

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Explosão a vapor com sequencial hidrólise subcrítica da casca de soja para a obtenção de açúcares fermentescíveis

AUTORES:

Ederson R. Abaide, Crisleine P. Draszewski, Fernanda de Castilhos.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Maria

EXPLOÇÃO A VAPOR COM SEQUENCIAL HIDRÓLISE SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA PARA A OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS

Resumo

Com o passar dos anos é nítida a necessidade de se pensar em alternativas sustentáveis em todos os ramos existentes, principalmente levar em consideração o esgotamento das fontes energéticas. Segundo a administração da US Energy nos próximos 20 anos ocorrerá um aumento de 50 % no consumo energético. Uma alternativa para auxiliar na crescente demanda é buscar fontes renováveis como por exemplo, a utilização de resíduos agroindustriais, visto que são amplamente produzidos. Entre os resíduos agroindustriais pode-se destacar a casca de soja. A soja é uma fonte vegetal com elevada produção que pode ser convertida em produtos de interesse. Entre os métodos de conversão de biomassas a hidrólise subcrítica surge como uma tecnologia promissora, por ser limpa, ecologicamente correta e utilizar água como solvente. A hidrólise subcrítica é capaz de dissociar de forma eficiente um material lignocelulósico dentro do conceito de biorrefinarias em poucos minutos. Apesar dos rendimentos satisfatórios obtidos com a hidrólise subcrítica, alguns estudos relatam um aumento dos rendimentos ao realizar um pré-tratamento para abrir a estrutura lignocelulósica e diminuir a formação dos inibidores de fermentação durante a etapa de hidrólise. Seguindo o viés do processamento hidrotérmico e do uso de tecnologias limpas, um pré-tratamento que se destaca é a explosão a vapor, que vem sendo muito estudada e já é utilizada industrialmente. O grande diferencial de se utilizar a explosão a vapor atrelada a hidrólise subcrítica é que ambos processamentos podem ocorrer em um mesmo equipamento. Logo após a explosão a vapor pode ser realizado o aumento da temperatura do reator e realizar sequencialmente a hidrólise subcrítica, tornando este processo ainda mais rápido e eficiente. A partir do presente contexto, este trabalho tem como foco a valorização da casca de soja realizando a explosão a vapor com sequencial hidrólise subcrítica, em modo semi-contínuo, visando a dissociação de seus constituintes em açúcares fermentáveis. O sistema integrado utilizado proporcionou um aumento nos rendimentos de açúcares em até 4x para a condição a 230°C, 15 MPa, com uma razão solvente/alimentação de 40, chegando a 15 g açúcares/ 100 g casca de soja e um rendimento 10x maior utilizando uma temperatura de 260 °C. É importante destacar que com o aumento do rendimento dos açúcares não ocorreu um aumento significativo nos teores dos inibidores de fermentação, demonstrando o potencial deste caldo obtido na posterior conversão em etanol de segunda geração.

Palavras-chave: casca de soja, hidrólise subcrítica, explosão a vapor.

Abstract

Over the years, the need to think about sustainable alternatives in all existing sectors has become clear, especially considering the depletion of energy sources. According to the US Energy administration, energy consumption will increase by 50% over the next 20 years. One alternative to help meet the growing demand is to seek renewable sources, such as the use of agro-industrial waste, since it is widely produced. Among the agro-industrial residues, soy husks can be highlighted. Soybeans are a plant source with high production that can be converted into products of interest. Among the biomass conversion methods, subcritical hydrolysis emerges as a promising technology, as it is clean, environmentally friendly and uses water as a solvent. Subcritical hydrolysis is capable of efficiently dissociating a lignocellulosic material within the concept of biorefineries in a few minutes. Despite the

satisfactory yields obtained with subcritical hydrolysis, some studies report an increase in yields when performing a pretreatment to open the lignocellulosic structure and reduce the formation of fermentation inhibitors during the hydrolysis stage. Following the trend of hydrothermal processing and the use of clean technologies, a pretreatment that stands out is steam explosion, which has been widely studied and is already used industrially. The great advantage of using steam explosion coupled with subcritical hydrolysis is that both processes can occur in the same equipment. Immediately after the steam explosion, the reactor temperature can be increased and subcritical hydrolysis can be performed sequentially, making this process even faster and more efficient. Based on the present context, this work focuses on the valorization of soybean hulls by performing steam explosion with sequential subcritical hydrolysis, in semi-continuous mode, aiming at the dissociation of its constituents into fermentable sugars. The integrated system used provided an increase in sugar yields of up to 4x for the condition at 230°C, 15 MPa, with a solvent/feed ratio of 40, reaching 15 g sugars/100 g soybean hulls and a yield 10x higher using a temperature of 260°C. It is important to highlight that with the increase in sugar yield, there was no significant increase in the levels of fermentation inhibitors, demonstrating the potential of this broth obtained in the subsequent conversion into second-generation ethanol.

Keywords soybean hulls, subcritical hydrolysis, steam explosion.

Introdução

Com o passar dos anos, torna-se cada vez mais evidente a necessidade premente de se considerar alternativas sustentáveis em todos os setores da sociedade, especialmente diante do esgotamento iminente das fontes energéticas convencionais. Diante desse cenário, é imperativo buscar fontes de energia renováveis para atender à crescente demanda. Uma alternativa promissora é a utilização de resíduos agroindustriais, que não apenas são amplamente disponíveis, mas também de baixo custo, além de oferecerem uma solução sustentável para o gerenciamento desses resíduos. Dentre os resíduos agroindustriais, a casca de soja se destaca. A soja é uma cultura vegetal de alta produção, com uma safra mundial em 2023 totalizando 410,6 milhões de toneladas, sendo o Brasil um dos principais produtores, com uma produção de 148,2 milhões de toneladas (IBGE, 2023). A casca de soja, que representa cerca de 7% do peso total da colheita, é comumente queimada nas indústrias onde ocorre o processamento do grão. No entanto, os elevados teores de celulose e hemiceluloses presentes na casca de soja indicam um potencial significativo para sua conversão em açúcares fermentescíveis e produtos químicos por meio de processos de hidrólise (ABAIDE et al., 2019).

Dentre os métodos de conversão de biomassa, a hidrólise subcrítica (HS) surge como uma tecnologia promissora. Esse método, que utiliza água como solvente, é considerado limpo e ecologicamente correto. A HS é capaz de quebrar eficientemente materiais lignocelulósicos em questão de minutos. (ABAIDE; et al., 2019). Várias biomassas já foram utilizadas com sucesso na obtenção de açúcares fermentescíveis por meio desse processo, incluindo casca de arroz (DRASZEWSKI *et al.*, 2021), *butia odorata* (GALLON *et al.*, 2023), entre outros. Apesar dos rendimentos satisfatórios obtidos, alguns estudos sugerem que é possível aumentar ainda mais a eficiência do processo por meio de pré-tratamentos que visam abrir a estrutura lignocelulósica e reduzir a formação de inibidores de fermentação (ZHANG et al., 2023). Diversas técnicas de pré-tratamento têm sido exploradas, incluindo

hidrólise ácida ou alcalina, utilização de solventes verdes como solventes eutéticos profundos e líquidos iônicos, além de pré-tratamentos termoquímicos como a explosão a vapor. Na explosão a vapor (EV) a biomassa é submetida a vapor de água em altas temperaturas e pressões, resultando na remoção de grupos acetil e na desintegração da biomassa, tornando-a porosa e mais acessível à hidrólise subsequente. Estudos têm demonstrado que a explosão a vapor pode aumentar os teores de celulose e reduzir a lignina, melhorando assim a eficiência da hidrólise (SARKER *et al.*, 2021a). Pesquisas anteriores têm demonstrado a eficácia da EV como pré-tratamento para a hidrólise enzimática, mas até o momento, poucos estudos exploraram seu uso em conjunto com a HS. A combinação da EV com a HS em um único equipamento pode oferecer vantagens significativas, tornando o processo mais eficiente e econômico. Neste contexto, este trabalho se concentra na valorização das cascas de soja por meio da explosão a vapor seguida de hidrólise subcrítica, com o objetivo de converter seus constituintes em açúcares fermentescíveis.

Metodologia

Inicialmente a casca de soja foi caracterizada quanto a umidade, cinzas, extrativos e composição lignocelulósica (celulose, hemiceluloses e lignina) seguindo a metodologia oficial de caracterização de biomassas (NREL). Posteriormente foram realizados os ensaios preliminares de explosão a vapor em uma unidade multipropósito que opera em modo semi-contínuo, esta unidade foi projetada para atuar em condições drásticas de pressão e temperatura.

Para a realização da EV, as condições avaliadas foram baseadas em Cavalaglio (*et al.*, 2021). Primeiramente o reator foi abastecido cuidadosamente com 10 g de casca de soja, para evitar que a casca de soja fosse compactada dentro do mesmo. Posteriormente a bomba foi ligada até o preenchimento total da linha com água destilada e então o sistema de aquecimento da unidade foi ligado até a temperatura de 180 °C, ao obter esta temperatura dentro do reator, com o sistema fechado, foi obtido a pressão de 5 MPa. Com ambas as condições estabelecidas, contabilizou-se um tempo de reação de 5 e 10 minutos. Após o tempo de reação a válvula da saída presente na unidade foi aberta de forma abrupta para que os níveis atmosféricos fossem reestabelecidos, o caldo obtido neste processo foi coletado para posterior análise de açúcares fermentescíveis, ácidos orgânicos e inibidores por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A casca de soja pré-tratada foi lavada com água destilada para remoção completa do caldo presente e seca em estufa a 105 °C por 24 h. Posteriormente a composição lignocelulósica da casca pré-tratada também foi avaliada para determinar o melhor tempo de reação.

Os experimentos de hidrólise subcrítica foram baseados em Draszewski (*et al.*, 2023). As condições avaliadas foram a 230 e 260 °C, a uma razão de solvente/alimentação de 80 e uma pressão de 15 MPa. Os experimentos de hidrólise foram realizados com a casca de soja *in natura* e também de modo integrado com a melhor condição de explosão a vapor. Para isso, após a explosão a vapor a válvula foi aberta e a temperatura foi setada na condição de hidrólise (230 ou 260 °C), ao chegar na temperatura de interesse a bomba foi ligada para pressurização completa do sistema. Com todas as condições operacionais obtidas, iniciou-se a contagem do tempo e realizou a coleta do caldo hidrolisado. Os caldos hidrolisados obtidos foram analisados por CLAE e o sólido remanescente teve a sua composição lignocelulósica avaliada e assim foi possível calcular o rendimento (R) do processo (g/ 100 g casca de soja) pela equação 1.

$$R = \frac{m_e}{m_{CS}} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_e é a massa (g) equivalente do composto de interesse (açúcares fermentescíveis, ácidos orgânicos ou inibidores), m_{cb} é a massa (g) de casca de soja alimentada no reator.

Resultados e Discussão

Caracterização da casca de soja

A casca de soja utilizada neste trabalho apresenta 9.72 ± 0.09 % de umidade, 16.27 ± 0.01 % de extrativos, 3.21 ± 0.09 % de cinzas, 33.72 ± 0.67 % de celulose, 24.42 ± 0.34 % de hemicelulose e 20.15 ± 0.83 % de lignina. O teor de celulose é próximo ao relatado por Tejeda (et al., 2020) que obteve 32,9 % de celulose. Para a hemicelulose o teor é próximo aos 23 % relatado por Rojas (et al., 2014). O teor de lignina está acima da média encontrada na literatura (2-10 %) (BITTENCOURT et al., 2022; TEJEDA; KIM, 2020), entretanto Vedovatto (et al., 2021) encontraram 30,6 % de lignina e salientam o fato de terem realizado uma separação granulométrica e utilizado apenas as partículas maiores que 0,25 mm, a mesma separação foi realizada neste trabalho. A composição lignocelulósica é uma informação de extrema importância tanto para a realização da explosão a vapor quanto para a hidrólise subcrítica, a partir destas informações que foi possível definir a melhor condição do pré-tratamento através das modificações nos teores dos seus constituintes.

Casca de soja pré-tratada

A casca de soja pré-tratada a 180 °C, 5 MPa, com um tempo de reação de 5 e de 10 minutos tiveram a sua composição lignocelulósica avaliada, estes resultados estão apresentados na Tabela 1. A variação no tempo de reação da explosão a vapor não ocasionou diferença significativa nos resultados obtidos. Após a explosão a vapor o teor de celulose aumentou aproximadamente 110% ao comparar com a casca de soja *in natura*. Além disso os teores de hemicelulose e lignina reduziram em torno de 63% e 46%, respectivamente. Resultados semelhantes são apresentados por Cavalaglio (et al., 2021) que realizou a explosão a vapor a 180 °C, 1,2 MPa, utilizando uma solução de 1,4% de H₂SO₄ como solvente. Nestas condições o aumento no teor de celulose foi de 113% e a redução da hemicelulose chegou a 70,9%. Estes resultados se equiparam aos rendimentos deste trabalho onde fora utilizado apenas água destilada. Demonstrando que é possível obter um sólido rico em celulose sem a utilização de catalisadores que possam ser prejudiciais ao meio ambiente, apenas utilizando uma pressão de trabalho maior.

Tabela 1. Composição lignocelulósica da casca de soja *in natura* e daquela submetida a explosão a vapor a 180 °C, 5 MPa, por 5 min (EV 5 min) ou por 10 min (EV 10 min).

Condição	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Sólido remanescente (%)
CS <i>in natura</i>	$33,72 \pm 0,67^a$	$24,42 \pm 0,34^a$	$20,15 \pm 0,83^a$	-
EV 5 min	$70,52 \pm 1,47^b$	$9,08 \pm 0,73^b$	$10,87 \pm 0,50^b$	$48,28 \pm 0,52^a$
EV 10 min	$75,04 \pm 2,04^b$	$8,91 \pm 0,63^b$	$11,92 \pm 0,62^b$	$46,76 \pm 0,40^a$

Letras diferentes em uma mesma coluna, indica que há diferença estatística entre elas, de acordo com teste Tukey ($p \leq 0,05$).

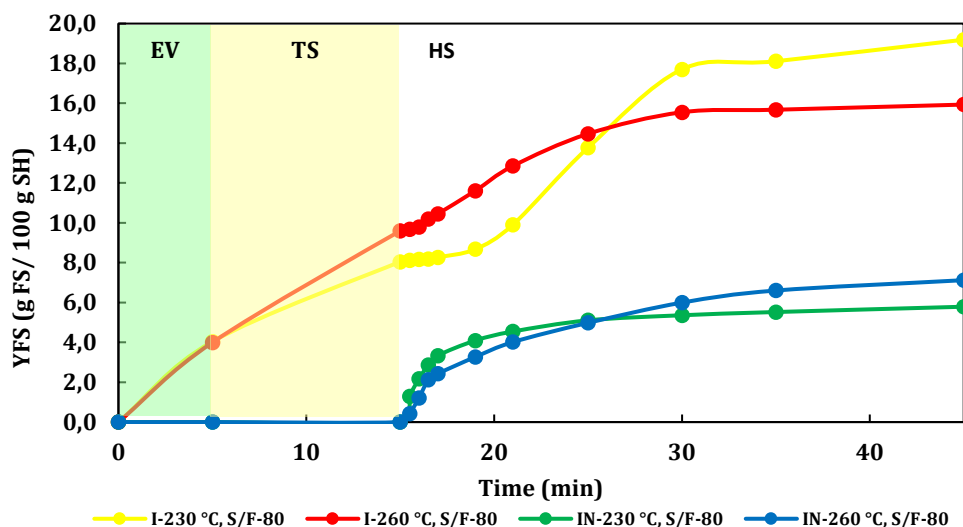
O caldo resultante da explosão a vapor teve seus rendimentos em açúcares fermentescíveis, ácidos orgânicos e inibidores avaliados. Assim como na composição lignocelulósica, os rendimentos obtidos foram semelhantes para ambas as condições. Os teores de açúcares obtidos foram de 3,88 g/ 100 g CS na condição EV 5 min e de 3,71 g/ 100 g CS na condição EV 10 min, onde os açúcares predominantes foram a xilose e a arabinose, ambas provenientes da hemicelulose. Quanto aos ácidos orgânicos e inibidores, os rendimentos obtidos foram de 0,51 g/ 100 g CS (EV 5 min) e 0,50 g/ 100 g CS (EV 10 min). Liu (et al., 2013) realizaram a explosão a vapor da palha de milho e obtiveram um rendimento em açúcares de 4.37 g/ 100 g e um rendimento total de ácidos orgânicos e inibidores de 4.95 g/ 100 g. Os autores não utilizaram catalisador ácido, porém utilizaram um fator de severidade maior, e uma temperatura de 200 °C, nestas condições ocorre uma maior degradação nos açúcares em produtos secundários, como por exemplo ácidos orgânicos e inibidores, justificando o maior rendimento desses produtos encontrados por eles, este rendimento também acaba desvalorizando os bons rendimentos de açúcares que obtiveram, visto que o intuito do pré-tratamento é evitar a formação de subprodutos (YU et al., 2022).

Hidrólise Subcrítica

A hidrólise subcrítica foi realizada tanto com a casca de soja *in natura*, quanto com a submetida a explosão a vapor a 180 °C, 5 MPa, durante 5 minutos, visto que ambos os tempos de reações foram estatisticamente semelhantes, optou-se por utilizar o menor tempo avaliado. A Figura 1 apresenta o perfil de rendimento dos açúcares obtidos tanto da hidrólise realizada com a casca de soja *in natura*, quanto do processo integrado (explosão a vapor com sequencial hidrólise subcrítica). Deste modo, o gráfico do perfil de rendimento é dividido em três partes, a primeira parte denominada EV, em verde, que corresponde aos 5 minutos de reação da explosão a vapor. A segunda, denominada TS, em amarelo, correspondente aos dez minutos necessários para a mudança do estado termodinâmico da explosão a vapor (180 °C, 5 MPa) para o da hidrólise subcrítica (230 ou 260 °C, 15 MPa) e em terceiro, a etapa denominada HS, em branco, corresponde aos 30 minutos de hidrólise subcrítica. Sendo assim, os perfis das condições onde ocorreram apenas a etapa de hidrólise subcrítica, com a casca de soja não tratada, são contabilizadas a partir do ponto 15 no gráfico.

No perfil dos açúcares fermentescíveis (Figura 3 a) é visível um maior rendimento total para as condições submetidas ao processo integrado. É importante salientar que as condições submetidas a explosão a vapor já apresentam em torno de 4.00 g/ 100 g SBH ao final do pré-tratamento (SE). Na etapa subsequente (TS) ocorre um aumento ainda maior no rendimento em açúcares devido ao rompimento das fibrilas de celulose ocasionados durante a explosão a vapor que facilitaram o acesso da água, mesmo em temperaturas mais baixas (SARKER et al., 2021b). Chegando na etapa de hidrólise subcrítica (SH), o processo integrado apresentou um rendimento ainda maior. Se fosse considerado apenas o rendimento obtido durante a HS nos experimentos realizados com a casca de soja pré-tratada ainda assim, os rendimentos encontrados são maiores do que os obtidos sem o pré-tratamento. Por exemplo a condição I-230 °C, R-80 chegou a um rendimento de 9.65 g de açúcares / 100 g CS em 15 minutos de hidrólise, um rendimento quase 2 vezes maior do que o obtido na mesma condição para a HS realizada com a casca de soja *in natura* (IN-230 °C, R-80). Considerando o rendimento obtido nas etapas SE e TS, o rendimento chega a ser 3 vezes maior. O mesmo comportamento foi verificado para as hidrólises realizadas a 260 °C.

Figura 1. Perfil de rendimento em açúcares fermentescíveis para a explosão a vapor (EV) (verde), transiente (TS) (amarelo) e hidrólise subcrítica (HS) (branco) em diferentes condições.



Conclusões

Cascas de Soja submetidas à explosão de vapor e sequencial hidrólise subcrítica de forma integrada possui um potencial para produzir altos níveis de açúcares fermentáveis em um curto espaço de tempo. Com a explosão a vapor, a casca de soja chegou a dobrar seus níveis de celulose utilizando apenas água destilada como solvente. O que proporcionou um aumento nos rendimentos em açúcares durante a hidrólise subcrítica de 240%. O processamento integrado de explosão a vapor e hidrólise subcrítica realizada em uma única unidade experimental pode ser uma estratégia tecnologicamente promissora para converter de forma eficiente biomassas em açúcares fermentescíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq) (409237/2023-0; 405059/2021-3; 404881/2023-8) e Fernanda de Castilhos (309395/2022-4) agradece ao CNPq pela bolsa produtividade.

Referências Bibliográficas

- ABAIDE, Ederson R.; UGALDE, Gustavo; *et al.* Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. *Bioresource Technology*, v. 272, n. September 2018, p. 510–520, 2019.
- ABAIDE, Ederson R.; TRES, Marcus V.; *et al.* Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. *Biomass and Bioenergy*, v. 120, n. November 2018, p. 240–256, 2019.
- BITTENCOURT, Gustavo Amaro *et al.* Soybean hull valorization for sugar production through the optimization of citric acid pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Industrial Crops and Products*, v. 186, p. 115178, out. 2022.
- BORTOLATTO, Rubiane; BITTENCOURT, Paulo Rodrigo Stival; YAMASHITA, Fabio. Biodegradable composites of starch/polyvinyl alcohol/soybean hull (*Glycine max* L.) produced by thermoplastic injection. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 139, n. 23, 15 jun. 2022.
- CAVALAGLIO, Gianluca *et al.* Acid-catalyzed steam explosion for high enzymatic saccharification and low inhibitor release from lignocellulosic cardoon stalks. *Biochemical Engineering Journal*, v. 174, p. 108121, out. 2021.
- DRASZEWSKI, Crisleine P. *et al.* Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 178, p. 105355, dez. 2021.
- GALLON, Roger *et al.* Obtaining oil, fermentable sugars, and platform chemicals from *Butia odorata* seed using supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 203, p. 106062, dez. 2023.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola- maio 2023*.
- LIU, Zhi-Hua *et al.* Evaluation of storage methods for the conversion of corn stover biomass to sugars based on steam explosion pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 132, p. 5–15, mar. 2013.
- ROJAS, Mayerlenis J. *et al.* Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. *Industrial Crops and Products*, v. 61, p. 202–210, nov. 2014.
- SARKER, Tumpa R. *et al.* Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. *Chemosphere*, v. 284, p. 131372, dez. 2021.
- TEJEDA, O.J.; KIM, W.K. The effects of cellulose and soybean hulls as sources of dietary fiber on the growth performance, organ growth, gut histomorphology, and nutrient digestibility of broiler chickens. *Poultry Science*, v. 99, n. 12, p. 6828–6836, dez. 2020.
- VEDOVATTO, Felipe *et al.* Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 328, p. 124837, maio 2021.
- YU, Yan *et al.* Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 154, p. 111871, fev. 2022.
- ZHANG, Bin; LIU, Xiucui; BAO, Jie. High solids loading pretreatment: The core of lignocellulose biorefinery as an industrial technology – An overview. *Bioresource Technology*, v. 369, p. 128334, fev. 2023.
- ZHANG, Min *et al.* Enhanced bio-ethanol production from bamboo residues by alkali-aided Fenton reaction pretreatment and enzymatic saccharification. *Industrial Crops and Products*, v. 194, p. 116339, abr. 2023.