades de glicose, frutose e compostos furânicos foram medidas usando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) em um Cromatógrafo Shimadzu (série LC-10A, Kyoto, Japão). Os açúcares foram determinados usando uma Coluna Phenomenex Rezex ROA-ácido orgânico H⁺ (8%) e H₂SO₄ (5 mM) como eluente. A vazão do eluente foi de 0,4 mL min⁻¹ a uma temperatura de 60 °C e um tempo de corrida de 40 minutos. Foi utilizado um detector de índice de refração modelo SPD-10A VP (Shimadzu).

Compostos furânicos (HMF e FF) foram determinados usando Coluna Phenomenex Luna C18 5 μ (2) (250 x 4,6 mm) e pré-coluna Phenomenex C18 (4 x 3,0 mm) preenchida com material semelhante a coluna principal. O fluxo do eluente foi de 1 mL min⁻¹ a uma temperatura de 30 °C, com um tempo total de corrida de 15 minutos. A eluição isocrática foi realizada usando uma solução de acetonitrila/água (1:8 com 1% de ácido acético). O detector utilizado foi UV (SPD-10Avp) com comprimento de onda de 276 nm.

As amostras foram previamente diluídas e filtradas com filtros de seringa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 0,22 μ m e o volume da amostra injetado foi de 20 μ L. Os rendimentos dos compostos foram calculados a partir de curvas de calibração obtidas de soluções padrão.

FTIR

As amostras foram submetidas à análise em espectrofotômetro de infravermelho (FT-IR CARY 630, Agilent Technologies) com faixa de varredura de 600 a 3500 cm⁻¹.

Cristalinidade

A cristalinidade da biomassa bruta e pré-tratada foi medida por difratômetro de raios X (DRX) (Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Alemanha) nas faixas de $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$, com uma fonte de radiação Cu K α com 0,05 de intervalo de varredura e duração de 10 s. O índice de cristalinidade (CRI) foi calculado usando o método de intensidade.²¹

Resultados e discussão

Caracterização da Biomassa

O baixo teor de umidade (8,46%) e de cinzas (7,14%) indicam maior rendimento na produção de bioprodutos (Tabela 3), aumentando a eficiência do processo e evitando reações secundárias durante a hidrólise.²² Além disso, a umidade excessiva pode aumentar o custo de armazenamento, manuseio e transporte desses resíduos.²³

Tabela 3. Composição química da biomassa bruta.

Componentes	Concentração \pm DP (%)
W	8,46 \pm 0,21
TMV	87,94 \pm 0,13
CZ	7,14 \pm 0,46
FC	4,84 \pm 0,49
Extrativos	27,16 \pm 0,65
Celulose	49,13 \pm 0,19
Hemicelulose	30,16 \pm 0,28
Lignina	20,49 \pm 0,03

DP: desvio padrão; W: teor de umidade; TMV: teor de matéria volátil; CZ: teor de cinzas; CF: teor de carbono fixo.

O alto teor de matéria volátil (87,94%) indica que essa biomassa pode ser considerada na produção de energia de combustão, pois altos teores de carbono fixo indicam que a biomassa queima mais lentamente.²⁴ A presença de teores elevados de extrativos (27,16%) indica a necessidade de sua remoção para novos estudos devido a possibilidade de interferência na caracterização da biomassa e no processo de hidrólise.¹⁵

A fração holocelulósica, que representa a soma das frações de celulose e hemicelulose, foi bastante elevada (79,39%). Isso representa um atrativo na obtenção de carboidratos a partir da conversão dessas frações da biomassa lignocelulósica. Da mesma forma, em um estudo sobre

a reutilização de resíduos de casca de maracujá para alimentação de aves, foi relatado um menor teor de cinzas (5,09%) e um menor teor de celulose e hemicelulose (31,47% e 18,22%).²⁵ A composição química da casca de maracujá pode variar de acordo com a espécie, parte da fruta estudada, local de coleta da biomassa e diferentes metodologias utilizadas.

Efeito dos diferentes pré-tratamentos

A eficiência do pré-tratamento será analisada com base na liberação dos açúcares glicose e frutose (Tabela 4).

Tabela 4. Planejamento fatorial completo (HCl, NaOH e H₂O) com 2 repetições para a produção de açúcares e compostos furânicos.

Testes	HCl						NaOH				H ₂ O		
	Condição		Resultado				Condição		Resultado		Condição	Resultado	
	Conc. (%)	t (h)	Glicose (g L ⁻¹)	Frutose (g L ⁻¹)	HMF (mg L ⁻¹)	FF (mg L ⁻¹)	Conc. (%)	t (h)	Glicose (g L ⁻¹)	Frutose (g L ⁻¹)	t (h)	Glicose (g L ⁻¹)	Frutose (g L ⁻¹)
1	2,5	0,5	2,915	4,693	14	9	4	0,5	1,991	2,031	0,5	1,303	2,446
2	2,5	1	4,768	8,418	9	8	4	1	1,776	1,853	1	2,077	2,848
3	5	0,5	2,074	2,873	27	8	8	0,5	1,773	2,108	0,5	1,260	2,499
4	5	1	3,309	5,358	14	7	8	1	1,824	2,053	1	2,016	3,175
5	2,5	0,5	2,184	3,191	10	7	4	0,5	1,784	1,884	0,5	1,346	2,394
6	2,5	1	4,768	8,418	9	7	4	1	1,778	1,874	1	1,915	2,814
7	5	0,5	2,335	3,438	25	8	8	0,5	1,867	2,152			
8	5	1	2,996	4,935	13	7	8	1	1,670	1,959			
9	2,5	0,5	3,416	5,624	13	8	4	0,5	1,694	1,821			
10	2,5	1	4,768	8,418	10	8	4	1	1,880	1,977			
11	5	0,5	2,762	4,390	23	9	8	0,5	1,422	1,643			
12	5	1	2,267	3,327	14	7	8	1	1,920	2,181			

Conc.: concentração; t: tempo; HMF: hidroximetilfurfural; FF: furfural.

Os gráficos de superfície de resposta da Figura 10 demonstram o efeito do pré-tratamento ácido assistido por ultrassom na produção de açúcares e compostos furânicos com base na interação entre as variáveis concentração e tempo. Observou-se que o teor máximo de açúcares (4,77 g L⁻¹ de glicose e 8,42 g L⁻¹ de frutose) obtido no pré-tratamento ácido assistido por ultrassom foi obtido com a menor concentração do ácido (2,5%) por 1 h. Para este pré-tratamento, foi possível observar a formação de HMF e FF resultantes da degradação dos açúcares. O pré-tratamento que atingiu a maior concentração de HMF (0,027 g L⁻¹) e FF (0,008 g L⁻¹) foi o de ácido 5% (maior concentração) por 0,5 h.

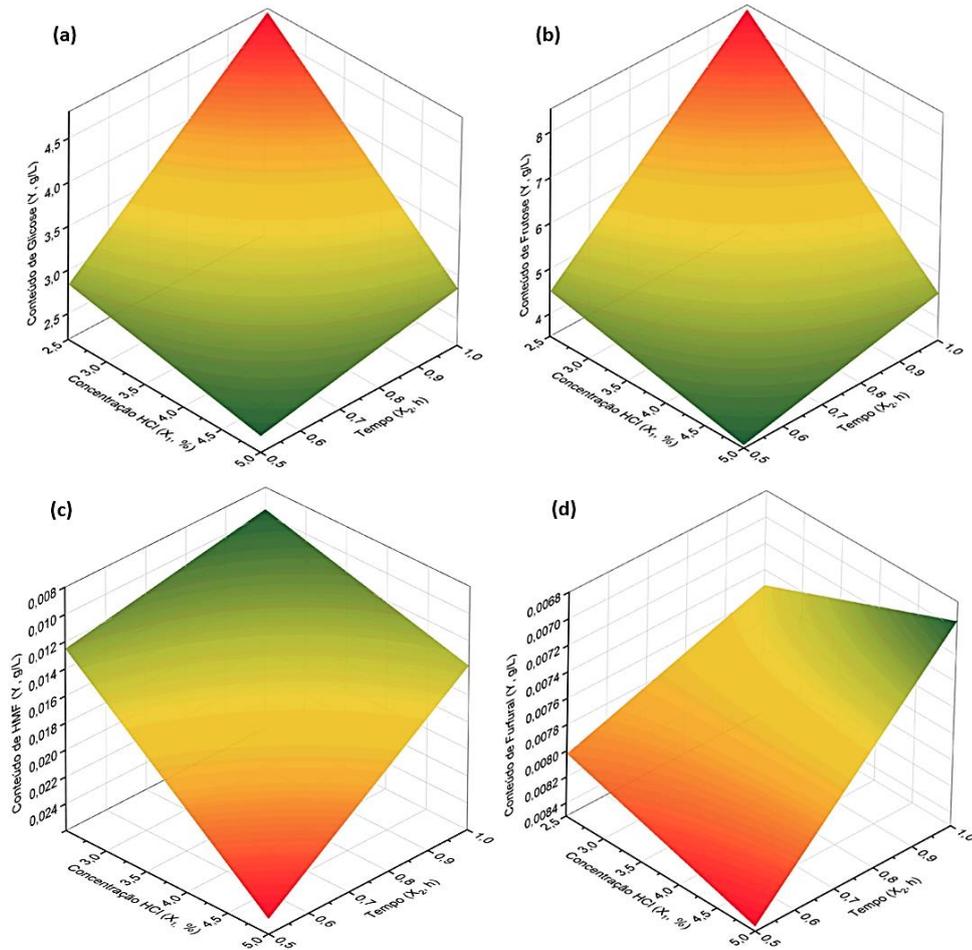


Figura 10. Gráficos de superfície de resposta do efeito do pré-tratamento ácido assistido por ultrassom sob produção de a) Glicose; b) Frutose; c) HMF e d) Furfural.

Da mesma forma, diferentes pré-tratamentos assistidos por ultrassom da casca de coco foram avaliados por Rambo et al.²⁶ Com base em seus resultados, o pré-tratamento ácido obteve maiores rendimentos de açúcar em períodos de tempos mais longos (1 h e 2 h) e temperaturas de 134 °C e 120 °C. A formação de HMF e FF no presente estudo pode ser explicada porque pré-tratamentos com altas concentrações de ácidos levam à degradação dos principais açúcares. Assim, a formação de compostos furânicos ocorre em uma via secundária de desidratação.^{27,28}

O uso de ANOVA e a análise dos diagramas de Pareto (Figura 11) revelaram que a concentração de HCl ([HCl]), o tempo (T) e a interação entre os dois ([HCl]*T) foram fatores significativos na produção de HMF e açúcares. No entanto, apenas o tempo foi importante para a produção de FF.

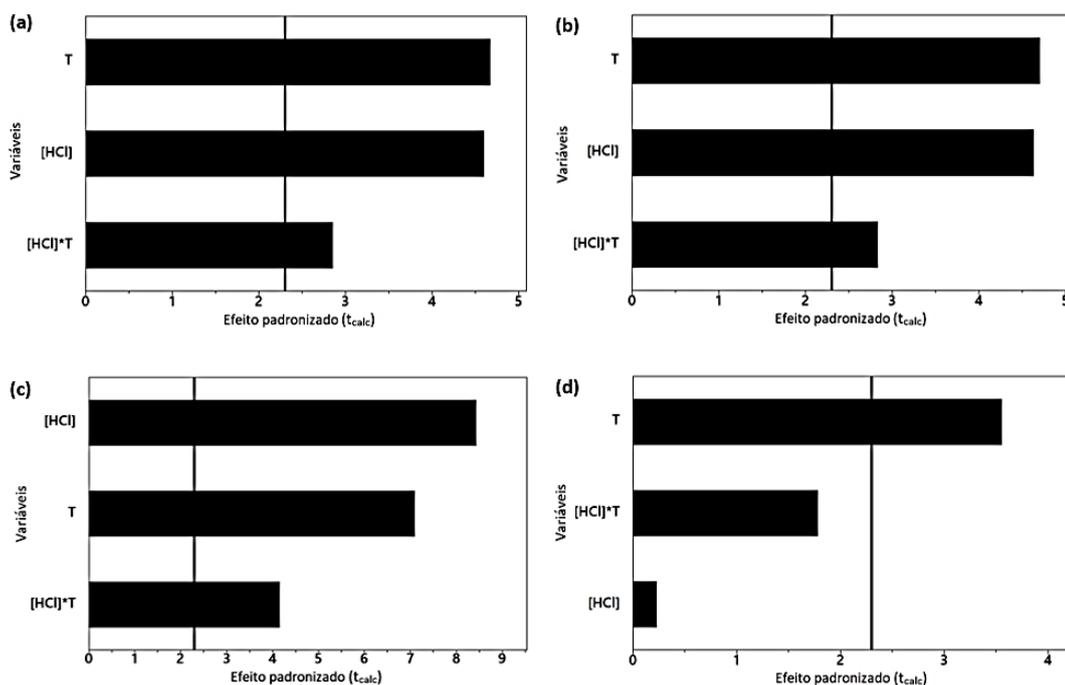


Figura 11. Diagramas de Pareto de (a) Glicose, (b) Frutose, (c) HMF e (d) FF dos efeitos do planejamento fatorial completo, onde T é o tempo e [HCl] é a concentração de HCl.

Portanto, descobriu-se que todas as variáveis influenciaram na produção de glicose, frutose e HMF. Isso porque atendem ao critério de terem efeitos menores que o p -valor ($p \leq 0,05$), que indica o nível de confiança das análises realizadas. Quanto à produção de FF, apenas a variável tempo foi significativa. A interação entre as variáveis não influenciou os resultados obtidos. Isso pode ser explicado analisando o p -valor de 0,825 para variável concentração e 0,114 para a interação entre as duas variáveis. Esses valores não atendem aos critérios de significância.

Verificou-se também que o ajuste do modelo para produção de glicose, frutose e HMF é satisfatório, pois o coeficiente de determinação R^2 e os valores de F atenderam aos critérios de apresentar efeitos maiores que o F tabulado ($F_{\text{crit}} = 4,066$). Para a produção de FF, R^2 não atingiu os parâmetros, mas devido o valor de F atender aos critérios ($F_{\text{valor}} > F_{\text{crit}}$) o modelo matemático é considerado satisfatório.

Na Figura 12, os gráficos de superfície de resposta demonstram o efeito do pré-tratamento alcalino assistido por ultrassom na produção de açúcar com base na interação entre as variáveis de concentração e tempo. Observa-se que este pré-tratamento obteve uma concentração máxima de glicose ($1,99 \text{ g L}^{-1}$), utilizando uma concentração de base menor (4%) por um período de tempo maior (1 h). Também apresentou uma concentração máxima de

frutose ($2,18 \text{ g L}^{-1}$), utilizando a maior concentração de base (8%) por um período de tempo mais longo (1 h). No pré-tratamento básico, a concentração dos subprodutos HMF e FF resultantes da degradação dos açúcares foi inferior ao limite de detecção.

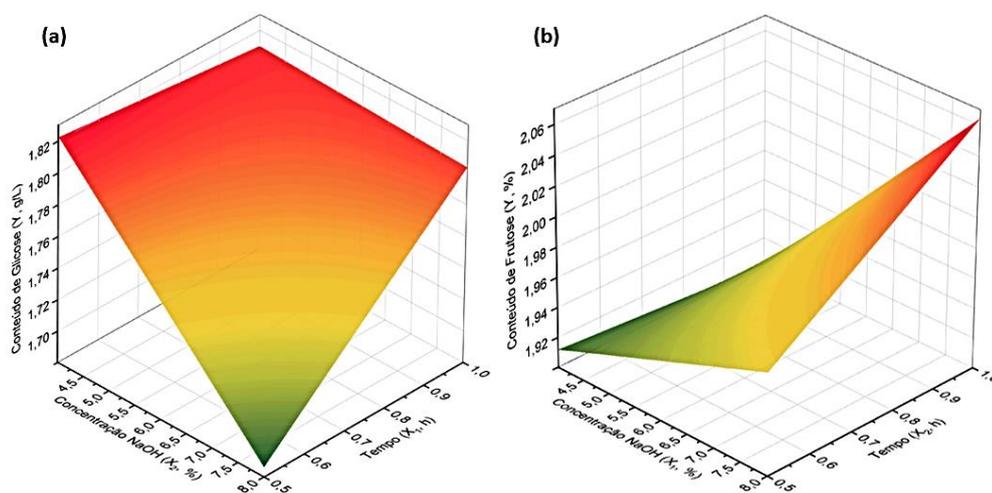


Figura 12. Gráficos de superfície de resposta do efeito do pré-tratamento básico assistido por ultrassom na produção de a) Glicose e b) Frutose.

Em um estudo de pré-tratamento alcalino combinado com ultrassonografia de Özbek et al.,²⁹ um comportamento semelhante foi observado. O pré-tratamento da casca de *pistache* levou à formação de $1,41 \text{ g L}^{-1}$ de glicose. Porém, observou-se baixa formação de FF ($0,51 \text{ g L}^{-1}$) e nenhuma formação de HMF.²⁹ Estudos mostram que a formação desses compostos é favorecida em meio ácido. Além disso, os pré-tratamentos alcalinos combinados com o método de ultrassom resultaram em melhor eficiência da hidrólise adicional quando comparados ao pré-tratamento sem ultrassom.³⁰

Os resultados da ANOVA do pré-tratamento com NaOH mostraram que para a produção de açúcares, as condições de concentração e tempo não obtiveram significância nos resultados (Figura 13).

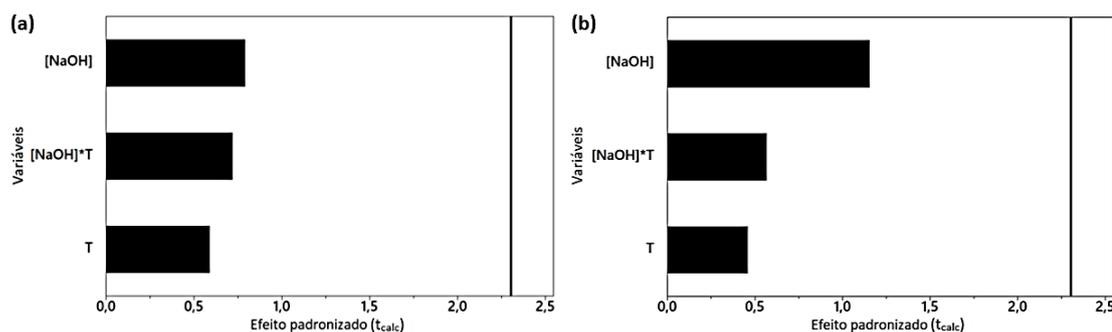


Figura 13. Diagramas de Pareto de (a) Glicose e (b) Frutose dos efeitos do planejamento fatorial completo, onde T é o tempo e [NaOH] é a concentração de NaOH.

Assim, para os modelos, o p -valor (Tabela 5) não foi considerado satisfatório devido ao nível de significância adotado ($p \leq 0.05$), fornecendo pouca evidência real contra a hipótese nula. Isso é comprovado pela análise do valor de F e R^2 que não atenderam aos critérios estatísticos, comprovando que o modelo matemático proposto não teve real influência nos resultados.

Tabela 5. Análise de variância para produção de glicose, frutose, HMF e FF a partir de pré-tratamentos (HCl, NaOH e H₂O).

	Pré-tratamento com HCl				Pré-tratamento com NaOH		Pré-tratamento com H ₂ O	
	Glicose	Frutose	HMF	FF	Glicose	Frutose	Glicose	Frutose
F Valor	17,023	17,184	46,609	5,333	0,0013	0,0012	102,702	10,590
p-valor	0,495	0,619	0,000039	0,033	0,627	0,562	0,002	0,047
R^2	86,46%	86,57%	94,54%	66,42%	15,66%	18,85%	97,16%	77,93%

De acordo com a tabela 4, os resultados do pré-tratamento aquoso revelaram que os maiores níveis de glicose (2,07 g L⁻¹) e frutose (3,17 g L⁻¹) foram alcançados em 1 h. Um estudo relatou altos níveis de glicose (23–25 g L⁻¹) e frutose (26–28 g L⁻¹) resultantes do pré-tratamento simples com água deionizada em banho-maria de uma mistura dos resíduos de maçã, pera, laranja, batata, repolho, alface e inhame.³¹

Os resultados obtidos para produção de glicose e frutose a partir do pré-tratamento com H₂O foram submetidos a ANOVA conforme tabela 5. Foi possível observar a correlação crescente entre as variáveis de forma que a produção de açúcares aumenta quando o tempo de tratamento aumenta. Para ambos os modelos, essa forte correlação é confirmada pela análise do p -valor considerado satisfatório para o modelo de regressão. O teste F também demonstrou o nível de significância onde os valores de R^2 e de F atenderam aos parâmetros avaliados (F_{valor}

$> F_{crit}$).

Portanto, os resultados provaram que o pré-tratamento assistido por ultrassom pode efetivamente fracionar os componentes da lignocelulose, fornecendo uma fração enriquecida com açúcar para aumentar a eficiência da hidrólise subsequente. Com relação a análise de rendimento de açúcares dos pré-tratamentos, os que obtiveram os melhores resultados de formação de açúcares foram: HCl 2,5% em 1 h; NaOH 4% em 1 h; H₂O em 1 h.

Efeito do pré-tratamento na hidrólise e lignina

As hidrólises foram realizadas para avaliar o efeito do ultrassom na eficiência da etapa de hidrólise subsequente. A hidrólise da biomassa pré-tratada que obteve melhores condições de tratamento com cada solvente foi comparada à hidrólise da biomassa sem pré-tratamento (Figura 14).

Neste estudo, a glicose foi o principal componente de todas as amostras. No entanto, apenas a hidrólise da amostra pré-tratada com HCl assistido por ultrassom promoveu aumento mínimo no teor de glicose (0,01%). Em todas as amostras hidrolisadas pré-tratadas, houve acréscimo de, em média, 0,001% na formação de HMF e 0,02% de FF, em relação à amostra sem pré-tratamento.

Panakkal et al.³² registraram níveis cerca de 0,37% menores de glicose, além da formação de FF, em biomassa de casca de durião submetida a condições de hidrólise semelhantes. A formação de compostos furânicos pode ser explicada devido a degradação dos açúcares na hidrólise ácida. Compostos furânicos são formadas como resultado dessa degradação.³³

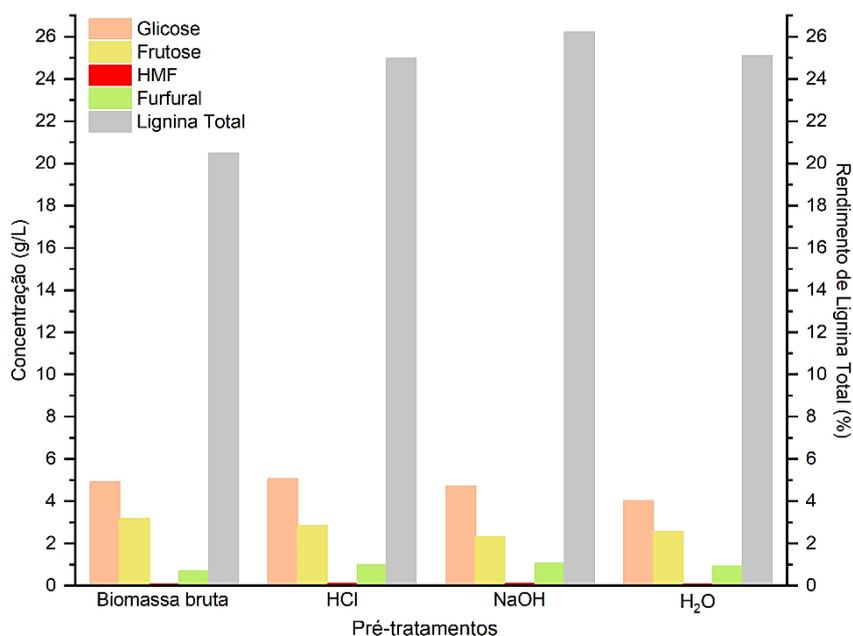


Figura 14. Efeito dos diferentes pré-tratamentos na hidrólise.

O hidrolisado pré-tratado com HCl foi mais eficiente na produção de frutose (0,28%) e HMF (0,009%), enquanto o hidrolisado pré-tratado com NaOH resultou na maior formação de FF (0,1%). O pré-tratamento com água obteve teor de frutose levemente maior em relação ao hidrolisado pré-tratado com NaOH (0,25%).

Assim, os baixos teores de açúcares encontrados nas amostras pré-tratadas podem ser explicados pelas condições de reação ácida que levaram à degradação desses açúcares, aumentando a formação de compostos furânicos. A presença de HMF na amostra hidrolisada pode ser atribuída a uma redução no teor de celulose causada pelas rotas de desidratação da glicose e frutose. A presença de FF foi associada à degradação da hemicelulose pela rota de desidratação da xilose.³⁴

Os resultados mostram que o hidrolisado pré-tratado com HCl é o mais eficiente na produção de glicose e, conseqüentemente, na formação de HMF. Embora o hidrolisado pré-tratado com NaOH tenha níveis pouco mais elevados de FF, os resultados foram muito semelhantes (0,09% para HCl; 0,1% para NaOH). Porém, os rendimentos das hidrólises pré-tratadas demonstraram não obter aumento significativo quando comparados a hidrólise sem pré-tratamento. Isso demonstra que o pré-tratamento testado da casca de maracujá não melhora significativamente a eficiência da hidrólise para a formação dos compostos furânicos.

Durante a hidrólise ácida, pequenas quantidades de lignina podem ser removidas na forma de fragmentos solúveis ou ASL, e também na forma de lignina insolúvel.³⁵ Como a estrutura aromática e estável da lignina dificulta o processo de hidrólise, o pré-tratamento da

biomassa é necessário para tornar a celulose acessível e suscetível à hidrólise ácida.³⁶

A partir dos efeitos dos diferentes pré-tratamentos sobre o rendimento de lignina, foi possível observar que sem o pré-tratamento, a biomassa hidrolisada apresentou 20,49% de lignina total (Figura 14) (15,32% de KL e 5,17% de lignina solúvel). Em comparação com o hidrolisado sem pré-tratamento, as amostras hidrolisadas pré-tratadas foram ineficazes na eliminação de KL (21,07%), mas eficazes na remoção de ASL (4,36%). Os hidrolisados pré-tratados com HCl e com H₂O apresentaram índices de ASL semelhantes (4,27%), mas foram mais eficientes na remoção da lignina solúvel do que o hidrolisado pré-tratado com NaOH (4,54%).

Como os pré-tratamentos foram otimizados à 1 h de sonicação, o aumento no teor de lignina da hidrólise pode ser atribuído à relação com a duração do tratamento ultrassônico. Essa relação pode causar colisões e agregação de partículas, bem como condensação de alguns compostos solubilizados reduzindo o efeito do ultrassom.³⁷ O hidrolisado que foi pré-tratado com NaOH tem um teor significativo de lignina, uma vez que os pré-tratamentos alcalinos têm uma eficácia de deslignificação comparativamente baixa.³⁵

Os achados deste estudo são congruentes com os de García et al.,¹⁸ que observaram que o tratamento ultrassônico aumentou a concentração de lignina em amostras pré-tratadas com água, soda e ácido acético. Outro estudo que analisou a influência do pré-tratamento alcalino ultrassônico na fibra de celulose descobriu que a extração da lignina aumentou significativamente com o aumento do tempo e da concentração.³⁸

FTIR

A Figura 15 mostra uma banda entre as regiões de 3337,160 cm⁻¹ e 3359,583 cm⁻¹ que corresponde a um aumento nas ligações do grupo hidroxila atribuído à formação de carboidratos (-OH).³⁹ As bandas observadas entre 1635,333 cm⁻¹ e 1635,649 cm⁻¹ são atribuídas à deformação dos grupos C=O dos grupos xilanos, principais componentes da hemicelulose e de grupos químicos da lignina, assim como está presente nos compostos furânicos.⁴⁰

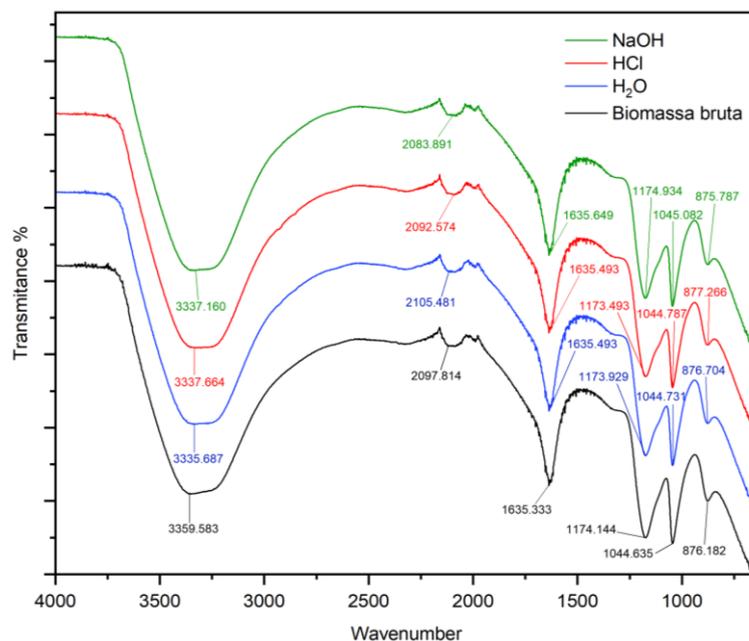


Figura 15. FTIR da hidrólise da amostra sem pré-tratamento e pré-tratada.

Também é possível observar as bandas de absorção nas regiões entre $1173,493\text{ cm}^{-1}$ e $1174,934\text{ cm}^{-1}$ correspondentes as vibrações características de CO na celulose. Os picos entre as regiões $1044,635\text{ cm}^{-1}$ e $1045,082\text{ cm}^{-1}$ podem ser decorrentes da vibração esquelética do anel de piranose do COC.⁴¹ Regiões entre $875,787\text{ cm}^{-1}$ e $877,266\text{ cm}^{-1}$ são características das ligações glicosídicas entre açúcares, confirmando a eficiência da hidrólise na estrutura da biomassa.³⁹

DRX

As curvas de difração de raios X mostradas na Figura 16 destinam-se a investigar o comportamento da cristalinidade antes e depois dos pré-tratamentos. A menor cristalinidade (59,2%) foi encontrada na biomassa não tratada. A cristalinidade foi aumentada por todos os pré-tratamentos, mas o pré-tratamento ácido apresentou a maior cristalinidade (61,5%).

Os índices de cristalinidade encontrados para as amostras analisadas variaram entre 59,2% e 61,5%, esses valores confirmam que os pré-tratamentos não influenciaram significativamente na cristalinidade da biomassa. Quando comparados com outras biomassas lignocelulósicas, esses valores estão dentro do esperado.²⁶ A remoção da parte amorfa - lignina e hemicelulose - tem o efeito de aumentar o índice de cristalinidade nos processos de pré-tratamento.

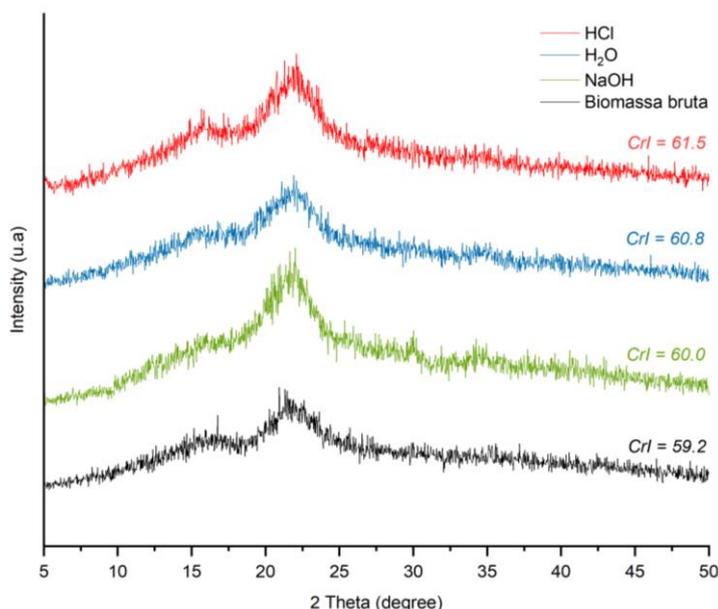


Figura 16. Difratoformas de raios X de casca de maracujá não tratada e tratada.

Em um estudo de pré-tratamento com uréia assistido por ultrassom da biomassa *miscanthus*, um comportamento semelhante foi encontrado, obtendo um aumento no índice de cristalinidade da amostra não tratada de 51,20 para 61,51% da amostra pré-tratada. Além disso, foi comprovado que a sonicação prolongada reduz o índice de cristalinidade da amostra devido ao maior tempo de exposição, resultando na interrupção da estrutura cristalina.⁴⁰

Conclusão

A caracterização química da casca de maracujá sem tratamento indicou seu potencial uso como matéria-prima em biorrefinarias. Os altos teores de celulose e hemicelulose levam à formação de açúcares, que são utilizados em biorrefinarias para produzir compostos furânicos.

As condições ótimas foram o pré-tratamento ácido usando HCl 2,5%, o pré-tratamento alcalino com NaOH 4% e o pré-tratamento aquoso otimizados à tempos de sonicação de 1 hora. Na etapa de hidrólise subsequente, observou-se que todos os pré-tratamentos aumentaram levemente a produção de lignina (em média 4,94%), HMF (0,009%) e FF (0,09%) em relação a hidrólise sem pré-tratamento.

No entanto, apenas a hidrólise da biomassa pré-tratada com HCl obteve 0,01% de aumento nos rendimentos de glicose. Os resultados indicaram a eficiência do hidrolisado pré-tratado com ácido no aumento da produção de glicose, HMF e FF. Porém, os baixos rendimentos encontrados demonstraram a baixa eficiência do pré-tratamento no aumento na

formação de açúcares e compostos furânicos na hidrólise.

A análise de DRX demonstrou pouco aumento na cristalinidade dos pré-tratamentos ultrassônicos, atribuídos a possível remoção da lignina e hemicelulose, resultando em um aumento no teor de celulose cristalina na amostra, comprovando a baixa influência dos pré-tratamentos na cristalinidade da biomassa. FTIR foi usado para confirmar a eficiência da hidrólise.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Tocantins (UFT) pelo apoio recebido e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida. Esta publicação recebeu apoio financeiro do edital N° 064/2022 da Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPESQ) da UFT, edital N° 01/2019 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Tocantins - FAPT/Governo do Tocantins, e dos editais N° 08/2021 e 17/2021 do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente (PPGCiamb) da UFT.

Referências

1. Santos, L. S. C.; Mota, P. S. C.; Rebouças, S. S.; Nascimento, M. M.; Santos, A.G.; *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade* **2020**, *7*, 525.
[[https://doi.org/10.21438/rbgas\(2020\)071605](https://doi.org/10.21438/rbgas(2020)071605)]
2. Silva, N. C.; Duarte, C. R.; Barrozo, M. A. S.; *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2017**, *97*, 4750. [<http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.8344>]
3. Guardia, L.; Suárez, L.; Querejeta, N.; Madrera, R. R.; Suárez, B.; Centeno, T. A.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17335.
[<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04266>]
4. Jang, S-K.; Jung, C-D.; Seong, H.; Myung, S.; Kim, H.; *Journal of Cleaner Production* **2022**, *371*, 133594. [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133594>]
5. Ning, P.; Yang, G.; Hu, L.; Sun, J.; Shi, L.; Zhou, Y.; Zhaobao, W.; Yang, J.; *Biotechnology for Biofuels* **2021**, *14*, 1. [<https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>]
6. Patel, A.; Shah, A. R.; *Journal of Bioresources and Bioproducts* **2020**, *6*, 108.
[<https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>]

7. Alam, M. I. S.; Khan, T. S.; Haider, M. A.; Saha, B.; *Industrial Crops and Products* **2018**, *123*, 629. [<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.036>]
8. Wang, W.; Mital, A.; Pilath, H.; Chen, X.; Tucker, M. P.; Johnson, D. K.; *Biotechnology for Biofuels* **2019**, *12*, 1. [<https://doi.org/10.1186/s13068-019-1595-4>]
9. Patri, A. S.; Mohan, R.; Pu, Y.; Yoo, C. G.; Ragauskas, A. J.; Kumar, R.; Kisailus, D.; Cai, C. M.; Wyman, C. E.; *Biotechnol Biofuels* **2021**, *14*, 1. [<https://doi.org/10.1186/s13068-021-01904-2>]
10. Luo, J.; Fang, Z.; Smith Jr, R. L.; *Progress in Energy and Combustion Science* **2014**, *41*, 56. [<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.11.001>]
11. Flores, E. M. M.; Cravotto, G.; Bizzi, C. A.; Santos, D.; Iop, G. D.; *Ultrasonics Sonochemistry* **2021**, *72*, 105455. [<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455>]
12. ASTM D3173/D3173M-17a: *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*, Philadelphia, 2017.
13. ASTM D3174-12(2018)e1: *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*, Philadelphia, 2018.
14. ASTM D3175-20: *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*, Philadelphia, 2020.
15. NREL/TP-510-42619: *Determination of extractives in Biomass; National Renewable Energy Laboratory, Golden*, 2008.
16. Association of Official Analytical Chemists - A.O.A.C. *Methods of analysis of the Association of official Analytical Chemists*; 12 ed., Washington, 1995.
17. Scapin, E.; Rambo, M. K. D.; Viana, G. C. C.; Borges, M. S.; Rambo, M. C. D.; Carneiro, C. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2020**, *31*, 1383. [<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>]
18. García, E.; Alriols, M. G.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J.; *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 6326. [<https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.045>]
19. Dunning, J. W.; Dallas, D. E.; *Analytical Chemistry* **1949**, *21*, 727. [<https://doi.org/10.1021/ac60030a025>]

20. Rocha, G. J. M.; Nascimento, V. M.; Gonçalves, A. R.; Silva, V. F. N.; Martín, C.; *Industrial Crops and Products* **2015**, *64*, 52.
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.003>]
21. Sasmal, S.; Goud, V. V.; Mohanty, K.; *Biomass and Bioenergy* **2012**, *45*, 212.
[<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.008>]
22. Santana Junior, C. C.; Brito, M. R.; Barbosa, L. N.; Jacone, A.; Rambo, M. K. D.; Rambo, M. C. D.; *International Journal of Advanced Engineering Research and Science* **2020**, *7*.
[<https://dx.doi.org/10.22161/ijaers.78.36>]
23. Borges, M. S.; Barbosa, R. S.; Rambo, M. K. D.; Rambo, M. C. D.; Scapin, E.; *Biomass Conversion and Biorefinery* **2020**, *12*, 3055. [<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00892-x>]
24. Vale, A. T. D.; Mendes, R. M.; Amorim, M. R. S.; Dantas, V. F. S.; *Cerne* **2011**, *17*, 267.
25. Mesquita, A. C. N. D.: *Composição nutricional de resíduos de frutas com uso potencial na alimentação de aves*; Masters dissertation. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte, Brazil, 2018.
[https://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/1982/1/AnaCNM_DISSERT.pdf]
26. Rambo, M. K. D.; Melo, P. M. D.; Ferreira, M. M. C.; Rambo, M. C. D.; Bertuol, D. A.; Mota, V. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 904. [<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190254>]
27. Bhatia, S. K.; Jagtap, S. S.; Bedekar, A. A.; Bhatia, R. K.; Patel, A. K.; Pant, D.; Banu, J. R.; Rao, C. V.; Kim, Y-G.; Yang, Y-H.; *Bioresource Technology* **2020**, *300*, 122724.
[<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>]
28. Mittal, A.; Pilath, H. M.; Johnson, D. K.; *Energy Fuels* **2020**, *34*, 3284.
[<https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04047>]
29. Özbek, H. N.; Yanik, D. K.; Fadiloğlu, S.; Göğüş, F.; *Renewable Energy* **2020**, *157*, 637.
[<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.085>]
30. Sindhu, R.; Binod, P.; Mathew, A. K.; Abraham, A.; Gnansounou, E.; Ummalyma, S. B.; Thomas, L.; Pandey, A.; *Bioresource Technology* **2017**, *242*, 146.
[<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.001>]

31. Li, X.; Mettu, S.; Martin, G. J.; Ashokkumar, M.; Lin, C. S. K.; *Ultrasonics – Sonochemistry* **2019**, *53*, 77. [<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.035>]
32. Panakkal, E. J.; Cheenkachorn, K.; Gundupalli, M. P.; Kitiborwornkul, N.; Sriariyanun, M.; *Journal of the Indian Chemical Society* **2021**, *98*, 100264. [<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100264>]
33. Jędrzejczyk, M.; Soszka, E.; Czapnik, M.; Ruppert, A. M.; Grams, J.; In *Second and third generation of feedstocks*, Elsevier: Lodz, Poland, 2019, cap. 6. [<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815162-4.00006-9>]
34. Šivec, R.; Grilc, M.; Huš, M.; Likozar, B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 16018. [<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00898>]
35. Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B.; *Bioresource Technology* **2019**, *271*, 449. [<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>]
36. Santos, A. C.; Ximenes, E.; Kim, Y.; Ladisch, M. R.; *Trends in Biotechnology* **2019**, *37*. [<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.10.010>]
37. Ivetić, D. Ž.; Omorjan, R. P.; Đorđević, T. R.; Antov, M. G.; *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2017**, *36*, 1164. [<https://doi.org/10.1002/ep.12544>]
38. Singh, S. S.; Lim, L-T.; Manickavasagan, A.; *Carbohydrate Polymers* **2020**, *247*, 116758. [<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116758>]
39. Guilherme, A. A.; Dantas, P. V. F.; Santos, E. S.; Fernandes, F. A. N.; Macedo, G. R.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2015**, *32*, 23. [<http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003146>]
40. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A.; *BioResources* **2010**, *5*, 727.
41. Trilokesh, C.; Uppuluri, K. B.; *Scientific Reports* **2019**, *9*, 1. [<https://doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>]

CAPÍTULO III

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados observados nesse estudo evidenciam o potencial de utilização da casca de maracujá-amarelo como matéria-prima de biomassa lignocelulósica. A caracterização química demonstrou baixo teor de umidade e de cinzas, altos teores de matéria volátil e extrativos, e altos conteúdos de celulose e hemicelulose, indicando uma fonte valiosa de carboidratos e potencial para utilização dessa matéria-prima nas biorrefinarias.

A técnica de ultrassom foi utilizada como pré-tratamento afim de aumentar a eficiência da etapa posterior de hidrólise. Entre os diferentes pré-tratamentos testados a melhor condição foi avaliada de acordo com as maiores taxas de produção de açúcares. O pré-tratamento ácido foi otimizado na condição de HCl 2,5%, o pré-tratamento alcalino NaOH 4% e o pré-tratamento aquoso, assim como os demais, foram otimizados à tempos de sonicação de 1 hora.

A subsequente hidrólise foi analisada com as melhores condições de pré-tratamento, a fim de analisar o efeito do pré-tratamento no rendimento da hidrólise na formação de açúcares e compostos furânicos. Observou-se que todos os pré-tratamentos aumentaram levemente a produção de HMF (0,009%) e FF (0,09%) em relação a hidrólise sem pré-tratamento. Porém, somente a hidrólise pré-tratada com HCl elevou 0,01% os rendimentos de glicose. Esse comportamento pode ser atribuído a formação de compostos furânicos decorrente da degradação dos açúcares.

Dessa forma, os resultados indicaram que a hidrólise pré-tratada com HCl obteve os melhores rendimentos na formação de glicose (0,5%), HMF (0,009%) e FF (0,09%). Embora o hidrolisado pré-tratado com NaOH tenha apresentado 0,1% de FF, a diferença foi mínima. Observou-se ainda que o teor de lignina das amostras hidrolisadas pré-tratadas aumentou, possivelmente devido a duração do pré-tratamento ultrassônico que leva a agregação entre partículas e condensação de alguns compostos solubilizados.

A análise de DRX demonstrou pouco aumento da cristalinidade em todos os pré-tratamentos ultrassônicos, atribuído a possível remoção da lignina e hemicelulose resultando no aumento no teor de celulose cristalina na amostra. Porém, observou-se pouca diferença nos índices de cristalinidade confirmando que os pré-tratamentos não obtiveram significância na cristalinidade da biomassa. O FTIR foi utilizado para demonstrar a estrutura química das amostras hidrolisadas com e sem pré-tratamento confirmando a eficiência das hidrólises.

Sendo assim, concluiu-se que os pré-tratamentos testados não aumentaram

significativamente a eficiência das hidrólises demonstrando que a etapa de pré-tratamento ultrassônico da casca de maracujá não é vantajosa na produção de compostos de alto valor agregado. Isto pode ser justificado devido aos baixos rendimentos dos mesmos quando comparado aos resultados da amostra sem pré-tratamento, além de diminuir o uso de reagentes químicos e os custos de operação.

De uma forma geral, os resultados ressaltaram o potencial de utilização da casca de maracujá-amarelo com matéria-prima nas biorrefinarias como alternativa de promoção do desenvolvimento sustentável, sem a necessidade de pré-tratamento da mesma. Contribuindo assim para a mitigação do crescente problema ambiental decorrente da disposição irregular de resíduos da indústria de processamento de maracujá, possibilitando agregar valor e gerar renda extra aos pequenos e grandes produtores.