



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS FLORIANÓPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Carla Roana Moraes Monteiro

**Extração de xilooligossacarídeos por tratamento hidrotérmico de resíduos agroindustriais:  
envoltório do caroço de manga e bagaço de cana**

Florianópolis

2020

Carla Roana Moraes Monteiro

**Extração de xilooligossacarídeos por tratamento hidrotérmico de resíduos agroindustriais:  
envoltório do caroço de manga e bagaço de cana**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestra em engenharia de alimentos.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Poletto

Coorientador: Dr. Sidnei Emilio Bordignon Junior

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática da biblioteca universitária da UFSC.

Monteiro, Carla Roana Moraes

Extração de xilooligossacarídeos por tratamento hidrotérmico de resíduos agroindustriais: envoltório do caroço de manga e bagaço de cana / Carla Roana Moraes Monteiro ; orientador, Patrícia Poletto, coorientador, Sidnei Emilio Bordignon Junior, 2020.

84 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Envoltório do caroço de manga. 3. Bagaço de cana. 4. Xilooligossacarídeos. 5. Tratamento hidrotérmico. I. Poletto, Patrícia. II. Bordignon Junior, Sidnei Emilio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Carla Roana Moraes Monteiro

**EXTRAÇÃO DE XILOOLIGOSSACARÍDEOS POR TRATAMENTO  
HIDROTÉRMICO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: ENVOLTÓRIO DO CAROÇO  
DE MANGA E BAGAÇO DE CANA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Débora de Oliveira - presidente

Prof. Dr. Cristiano José de Andrade – membro externo - UFSC

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Jaciane Lutz Lenczac - membro interno - UFSC

Dr. Luiz Gustavo Gonçalves Rodrigues - membro interno – UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

Coordenadora do Programa

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Patrícia Poletto

Orientadora

Florianópolis, 2020.

*Aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente a Deus, por me dar força diante dos desafios que enfrentei ao longo do caminho.*

*A minha orientadora Dr<sup>a</sup> Patrícia Poletto, por ter acreditado em mim, ter aceitado me orientar, por toda sua paciência, sabedoria e disponibilidade. Por fazer críticas construtivas, ao longo desse trabalho, que me fizeram crescer como aluna.*

*Ao meu coorientador Dr. Sidnei Bordignon, pelo conhecimento compartilhado durante o trabalho realizado.*

*A professora Dr<sup>a</sup> Débora Oliveira pela parceria, pelos sábios conselhos e motivação.*

*Aos meus pais, por nunca terem desistido de acreditar em mim, espero um dia recompensá-los. A todos meus familiares que mesmo longe estiveram sempre na torcida.*

*A meu noivo, Adenilson Renato Rudke, que sempre me incentivou, me esperou e apoiou, além de toda ajuda cedida ao decorrer da minha vida acadêmica e por todo carinho, amor e paciência que teve comigo.*

*Um obrigado especial a Professora Otilia Mônica e as colegas Angelica e Gabriela. Obrigada pela amizade de vocês, pelos momentos de risadas, pelos conhecimentos, pelas conversas e pelo apoio. Desejo a vocês um futuro brilhante.*

*A Dr<sup>a</sup> Karina Cesca, não tenho palavras de como agradecer pela ajuda no fim deste trabalho, por corrigi-lo, me encorajar e pela disponibilidade em sempre compartilhar seus conhecimentos. Desejo muito sucesso na sua carreira.*

*A CAPES pelo aporte financeiro.*

*Obrigado a professora Dr<sup>a</sup> Rosana Goldbeck, Patrícia Ávila e Eduardo Zanella pela ajuda cedida com as análises de HPLC.*

*Aos laboratórios LIEB, LATESC, PROFI, LBMBL e LEMeB.*

*“Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir”.*  
*(Steve Jobs)*

## RESUMO

Os xilooligossacarídeos (XOS) podem ser obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas, tais como resíduos agroindustriais. Possuem aplicação na indústria de alimentos por apresentarem atividade prebiótica, atuando na melhora das funções gastrointestinais, além de ação imunológica e outros benefícios à saúde. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a extração de XOS a partir do envoltório do caroço de manga (ECM) e bagaço de cana (BC) utilizando tratamento hidrotérmico. Um estudo cinético nas pressões de 25 e 100 bar foi realizado por um período de 30 min para determinar o tempo de extração de XOS. A melhor condição foi avaliada quanto aos açúcares redutores (AR), açúcares redutores totais (ART) e os compostos fenólicos (CFT). Baseados nos resultados de AR, ART, pH e CFT, a condição de 15 min e 25 bar foi escolhida como a melhor condição de extração de XOS. Obteve-se 19,3 mg XOS/g resíduo no envoltório do caroço de manga (ECM) e 13,6 mg XOS/g resíduo para o bagaço de cana (BC) com grau de polimerização entre X2-X6. Além disso, foram obtidos 61,2 e 57,0 mg XOS/g resíduo com grau de polimerização  $X > 6$  para ECM e BC, respectivamente. Isso representa uma conversão da hemicelulose de XOS totais de 40,2% no ECM e 36,4% no BC. XOS com grau de polimerização X3 para ambos os resíduos foram obtido em maior concentração representando 41,4% dos XOS extraídos para envoltório do caroço de manga e 33,3% para o bagaço de cana, respectivamente. No balanço de massa utilizando como base de cálculo uma entrada de 100 kg obteve-se 8,05 kg e 7,05 kg de XOS totais para ECM e BC, respectivamente. Assim, destaca-se a importância deste trabalho, uma vez que não há relatos na literatura de estudos de extração de XOS a partir do EMC e do processo de extração aplicado.

**Palavras-chave:** Envoltório do caroço de manga; Bagaço de cana; Xilooligossacarídeos (XOS); Tratamento hidrotérmico; Resíduo agroindustrial.



## ABSTRACT

Xylooligosaccharides (XOS) can be obtained from lignocellulosic biomass, such as agro-industrial waste. It has applications in the food industry because they present prebiotic activity, acting in the improvement of gastrointestinal functions, in addition to immunological action and other health benefits. In this context, this work aimed to study the extraction of XOS from the mango seed shell (MSS) and cane bagasse (CB) using a hydrothermal treatment. A kinetic study at pressures of 25 and 100 bar was performed for 30 min to determine the extraction time of XOS. The best condition was evaluated for reducing sugars (RS), total reducing sugars (TRS), and phenolic compounds (PC). Based on the results of RS, TRS, pH, and PC, the 15 minute and 25 bar condition were chosen as the best XOS extraction condition. 19.3 mg XOS /g residue was obtained in MSS and 13.6 mg XOS/g residue for CB with a degree of polymerization between X2-X6. Also, were obtained 61.2 and 57.0 mg XOS/g residue with a degree of polymerization  $X > 6$  for MSS and CB, respectively. It represents a conversion of hemicellulose from total XOS of 40,2% in MSS and 36.4% in CB. XOS with a degree of polymerization X3 for both residues was obtained in higher concentrations representing 41.4% of the XOS extracted for MSS and 33.3% for CB, respectively. In the mass balance using a 100 kg input as a calculation basis, 8.05 kg and 7.05 kg of total XOS were obtained for MSS and CB, respectively. Therefore, for the 25 bar condition, the more significant potential for getting XOS was achieved for MSS with values higher than those found for CB. Thus, the importance of this work stands out since there are no reports in the literature of studies on XOS extraction from this biomass and the applied extraction process.

**Keywords:** Mango seed shell (MSS); Cane Bagasse (CB); Xylooligosaccharides (XOS); Hydrothermal treatment; Agro-industrial waste.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura esquemática da xilose e XOS. ....   | 20 |
| Figura 2 – Representação esquemática das etapas de obtenção de XOS com diferentes biomassas. ....  | 21 |
| Figura 3- Estrutura simplificada das fibras de materiais lignocelulósicos.....   | 22 |
| Figura 4 - Estrutura dos monossacarídeos que formam a hemicelulose. ....   | 25 |
| Figura 5 – Efeito do pré-tratamento na ruptura da estrutura da biomassa: despolimerização da hemicelulose para produção de XOS. ....   | 28 |
| Figura 6 – Diagrama de fases da água. ....   | 29 |
| Figura 7 - Principais compostos extraídos dos resíduos do processamento de manga. ....   | 32 |
| Figura 8 - Estrutura do caroço de manga com destaque para o envoltório e a amêndoa. ....   | 33 |
| Figura 9 – Separação do envoltório do caroço da manga. (A) Caroço de manga, (B) Separação do caroço em envoltório e amêndoa, (C) Envoltório do caroço cortado e (D) Envoltório do caroço padronizado por trituração. ....  | 35 |
| Figura 10 - Fluxograma da composição lignocelulósica. ....   | 36 |
| Figura 11 – Aparato utilizado na determinação de extrativos. (A) Equipamento Soxhlet apoiado em manta de aquecimento, (B) extrativos na fração líquida. ....   | 37 |
| Figura 12 - Fluxograma esquemático do sistema utilizado no tratamento hidrotérmico. (1) Reservatório de água; (2); bomba de solvente; (3) válvula de retenção; (4) trocador de calor; (5) controlador de temperatura automático; (6) manômetro; (7) indicador de temperatura; (8) termopar; (9) recipiente de extração com camisa de aquecimento elétrico; (10) válvula de agulha reguladora; (11) frasco de vidro; (12) ventilador; (13) cilindro de N <sub>2</sub> ; (14) válvula reguladora; (15) válvula de bloqueio. .... | 41 |
| Figura 13 – Fluxograma do processo experimental do tratamento hidrotérmico. ....   | 42 |
| Figura 14 – Cinética de extração de açúcar redutor (AR) e açúcar redutor total (ART) do envoltório do caroço de manga (ECM). (A) 25 bar e (B) 100 bar. ....  | 49 |
| Figura 15 – Cinética de extração de açúcar redutor (AR) e açúcar redutor total (ART) de bagaço de cana-de-açúcar (BC). (A) 25 bar e (B) 100 bar.....   | 50 |
| Figura 16 – Variação do pH nos hidrolisados a 25 e 100 bar obtidos do (A) envoltório do caroço de manga e (B) bagaço de cana-de-açúcar. ....   | 52 |
| Figura 17 – Cinética de extração de compostos fenólicos totais a 25 e 100 bar do (A) envoltório do caroço de manga e (B) bagaço de cana-de-açúcar.....   | 53 |
| Figura 18 – Identificação e quantificação de XOS (X2-X6) obtidos do ECM a 25 bar (A) e 100 bar (B). ....   | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19 – Comparação entre os rendimentos de xilose e XOS (somatório de X2 a X6) obtidos do ECM a 25 bar (A) e 100 bar (B).....  | 55 |
| Figura 20 – Identificação e quantificação de XOS (X2-X6) obtidos do BC a 25 bar (A) e 100 bar (B). .....   | 56 |
| Figura 21 – Comparação entre os rendimentos de xilose e XOS (somatório de X2 a X6) obtidos do BC a 25 bar (A) e 100 bar (B). .....   | 57 |
| Figura 22 – Identificação e quantificação de XOS (A) e rendimentos comparativos entre xilose e XOS (totais) (B) obtidos na condição de 180 °C, 15 min e 25 bar dos resíduos ECM e BC. .... | 59 |
| Figura 23 – Balanço de massa na melhor condição do tratamento no ECM. ....   | 62 |
| Figura 24 – Balanço de massa na melhor condição do tratamento do BC.....   | 63 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição percentual de materiais lignocelulósicos agroindustriais.....   | 23 |
| Tabela 2 - Principais pré-tratamentos aplicados na produção de XOS.....   | 27 |
| Tabela 3 - Produção brasileira de manga em 2016. ....   | 32 |
| Tabela 4 - Análise de composição lignocelulósica do envoltório do caroço de manga e<br>bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> .....  | 47 |
| Tabela 5 – Rendimentos de monômeros e oligômeros nas pressões de 25 e 100 bar no tempo<br>de 15 min.....  | 51 |
| Tabela 6 – Comparação dos resultados das análises químicas obtidos no estudo cinético e<br>pontual na condição escolhida (15 min e 25 bar) do tratamento hidrotérmico para o ECM e BC. .... | 58 |
| Tabela 7 - Análise de composição lignocelulósica para amostra do envoltório do caroço de<br>manga e bagaço de cana utilizando o tratamento hidrotérmico (180°C, 15 min e 25 bar).....       | 61 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|      |   |
|------|---|
| AR   | Açúcar redutor                                |
| ART  | Açúcar redutor total                          |
| BC   | Bagaço de cana                                |
| CFT  | Compostos fenólicos totais                    |
| DNS  | Ácido 3,5- dinitrosalicílico                  |
| DP   | <i>Degree de polymerization</i>               |
| ECM  | Envoltório do caroço de manga                 |
| GRAS | <i>Generally Recognized as safe</i>           |
| HP   | <i>High pressure</i>                          |
| HPLC | <i>High Performance Liquid Chromatography</i> |
| Min  | Minutos                                       |
| NREL | <i>National Renewable Energy Laboratory</i>   |
| SS   | Sólidos secos                                 |
| UHP  | <i>Ultra-high pressure</i>                    |
| X1   | Xilose  |
| X2   | Xilobiose                                     |
| X3   | Xilotriose                                    |
| X4   | Xilotetrose                                   |
| X5   | Xilopentose                                   |
| X6   | Xilohexose                                    |
| XOS  | Xilooligossacarídeos                          |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>17</b> |
| 1.1      | OBJETIVOS.....   | 18        |
| 1.1.1    | <b>Objetivo geral .....</b>  | <b>18</b> |
| 1.1.2    | <b>Objetivos específicos.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>  | <b>19</b> |
| 2.1      | XILOLIGOSSACARÍDEOS.....   | 19        |
| 2.2      | RESÍDUOS AGROINDÚSTRIAS LIGNOCELULÓSICOS .....                                       | 21        |
| 2.2.1    | <b>Celulose.....</b>   | <b>23</b> |
| 2.2.2    | <b>Lignina.....</b>  | <b>23</b> |
| 2.2.3    | <b>Hemicelulose .....</b>  | <b>24</b> |
| 2.3      | ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO DE XOS .....   | 25        |
| 2.3.1    | <b>Pré-tratamentos para extração da hemicelulose .....</b>                           | <b>26</b> |
| 2.3.2    | <b>Tratamento hidrotérmico ou auto hidrólise .....</b>                               | <b>28</b> |
| 2.4      | PRODUÇÃO DE XOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS .....                            | 30        |
| 2.4.1    | <b>Resíduo do processamento da manga.....</b>  | <b>31</b> |
| 2.4.2    | <b>Bagaço de cana-de-açúcar .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>3</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>35</b> |
| 3.1      | MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA COMO FONTE DE BIOMASSA .....                                 | 35        |
| 3.2      | PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA.....  | 35        |
| 3.2.1    | <b>Envoltório do Caroço de manga (ECM).....</b>                                      | <b>35</b> |
| 3.2.1    | <b>Bagaço de cana-de-açúcar (BC).....</b>  | <b>36</b> |
| 3.3      | COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS RESÍDUOS <i>IN NATURA</i> E APÓS-<br>TRATAMENTO ..... | 36        |
| 3.3.1    | <b>Determinação de umidade e substâncias voláteis.....</b>                           | <b>36</b> |
| 3.3.2    | <b>Determinação de extrativos .....</b>  | <b>37</b> |
| 3.3.3    | <b>Determinação de celulose e hemicelulose .....</b>                                 | <b>38</b> |
| 3.3.4    | <b>Determinação de lignina solúvel .....</b>   | <b>39</b> |
| 3.3.5    | <b>Determinação de lignina insolúvel .....</b>                                       | <b>39</b> |

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>3.3.6</b> | <b>Determinação de cinzas.....</b>  | <b>40</b> |
| 3.4          | TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS RESÍDUOS .....  | 40        |
| <b>3.4.1</b> | <b>Descrição do Equipamento .....</b>   | <b>40</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Condições da cinética durante o tratamento hidrotérmico .....</b>  | <b>42</b> |
| <b>3.4.3</b> | <b>Análises químicas dos hidrolisados na fração líquida.....</b>  | <b>42</b> |
| 3.4.3.1      | <i>Porcentagem de monômeros e oligômeros .....</i>  | 42        |
| 3.4.3.2      | <i>Determinação do pH .....</i>   | 43        |
| 3.4.3.3      | <i>Determinação de Fenólicos Totais (CFT).....</i>  | 44        |
| 3.4.3.4      | <i>Determinação de glicose, xilose e arabinose por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) .....</i>            | 44        |
| 3.4.3.5      | <i>Identificação e quantificação de XOS por HPLC .....</i>  | 44        |
| <b>3.4.4</b> | <b>Análise química e composição lignocelulósica dos hidrolisados da melhor condição .....</b>                           | <b>45</b> |
| 3.5          | BALANÇO DE MASSA.....   | 46        |
| 3.6          | ANÁLISE ESTATÍSTICA.....  | 46        |
| <b>4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>47</b> |
| 4.1          | COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS RESÍDUOS <i>IN NATURA</i> .....  | 47        |
| 4.2          | TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS RESÍDUOS: AVALIAÇÃO DO ESTUDO CINÉTICO DOS HIDROLISADOS OBTIDOS EM DIFERENTES PRESSÕES..... | 48        |
| <b>4.2.1</b> | <b>Avaliação de rendimentos de monômeros e oligômeros nos hidrolisados.....</b>   | <b>48</b> |
| <b>4.2.2</b> | <b>Avaliação do pH dos hidrolisados.....</b>  | <b>51</b> |
| <b>4.2.3</b> | <b>Avaliação de compostos fenólicos totais nos hidrolisados .....</b>   | <b>52</b> |
| <b>4.2.4</b> | <b>Quantificação e identificação de xilose e XOS obtidos na cinética .....</b>  | <b>54</b> |
| 4.3          | AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DA HEMICELULOSE NA CONDIÇÃO DE PROCESSO ESCOLHIDA.....   | 58        |
| <b>4.3.1</b> | <b>Caracterização dos hidrolisados .....</b>  | <b>58</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Caracterização do sólido recuperado do tratamento hidrotérmico .....</b>   | <b>60</b> |
| 4.4          | BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO.....   | 62        |
| <b>5</b>     | <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>65</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>66</b> |

|                |    |
|----------------|----|
| APÊNDICE ..... | 77 |
|----------------|----|



## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de alimentos geram por dia uma grande quantidade de biomassa lignocelulósica. Por sua vez, esta é rica em celulose, lignina e hemicelulose. Esses compostos podem gerar diferentes produtos de alto valor agregado, como por exemplo, os xilooligossacarídeos (XOS). Apesar dos resíduos serem muito estudados, ainda sim são pouco aproveitados para obtenção de XOS. Deste modo, a exploração de resíduos por parte das indústrias pode ser interessante do ponto de vista econômico e ambiental, pois trata-se de um recurso que é abundante e renovável.

Os XOS são açúcares não digeríveis que tem ação prebiótica (OTIENO; AHRING, 2012b). Esses oligossacarídeos são obtidos da biomassa lignocelulósica, sendo extraídos da fração da xilana, principal constituinte da estrutura da hemicelulose. Os resíduos que são utilizados industrialmente para produção de XOS são sabugo de milho e bagaço de cana (AMORIM et al., 2019; POLETTO et al., 2020). No entanto, novos estudos vem sendo realizados para obtenção de XOS a partir de outras biomassas, dentre elas: casca de abacaxi, resíduos de cervejaria, casca de castanha, entre outros (BANERJEE et al., 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA; MORALES; GULLÓN, 2018a; GULLÓN et al., 2018).

Resíduos proveniente do processamento de manga constituem parte do volume de resíduos lignocelulósicos disponíveis. Segundo estimativas da FAO, (2019) a produção mundial dessa fruta foi estimada em aproximadamente 100 milhões de toneladas em 2018. Os principais resíduos gerados são a casca e o caroço, que representam aproximadamente 35 a 60% do fruto (DORTA; LOBO; GONZÁLEZ, 2012). O caroço é destinado principalmente para a produção de ração animal (HENRIQUE et al., 2013), extração de glicose e carvão ativado (ELIZALDE-GONZÁLEZ; HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2007). Além disso, tem atraído considerável interesse para produção de manteiga vegetal devido seu teor de gordura (cerca de 15%) (JAHURUL et al., 2015). Um componente que faz parte do caroço é o seu envoltório (ECM – envoltório do caroço de manga) que contém aproximadamente 16% de hemicelulose (ELIZALDE-GONZÁLEZ; HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2007). Esse percentual é próximo ao valor do bagaço de cana (~19 a 54%) (LALUCE et al., 2019), que por sua vez, já vem sendo explorado para produção de XOS.

Há diversas maneiras de extrair XOS, sendo que o tratamento hidrotérmico vem ganhando destaque frente a outras metodologias, pois possui várias vantagens em relação aos métodos químicos e enzimáticos (CHEN et al., 2014). No entanto, sua principal limitação é saber qual a melhor condição de processo a ser usada, para evitar liberação de xilose e, além disso, avaliar a composição dos XOS extraídos quanto ao seu grau de polimerização. Portanto, nesse trabalho o processo hidrotérmico foi avaliado quanto as condições de extração de XOS a partir do ECM. Além disso, bagaço de cana (BC) foi usado nas mesmas condições de extração para comparação dos rendimentos obtidos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a extração de xilooligossacarídeos a partir dos resíduos envoltório do caroço de manga (ECM) e bagaço de cana (BC) utilizando processo hidrotérmico.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a cinética de extração de açúcares redutores totais para determinação do tempo e pressão do tratamento hidrotérmico;
- Caracterizar a composição lignocelulósica do envoltório da manga *in natura* e após o tratamento hidrotérmico na condição de operação selecionada;
- Avaliar a conversão de hemicelulose em XOS com grau de polimerização entre 2 a 6;
- Calcular o balanço de massa para condição do tratamento escolhido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

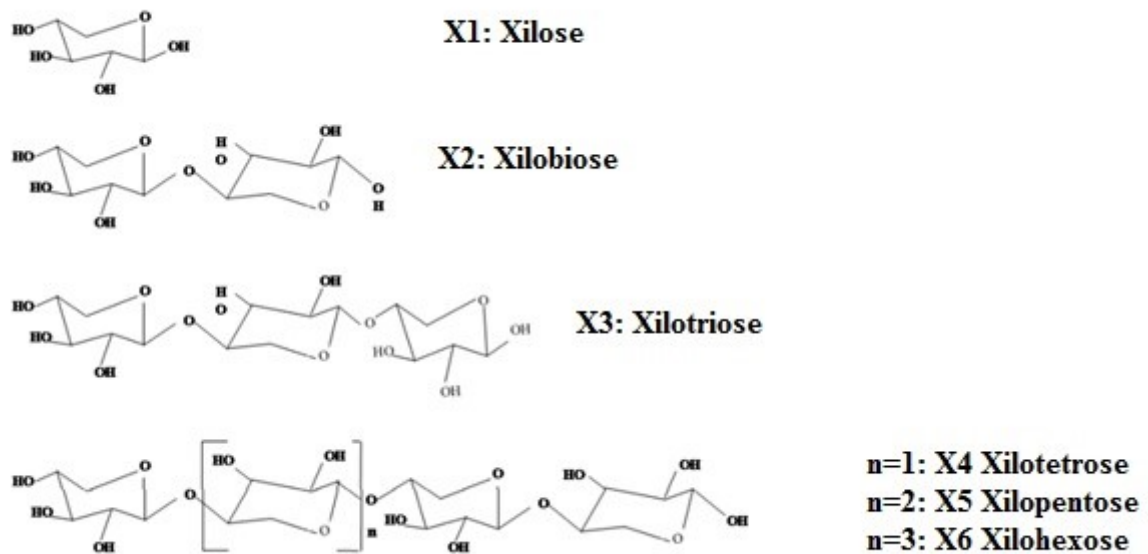
### 2.1 XILOOLIGOSSACARÍDEOS

Nos últimos anos, cresceu o interesse comercial em alimentos funcionais, particularmente relacionados a ingredientes prebióticos. Dentre os principais efeitos benéficos pode-se citar a inibição de bactérias patogênicas e a regulação das funções intestinais (AMORIM et al., 2020). Os xilooligosacarídeos (XOS), por exemplo, ganharam considerável atenção, pois seu consumo tem sido associado a inúmeros benefícios à saúde.

De acordo com Samanta et al., (2015), prebióticos são definidos como ingredientes alimentares não digeríveis que afetam positivamente o hospedeiro ao estimular seletivamente o crescimento e/ou atividade de um número limitado de bactérias no colón. Por sua vez, são geralmente carboidratos não digeríveis sendo polissacarídeos e oligossacarídeos. Devido a alteração da composição da microbiota do intestino são capazes de exercer funções seletivas do crescimento de *Bifidobacterium* e outras bactérias produtoras de ácidos graxos de cadeia curta (ZHANG et al., 2018a). Estudos demonstraram sua capacidade de estimular seletivamente o crescimento de bactérias probióticas presentes no trato gastrointestinal (DOMÍNGUEZ et al., 2017).

As xilanas, que constituem as hemiceluloses, são moléculas compostas de unidades de xilose ligadas por ligações  $\beta$ -1,4. A partir da extração da xilana é possível obter XOS com diferentes graus de polimerização, variando conforme o número de unidades de xilose presente na molécula. Os XOS são produzidos a partir de biomassa lignocelulósica (ANTOV; ĐORDEVIC, 2017). Dentre os resíduos mais comuns para produção de XOS pode-se citar espiga de milho, madeiras nobres, palha e bagaço de cana, bambu e farelo de trigo (JAGTAP et al., 2017). São derivados da fração de hemicelulose e estão presentes na parede celular das plantas (ZHANG et al., 2018b). A Figura 1 representa a estrutura esquemática da xilose e do XOS que incluem principalmente xilobiose (DP2), xilotriose (DP3), xilotetose (DP4), xilopentose (DP5) e xilohexose (DP6) (ZHOU; XU, 2019a). Para que os XOS apresentem efeito prebiótico devem ter baixo grau de polimerização (AACHARY; PRAPULLA, 2009), principalmente entre 2 a 6 moléculas de xilose (BIAN et al., 2013).

Figura 1 - Estrutura esquemática da xilose e XOS.



Fonte: Adaptada de Brienzo, 2016.

Os XOS se diferenciam de outros prebióticos mais conhecidos como frutooligossacarídeos e galactooligossacarídeos por serem constituídos por pentoses e não por hexoses (OTIENO; AHRING, 2012b). Isso implica, em menor peso molecular comparativamente as hexoses. Dessa forma, são capazes de regular a composição e a atividade microbiana (FARIAS et al., 2019). Estudos apontam como propriedades fisiológicas dos XOS a redução do colesterol no corpo humano, a melhora do sistema digestivo, o aumento da absorção de cálcio e o estímulo do crescimento de bactérias promotoras da saúde no sistema intestinal (MAZLAN et al., 2019). Devido ao seu papel como prebiótico melhoram o crescimento de microrganismos probióticos, como *Bifidobacterium* e *Lactobacillus*, cepas bacterianas que são encontradas no sistema digestivo humano (MENEZES et al., 2018). Em estudos realizados em camundongos sobre os efeitos da suplementação dietética de XOS o consumo de 2,1 e 7,0% alterou benéficamente a composição microbiana do intestino (MUTHURAMALINGAM et al., 2019). De acordo com Valls et al., (2018) os XOS produzidos a partir da madeira do eucalipto também apresentaram alta atividade antioxidante.

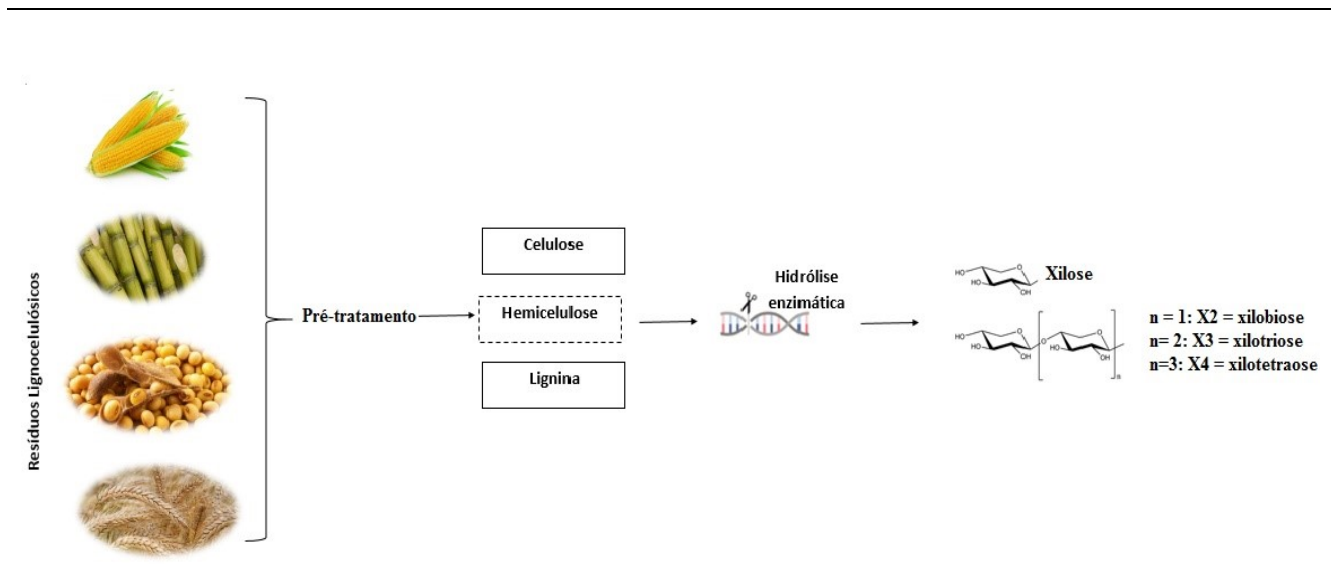
Além disso, XOS têm sido aplicados como ingrediente funcional alimentar. Yamamoto et al., (2019) utilizou XOS como adoçante dietético. A xilobiose possui grau de doçura de 30% quando comparado à sacarose e às suas características de baixa caloria (MANDELLI et al., 2014). Ferrão et al., (2018) adicionou XOS em requeijão cremoso e obteve melhorias nas características físico-químicas, reológicas e sensoriais. Em outro estudo, Souza et al., (2019) avaliou o efeito da adição de XOS na

bebida de soro de leite com sabor de morango. Observou-se melhores características funcionais como maior atividade antioxidante, maior viscosidade e aceitação sensorial.

Atualmente o preço de mercado dos XOS é relativamente alto, de US\$ 22 a 50/kg, variando conforme o nível de purificação do produto (JAIN; KUMAR; SATYANARAYANA, 2015). Porém, os XOS são considerados o ingrediente prebiótico com preço mais competitivo em termos de dose recomendada, devido ao menor requisito para atingir o efeito prebiótico, 1,4 - 2,8 g/dia quando comparado com outros prebióticos (AMORIM et al., 2019).

Para a obtenção dos XOS, o método mais comum é a aplicação de um pré-tratamento para extração de xilana, seguido de hidrólise enzimática para que ocorra a despolimerização das cadeias (Figura 2). Os principais pré-tratamentos utilizados compreendem métodos químicos e hidrotérmicos (AZELEE et al., 2016; POLETTO et al., 2020).

Figura 2 – Representação esquemática das etapas de obtenção de XOS com diferentes biomassas.



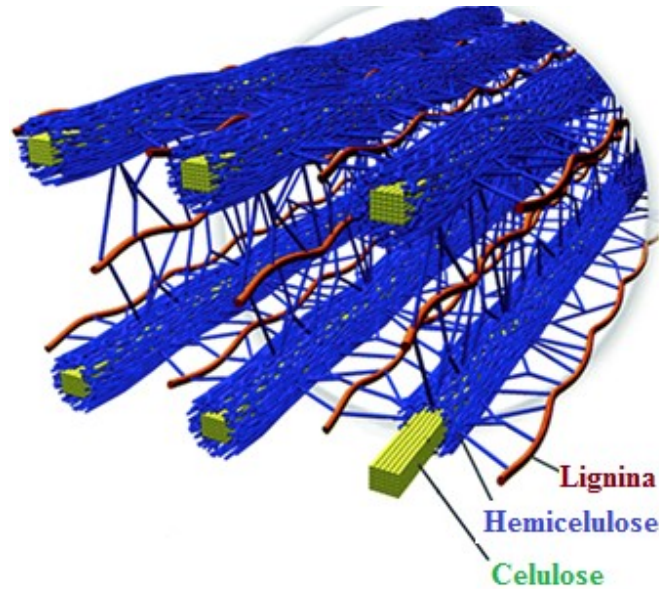
Fonte: Elaborada pela autora.

## 2.2 RESÍDUOS AGROINDÚSTRIAS LIGNOCELULÓSICOS

Resíduos agroindustriais são fontes potenciais de fibra alimentar (BURUIANA et al., 2017). A produção mundial anual de biomassa lignocelulósica é estimada de 10 a 50 bilhões de toneladas sendo este o material orgânico mais abundante na natureza (BURUIANĂ; VIZIREANU, 2014). Por sua vez, os resíduos agrícolas são amplamente considerados como uma das principais fontes possíveis de biomassa lignocelulósica para a produção de biomateriais e etanol (LI et al., 2018). As matérias-primas lignocelulósicas para as biorrefinarias industriais são principalmente resíduos de madeira, subprodutos agrícolas, gramíneas e resíduos sólidos urbanos (DIETRICH et al., 2019). Esses materiais são constituídos majoritariamente por três biopolímeros estruturais (Figura 3): celulose (40-60%), lignina

(10-25%) e hemicelulose (15-30%) (CHEN et al., 2018), sendo que estas porções dependem do tipo de biomassa.

Figura 3- Estrutura simplificada das fibras de materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado de Brandt et al., (2013).

Entre os resíduos já estudados para a produção de XOS estão bagaço e palha de cana, sabugo de milho, casca de abacaxi, casca de castanha, casca de arroz, grãos de cervejaria, entre outros (BANERJEE et al., 2019; BRIENZO; CARVALHO; MILAGRES, 2010; GONZÁLEZ-GARCÍA; MORALES; GULLÓN, 2018b; GULLÓN et al., 2018; MENEZES et al., 2018; SAMANTA et al., 2012). A composição lignocelulósica desses resíduos é apresentada na Tabela 1. Os resíduos com maior teor de hemicelulose são sabugo de milho e casca de abacaxi. Atualmente, a China produz XOS a partir de sabugo de milho. Utiliza o pré-tratamento hidrotérmico e ácido acético para quebrar a hemicelulose e, em seguida, por via enzimática introduz a xilanase para hidrolisar as cadeias de xilana em oligômeros. Por último, há uma etapa de purificação, na qual utilizam carvão ativado e nanofiltração (TURCK et al., 2018).

É importante compreender a função de cada componente da estrutura lignocelulósica e como eles podem influenciar o processo de obtenção de XOS. A seguir as principais características da celulose, lignina e hemicelulose são descritas.

Tabela 1 - Composição percentual de materiais lignocelulósicos agroindustriais.

| Resíduos                 | Composição % |           |                | Referências                               |
|--------------------------|--------------|-----------|----------------|---|
|                          | Celulose %   | Lignina % | Hemicelulose % |   |
| Bagaço de cana-de açúcar | 37,22        | 20,19     | 19,38          | (XUE et al., 2016)                        |
| Farelo de soja           | 34,7%        | 11,5%     | 19,8%          | (FONSECA, 2015)                           |
| Sabugo de milho          | 41,8%        | 16,3%     | 33,4%          | (SEESURIYACHAN; KAWEE-AI; CHAIYASO, 2017) |
| Casca de arroz           | 17,9%        | 19,9%     | 21,8%          | (MENEZES et al., 2018)                    |
| Casca de abacaxi         | 20,9%        | 10,4%     | 31,9%          | (BANERJEE et al., 2019)                   |
| Casca de castanha        | 20,63%       | 48,29%    | 13,44%         | (GULLÓN et al., 2018)                     |

Fonte: Elaborada pela autora.

### 2.2.1 Celulose

A celulose representa 30 a 40% da parede celular de vegetais. É um dos principais constituintes dos materiais lignocelulósicos. Sua principal função é manter a base estrutural da parede vegetal. A unidade repetitiva da sua estrutura é a celobiose, que possui duas moléculas simples de glicose, formada por anéis  $\beta$ -D-glicopiranoses unidos, por ligações glicosídicas  $\beta$ -D1,4. Sua estrutura é cristalina devido a força de Van der Waals e ligações de hidrogênio, resultando em um biopolímero de alta massa molecular (BRIENZO, 2010; RABELO, 2010).

Os feixes vasculares de celulose se agregam na forma de microfibrilas, nas quais se dividem em regiões cristalinas e regiões amorfas. Porém, devido a sua rigidez é altamente insolúvel e altamente resistente ao ataque de solventes orgânicos (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014). Devido suas propriedades específicas é capaz de gerar produtos com ampla variedade e aplicação na indústria têxtil, materiais e química (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015).

### 2.2.2 Lignina

Na parede celular da planta, a lignina está associada à celulose e hemicelulose atuando como uma “cola”, preenchendo a lacuna entre e ao redor delas (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014). Seu percentual varia de 10 a 30% na biomassa lignocelulósica (KHAN; AHRING, KIAER, 2020). A lignina é um composto amorfo, aromático e opticamente inativo que constitui principalmente de unidades de

fenilpropano, como álcool coniferílico, álcool p-camarílico e álcool sinapílico incorporado por meio de ligações não hidrolisáveis (BANU et al., 2019). É formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais sendo responsável pela resistência mecânica nas plantas. Possui natureza hidrofóbica e é muito resistente à degradação química e enzimática. A lignina não se apresenta distribuída de forma uniforme na parede celular, sendo ausente na parte primária e encontra-se em grande concentração na lamela média e na parede celular secundária (QUINELATO, 2016).

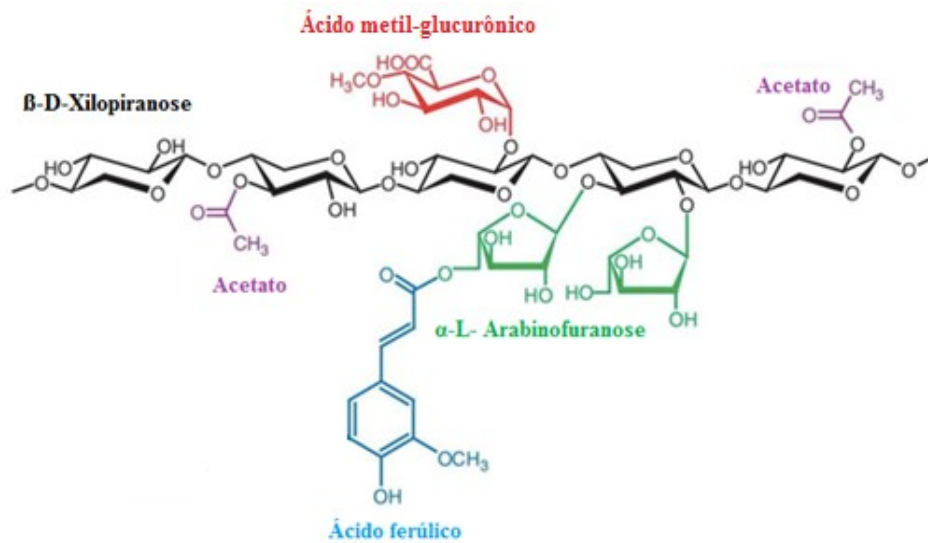
A maioria da lignina gerada industrialmente vem do subproduto da indústria de papel e celulose. A valorização da lignina ganhou atenção crescente nas últimas décadas. Até o momento, estudos vem modificando sua estrutura para incorporá-la como dispersantes de corantes, fibra, aditivos para medicamentos, misturas de polímeros, entre outros. No entanto, a maior parte da lignina ainda é queimada como recurso térmico em fábricas de papel (LI et al., 2019a).

### **2.2.3 Hemicelulose**

A hemicelulose é considerada o segundo componente mais abundante após a celulose, representando cerca de 15 a 35 % da biomassa lignocelulósica. De acordo com Saha, (2003) a hemicelulose possui grau de polimerização baixo e não forma arranjo fibroso. Possui uma conformação amorfa e, portanto, menos resistente a agentes químicos (RABELO, 2010). Há três principais subgrupos de hemiceluloses que podem ser constituídos de xilanas, mananas ou xiloglucanas (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). As xilanas são as hemiceluloses mais abundantes na natureza. É um heteropolíssacarídeo composto de ligações  $\beta$ -1,4 altamente ramificado, o que permite sua fácil conversão (BANERJEE et al., 2019). Possui uma composição heterogênea, incluindo pentoses (xilose e arabinose), hexoses (como glicose, manose e galactose) e ácidos urônicos (ácido 4-O-metilglucurônico e galacturônico) (Goldbeck et al., 2016), conforme mostra a Figura 4.



Figura 4 - Estrutura dos monossacarídeos que formam a hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Dodd & Cann, (2009).

Dependendo do tipo da biomassa o grau de polimerização das xilanas varia entre 70 a 200 resíduos. Palha, caules, cascas e farelos são materiais lignocelulósicos ricos em xilana (JAIN; KUMAR; SATYANARAYANA, 2015). Suas ramificações da cadeia principal determinam a conformação física da molécula com os demais componentes lignocelulósicos (POLIZELI et al., 2005). A hemicelulose presente na madeira, por exemplo, é um subproduto industrial abundante na indústria de papel e celulose, mas ainda pouco explorado. Esse setor utiliza mais de 300 milhões de toneladas de madeira por ano em todo no mundo, dos quais 20 a 30% são hemicelulose (DELOULE et al., 2019). Alguns estudos apontam a aplicação potencial da xilana presente na hemicelulose, como biocomposto na produção de biofilmes que podem atuar como barreira para óleos e gorduras, produtos químicos de alto valor, como xilitol, furfural ou etanol por vias químicas ou bioquímicas, além de ser convertido em XOS (BANERJEE et al., 2019).

### 2.3 ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO DE XOS

Biomassas lignocelulósicas, como resíduos agroindustriais são fontes ricas em hemicelulose, que é constituída de xilana, principal componente para produção de XOS (AMORIM et al., 2019). Existem vários métodos de extração, tais como químicos, enzimático e hidrotérmico, que combinados apresentam uma proposta para produção desse oligômero (ZHOU et al., 2019). Muitos estudos sobre XOS concentram-se na otimização das etapas de produção para maximizar rendimentos, além da obtenção do composto com grau de polimerização menor que 20 (CHEMIN et al., 2015). O tratamento alcalino é usualmente utilizado para se extrair primeiro a xilana que possui alto peso molecular (grau de polimerização superior a 120). Em seguida, é necessário passar por uma etapa de hidrólise ácida ou

enzimática (CARVALHO et al., 2018a). Atualmente, o ácido sulfúrico diluído é usado como pré-tratamento em escala comercial. A presença do ácido faz com que a hemicelulose seja solubilizada e despolimerize a estrutura da biomassa (ÁVILA et al., 2020). Muitos estudos estão sendo desenvolvidos, avaliando novas técnicas para obtenção de XOS com menor custo de processo e para alcançar melhores rendimentos, considerando melhorias na diminuição de produtos químicos (FIGUEIREDO et al., 2017).

### **2.3.1 Pré-tratamentos para extração da hemicelulose**

O pré-tratamento é uma abordagem obrigatória para fracionar os lignocelulósicos em uma variedade de produtos dentro de uma perspectiva de biorrefinaria (AHMAD et al., 2018). Muitas abordagens diferentes têm sido utilizadas para a produção de XOS a partir de materiais lignocelulósicos contendo xilanas, sendo possível aplicar pré-tratamentos químicos e hidrotérmicos (MANRICH, 2012). De acordo com Brienzo, (2010) é desejável que o pré-tratamento apresente características operacionais e efeitos baseado no componente que se deseja isolar. Quando o foco é a obtenção de XOS pode-se citar como objetivos do pré-tratamento: a produção de oligossacarídeos de baixo peso molecular, a não formação de compostos de degradação e que apresente mínima geração de resíduos (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). Os principais métodos utilizados como pré-tratamento são apresentados de forma simplificada na Tabela 2. Suas principais vantagens e desvantagens são descritas por Chen et al., (2017) e Naidu et al., (2018).

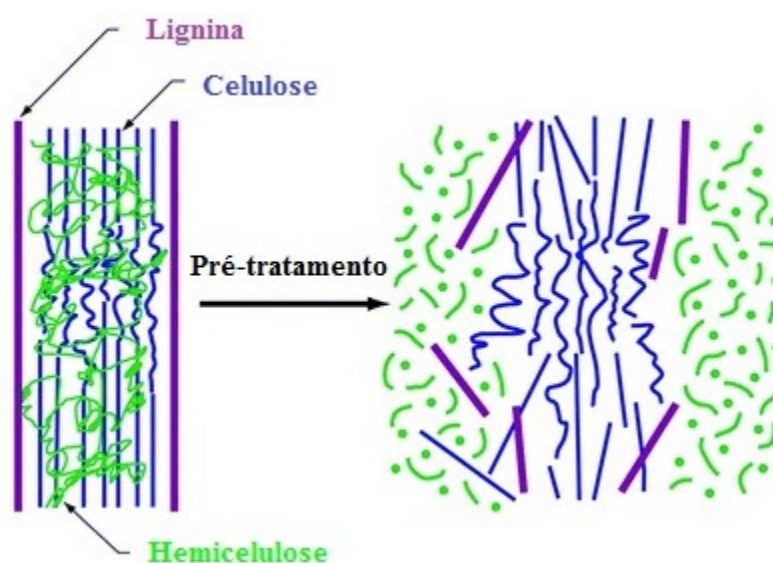
Tabela 2 - Principais pré-tratamentos aplicados na produção de XOS.

| <b>Métodos</b>   | <b>Procedimento</b>            | <b>Materiais pré-tratados</b>   | <b>Vantagens</b>   | <b>Desvantagens</b>   | <b>Referências</b>  |
|------------------|--------------------------------|---|--|---|---|
| Método físico    | Ultrassom                      | Joio de trigo   | Alta conversão de açúcares                               | Aumento de escala   | (ANTOV; ĐORDEVIC, 2017; OLIVER et al., 2014)                    |
| Método térmico   | Hidrotérmico ou autohidrólise  | Sabugo de milho, gramínea, bagaço de cana-de-açúcar                       | Dispensa o uso de catalizador                            | O hidrolisado pode conter alto teor de lignina solúvel, xilose, furfural e hidroximetilfurfural       | (FOCKINK et al., 2018; SEESURIYACHAN; KAWEE-AI; CHAIYASO, 2017) |
| Método químico   | Ácido e alcalino               | Sabugo de milho, cana-de-açúcar, bagaço do óleo de palma e palha do arroz | Condições de operação (pressão e temperatura) amenas     | Corrosão de equipamentos, formação de inibidores, poluição ambiental, incorporação de sal na biomassa | (BOONCHUAY et al., 2018; MAZLAN et al., 2019)                   |
| Método biológico | Fermentação direta da biomassa | Grãos de cervejaria   | Não requer a adição de enzimas, reduz o número de etapas | Baixo rendimento de hidrólise   | (AMORIM; SILVÉRIO; RODRIGUES, 2019)                             |

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 5 é esquematizado o efeito do pré-tratamento, aplicado no fracionamento da biomassa. De forma geral, o pré-tratamento tem como objetivo romper a estrutura rígida do complexo lignocelulósico, consequentemente despolimerizando a hemicelulose em cadeias menores em forma de oligômeros. É uma etapa crucial do processamento, já que além de despolimerizar a hemicelulose, aumenta a porosidade e reduz a recalcitrância da fração sólida resultante (celulignina), facilitando a sua desconstrução para a produção de biocombustíveis e bioquímicos (BHATIA et al., 2020).

Figura 5 – Efeito do pré-tratamento na ruptura da estrutura da biomassa: despolimerização da hemicelulose para produção de XOS.



Fonte: Adaptado de Brandt et al., (2013).

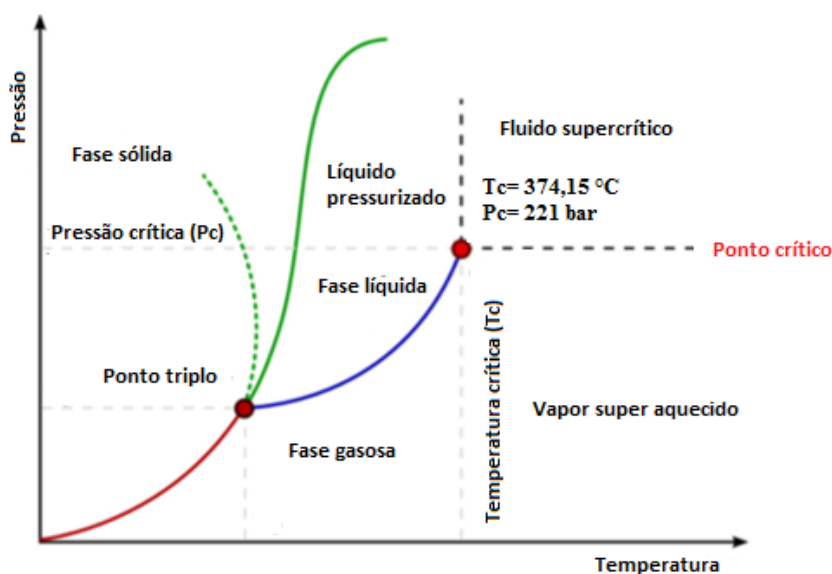
Espera-se como resultado do pré-tratamento altos rendimentos em XOS. No entanto, dependendo das condições em que são realizados são capazes de produzir altos teores de xilose e ainda produtos de degradação como o furfural, o que implica diretamente em menores rendimentos (ZHOU; XU, 2019b). Portanto, a severidade da reação, frequentemente representada por parâmetros que combinam temperatura, tempo e pH da reação, influencia as concentrações de XOS, bem como de xilose que pode ser alcançada no hidrolisado (QING et al., 2013).

### 2.3.2 Tratamento hidrotérmico ou auto hidrólise

O tratamento hidrotérmico é também conhecido como “tratamento com água quente pressurizada” (ZHANG et al., 2018c). Nas condições sub e supercrítica, as propriedades físicas e químicas da água podem ser modificadas ajustando a pressão e a temperatura em torno do ponto crítico, tornando a água um meio de reação capaz de favorecer diferentes tipos de reações (PIQUERAS et al., 2017). Quando a temperatura e a pressão aumentam acima do ponto crítico, a água (221 bar e 374,15

°C) atua como um solvente supercrítico. Já em condições abaixo do ponto crítico é chamada de solvente subcrítico (Figura 6) (DELBECQ et al., 2018). A condição subcrítica da água varia de temperaturas entre 100 a 374 °C em função da pressão, sendo esta acima da pressão atmosférica (água em estado líquido). Dessa forma, a água nessas condições possui capacidade de extração ou de reação seletiva e atua como um solvente ambientalmente correto, não tóxico e acessível (GALLINA et al., 2018a).

Figura 6 – Diagrama de fases da água.



Fonte: Adaptado de Delbecq et al., (2018).

No caso de biomassas lignocelulósicas, a hidrólise da hemicelulose ocorre devido à formação de íons de hidrogênio gerados pela autoionização da água, bem como, pela hidrólise do ácido acético dos substituintes acetilados da hemicelulose que atuam como catalisadores *in situ* (OTIENO; AHRING, 2012b). O tempo de processo é um fator importante combinado com a temperatura e pressão, tendo como resultado o rompimento das fibras presentes na biomassa (RAJENDRAN; MUTHUSAMY; KUMAR, 2017). Esse método vem sendo amplamente utilizado na obtenção de XOS de diferentes biomassas (OTIENO; AHRING, 2012a).

Muitos trabalhos apresentam o tratamento hidrotérmico como forma de obter XOS no hidrolisado (corrente líquida) em uma única etapa. Isso pode ser citado como uma vantagem do processo quando se compara com processos químicos como o alcalino, em que há a necessidade de precipitar o XOS para remover o sal do produto (FIGUEIREDO et al., 2017). Além disso, a água é o único solvente usado no tratamento hidrotérmico, o que pode reduzir a chance de corrosão de equipamentos, tornando um processo de baixo custo e ambientalmente amigável (MONIZ et al., 2013; ZHANG et al., 2018c).

Geralmente, faixas de temperatura de 140 a 200°C, além do tempo são testados para avaliar o rendimento em XOS (CHEN et al., 2014). Quando temperaturas mais baixas são utilizadas, baixos

rendimentos são obtidos. Em temperaturas altas pode ocorrer bons rendimentos de extração de xilana, porém com formação de compostos de degradação como furfural, hidroximetilfurfural e xilose. No caso da produção de XOS, esses compostos precisam ser posteriormente removidos para atingir o grau de pureza alimentício. Singh et al., (2019a), utilizaram casca de amêndoa e testaram diferentes temperaturas (180, 200 e 220 °C). Os autores verificaram que a temperatura de 220 °C proporcionou os maiores rendimentos de XOS após 5 min de processo. Já em temperaturas mais baixas, o mesmo tempo de reação proporcionou menor rendimento. Por outro lado, Chen et al., 2014 obtiveram em 180 °C e tempo de 20 min os maiores rendimentos de XOS a partir da *Miscanthus giganteus*. Zhang et al., (2018e), obtiveram os maiores rendimento de XOS a partir de bagaço de cana em 200 °C e 10 min. Porém, o aumento do tempo levou a baixos rendimentos devido a liberação de xilose, além da formação de compostos de degradação de açúcares.

Além do binômio tempo e temperatura, a pressão foi testada por Seesuriyachan; Kawee-Ai; Chaiyaso, (2017). Os autores utilizaram o sistema *ultra-high pressure* (UHP) como pré-tratamento no sabugo de milho visando a obtenção de XOS. Como resultado, os autores obtiveram um aumento de até 2 vezes em relação a acessibilidade enzimática da endoxilânase utilizando como parâmetros de processo 100 bar, 50 °C e 10 min o que proporcionou maior rendimento de XOS. Fockink et al., (2018) utilizaram como pré-tratamento no bagaço de cana-de açúcar um sistema *high pressure* (HP) com CO<sub>2</sub> a 50 bar, o que contribuiu positivamente para remoção seletiva das hemiceluloses. O mesmo tratamento foi capaz de liberar 17,1 g/L de pentoses na forma monomérica e oligomérica na fração solúvel em água.

Mayanga-Torres et al., (2017) usaram tratamento hidrotérmico com outra finalidade, onde o objetivo foi recuperar açúcares como arabinose, glicose e xilose e, compostos fenólicos a partir de resíduos da indústria de café. As condições avaliadas foram 22,5 e 30 MPa e 150 a 250 °C. Os resultados alcançados demonstraram que o tratamento hidrotérmico é uma técnica eficiente para recuperação dos compostos bioativos e de açúcares fermentescíveis. A pressão mais elevada obteve maior degradação de açúcares redutores, sendo que seu efeito não foi significativo para recuperação de açúcares da hemicelulose.

Desse modo, o tratamento hidrotérmico é considerado uma técnica promissora para obtenção de diferentes compostos, sendo que muitas pesquisas vêm sendo destinadas a otimizar esse processo e maximizar a produtividade desses produtos de interesse (MAZZUTTI et al., 2017).

## 2.4 PRODUÇÃO DE XOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Nas últimas décadas, a intensificação das práticas agrícolas permitiu a melhoria significativa na disponibilidade de alimentos para a crescente população em todo mundo. Por outro lado, isso vem gerando um volume demasiado de resíduos agroindustriais (ONG et al., 2018). Pesquisas vem sendo

desenvolvidas para o aproveitamento desses resíduos e, com isso, agregar valor a diferentes biomassas. Os XOS vem sendo explorados em diversos estudos com diferentes resíduos, dentre eles, casca de café, casca da amêndoa, bagaço de cana e casca de abacaxi (BANERJEE et al., 2019; RATNADEWI et al., 2020; SINGH et al., 2019; ZHOU et al., 2019). O que torna os XOS um prebiótico muito promissor, é a possibilidade de poder ser obtido a partir de resíduos agrícolas baratos e renováveis (SAMANTA et al., 2015). O bagaço de cana-de-açúcar e espiga de milho estão entre os resíduos mais estudados para a produção de XOS. Apesar disso, muitos resíduos ainda podem ser explorados e estudados. O caroço de manga, por exemplo, ainda não foi estudado até o presente momento para produção de XOS. Portanto, a seguir destaca-se algumas de suas características. Além disso, destaca-se o bagaço de cana-de-açúcar devido aos diversos estudos já publicados para obtenção de XOS (CARVALHO et al., 2018b; GOLDBECK et al., 2016).

#### **2.4.1 Resíduo do processamento da manga**

A manga é uma das mais antigas frutas tropicais e tem sido cultivada há mais de 4000 anos. Muito rica nutricionalmente com qualidades únicas de sabor e fragrância (MATHEYAMBATH; SUBRAMANIAN; PALIYATH, 2015). A Ásia responde por aproximadamente 77% da produção global de manga, e as Américas e a África por aproximadamente 13% e 9%, respectivamente. A manga tem uma longa história de cultivo, e esta expandiu-se em diferentes países, sendo os principais produtores de manga a Índia, China, Tailândia, Indonésia, Paquistão, Filipinas e Bangladesh, localizados na Ásia. No entanto, o cultivo também se espalhou para países como México, Madagascar, Tanzânia, República Dominicana, Haiti, Brasil e Austrália (MATHEYAMBATH; SUBRAMANIAN; PALIYATH, 2015).

De acordo com o IBGE, (2016), a região no Brasil que tem destaque em quantidade produzida é a Região Nordeste, com 70,85%. A Região Sudeste, por sua vez, representa 27,97% da produção brasileira, conforme pode ser observado na Tabela 3. Diversas variedades são produzidas nessas regiões dentre elas a Tommy Atkins, Haden, Palmer, Keitt, Kent, Espada, Rosa, entre outras.

Tabela 3 - Produção brasileira de manga em 2016.

| <b>Região fisiográfica</b> | <b>Área colhida (ha)</b> | <b>Quantidade Produzida (t)</b> | <b>Rendimento médio (t/ha)</b> | <b>Participação na produção (%)</b> |
|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Norte                      | 101                      | 1.075                           | 10,64                          | 0,11                                |
| Nordeste                   | 44.394                   | 710.001                         | 15,99                          | 70,85                               |
| Sudeste                    | 16.572                   | 280.299                         | 16,91                          | 27,97                               |
| Sul                        | 587                      | 7.924                           | 13,50                          | 0,79                                |
| Centro Oeste               | 188                      | 2.890                           | 15,37                          | 0,29                                |
| <b>Brasil</b>              | <b>61.842</b>            | <b>1.002.189</b>                | <b>16,21</b>                   | <b>100,00</b>                       |

Fonte: IBGE (2016).

Entre os resíduos do processamento da manga destacam-se a casca e o caroço com volumes que são estimados em mais de 1 milhão de toneladas, produzidos anualmente, na qual 12 a 15% representam as cascas e 15 a 20% os caroços (PEREIRA; FONTES-SANT'ANA; AMARAL, 2019). Muitos trabalhos utilizando a manga e seus resíduos como matéria-prima são voltados para avaliação da qualidade, caracterização, extração de compostos bioativos como, por exemplo, compostos fenólicos, vitaminas E e C, antioxidantes, fibras, pectina, hemicelulose, lipídeos, e proteínas (AGATONOVIC-KUSTRIN; KUSTRIN; MORTON, 2018; DO NASCIMENTO OLIVEIRA et al., 2018; RUMAINUM et al., 2018), como mostra resumidamente a Figura 7.

Figura 7 - Principais compostos extraídos dos resíduos do processamento de manga.

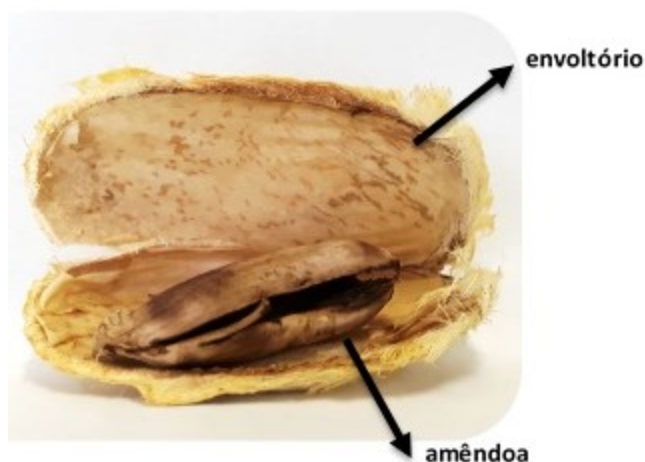


Fonte: Elaborada pela autora.

O caroço é constituído de duas partes que correspondem ao envoltório e a amêndoa (Figura 8).



Figura 8 - Estrutura do caroço de manga com destaque para o envoltório e a amêndoa.



Fonte: Elaborada pela autora.

A amêndoa é caracterizada por compostos bioativos, enquanto o envoltório é um material lignocelulósico. Poucos autores até o momento caracterizaram os teores de celulose, hemicelulose e lignina, porém os valores encontram-se na faixa de 39-50%, 15-21% e 6-23%, respectivamente. Entre os trabalhos já realizados com a fração lignocelulósica do caroço, pode-se citar Andrade; Barrozo; Vieira, 2016; Elizalde-González; Hernández-Montoya, (2007) e Henrique et al., (2013), cujo objetivo dos trabalhos realizados se resumem a produzir bio-óleo, carvão ativado e nanocristal de celulose respectivamente. Porém nenhum trabalho avaliou a extração de XOS desse resíduo.

#### 2.4.2 Bagaço de cana-de-açúcar

Entre os materiais lignocelulósicos mais estudados para produção de XOS está o bagaço de cana. É um resíduo das usinas de açúcar e etanol e está amplamente disponível em áreas tropicais e subtropicais. Anualmente são produzidos aproximadamente 54 milhões de toneladas de bagaço de cana em todo o mundo (ZHOU; XU, 2019a). Boa parte desse resíduo é destinado para alimentar caldeiras nas indústrias para fornecimento de energia. Seu outro destino é para produção de celulose (ZHANG et al., 2018c). No entanto, devido sua composição rica em hemicelulose, contendo de 25 a 35%, inúmeros estudos tem demonstrado ser uma matéria-prima promissora na produção de XOS (ZHOU; XU, 2019a).

Estratégias de produção envolvendo tratamentos alcalinos seguidos de hidrólise enzimática foram estudados por Figueiredo et al., (2017); Freitas; Carmona; Brienza, (2019); Pengilly et al., (2015). Li et al., (2019b) utilizaram pré-tratamento por oxidação alcalina para produção de XOS seguida da hidrólise enzimática. Porém, outras estratégias envolvendo o pré-tratamento hidrotérmico na presença de catalisadores menos agressivos também foram usados por outros autores. Em estudo desenvolvido

por Zhou & Xu, (2019), condições de temperatura (110 a 190 °C), tempo de reação (15, 30, 45, 60 e 75 min) e concentrações de ácido acético (2,5, 5, 10 e 20 % p/p) foram avaliadas. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram rendimentos superiores a 30 % de XOS obtidos com todas as concentrações de ácido acético testadas. Em destaque, o experimento que obteve um rendimento mais elevado, foi a 150°C e concentração de ácido acético de 10 % após 45 min na qual obteve-se rendimento de 39,1%.

Zhang et al., (2018c) introduziram no processo hidrotérmico a bétula branca para melhorar a seletividade da fração de hemicelulose do bagaço de cana. A principal vantagem foi melhorar a seletividade da hemicelulose, pois em sua composição possui alto teor de grupo acetil, o que auxilia na despolimerização das cadeias. Foram utilizadas diferentes temperaturas, tempos de reação e dosagens de bétula branca, que foram exploradas para obtenção de condições ótimas de rendimentos de XOS com baixo grau de polimerização. Os principais resultados obtidos foram rendimentos de 50,35% para temperatura de 200°C e 10 min de reação, e 49,64% a 160°C por 100 min ambos utilizando uma mistura 65:35 bagaço de cana/bétula branca. Portanto, os autores concluíram que a estratégia de usar bétula branca no tratamento hidrotérmico aumentou rendimento de XOS com baixo grau de polimerização. No estudo de Carvalho et al., (2018b), foi avaliado o método de explosão a vapor, em que se obteve altos níveis de rendimentos a partir do bagaço de cana. As condições otimizadas foram 190°C, 5 min e concentração de 0,5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador, resultando na recuperação de 40% de XOS.

Industrialmente, a empresa *Prenexus Health* (EUA) vem produzindo XOS a partir de bagaço de cana-de-açúcar, e este produto foi certificado como *GRAS (Generally recognized as safe)* (FDA, 2019). O processo utilizado é o tratamento hidrotérmico, na qual a fração líquida rica em XOS obtida, passa por várias etapas de filtração, seguida de uma etapa de troca iônica, descoloração e por último, o extrato é concentrado e seco. Cabe destacar, que a empresa utiliza apenas o tratamento hidrotérmico como forma de obtenção de XOS, destacando o grau de polimerização de 2-20. Portanto, o tratamento hidrotérmico demonstra um forte potencial de processo para produção de XOS, uma vez que industrialmente já vem sendo explorado, sem necessidade de etapa enzimática. E com esse processo atingiram grau de polimerização considerado satisfatório para ter o efeito prebiótico.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA COMO FONTE DE BIOMASSA

O caroço de manga da variedade Palmer foi doado pela empresa PolpasTropiCássia em setembro de 2017, a qual encontra-se localizada em Fortaleza-CE, cujas coordenadas geográficas são 3°4'47'' sul e 38°, 31'26'' oeste. Em seguida, foram transportadas em caixa térmica para o Laboratório de Engenharia Biológica (LIEB), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Já o bagaço de cana foi cedido em Julho de 2013 pela Usina Alto Mogiana, localizada na cidade de São Joaquim da Barra-SP, cuja as coordenadas geográficas, são 20°29'30'' sul e 47° 52' 35 oeste.

#### 3.2 PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

##### 3.2.1 Envoltório do Caroço de manga (ECM)

Após o recebimento do caroço de manga, fez-se a separação da amêndoa e do envoltório, como se pode observar na Figura 9. Do total de 23 kg de caroço, foram obtidos 8,5 kg de envoltório úmido. Em seguida, ocorreram as etapas de lavagens em água fria e quente para remoção de resquício polpa e açúcares solúveis. Posteriormente, o envoltório foi seco em estufa com circulação de ar (TECNAL modelo TC 394/2, Piracicaba, Brasil) por 24 h a uma temperatura de 65 °C, rendendo 2,0 kg de matéria seca. Por último, com uma tesoura, o envoltório foi cortado e, em seguida, triturado em moinho de facas tipo Willey (De Leo, Porto Alegre/RS, Brasil) do qual foram obtidas partículas com tamanho inferior a 1,5 mm.

Figura 9 – Separação do envoltório do caroço da manga. (A) Caroço de manga, (B) Separação do caroço em envoltório e amêndoa, (C) Envoltório do caroço cortado e (D) Envoltório do caroço padronizado por trituração.



Fonte: Elaborada pela autora.

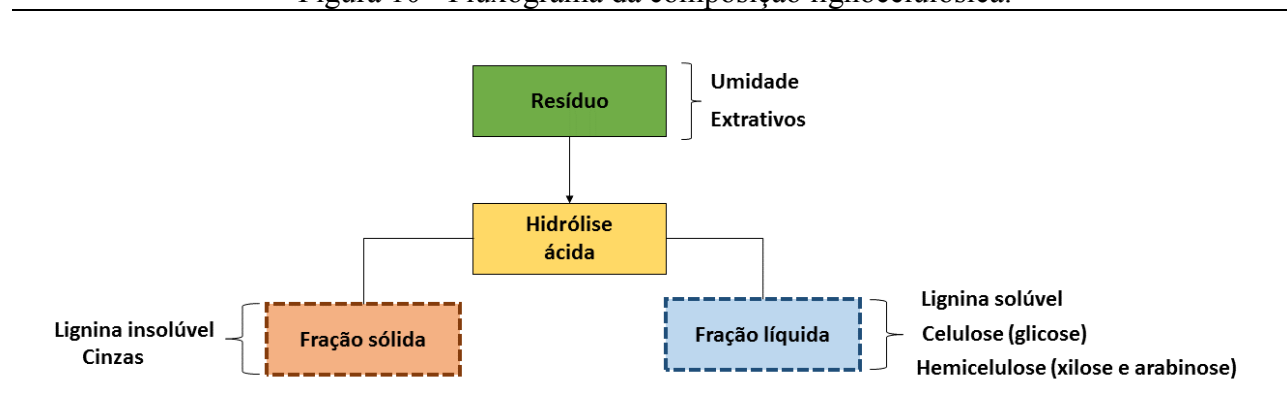
### 3.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar (BC)

O resíduo utilizado nesse trabalho foi o mesmo usado por Bordignon, (2017) a fim de comparação do tratamento aplicado. O BC recebido, primeiramente foi lavado com água corrente e, em seguida seco em estufa com circulação de ar a 65 °C (TECNAL modelo TC 394/2, Piracicaba, Brasil). Foi então moído para obtenção de partículas de tamanho inferior a 1,5 mm. A amostra foi armazenada em temperatura ambiente e livre de umidade até o desenvolvimento do tratamento.

### 3.3 COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS RESÍDUOS *IN NATURA* E APÓS-TRATAMENTO

Ambos os resíduos usados nesse trabalho foram caracterizados quanto ao percentual de umidade, extrativos, celulose, hemicelulose, lignina e cinzas (Figura 10) a partir da hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72%, de acordo com os protocolos do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL-EUA), descritos por Sluiter et al., (2016). A composição foi realizada antes e após o tratamento hidrotérmico que será descrito na seção 3.4.

Figura 10 - Fluxograma da composição lignocelulósica.



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 3.3.1 Determinação de umidade e substâncias voláteis

Para determinação da umidade e substâncias voláteis utilizou-se da metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz, (1985). Para isso, pesou-se 2 g dos resíduos em uma placa de Petri com massa previamente conhecida, e esta, foi colocada em estufa a 105 °C. As amostras foram pesadas em intervalos de tempo até a obtenção de peso constante. O teor de umidade e substâncias voláteis foi determinado utilizando-se a Equação 1.

$$\% \text{Umidade} = \left( 1 - \left( \frac{M3 - M1}{M2 - M1} \right) \right) * 100\% \quad \text{Equação 1}$$

M1: Massa da placa vazia (g);

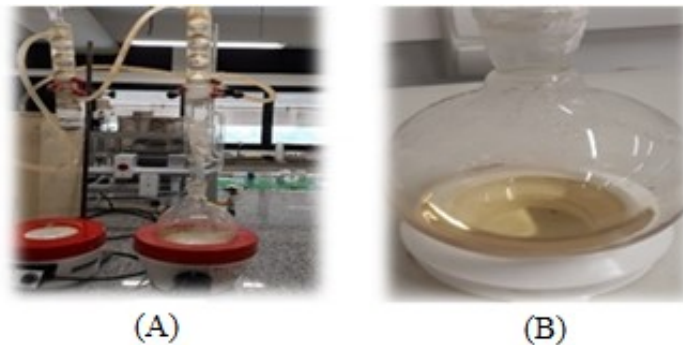
M2: Massa da placa mais amostra úmida (g);

M3: Massa da placa mais amostra seca até peso constante (g).

### 3.3.2 Determinação de extrativos

Primeiramente pesou-se 6 g de amostra em envelopes feitos de papel filtro que foram secos e, posteriormente colocados em aparato Soxhlet (Figura 11). Utilizou-se balões de fundo chato e adicionou-se 200 mL de uma solução de etanol no balão, que posteriormente foi aquecido em mantas (Fisatom modelo 22E, São Paulo, Brasil). Foram registrados de 4 a 5 ciclos por hora. O tempo total de processo foi de 8 h a partir do primeiro ciclo. Após esse período, trocou-se a solução por água destilada e o processo se repetiu por mais 24 h. Por último, retirou-se o envelope, o qual foi colocado em estufa a 40 °C por 24 h, e em seguida pesado. A porcentagem de extrativos foi calculada pela Equação 2:

Figura 11 – Aparato utilizado na determinação de extrativos. (A) Equipamento Soxhlet apoiado em manta de aquecimento, (B) extrativos na fração líquida.



Fonte: Elaborada pela autora.

$$\%E = \frac{Mbs - Mbe}{Mbs} * 100 \quad \text{Equação 2}$$

E: Teor de extrativos da biomassa expresso em %;

Mbs: Massa de biomassa seca (g);

Mbe: Massa de biomassa livre de extrativos (base seca) (g).

### 3.3.3 Determinação de celulose e hemicelulose

Pesou-se 0,3 g de resíduo *in natura* moído com umidade inferior a 10% em frasco Schott. Transferiu-se os resíduos cuidadosamente ao frasco schott e adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m). Em seguida, os frascos foram colocados no Shaker (Tecnal modelo TE-424, Piracicaba, SP, Brasil) a 30 °C por 60 min com agitação a 120 rpm. Após esta etapa, adicionou-se 84 mL de água destilada para obter concentração final de 4 % m/m. Em seguida, o material foi deixado na autoclave (Phoenix, AV-50), por 60 min a 121 °C. O licor resultante da hidrólise ácida foi filtrado com auxílio de seringa e filtro de 0,45 µm e posteriormente submetido a análise de açúcares realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) conforme seção 3.4.3.4. As equações 3 e 4 foram usadas para determinar o percentual de celulose referente ao resíduo *in natura* e resíduo após o tratamento hidrotérmico, respectivamente. Para determinação da hemicelulose as equações 5 e 6 são referentes ao resíduo *in natura* e resíduo após o tratamento hidrotérmico, respectivamente (SLUITER et al., (2016).

$$Cel \% = \left[ \frac{(0,90x C_{gli}) * V(L)}{Mbe} \right] x \left[ 1 - \frac{E}{100} \right] x 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$Cel \% = \left[ \frac{(0,90x C_{gli}) * V(L)}{Mbe} \right] \quad \text{Equação 4}$$

Cel %: teor de celulose da biomassa;

Cgli: concentração de glicose (g/L);

V: volume da reação (0,087 L);

Mbe: massa de biomassa livre de extrativos (g);

E: teor de extrativos da biomassa (%).

$$Hemi\% = \left[ \frac{(0,88x C_{xil}) + (0,88x C_{arab}) * V(L)}{Mbe} \right] x \left[ -\left(\frac{E}{100}\right) \right] x 100 \quad \text{Equação 5}$$

$$Hemi\% = \left[ \frac{(0,88x C_{xil}) + (0,88x C_{arab}) * V(L)}{Mbe} \right] x 100 \quad \text{Equação 6}$$

Hemi%: teor de hemicelulose da biomassa;

Cxil: concentração de xilose (g/L);

Carab: concentração da arabinose (g/L);

V (L): volume da reação (0,087 L);

Mbe: massa da biomassa livre de extrativos (g);

E: teor de extrativos da biomassa (%).

### 3.3.4 Determinação de lignina solúvel

Para a determinação de lignina solúvel (equações 7 e 8), retirou-se uma alíquota da solução obtida da hidrólise ácida (seção 3.3.3) após a etapa de filtração. Ajustou-se o pH entre 12 – 12,5 utilizando uma solução de NaOH 6,5 Mol/L e, em seguida, foi realizada a leitura da absorbância a 280 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Bel Spectro S-2000) (SLUITER et al., (2016).

$$\%LS = \left[ \frac{UVabs \times V(L) \times diluição}{\epsilon \times Mbe \times percurso \text{ óptico}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

$$\%LS = \left[ \frac{UVabs \times V(L) \times diluição}{\epsilon \times Mbs \times percurso \text{ óptico}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Ls (%): teor de lignina solúvel;

UVabs: valor médio da absorbância;

V: volume da reação (0,087 L);

Mbe: massa de biomassa livre de extrativos (g);

Mbs: massa de biomassa (g);

$\epsilon$ : absortividade da biomassa que corresponde a 25 g/L.cm;

Percurso óptico que o UV-vis percorre na cubeta de quartzo corresponde a 1 cm.

### 3.3.5 Determinação de lignina insolúvel

Os resíduos sólidos da etapa de hidrólise ácida (seção 3.3.3) foram utilizados para determinação de lignina insolúvel (equações 9 e 10). Para isso, utilizou-se placas de Petri previamente secas em estufa por 24 h. Os resíduos sólidos foram lavados e utilizou aproximadamente 1 litro de água destilada para remoção do ácido e, posteriormente, foram colocados em estufa por 24 h a 105 °C (SLUITER et al., (2016).

$$\%LI = \left[ \frac{(Mcpr - (Mcinzas + Mcp))}{Mbe} \right] \times \left[ 1 - \frac{E}{100} \right] \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

$$\%LI = \left[ \frac{M_{cpr} - (M_{cinzas} + M_{cp})}{M_{bs}} \right] \times 100$$

Equação 10

LI (%): teor de lignina insolúvel;

$M_{cpr}$ : massa da placa com os resíduos sólidos (g);

$M_{cinzas}$ : massa de cinzas insolúvel em meio ácido (g);

$M_{cp}$ : massa do cadinho vazio (g);

$M_{be}$ : massa de biomassa livre de extrativos (g);

$M_{bs}$ : massa de biomassa (g);

E: teor de extrativos (%).

### 3.3.6 Determinação de cinzas

Para determinação do teor de cinzas (Equação 11), transferiu-se para cadinhos de porcelana previamente tarados, o conteúdo de amostra seca proveniente da determinação de lignina insolúvel. O conteúdo foi submetido a uma mufla (Quimis, Q-318-21) a 575 °C por 24 h. Em seguida, foram transferidos para um dessecador até atingir temperatura ambiente para serem pesados (SLUITER et al., (2016).

$$\%Cinzas = \frac{M_f - M_i}{M_b} * 100$$

Equação 11

$M_i$ : massa do cadinho tarado em gramas (g);

$M_b$ : massa de amostras inicial (base seca) (g);

$M_f$ : massa do cadinho de porcelana + cinzas totais em (g).

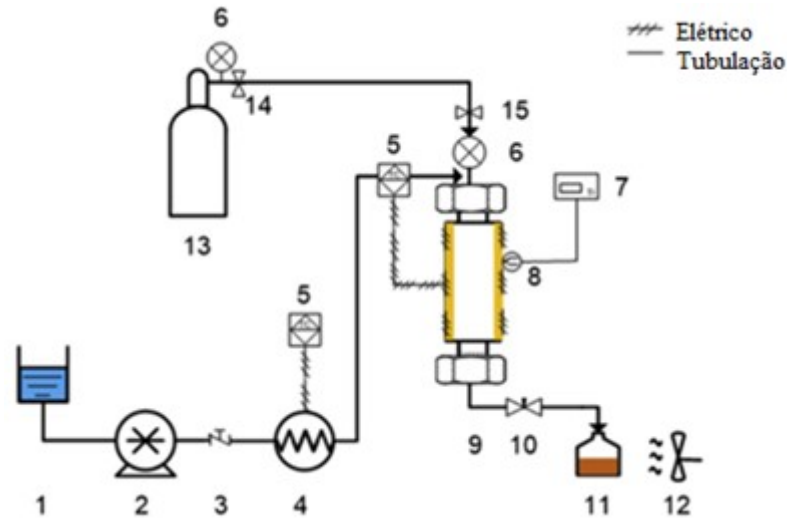
## 3.4 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS RESÍDUOS

### 3.4.1 Descrição do Equipamento

O sistema utilizado no tratamento hidrotérmico para avaliar a influência da pressão na cinética de extração de XOS das amostras de ECM e BC está apresentado na Figura 12 e descrito na sequência.



Figura 12 - Fluxograma esquemático do sistema utilizado no tratamento hidrotérmico. (1) Reservatório de água; (2); bomba de solvente; (3) válvula de retenção; (4) trocador de calor; (5) controlador de temperatura automático; (6) manômetro; (7) indicador de temperatura; (8) termopar; (9) recipiente de extração com camisa de aquecimento elétrico; (10) válvula de agulha reguladora; (11) frasco de vidro; (12) ventilador; (13) cilindro de N<sub>2</sub>; (14) válvula reguladora; (15) válvula de bloqueio.



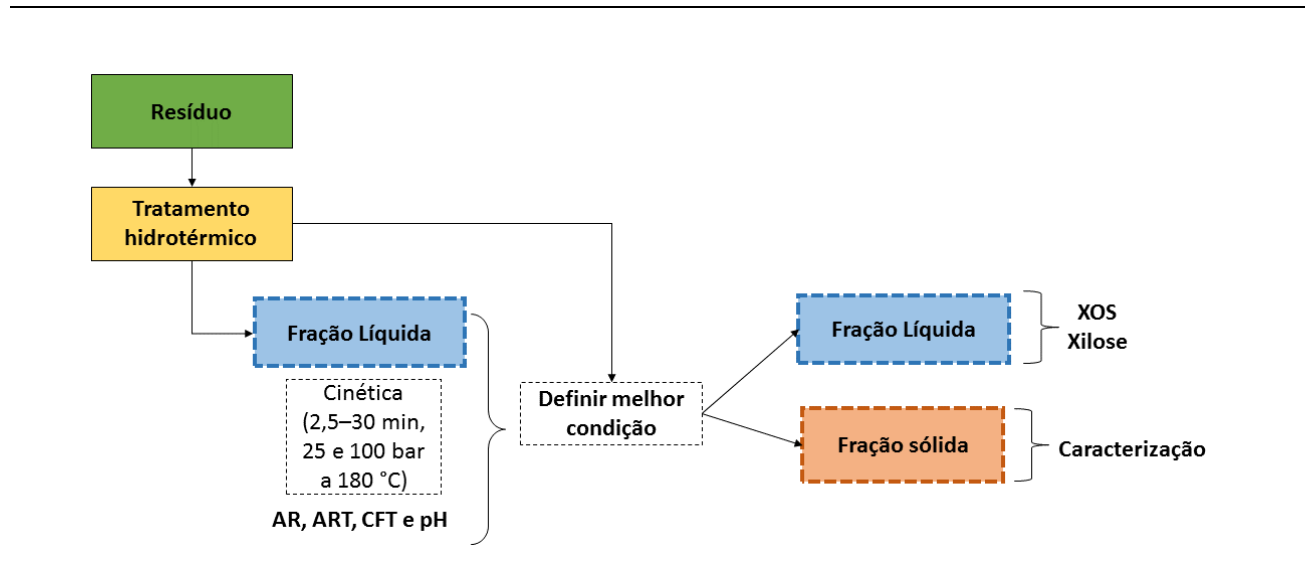
Fonte: Adaptado de (RODRIGUES et al., 2019).

O sistema usado é baseado em estudo de Rodrigues et al., (2019). É formado por um aparelho que contém um recipiente de extração de 90 mL em aço inoxidável AISI 316. O vaso é aquecido através de uma camisa de aquecimento elétrico (resistência de 200 W) e isolado com fibra cerâmica. Um sistema de pré-aquecimento (resistência de 200 W) com bobina de aço inoxidável leva a água à temperatura operacional antes de entrar no recipiente de extração. A temperatura do vaso de extração e do pré-aquecedor foi controlada por um sistema automático de controle de temperatura (modelo N1030, Novus, Porto Alegre, Brasil). Termopar tipo K (modelo TM 201/15104-K, Salvi Casagrande, São Paulo, Brasil) permite o monitoramento da temperatura dentro do vaso de extração por um indicador de temperatura (modelo N1500, Novus, Porto Alegre, Brasil). A pressão de extração foi monitorada por manômetro analógico (modelo 23012, Salvi Casagrande, São Paulo, Brasil). Água sonicada foi bombeada por uma bomba de HPLC (Waters, modelo 515, EUA) para dentro da célula de extração, onde a pressão era controlada por uma válvula de agulha (modelo 20-11LF4, NFA, HIP, EUA). O sistema inclui um circuito de gás nitrogênio (White Martins, Brasil) com regulador de pressão (modelo FRN-740, Famabras, Itaquaquecetuba, Brasil), uma válvula de agulha (modelo 15-11AF2, HIP, EUA) para purgar o solvente principal após a extração e um ventilador de refrigeração (modelo ASA-12038DV-HB, ASAFAN, Cotia, Brasil), para reduzir a temperatura da água no reator.

### 3.4.2 Condições da cinética durante o tratamento hidrotérmico

A Figura 13 apresenta o fluxograma das condições de auto hidrólise das amostras durante o tratamento hidrotérmico.

Figura 13 – Fluxograma do processo experimental do tratamento hidrotérmico.



Fonte: Elaborada pela autora.

As reações de auto hidrólise foram conduzidas para as amostras de ECM e BC para a temperatura de 180 °C baseado no estudo Gullón et al., (2018), utilizou 5 g de resíduo *in natura*. A água destilada utilizada tinha uma vazão 4 mL/min e os parâmetros avaliados foram a pressão de 25 e 100 bar por um período de 30 min, com retirada de amostras em 2,5, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min.

Os hidrolisados obtidos do tratamento hidrotérmico na fração líquida foram submetidos à análise de açúcares redutores e açúcares redutores totais para a determinação da porcentagem de monômeros e oligômeros, pH, compostos fenólicos totais e XOS. Os experimentos foram realizados em duplicata.

### 3.4.3 Análises químicas dos hidrolisados na fração líquida

#### 3.4.3.1 Porcentagem de monômeros e oligômeros

Para a avaliação da concentração dos oligossacarídeos, a fração líquida obtida da cinética foi submetida a hidrólise ácida para converter os oligômeros para a forma monomérica. A concentração de açúcares redutores totais foi representada pelos valores de ART. O rendimento em oligômeros foi obtido a partir da subtração dos valores de açúcar redutor total (ART) dos valores de açúcar redutor (AR) medidos previamente na amostra. Esses percentuais foram obtidos a partir da

razão entre monossacarídeos e/ou oligossacarídeos e ART e multiplicado por 100 %, como demonstrado nas equações 12 e 13:

$$\% \text{ Monômeros} = \frac{(AR)}{(ART)} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

$$\% \text{ oligômeros} = \frac{(ART - AR)}{ART} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

O conteúdo de açúcares redutores (AR) nas amostras obtidas do tratamento hidrotérmico foi baseado no estudo de Miller, (1959) quantificado pelo método colorimétrico usando o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). Primeiramente, os licores obtidos da cinética, a partir das frações líquidas, foram submetidas por centrifugação (HT, MCD2000) por 5 minutos a 4000 rpm. 0,5 mL do sobrenadante foram transferidos para os tubos de ensaio e quando necessário foram realizadas diluições e em seguida, 1,0 mL de DNS foi adicionado. O tubo foi agitado e aquecido em banho-maria (MQBMP-01) a 100 °C por 5 min. Em seguida, foi resfriado em banho de gelo por 5 min e, por último, foi adicionado 13,5 mL de água destilada. Após a reação de coloração, a absorbância da amostra foi medida no comprimento de 540 nm, para isso utilizou-se espectrofotômetro (SP-220). As concentrações foram calculadas usando uma curva de calibração com solução padrão de glicose disposta no Apêndice A 1 para obter uma correlação linear. Dessa forma, obteve-se uma equação da reta, utilizada para determinação de açúcar redutor.

A quantificação dos açúcares redutores totais (ART) foi baseada no estudo de Álvarez et al.,( 2017). Primeiramente, iniciou-se uma hidrólise com ácido sulfúrico 4% (m/m) para romper as ligações de dissacarídeos e oligossacarídeos presentes nas amostras obtidas da fração líquida. Adicionou-se 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2,4 mL de amostra do líquido em tubos falcon que foram acondicionados em autoclave a 121 °C por 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas e centrifugada para que o sobrenadante fosse analisado pelo método colorimétrico de DNS descrito anteriormente, ou por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

#### 3.4.3.2 Determinação do pH

O pH foi medido para solução líquida após o processo hidrotérmico que foi medido em temperatura ambiente, utilizando o pHmetro digital (marca Marte, modelo MB10).

### 3.4.3.3 Determinação de Fenólicos Totais (CFT)

A quantidade de compostos fenólicos totais presente nos líquidos obtidos do tratamento hidrotérmico foi avaliada pelo método de Folin-Ciocalteu (GRANATO; NUNES, 2016). Em microplacas de 96 poços transferiu-se 200  $\mu$ L de água destilada para placa, e em seguida, 25  $\mu$ L de amostra e 25  $\mu$ L do reagente de Folin. Deixou-se agir por 5 min. Posteriormente, adicionou-se 25  $\mu$ L de carbonato de sódio a 10% (m/v) e deixou-se agir por 1 h no escuro. Em seguida, realizou-se a leitura das amostras a 725 nm em multileitora infinite (Tecan, M200). A concentração dos compostos fenólicos totais foi lida através de uma curva de calibração, construída previamente com ácido gálico (GAE), relacionando os valores lidos de absorvância com o teor de ácido gálico em mg por litro (mg/L) (Apêndice A 2).

### 3.4.3.4 Determinação de glicose, xilose e arabinose por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A determinação da concentração de glicose, xilose e arabinose presente nas amostras (*in natura* e tratada) foi realizada por HPLC. As amostras foram primeiramente filtradas com auxílio de seringa e filtro de 0,45  $\mu$ m e enviadas para o Laboratório de Biologia Molecular e de Biotecnologia de Leveduras (LBMBL) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A quantificação de açúcares foi realizada em equipamento DIONEX-DX500, utilizando uma coluna CarboPac PA1 (500 mm x 50 mm) e uma pré-coluna (4 mm x 50 mm). As fases móveis utilizadas foram NaOH (9 mMol) (A) e NaOH (150 mMol) (B). Uma injeção de 50  $\mu$ L de amostra foi eluída com uma taxa de 1mL/min de fase móvel com um tempo de corrida de 35 min. A qual se procedeu com 100% de A nos primeiros 20 min, em seguida 100% de B por mais 5 min, retomando a condição inicial (100% de A) por mais 10 min. Uma curva padrão foi construída através do *software Peaknet* com concentrações variando de 2 mg/L até 200 mg/L utilizando os padrões Sigma-Aldrich.

### 3.4.3.5 Identificação e quantificação de XOS por HPLC

Os XOS foram identificados e quantificados na fração líquida obtida da cinética e da melhor condição após o tratamento hidrotérmico. As amostras foram primeiramente filtradas com auxílio de seringa e filtro de 0,45  $\mu$ m e enviadas para o Laboratório de Engenharia Metabólica e de Bioprocessos (LEMeB) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As análises de xilobiose (X2), xilotriose (X3), xilolotetrose (X4), xilopentose (X5) e xilohexose (C6) foram feitas por cromatografia de troca iônica com detecção amperométrica pulsada (HPLC-PAD). Para isso utilizou-se um cromatógrafo Dionex® (Sunnyvale, CA, Estados Unidos) equipado com a coluna CarboPac PA-1 (4 x 250 mm) e uma coluna de proteção CarboPac PA-1 (4x50 mm), bomba GP50 e um detector eletroquímico ED40. Foram eluídas com A (NaOH 100 mM) e B (NaOAc 300 mM, NaOH 100 mM)

a uma vazão de 1 mL/min por 25 min. Antes de sua injeção no sistema, as amostras foram filtradas (0,22 µm) e diluídas convenientemente. A quantificação foi realizada utilizando-se curva de calibração com os padrões xilobiose, xilotriose, xilotetose, xilopentose e xilohexose (Megazyme®) na faixa de 1 a 100 mg/L para tal, foi utilizado o *software* de aquisição de dados Peak Net 5.1.

A quantificação de XOS com grau de polimerização maior que 6 ( $X > 6$ ) foi realizada após a hidrólise do licor como descrito na seção 3.4.3.1. A concentração de xilose obtida foi descontada da concentração de xilose inicial presente no extrato, bem como a concentração de X2-X6.

O rendimento de XOS extraído em percentual de xilana foi calculada pela Equação 14 e de acordo com Ávila et al., (2020) a conversão da hemicelulose utilizou-se a Equação 15.

$$\text{Rendimento de XOS} = \frac{[XOS] \times \frac{L}{S} \times 0,88}{Xilana} \quad \text{Equação 14}$$

Rendimento de XOS: (mg/g xilana)

XOS: concentração de XOS (mg/L);

L/S: razão de extração líquido/sólido (L/g);

Xilana: valor de xilose *in natura*.

$$\% \text{ Conversão de hemicelulose} = \frac{0,88 \times \frac{L}{S} \times [XOS + xilose]}{Xilana} \times 100\% \quad \text{Equação 15}$$

L/S: razão de extração líquido/sólido (L/g);

XOS: concentração de XOS (g/L);

Xilose: concentração de xilose (g/L);

Xilana: teor de xilose na biomassa *in natura*.

#### 3.4.4 Análise química e composição lignocelulósica dos hidrolisados da melhor condição

Após a realização da cinética, definiu-se a melhor condição de tempo e pressão. Com isso, foi realizado novamente as análises de AR, ART, pH, CFT e XOS para ambos os resíduos (ECM e BC) com a fração líquida obtida do hidrolisado. Já a composição da fração sólida foi realizada conforme descrito anteriormente (seção 3.3). O rendimento de hemicelulose obtido da fração sólida foi calculado conforme a Equação 16. As análises foram feitas em triplicata, e aplicou-se o teste de Tukey para verificar se houve diferença significativa entre a condição da cinética em massa acumulada e a melhor condição escolhida.

$$\% \text{ Rend. de Hemicelulose} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{Hemicelulose pós tratamento}}{\text{Hemicelulose in natura}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

### 3.5 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa foi realizado para o ECM e BC na condição escolhida. Na entrada considerou-se uma base de cálculo de 100 kg. As frações de celulose, hemicelulose e lignina obtidas da composição *in natura*, foram multiplicadas por 100 kg. Na saída a fração sólida recuperada foi quantificada e o rendimento foi multiplicado pelos teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes nessa mesma fração. Para calcular a quantidade de XOS e xilose em quilogramas, considerou-se o valor obtido de XOS do ECM e BC (Equação 17).

$$M_{FL} = CHO \times \frac{L}{S} \times M_{bc} \quad \text{Equação 17}$$

$M_{FL}$ : massa dos compostos na fração líquida (kg);

$CHO$ : concentração de xilose ou XOS na fração líquida (g/L);

$L/S$ : razão de extração líquido/sólido (L/g);

$M_{bc}$ : Massa da base de cálculo (kg).

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Aplicou-se o teste de Tukey para comparação dos valores médios das amostras, com nível de significância de 5%. O *software* estatístico utilizado para análise foi o STATISTICA versão 7.0.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS RESÍDUOS *IN NATURA*

Os resíduos do envoltório do caroço de manga (ECM) e bagaço de cana-de-açúcar (BC) são compostos lignocelulósicos de grande potencial, pois diversos produtos de interesse industrial podem ser obtidos a partir destes resíduos, tais como, etanol de segunda geração (a partir de celulose) e XOS (a partir da hemicelulose). O BC foi utilizado para comparação, já que não existem trabalhos na literatura sobre a obtenção de XOS a partir do envoltório do caroço da manga. Dessa forma, o BC serviu para direcionar a pesquisa.

Na Tabela 4 são apresentadas as composições químicas do ECM e BC *in natura* e caracterizadas de acordo com os protocolos do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL-EUA).

Tabela 4 - Análise de composição lignocelulósica do envoltório do caroço de manga e bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

| Componente (%)           | Envoltório do caroço de manga (ECM) | Bagaço de cana-de-açúcar (BC) |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| <b>Celulose</b>          | 45,6 ± 0,2                          | 36,7 ± 0,7                    |
| <b>Hemicelulose</b>      | 18,3 ± 0,8                          | 19,4 ± 1,0                    |
| <i>Xilose</i>            | 18,0 ± 0,7                          | 18,3 ± 1,4                    |
| <i>Arabinose</i>         | 0,34 ± 0,0                          | 1,0 ± 0,0                     |
| <b>Lignina</b>           | 29,4 ± 0,3                          | 28,0 ± 1,4                    |
| <i>Lignina insolúvel</i> | 8,6 ± 0,3                           | 16,2 ± 0,7                    |
| <i>Lignina solúvel</i>   | 20,8 ± 0,3                          | 11,8 ± 0,9                    |
| <b>Cinzas</b>            | 0,3 ± 0,0                           | 0,3 ± 0,0                     |
| <b>Extrativos</b>        | 4,5                                 | 10,8                          |
| <b>Total</b>             | <b>98,1</b>                         | <b>95,2</b>                   |

Fonte: Elaborada pela autora.

A umidade obtida no ECM foi de 7,1% e de 2,6% no BC, estes valores foram utilizados como base de cálculo para o restante das análises. É possível observar que o conteúdo de celulose e hemicelulose do ECM representaram 45,6% e 18,3%, respectivamente. Estes resultados foram inferiores aos encontrados por Andrade; Barrozo & Vieira, (2016) que obtiveram 49,9% de celulose e 21,1% de hemicelulose. Já em outro estudo, Elizalde-González & Hernández-Montoya, (2007) encontraram 39,4% de celulose e 15,6% de hemicelulose. A porcentagem de lignina extraída do ECM foi de 29,4%, sendo este resultado maior do que o relatado por Andrade; Barrozo; Vieira, (2016), que obtiveram 25,5%.

Para o BC *in natura* obteve-se 36,7% de celulose, 19,4% de hemicelulose e 28,0% de lignina. Estes resultados estão muito próximos aos resultados encontrados no trabalho de Bordignon, (2017), que obteve 39,9% de celulose, 19,1% de hemicelulose e 21,1% de lignina. Por outro lado, Carvalho

et al., (2018a) encontraram valores superiores aos reportados neste estudo, relatando valores de 40,1% de celulose e 28,6% de hemicelulose. Porém, os autores obtiveram um valor de lignina inferior (24,7%) ao reportando neste trabalho (28,0%). É importante ressaltar, que os resultados encontrados neste trabalho, estão na faixa de composição de biomassa lignocelulósica do BC que variam de 30% a 45% para celulose, entre ~19 a 54% para hemicelulose (LALUCE et al., 2019) e de 25% a 30% para lignina (BAËTA et al., 2016).

Essa variação obtida nos resultados pode ser explicada por diferentes fatores dentre eles, genéticos de plantas, ambiente de crescimento e diferenças na metodologia empregada para a análise (MORALES et al., 2018).

## 4.2 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS RESÍDUOS: AVALIAÇÃO DO ESTUDO CINÉTICO DOS HIDROLISADOS OBTIDOS EM DIFERENTES PRESSÕES

O tratamento hidrotérmico faz com que as macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina) se decomponham em pequenas moléculas de interesse como os XOS, originados da fração de hemicelulose (WU et al., 2019). Os parâmetros de processo mais importantes no tratamento hidrotérmico para que ocorra a despolimerização da hemicelulose são: pressão, temperatura e tempo. As altas pressões utilizadas nos tratamentos hidrotérmicos evitam a transição de fase da água, mantendo a mesma em fase líquida ao usar temperatura acima do seu ponto de ebulição (PRADO et al., 2015). Além disso, pressões elevadas auxiliam na extração de maneira a forçar a água penetrar na matriz, promovendo a dissolução dos compostos de interesse (ZHANG et al., 2020).

Este trabalho avaliou a influência das pressões de 25 e 100 bar no processo de auto hidrólise dos resíduos, em função do rendimento de oligômeros, pH, compostos fenólicos totais e XOS. As cinéticas foram realizadas por um tempo total de 30 min a uma temperatura fixa de 180 °C.

A escolha da temperatura de 180 °C foi baseada em resultados da literatura, que obtiveram bons resultados de conversão da fração de xilana em XOS. Li; Converse & Wyman, (2003) obtiveram 50,2%, enquanto Gullón et al., (2018) obtiveram 56% em rendimento de XOS a partir da casca da castanha. Chen et al., (2014) utilizaram *Miscanthus-giganteus* que é uma espécie de grama por sua vez, inicialmente obtiveram 69,2% de XOS.

### 4.2.1 Avaliação de rendimentos de monômeros e oligômeros nos hidrolisados

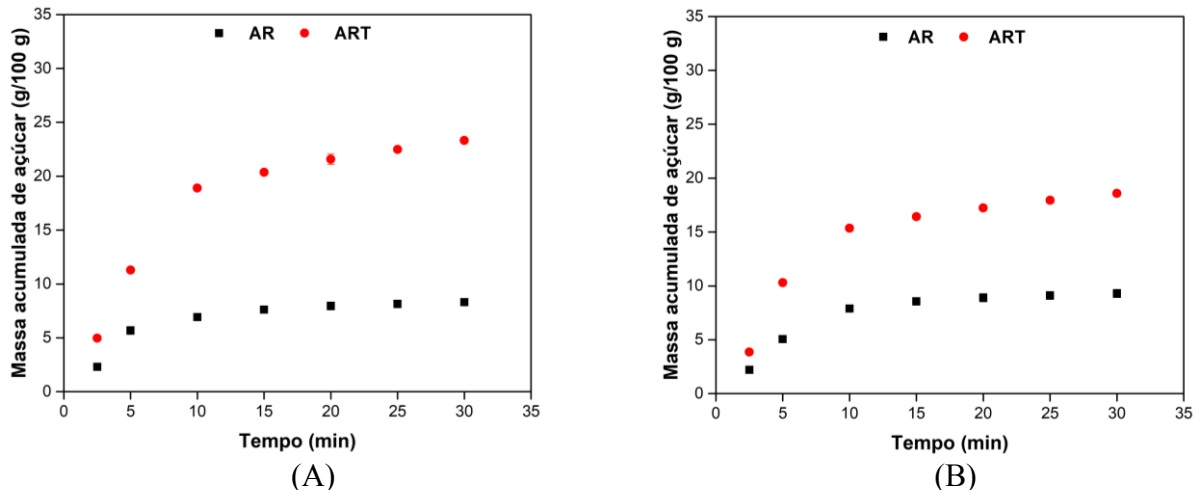
O tratamento hidrotérmico tem como principal objetivo hidrolisar seletivamente a hemicelulose (GÍRIO et al., 2010), a qual será responsável pela obtenção majoritária de pentoses (xilose, arabinose) e oligômeros na forma de XOS (AHMAD; ZAKARIA, 2019). Durante o processo



de hidrólise, há formação de açúcares simples como xilose e arabinose, formação de dissacarídeos como a xilobiose, além de oligossacarídeos (BAŞKANN et al., 2016).

As cinéticas de AR e ART do ECM são apresentadas na Figura 14 e foram expressas em gramas de açúcar por 100 g de resíduos em massa acumulada (dados complementares estão dispostos no Apêndice A 3 e Apêndice A 4).

Figura 14 – Cinética de extração de açúcar redutor (AR) e açúcar redutor total (ART) do envoltório do caroço de manga (ECM). (A) 25 bar e (B) 100 bar.



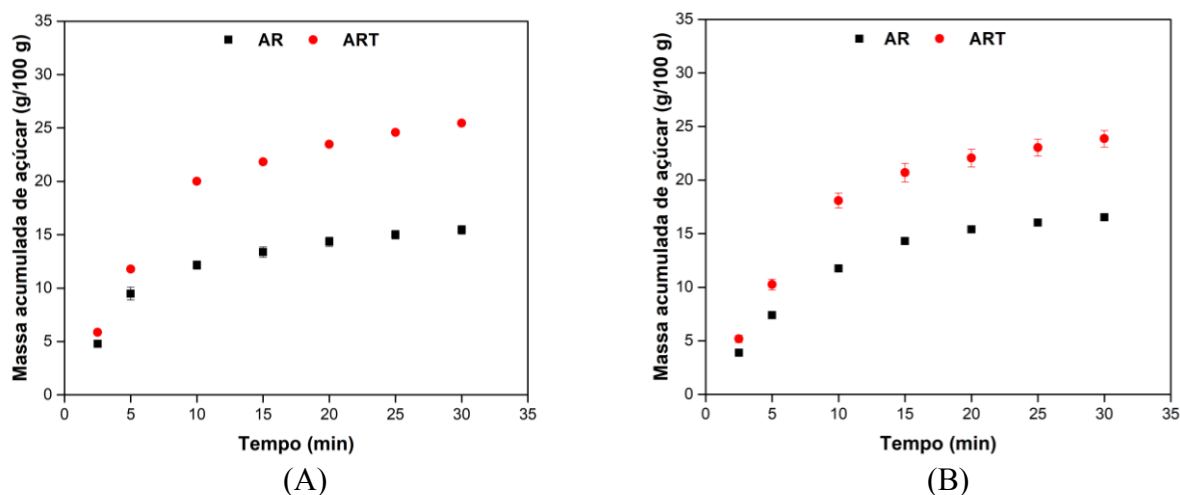
Fonte: Elaborada pela autora.

Ao avaliar a cinética de extração de açúcares (Figura 14) observa-se um aumento de rendimento de AR ao longo do tempo, assim como pode ser verificado que existe pouca influência da maior pressão nos rendimentos. Ao avaliar o tempo final da cinética (30 min), os valores obtidos de AR foram 8,31 e 9,29 g/100 g para 25 e 100 bar, respectivamente. Já para o ART, no tempo final a 25 bar obteve-se rendimento de 23,32 g/100 g. A 100 bar este comportamento foi menor, sendo que o valor correspondeu a 18,6 g/100 g.

Os rendimentos aumentam nos instantes iniciais até que as concentrações se estabilizam para ambos os resíduos. Comportamentos similares foram observados na extração de AR de resíduos de café (MAYANGA-TORRES et al., 2017) e na casca da manga (BANERJEE et al., 2018). Esse comportamento pode ser atribuído a capacidade da água na condição utilizada de extrair a fração de hemicelulose das partículas do resíduo. Outro fator, que pode estar relacionado é a transferência de massa, na qual as etapas de extração possuem diferentes mecanismos que controlam esse fenômeno. Inicialmente tem-se o mecanismo da convecção em que as partículas se encontram envoltas por uma camada superficial de soluto, e quando este é esgotado, os compostos passam ser extraídos pelo mecanismo de difusão (HALL, 2018).

Para o BC (Figura 15) os rendimentos de AR obtidos, a 25 e 100 bar, no tempo de 30 min foram 15,46 e 16,52 g/100 g, respectivamente. Para o ART foi verificado que o rendimento máximo a 25 bar foi de 25,45 g/100 g. Já a 100 bar esse valor foi um pouco menor 23,86 g/100 g.

Figura 15 – Cinética de extração de açúcar redutor (AR) e açúcar redutor total (ART) de bagaço de cana-de-açúcar (BC). (A) 25 bar e (B) 100 bar.



Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se salientar, que o tempo é um fator importante a ser avaliado na extração dos compostos de interesse. Sabe-se que quanto maior o seu valor, maior a solubilização até que se atinja a saturação. Uma vez que esse grau é atingido, o excesso de tempo pode causar degradação dos açúcares de interesse (TANAKAA et al., 2011).

Os resultados obtidos da cinética do processo hidrotérmico foram importantes para o entendimento da hidrólise e para definir qual melhor tempo de processo nas respectivas pressões testadas. Além disso, a temperatura e o tempo, são o binômio responsável pela hidrólise da hemicelulose em oligômeros, monômeros e pela remoção da lignina (GALLINA et al., 2018b). O controle do tempo de permanência é essencial para hidrólise da hemicelulose em oligômeros.

Foi possível verificar que após o tempo de 15 min, não se observa aumentos significativos nos rendimentos de açúcares, por essa razão escolheu-se este tempo como sendo a melhor condição para obtenção de XOS.

A Tabela 5 apresenta a quantidade de oligômeros no tempo de 15 min a fim de verificar o potencial desta condição para a obtenção de XOS. Dados complementares estão dispostos no Apêndice A 3 e Apêndice A 4.

Os maiores rendimentos de obtenção em massa de oligômeros (Tabela 5) são observados na pressão de 25 bar, atingindo 12,8 e 8,4 g/100 g do ECM e BC, respectivamente. Esses valores indicam a presença de aproximadamente 62,7 % e 38,5% (Equação 13) de oligossacarídeos nos hidrolisados do ECM e BC, respectivamente, os quais serão confirmados pelas análises de XOS discutidas

posteriormente. Para 100 bar, obteve-se rendimentos em massa de 7,8 e 6,4 g/100 g no ECM e BC, respectivamente. Isso representa aproximadamente 30,9% e 47,6% de oligossacarídeos hidrolisados. Isto demonstra, que em ambas as pressões avaliadas, o ECM apresentou maiores rendimentos de oligossacarídeos que o BC. Foi possível observar que a pressão de 100 bar teve maior influência no rendimento de monômeros em ambos os resíduos, onde os valores obtidos foram de 52,4% e 69,1% para ECM e BC, respectivamente.

Tabela 5 – Rendimentos de monômeros e oligômeros nas pressões de 25 e 100 bar no tempo de 15 min.

|                | Envoltório do caroço de manga (ECM) |                         | Bagaço de cana (BC)     |                         |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                | 25 bar                              | 100 bar                 | 25 bar                  | 100 bar                 |
| ART (g/100 g)  | 20,4 ± 0,2 <sup>A</sup>             | 16,4 ± 0,2 <sup>B</sup> | 21,8 ± 0,2 <sup>A</sup> | 20,7 ± 0,8 <sup>A</sup> |
| AR (g/100g)    | 7,6 ± 0,3 <sup>A</sup>              | 8,6 ± 0,3 <sup>A</sup>  | 13,4 ± 0,4 <sup>A</sup> | 14,3 ± 0,2 <sup>A</sup> |
| Monômeros (%)  | 37,3                                | 52,4                    | 61,5                    | 69,1                    |
| Oligômeros (%) | 62,7                                | 47,6                    | 38,5                    | 30,9                    |

Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa na mesma amostra (p <0,05).

Fonte: Elaborada pela autora.

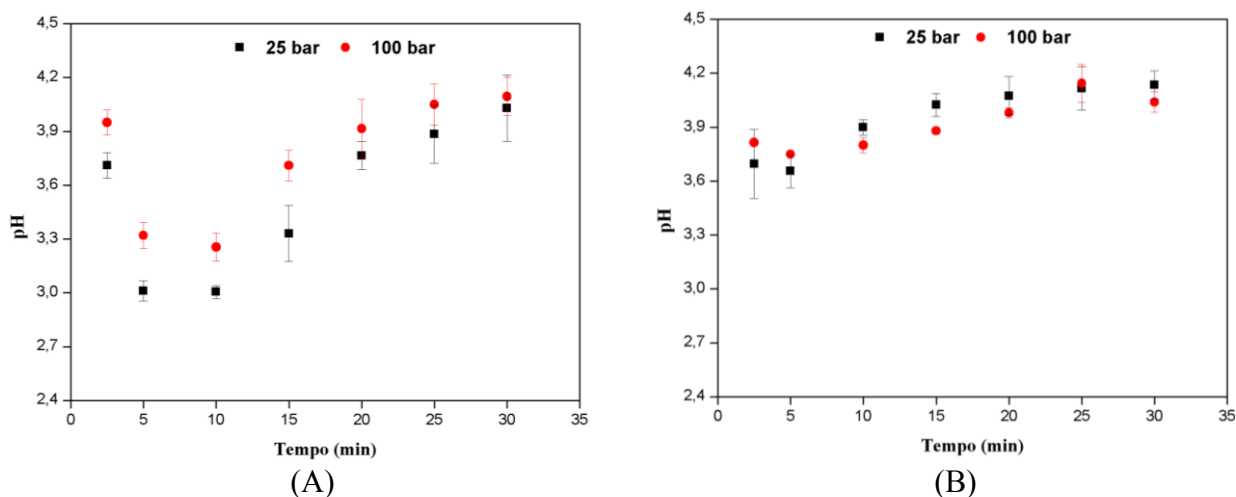
Lachos-Perez et al., (2017) utilizaram palha de cana de açúcar e aplicaram o tratamento hidrotérmico, verificando que a pressão teve pouco efeito na obtenção de ART. O maior rendimento foi na condição de 100 bar e 200 °C que resultou em 32,1% de ART. Álvarez et al., (2017), utilizou a palha do trigo e avaliou a explosão de vapor como pré-tratamento nas seguintes condições: 200 °C e 4 minutos. O resultado obtido dos monossacarídeos foi de 2,62 g/L e 40,63 g/L para os oligossacarídeos, esses valores representam em forma de rendimento 6% e 94%, respectivamente do licor hidrolisado. Torres-Mayanga et al., (2019), utilizaram tratamento hidrotérmico nas condições de 175 °C e 225 bar para extração de açúcares do pó de café verde. Os valores de AR e ART corresponderam aproximadamente a 4% e 6%, o que representou 33% de oligossacarídeos extraídos.

#### 4.2.2 Avaliação do pH dos hidrolisados

Os valores de pH obtidos dos hidrolisados de ECM e BC estão apresentados em função do tempo para 25 e 100 bar (Figura 16). É possível verificar uma diminuição de pH nos tempos iniciais que está relacionada a acidificação do licor obtido devido a formação de ácidos orgânicos como ácido acético, fórmico e levulínico (MAYANGA-TORRES et al., 2017). O aumento da acidez está diretamente relacionado à clivagem dos polímeros de hemicelulose e à liberação dos grupos acetil presentes na biomassa que formam o ácido acético no líquido. A dissociação da água (a altas

temperaturas) e a dissociação do ácido acético (dos grupos acetil) liberados da despolimerização da hemicelulose, promovem a diminuição do pH (GALLINA et al., 2018b).

Figura 16 – Variação do pH nos hidrolisados a 25 e 100 bar obtidos do (A) envoltório do caroço de manga e (B) bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a manga (Figura 16 A) os menores valores de pH foram para a pressão de 25 bar. Em 5 min o pH verificado foi de 3. Este valor foi mantido em 10 min, porém foi aumentando com o passar do tempo chegando a 4,1 nos 30 min de processo. Por outro lado, é possível observar que apesar de ambos os resíduos terem sido submetidos nas mesmas condições, não mantiveram os valores de pH. Para o BC em 25 bar o menor valor de pH obtido foi 3,7 em 5 min e, ao fim da cinética foi de 4,2. Os grupos acetil são incluídos na estrutura da hemicelulose e podem ser liberados quando o polímero é hidrolisado. Os grupos acetila formam ácido acético, que se dissociam gerando íons hidroxila ( $H^+$ ), e subsequentemente, reduzem o pH do meio (YEDRO et al., 2015). Esse comportamento foi verificado neste trabalho e também por Abaide et al., (2019) na extração de açúcares fermentescíveis obtidos de palha de arroz.

O perfil de pH ao longo da auto hidrólise dos resíduos, mostra que após 15 min, os valores de pH aumentaram levemente para ambas as pressões. Acredita-se, portanto, que após esse tempo os grupos acetil não estão sendo mais liberados devido ao aumento do pH e o tratamento tenha atingido a sua capacidade da extração na condição utilizada corroborando com os rendimentos de monômeros e oligômeros.

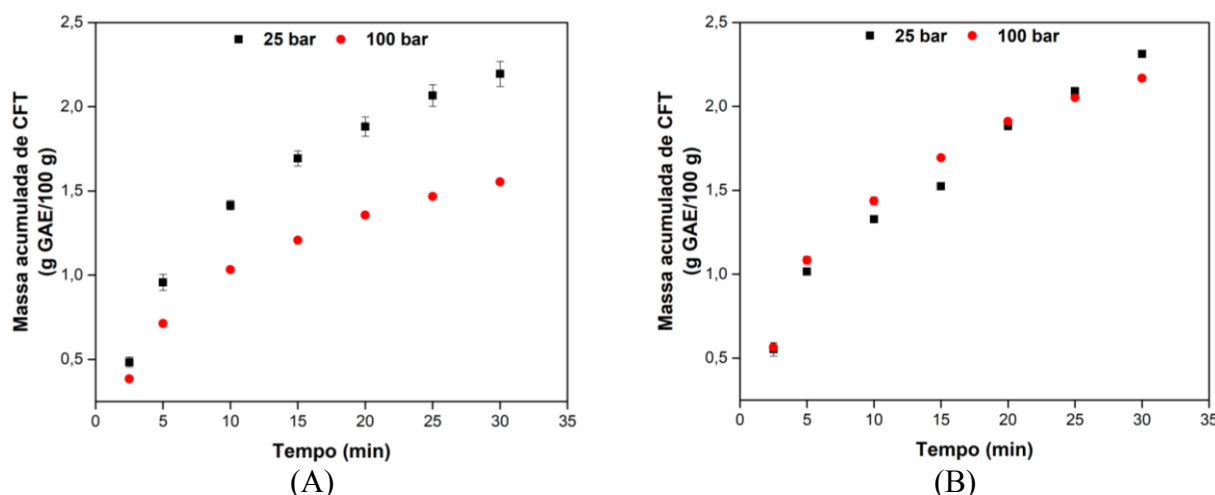
#### 4.2.3 Avaliação de compostos fenólicos totais nos hidrolisados

O mecanismo de reação do tratamento hidrotérmico, além da solubilização da hemicelulose, leva a despolimerização parcial da lignina gerando pequenos fragmentos moleculares de natureza

fenólica (GULLÓN et al., 2018). A solubilidade de fenólicos aumenta em altas temperaturas devido a quebra de ligações químicas, taxas de transferência de massa e difusão molecular (LACHOS-PEREZ et al., 2018). A composição da lignina é formada por unidades de fenilpropano metoxiladas e quando ocorre a etapa de hidrólise reduz significativamente o peso molecular pela clivagem das ligações C – O – C produzindo uma alta quantidade de compostos fenólicos (SHU et al., 2020).

Os mesmos licores obtidos da cinética também foram avaliados quanto ao seu teor de compostos fenólicos como observa-se na Figura 17 (dados complementares estão disponíveis no Apêndice A 5).

Figura 17 – Cinética de extração de compostos fenólicos totais a 25 e 100 bar do (A) envoltório do caroço de manga e (B) bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborada pela autora.

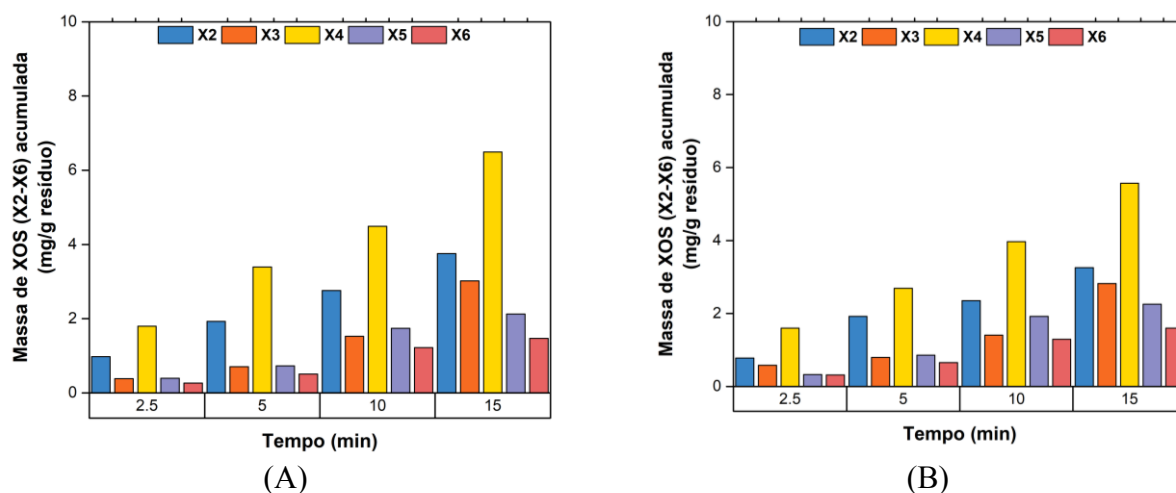
É importante ressaltar que esses compostos são produtos de alto valor, pois apresentam potencial antioxidante que podem ser agregados na indústria alimentícia e/ou farmacêutica (MAYANGA-TORRES et al., 2017). Os maiores rendimentos obtidos de compostos fenólicos foram a 25 bar para ECM, enquanto para o BC os valores foram muito próximos em ambas pressões. A 25 bar é possível verificar que em 15 min de processo há uma diferença entre os fenólicos obtidos para o ECM e o BC, sendo que para o ECM obteve-se um valor de 1,7 g GAE/100 g de resíduo e para o BC de 1,5 g GAE/100 g de resíduo. Comparando com outros estudos, Gullón et al., (2018) encontraram um valor de 3,9 g GAE/100 g para a casca de castanha utilizando tratamento hidrotérmico a 180 °C. Utilizando resíduos de café o maior valor obtido foi de 5,53 g GAE/100 g (MAYANGA-TORRES et al., 2017).

É possível observar, que em ambas as figuras a concentração de compostos fenólicos tende a aumentar gradativamente. Isso pode ser um indicativo de que a lignina continua sendo solubilizada, pois quanto mais tempo o resíduo é exposto à alta temperatura, maior será a formação desses compostos (PRADO et al., 2015).

#### 4.2.4 Quantificação e identificação de xilose e XOS obtidos na cinética

Na Figura 18, é apresentada a concentração de XOS (X2-X6) obtido nos licores da cinética no tempo de 2,5 a 15 min em massa acumulada para o ECM nas pressões de 25 e 100 bar. Os dados complementares encontram-se no Apêndice A 6.

Figura 18 – Identificação e quantificação de XOS (X2-X6) obtidos do ECM a 25 bar (A) e 100 bar (B).

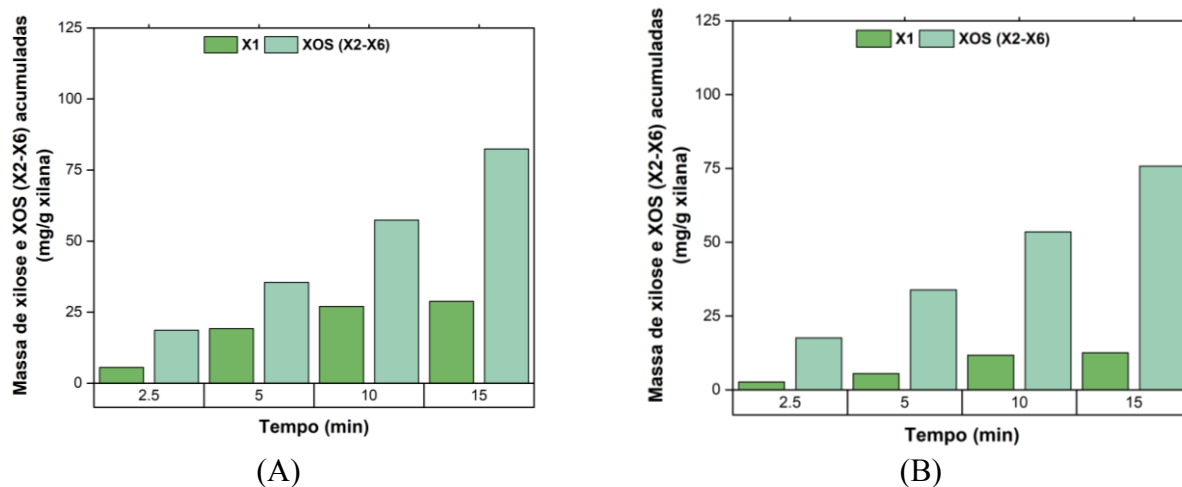


Fonte: Elaborada pela autora

Na condição de 25 bar (Figura 18 A) é possível observar que no tempo de 15 min, a xilotetrose (X4) foi o oligossacarídeo onde obteve-se o maior valor de XOS (6,5 mg XOS/g de resíduo), seguido pela xilobiose (X2) (3,8 mg XOS/g de resíduo). Por outro lado, a xilohexose (X6) o menor valor de XOS foi quantificado correspondendo a 1,5 mg XOS/g de resíduo. Na condição de 100 bar (Figura 18 B) o X4 foi novamente o XOS de maior valor quantificado (5,6 mg XOS/g de resíduo), seguido do X2 (3,3 mg XOS/g de resíduo). Por outro lado, o menor foi o X6 (1,6 mg XOS/g de resíduo).

Na Figura 19 é apresentada a comparação de rendimento de xilose e XOS (obtidos do somatório de X2-X6) dos licores da cinética no tempo de 2,5 a 15 min em massa acumulada para o ECM. Os dados são apresentados para as pressões de 25 e 100 bar.

Figura 19 – Comparação entre os rendimentos de xilose e XOS (somatório de X2 a X6) obtidos do ECM a 25 bar (A) e 100 bar (B).



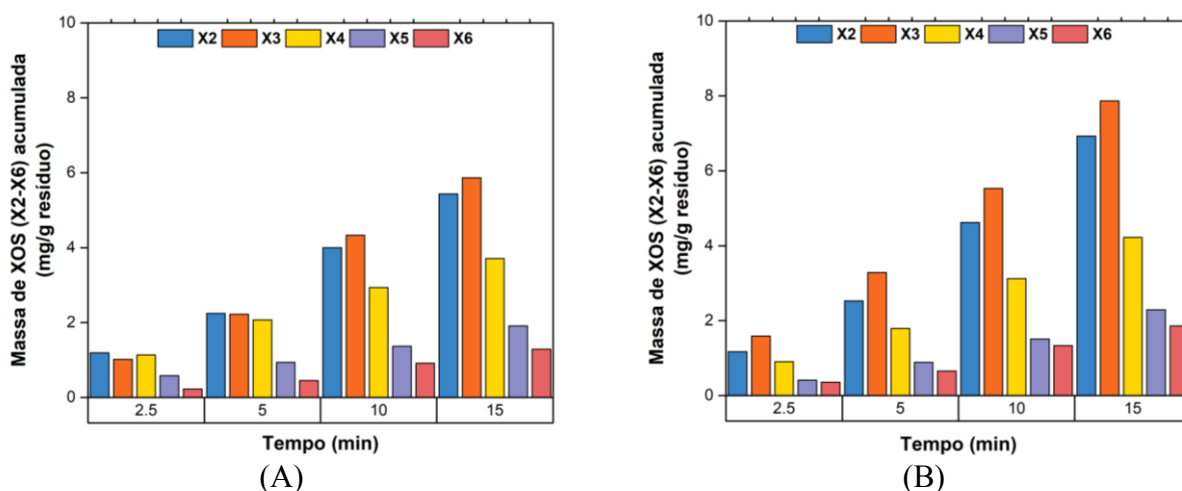
Fonte: Elaborada pela autora

A 25 bar em (15 min) foi possível obter um valor de somatório de XOS (X2-X6) de 16,9 mg XOS/g de resíduo que corresponde em rendimento a 82,6 mg XOS/g de xilana (Figura 19 A) (Equação 14). Isso representa uma conversão da hemicelulose de 11,2% de acordo com a Equação 15. O valor da xilose (X1) foi de 5,9 mg xilose/g de resíduo que corresponde em rendimento a 28,8 mg de xilose/g xilana (Figura 19 A). Para condição de 100 bar em 15 minutos obteve-se 15,6 mg XOS/g de resíduo, que corresponde em rendimento a 76,3 mg XOS/g de xilana (Figura 19 B), isso representa uma conversão da hemicelulose de 8,9% (Equação 15). A xilose (X1) foi de 2,6 mg XOS/g de resíduo que corresponde a 12,7 mg de xilose/g xilana (Figura 19 B).

Portanto, esses resultados demonstram que houve pouca influência da pressão na obtenção de XOS para o ECM, sendo que os valores obtidos no tempo de 15 minutos foram de 16,9 e 15,6 mg de XOS/g de resíduo para 25 e 100 bar, respectivamente. Pressões menores são uma vantagem, pois geram menor gasto energético. Aliado a isso, não foram reportados na literatura a utilização do ECM para a obtenção de XOS, demonstrando um grande potencial prebiótico nesta matéria prima.

Na Figura 20 são apresentados dados de XOS (X2-X6) obtidos nos licores da cinética nos tempos de 2,5 a 15 min em massa acumulada para o BC nas pressões de 25 e 100 bar. Os dados complementares encontram-se nos Apêndice A 7.

Figura 20 – Identificação e quantificação de XOS (X2-X6) obtidos do BC a 25 bar (A) e 100 bar (B).



Fonte: Elaborada pela autora.

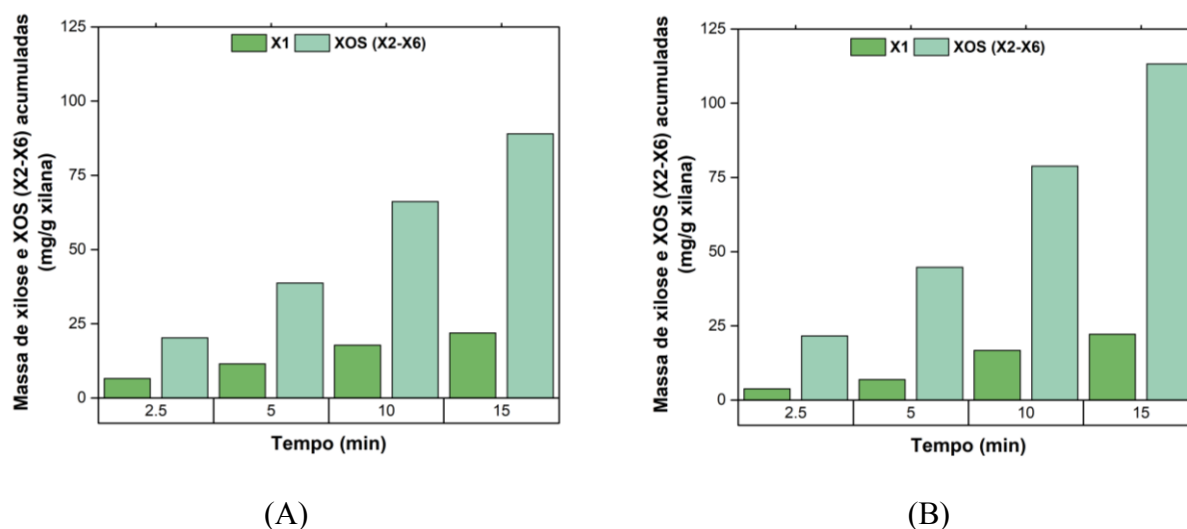
Na Figura 20 A, é possível observar que na condição de 25 bar no tempo de 15 min, a xilotriose (X3) é o oligossacarídeo de maior valor (5,9 mg XOS/g), seguido do X2 (5,4 mg XOS/g). Por outro lado, o menor valor obtido foi o do X6 (1,3 mg XOS/g).

Na Figura 20 B está representado a condição de 100 bar, no tempo de 15 minutos, o X3 foi o XOS de maior valor obtido (7,9 mg XOS/g), seguido do X2 (6,9 mg XOS/g). Por sua vez, X6 foi o menor XOS obtido (1,9 mg XOS/g). O fato de maiores quantidades de X2 e X3 terem sido obtidos é algo considerado positivo, pois quanto menor o grau de polimerização mais rápido para serem consumidas pelas bactérias probióticas (ÁVILA et al., 2020).

Na Figura 21 são apresentados a comparação de rendimento de xilose e XOS obtidos do somatório de X2-X6 obtidos nos licores da cinética no tempo de 2,5 a 15 min em massa acumulada para o BC. Os dados são apresentados para as pressões de 25 e 100 bar.



Figura 21 – Comparação entre os rendimentos de xilose e XOS (somatório de X2 a X6) obtidos do BC a 25 bar (A) e 100 bar (B).



Fonte: Elaborada pela autora.

O somatório de XOS obtidos a 25 bar (15 min) foi de 18,2 mg XOS/g de resíduo. Isto corresponde em rendimento a 87,5 mg XOS/g de xilana (Figura 21 A) e representa 10,9% em conversão da hemicelulose.

Para condição de 100 bar (15 min) o somatório de XOS obtidos foram maiores (23,2 mg XOS/g). Correspondo em rendimento 111,6 mg XOS/g de xilana (Figura 21 B), que representa a conversão da hemicelulose de 13,4%. Neste caso, podemos verificar que a pressão teve uma maior influência na extração para esse resíduo. Por outro lado, a quantidade de xilose (X1) foi bastante similar para ambas as pressões avaliadas (4,6 mg xilose/g) o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 22,1 mg de xilose/g xilana.

Comparando os dois resíduos, tem-se um resultado interessante em relação aos oligossacarídeos majoritários, em que X4 aparece em maior concentração para ECM e X3 para BC. Muito provavelmente pode-se inferir que a estrutura lignocelulósica da biomassa responda de formas diferentes ao mesmo tratamento. De forma geral, os rendimentos encontrados na literatura variam bastante conforme a biomassa e as condições do tratamento hidrotérmico usados. Alguns trabalhos avaliaram a partir de uma cinética a influência do tempo para obtenção de XOS. Kim et al., (2016), utilizaram tratamento hidrotérmico em palha de milho a 180 °C e obtiveram rendimentos de XOS de 9,3 mg XOS/g de resíduo em 4 min. Já com o dobro do tempo obtiveram rendimentos menores (3,3 mg XOS/g de resíduo). Singh et al., (2019b), utilizaram a casca da amêndoa e, em 180 °C obtiveram rendimentos de xilobiose de 19 mg XOS/g de resíduo, no tempo de 10 min. Por sua vez, em 40 min não houve um aumento relevante no teor desse açúcar (22 mg XOS/g de resíduo). Esses resultados demonstraram que se pode obter rendimentos maiores ou similares de XOS em tempos mais curtos. Sendo uma vantagem a utilização de menores tempos de processo, pois tem-se menor custo energético

e além disso, evita formação de inibidores e xilose, produtos estes que não são desejáveis para obtenção de XOS (SUREK; BUYUKKILECI, 2017).

### 4.3 AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DA HEMICELULOSE NA CONDIÇÃO DE PROCESSO ESCOLHIDA

#### 4.3.1 Caracterização dos hidrolisados

Após a avaliação do estudo cinético discutido nas seções anteriores foi realizado a quantificação de XOS na condição de processo: 25 bar e 15 min. Estes parâmetros foram selecionados baseados nos resultados de oligômeros (Tabela 5) que representam um potencial de obtenção de XOS. Verificou-se também, nos gráficos de pH e fenólicos (Figura 16 e Figura 17) que a pressão de 25 bar foi a condição na qual ocorreu maior acidificação e mais compostos fenólicos totais foram extraídos para o ECM. Por outro lado, para o BC essas condições foram similares a 25 e 100 bar. Para os XOS, (Figura 19), 25 bar foi a condição obteve-se maiores rendimentos para o ECM. Já para o BC, a 100 bar obteve-se rendimento em torno de 20 % maior. Porém, priorizou-se utilizar a menor pressão.

Ao analisarmos o tempo de processo, após 15 min, os valores de AR, ART e pH tendem a se manterem constantes. Por essa razão, o tempo de 15 min foi escolhido.

Baseado nestes resultados, a repetição das análises de AR, ART, pH, CFT e XOS foram realizadas de forma pontual para a condição de 25 bar (15 min) para ambos os resíduos (ECM e BC) e estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação dos resultados das análises químicas obtidos no estudo cinético e pontual na condição escolhida (15 min e 25 bar) do tratamento hidrotérmico para o ECM e BC.

| Análises       | ECM cinética em massa acumulada | ECM condição escolhida               | BC cinética em massa acumulada | BC condição escolhida   |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| AR (g/100 g)   | 7,6 ± 0,3 <sup>a</sup>          | 6,5 ± 0,2 <sup>a</sup>               | 13,4 ± 0,5 <sup>a</sup>        | 9,4 ± 0,1 <sup>b</sup>  |
| ART (g/100 g)  | 20,6 ± 0,2 <sup>a</sup>         | 16,0 ± 0,1 <sup>b</sup>              | 21,8 ± 0,2 <sup>a</sup>        | 15,0 ± 0,7 <sup>b</sup> |
| pH             | 3,3 ± 0,2 <sup>a</sup>          | 3,4 ± 0,4 <sup>a</sup>               | 4,0 ± 0,1 <sup>a</sup>         | 3,6 ± 0,0 <sup>b</sup>  |
| CFT (g/100 g)  | 1,7 ± 0,0 <sup>b</sup>          | 2,2 ± 0,0 <sup>a</sup>               | 1,5 ± 0,0 <sup>b</sup>         | 1,8 ± 0,0 <sup>a</sup>  |
| XOS (mg/100 g) | 16,9 <sup>a</sup>               | 19,3 <sup>a</sup> ± 2,3 <sup>a</sup> | 18,2 <sup>a</sup>              | 13,6 ± 1,5 <sup>b</sup> |

Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa na mesma amostra (p <0,05).

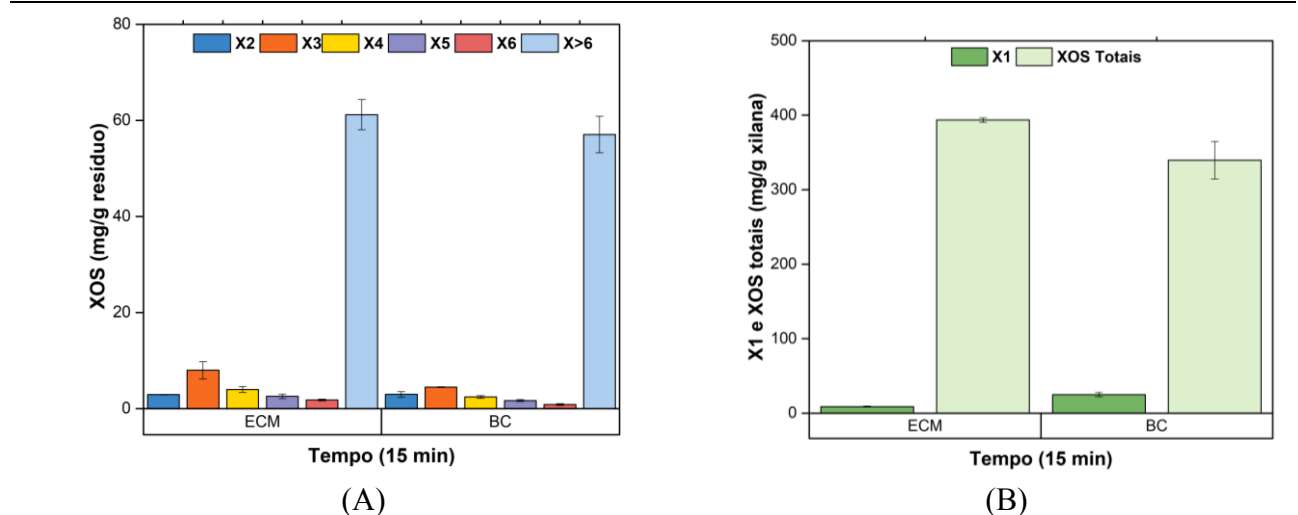
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na Tabela 6 que não houve diferença significativa entre os valores de AR, pH e XOS das amostras de ECM para os ensaios da cinética e da melhor condição. Já para ART, CFT os ensaios diferiram estatisticamente, o que demonstra que utilizando as mesmas condições não

foi possível ter reprodutibilidade para estas respostas. Para o BC, todos os itens diferiram estatisticamente, o que demonstrou a não reprodutibilidade dos ensaios.

Na Figura 22 são apresentados os rendimentos de xilose (X1), XOS (X2-X6) e XOS totais (X2-X>6) obtidos na condição escolhida de 25 bar e 15 min (dados complementares disponíveis no Apêndice A 8).

Figura 22 – Identificação e quantificação de XOS (A) e rendimentos comparativos entre xilose e XOS (totais) (B) obtidos na condição de 180 °C, 15 min e 25 bar dos resíduos ECM e BC.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que para o ECM, ao somarmos XOS com grau de polimerização entre 2-6, tem-se rendimento de 19,3 mg XOS/g de resíduo (Apêndice A 8) (Figura 22 A), próximo ao resultado obtido da cinética que foi de 16,9 mg XOS/g de resíduo. Para o BC foram de 13,6 mg XOS/g de resíduo, enquanto na cinética foi de 18,2 mg XOS/g de resíduo, demonstrando que não houve reprodutibilidade para esta matéria-prima. Além disso, foi possível observar que entre os dois resíduos, no ECM houve menor liberação de xilose (X1) quando comparado com BC, sendo esses valores 1,8 e 5,2 mg xilose/g resíduo, respectivamente. Esses valores representam 8,8 mg xilose/g xilana e 25,0 mg xilose/g xilana (Equação 14) (Figura 22 B). Por sua vez, a conversão da hemicelulose (Equação 15) foi de 10,3% e 9,0% para o ECM e BC, respectivamente, sendo que foram inferiores aos valores obtidos da cinética.

Para a quantificação de X>6, verificou-se que o valor obtido para o ECM foi maior que o BC, que corresponderam a 61,2 e 57,0 mg/g resíduo, (Figura 22 A) isso representa 30,8% e 29,9%, respectivamente em conversão da hemicelulose. Esses resultados, demonstram que esses licores ainda podem passar por outra etapa de processo, por exemplo a hidrólise enzimática, que poderiam assim aumentar o rendimento e a quantidade de XOS com DP entre X2 e X6.

A partir dos rendimentos de XOS totais (que compreende o somatório de XOS obtido X2-X>6), obteve-se rendimentos de 80,5 mg XOS/g resíduo para o ECM, esse valor em rendimento de

xilana extraída corresponde a 393,5 mg XOS/g xilana (Figura 22 B), que representa em conversão da hemicelulose de 40,2%. Já para o BC foi de 70,6 mg XOS/g resíduo, o equivalente a 339,5 mg XOS/g xilana (Figura 22 B), o equivalente em conversão da hemicelulose de 36,4%.

Esses resultados corroboram aos obtidos por Ren et al., (2018), que utilizaram palha de trigo e aplicaram o bissulfito de magnésio 3,51% (m/v) como pré-tratamento. Os autores utilizaram as condições de 180 °C e 60 min e, obtiveram 1,02 g/L como resultado de XOS o que representou 6,12 mg XOS/g resíduo.

Ávila et al., (2020) utilizaram uma mistura de bagaço e palha de cana e avaliaram a utilização dos pré-tratamentos: ácido sulfúrico a 0,5 % (m/v) e o líquido iônico. Em seguida, os autores aplicaram as enzimas  $\alpha$ -L-arabinofuranosidase e a endo-1,4-xilanase para avaliar o sinergismo enzimático entre elas. Os resultados obtidos após 48 horas de hidrólise demonstraram que a maior quantidade de X2 e X3 e a maior liberação de XOS foram obtidas utilizando o ácido sulfúrico como pré-tratamento. Neste caso, o valor obtido de XOS foi de 251,12 mg/L que corresponde 5,02 mg XOS/g resíduo. Já no pré-tratamento com líquido iônico, o maior valor de XOS obtido foi de 229,17 mg/L o que representa 4,58 mg XOS/g resíduo. Seesuriyachan; Kawee-ai; Chaiyaso, 2017) avaliaram o efeito do tratamento hidrotérmico no sabugo de milho, na condição de 1 bar a 60 min e obtiveram 11,7 mg XOS/g resíduo.

Portanto, este trabalho mostra que o tratamento hidrotérmico é uma tecnologia adequada para produção de XOS, pois é ecológico, não utiliza solventes químicos e a utilização do ECM mostra um grande potencial para produção de XOS. Utilizando apenas água como solvente foi possível obter valores maiores do que os trabalhos citados anteriormente, que por sua vez, também empregaram enzima para obtenção de XOS.

#### **4.3.2 Caracterização do sólido recuperado do tratamento hidrotérmico**

Na Tabela 7 são apresentadas as composições lignocelulósicas do ECM e do BC, referente a fase sólida, recuperadas após o tratamento hidrotérmico na melhor condição (180°C, 15 min e 25 bar). De modo comparativo repetiu-se valores obtidos da Tabela 4 referente a composição *in natura* dos resíduos.

Tabela 7 - Análise de composição lignocelulósica para amostra do envoltório do caroço de manga e bagaço de cana utilizando o tratamento hidrotérmico (180°C, 15 min e 25 bar).

| <b>Componente (%)</b>    | <b>ECM <i>in natura</i></b> | <b>ECM tratado</b> | <b>BC <i>in natura</i></b> | <b>BC tratado</b> |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|
| <b>Celulose</b>          | 45,6 ± 0,2                  | 74,5 ± 2,5         | 36,7 ± 0,7                 | 64,5 ± 2,4        |
| <b>Hemicelulose</b>      | 18,3 ± 0,8                  | 5,8 ± 0,5          | 19,4 ± 1,0                 | 14,7 ± 0,0        |
| <i>Xilose</i>            | 18,0 ± 0,7                  | 5,1 ± 0,5          | 18,3 ± 1,4                 | 14,1 ± 0,0        |
| <i>Arabinose</i>         | 0,34 ± 0,0                  | 0,7 ± 0,0          | 1,0 ± 0,0                  | 0,6 ± 0,0         |
| <b>Lignina</b>           | 29,4 ± 0,3                  | 25,3 ± 0,0         | 28,0 ± 1,4                 | 32,1 ± 1,6        |
| <i>Lignina insolúvel</i> | 8,6 ± 0,3                   | 15,1 ± 0,0         | 16,2 ± 0,7                 | 18,5 ± 1,1        |
| <i>Lignina solúvel</i>   | 20,8 ± 0,3                  | 9,9 ± 0,0          | 11,8 ± 0,9                 | 13,6 ± 0,6        |
| <b>Cinzas</b>            | 0,3 ± 0,0                   | 0,1 ± 0,3          | 0,3 ± 0,0                  | 0,7 ± 0,3         |
| <b>Extrativos</b>        | 4,5                         | -                  | 10,8                       | -                 |
| <b>Total</b>             | 98,1                        | 105,7              | 95,2                       | 112,0             |

Fonte: Elaborada pela autora.

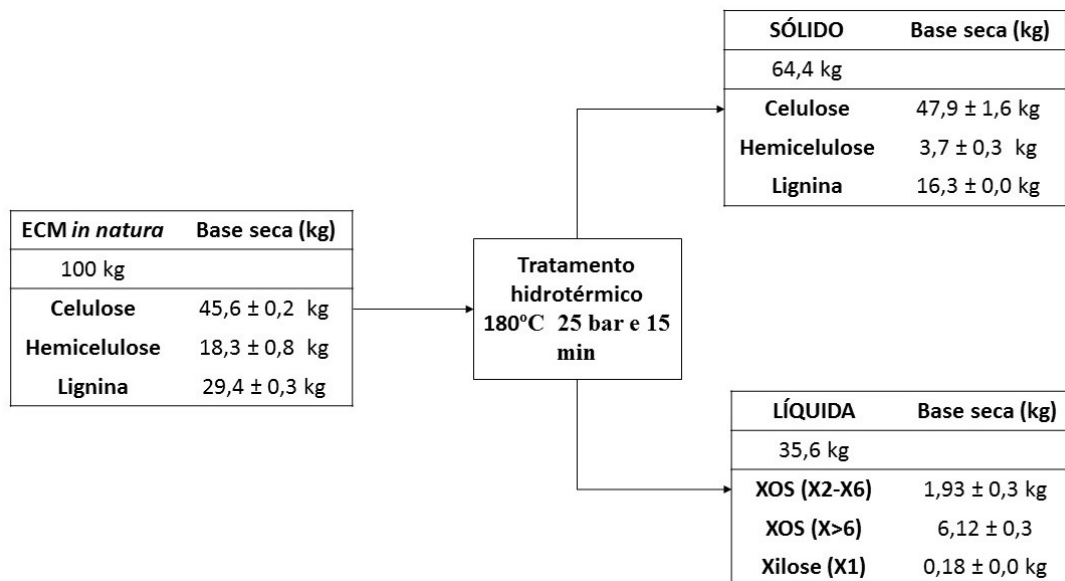
Pode-se observar que o tratamento hidrotérmico teve efeito sobre a composição lignocelulósica, pois a fração sólida do ECM tratado teve seus valores de celulose, hemicelulose e lignina afetados. Neste caso, as condições aplicadas influenciaram fortemente na remoção da hemicelulose, cujo valor obtido na fração foi de 5,8% (tratado), enquanto inicialmente tinha-se 18,3% (*in natura*). Isso demonstra, que 68,3% (Equação 16) da hemicelulose foi para fração líquida, que por sua vez, é a fração de interesse para obtenção de XOS. No entanto, para fração de celulose aumentou de 45,6 para 74,5%, indicando que não houve despolimerização dessa fração com o tratamento aplicado. Já o teor de lignina diminuiu de 29,4 para 25,3%.

Para o BC, como observado na Tabela 7, a fração de celulose aumentou de 36,7 (*in natura*) para 64,54% (tratado). Já para a hemicelulose ocorreu a diminuição de 19,4 (*in natura*) para 14,7% (tratado). Isso demonstra, que 24,2% da hemicelulose foi para fração líquida indicando uma menor solubilização da hemicelulose comparado ao ECM. Para a lignina houve um aumento de 28,0 (*in natura*) para 32,1% (tratado), esses resultados foram próximos aos encontrados por Bordignon, (2017) que obteve no bagaço *in natura* 35,9% de celulose, 19,1 hemicelulose e 21,1% de lignina. Após o tratamento hidrotérmico (190 °C e 15 min) o autor obteve 47,1, 16,7 e 22,1% para celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. A condição aplicada apesar de similar a este trabalho, mostrou uma menor conversão da hemicelulose (12,56%). Grimaldi, (2013), utilizou o tratamento hidrotérmico na condição (120°C e 30 min) e obteve na composição *in natura* 44,49% de celulose, 32,77% hemicelulose e 23,77% de lignina, após o tratamento hidrotérmico a composição do bagaço de cana tratado foi: 43,81% de celulose, 31,75% de hemicelulose e 23,96% de lignina. Como pode-se perceber não houve grandes alterações no teor de hemicelulose, apenas 3,11% foi para fração líquida. Esses valores demonstraram uma menor solubilização da hemicelulose quando comparado a este trabalho.

#### 4.4 BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO

O balanço de massa do tratamento hidrotérmico na condição escolhida (15 min e 25 bar) para os resíduos ECM e BC são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Utilizou-se a Equação 17 para obtenção dos valores de xilose e XOS.

Figura 23 – Balanço de massa na melhor condição do tratamento no ECM.



Fonte: Elaborada pela autora.

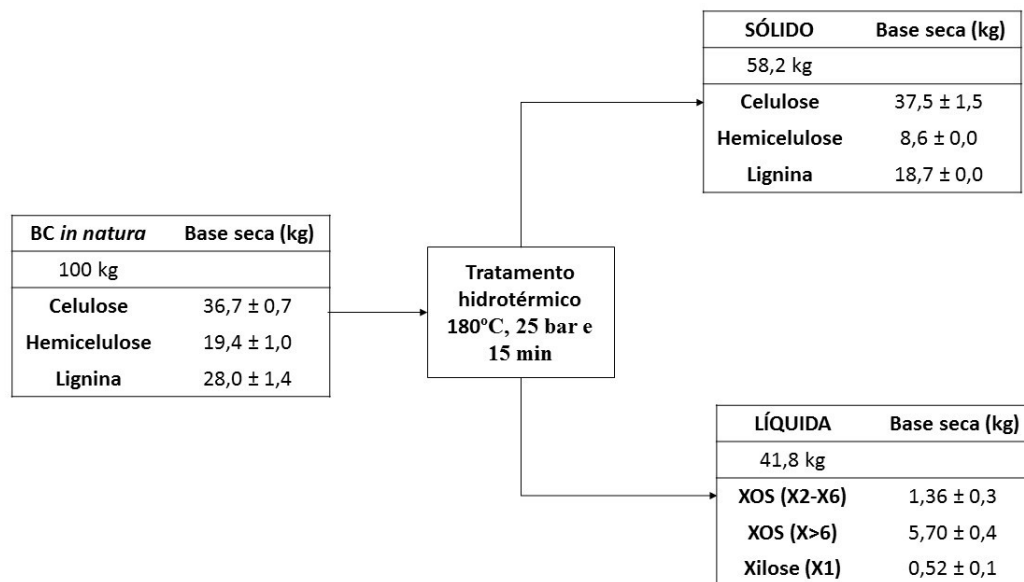
O valor de entrada no reator foi de 5 g, após o tratamento hidrotérmico a massa de sólido seco recuperado foi de 3,2 g no ECM e 2,9 g no BC. Já o valor obtido da corrente líquida foi de 1,8 g no ECM e 2,1 g no BC, esses valores serviram como base para obtenção das correntes sólidas e líquidas para o balanço de massa do processo.

Considerando uma base de cálculo de 100 kg de resíduo do ECM na entrada, foi possível obter 64,4 kg na fração sólida e 35,6 kg da fração líquida. A fração sólida foi enriquecida em celulose e lignina, cujos valores obtidos foram 47,9 e 16,3 kg, respectivamente. Portanto, sugere-se um fracionamento subsequente para maior exploração desse material, pois de acordo com o conceito de biorrefinaria, é possível gerar diferentes produtos da mesma biomassa, tornando um ciclo completo de reaproveitamento desse resíduo (CEBREIROS et al., 2020). A fração líquida obtida foi aproximadamente 1,93 kg de XOS (X2-X6) e 6,12 kg de XOS (X>6) que representa uma conversão da hemicelulose extraída de aproximadamente de 10,3 % e 30,8%, respectivamente, já a xilose obteve-se 0,18 kg. Gullón et al., (2018) utilizaram o tratamento hidrotérmico a 180 °C na casca de

castanha. Os autores obtiveram 58,8 mg de XOS/g resíduo que equivale a 5,8 kg de XOS quando um balanço de 100 Kg é realizado.

Na Figura 24 é representado o balanço de massa para o BC, na qual considerou-se a mesma base de cálculo anterior, onde a fração de sólidos secos recuperados foi 58,2 kg.

Figura 24 – Balanço de massa na melhor condição do tratamento do BC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se verificar que foram obtidos 58,2 e 41,8 kg das frações de sólido e líquido do BC, respectivamente. Sendo que, 1,36 kg de XOS (X2-X6) e 5,70 kg de XOS (X>6) foram recuperados na fração líquida em 100 kg de resíduo. Em percentual de hemicelulose extraída, isso representa aproximadamente 9% e 29,9%, respectivamente. Obteve-se 0,52 kg para a xilose. Marcondes, (2018) utilizou bagaço de cana e recuperou 10 kg de XOS da fração líquida, no entanto, no seu tratamento hidrotérmico foi adicionado ácido sulfúrico. Apesar do seu alto rendimento, comparado com este trabalho, é importante salientar que o autor utilizou um solvente orgânico, o que é uma desvantagem para o meio ambiente, pois promove a geração de resíduos.

Por outro lado, é importante ressaltar que moléculas de DP  $\leq 20$  também são considerados XOS (CARVALHO et al., 2013). Este trabalho identificou moléculas com DP X2-X6 e DP X>6. Assim, é indicado que parte desses oligômeros com X>6 passem por outra etapa de processo, para aumentar o rendimento de XOS com menor DP. Portanto, sugere-se o uso de enzimas, pois sabe-se que a hidrólise enzimática, poderia aumentar a conversão de hemicelulose, consequentemente aumentando rendimentos de XOS de DP de 2-6. Sendo uma tecnologia ambientalmente correta e diversos trabalhos apresentam resultados vantajosos. Huang et al., (2017) verificaram que após a etapa de hidrólise enzimática aumentou significativamente a xilobiose e xilotriose. Seesuriyachan;

Kawee-ai; Chaiyaso, (2017) verificaram que o uso combinado de alta pressão seguida de hidrólise enzimática, aumentou significativamente a acessibilidade da endo-xilanase que proporcionou maior conversão de xilana em XOS.



## 5 CONCLUSÃO

Com o estudo cinético determinou-se que a pressão de 25 bar no tempo de 15 min teve maior influência na extração de oligômeros a partir das análises de AR e ART para o ECM e BC.

No estudo da composição lignocelulósica foi possível verificar que a condição escolhida conseguiu despolimerizar a hemicelulose para fração líquida. A fração sólida apresentou uma quantidade significativa de celulose e lignina. Portanto, o tratamento hidrotérmico demonstrou eficiência.

O tempo de 15 min foi o tempo de processo escolhido como viável para extração, pois depois desse tempo verificou-se uma tendência linear, muito provavelmente em função do limite de extração da condição estabelecida. Conclui-se que tempos mais longos que 15 min não foram satisfatórios para obtenção de XOS neste trabalho.

O máximo de XOS com grau de polimerização entre X2-X6 obtidos foi de 19,3 mg XOS/g resíduo no ECM e de 13,6 mg XOS/g resíduo no BC. Além disso, foram obtidos 61,2 e 57,0 mg XOS/g resíduo com grau de polimerização  $X > 6$  para ECM e BC, respectivamente. Isso representa uma conversão da hemicelulose de XOS totais de 40,2% no ECM e 36,4% no BC. Além disso, foram identificados no ECM e BC diferentes graus de polimerização do X2-X6, o DP X3 foi o maior valor identificado na melhor condição para ambos os resíduos sendo que para o ECM foi de 8 mg XOS/g resíduo e de 4,5 mg XOS/g resíduo para o BC. Sendo, um grau de polimerização considerado recomendado para aplicação em alimentos e indústria farmacêutica.

A partir do balanço de massa, foi possível verificar que ao entrar com 100 kg de biomassa seca obtém-se 1,93 kg de XOS (X2-X6) para o ECM e 1,36 kg para o BC. Portanto, sugere-se a integração do processo com o uso de enzimas para aumentar a concentração de XOS de baixo grau de polimerização, visto que o rendimento de XOS com grau de polimerização maior que 6 foi de 6,12 kg para ECM e 5,70 kg para o BC, que representa uma conversão de hemicelulose de aproximadamente de 30,8% e 29,9%, para ECM e BC, respectivamente

Conclui-se que foi possível obter XOS do ECM, utilizando o tratamento hidrotérmico, sendo que os resultados foram maiores que do BC. Portanto, essa biomassa mostrou um potencial para ser explorado, uma vez que nunca foi relatado na literatura sobre obtenção de XOS a partir desse resíduo e por um processo de extração que utiliza somente água.

## REFERÊNCIAS

- AACHARY, A. A.; PRAPULLA, S. G. Value addition to corncob: Production and characterization of xylooligosaccharides from alkali pretreated lignin-saccharide complex using *Aspergillus oryzae* MTCC 5154. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 991–995, jan. 2009.
- ABAIDE, E. R. et al. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 386–397, 2019.
- AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; KUSTRIN, E.; MORTON, D. W. Phenolic acids contribution to antioxidant activities and comparative assessment of phenolic content in mango pulp and peel. **South African Journal of Botany**, v. 116, p. 158–163, 2018.
- AHMAD, F. et al. Hydrothermal processing of biomass for anaerobic digestion – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. September, p. 108–124, 2018.
- AHMAD, N.; ZAKARIA, M. R. Hemicellulose. In: **Lignocellulose for Future Bioeconomy**. [s.l: s.n.]. p. 135–152.
- ÁLVAREZ, C. et al. Optimized use of hemicellulose within a biorefinery for processing high value-added xylooligosaccharides. **Industrial Crops & Products**, v. 99, p. 41–48, 2017.
- AMORIM, C. et al. From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 7, p. 107397, 2019.
- AMORIM, C. et al. In vitro assessment of prebiotic properties of xylooligosaccharides produced by *Bacillus subtilis* 3610. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, n. October 2019, p. 115460, 2020.
- AMORIM, C.; SILVÉRIO, S. C.; RODRIGUES, L. R. One-step process for producing prebiotic arabino-xylooligosaccharides from brewer's spent grain employing *Trichoderma* species. **Food Chemistry**, v. 270, n. July 2018, p. 86–94, 2019.
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 174–180, 2016.
- ANTOV, M. G.; ĐORDEVIC, T. R. Environmental-friendly technologies for the production of antioxidant xylooligosaccharides from wheat chaff. v. 235, p. 175–180, 2017.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. ScienceDirect Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 163–173, 2014.
- ÁVILA, P. F. et al. Xylooligosaccharides production from a sugarcane biomass mixture: Effects of commercial enzyme combinations on bagasse / straw hydrolysis pretreated using different strategies. **Food Research International**, v. 128, n. October 2019, p. 108702, 2020.

- AZELEE, N. I. W. et al. High xylooligosaccharides (XOS) production from pretreated kenaf stem by enzyme mixture hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 11–19, 2016.
- BAËTA, B. E. L. et al. Bioresource Technology Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 137–146, 2016.
- BANERJEE, J. et al. A hydrocolloid based biorefinery approach to the valorisation of mango peel waste. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 142–151, 2018.
- BANERJEE, S. et al. Food and Bioproducts Processing Hemicellulose based biorefinery from pineapple peel waste : Xylan extraction and its conversion into xylooligosaccharides. **Food and Bioproducts Processing**, v. 117, p. 38–50, 2019.
- BANU, J. R. et al. Bioresource Technology A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource Technology**, v. 290, n. May, p. 121790, 2019.
- BAŞKANN, K. S. et al. Talanta Spectrophotometric total reducing sugars assay based on cupric reduction. v. 147, p. 162–168, 2016.
- BHATIA, R. et al. Bioresource Technology Pilot-scale production of xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from Miscanthus using steam explosion pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 296, n. October 2019, p. 122285, 2020.
- BIAN, J. et al. Bioresource Technology Structural features and antioxidant activity of xylooligosaccharides enzymatically produced from sugarcane bagasse. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 127, p. 236–241, 2013.
- BOONCHUAY, P. et al. Bioresource Technology An integrated process for xylooligosaccharide and bioethanol production from corncob. **Bioresource Technology**, v. 256, n. February, p. 399–407, 2018.
- BORDIGNON, S. E. J. **Bioprocesso de produção de etanol celulósico via tratamento com ozônio e hidrotérmico**. [s.l.] UNESP- Campus de São José do Rio Preto, 2017.
- BRANDT, A. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 550–583, 2013.
- BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos**. Lorena -SP: Tese (Doutor em Ciências- Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Microbiologia aplicada)- Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010.
- BRIENZO, M.; CARVALHO, W.; MILAGRES, A. M. F. Xylooligosaccharides production from alkali-pretreated sugarcane bagasse using xylanases from *Thermoascus aurantiacus*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 162, n. 4, p. 1195–1205, out. 2010.

BURUIANA, C. T. et al. Manufacture and evaluation of xylooligosaccharides from corn stover as emerging prebiotic candidates for human health. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 449–459, 2017.

BURUIANĂ, C.-T.; VIZIREANU, C. Prebiotic xylooligosaccharides from lignocellulosic materials: Production, purification and applications – An overview. **The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati Fascicle VI – Food Technology**, v. 38(2), n. October, p. 18–31, 2014.

CARVALHO, A. F. A. et al. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 75–85, 2013.

CARVALHO, A. F. A. et al. The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, 2018a.

CARVALHO, A. F. A. et al. The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 250, n. October 2017, p. 221–229, 2018b.

CEBREIROS, F. et al. Integrated valorization of eucalyptus sawdust within a biorefinery approach by autohydrolysis and organosolv pretreatments. **Renewable Energy**, v. 149, p. 115–127, 2020.

CHEMIN, M. et al. Well-defined oligosaccharides by mild acidic hydrolysis of hemicelluloses. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 66, p. 190–197, 2015.

CHEN, D. et al. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, n. April, p. 228–237, 2018.

CHEN, H. et al. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 196–206, 2017.

CHEN, M. et al. Bioresource Technology Autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* for the production of xylooligosaccharides (XOS): Kinetics, characterization and recovery. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 155, p. 359–365, 2014.

DELBECQ, F. et al. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives — A Review of Recent Advances in the Production of Furfural. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, n. May, 2018.

DELOULE, V. et al. Prebiotic role of softwood hemicellulose in healthy mice model ☆. **Journal of Functional Foods**, n. November, p. 103688, 2019.

DIETRICH, K. et al. Sustainable PHA production in integrated lignocellulose biorefineries. **New Biotechnology**, v. 49, n. April 2018, p. 161–168, 2019.

DO NASCIMENTO OLIVEIRA, A. et al. Optimization of pectin extraction from Ubá mango peel through surface response methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 395–402, 2018.

DODD, D.; CANN, I. K. O. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. **Glob Change Biol Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 2–17, 2009.

DOMÍNGUEZ, M. N. et al. Prebiotic effect of xylooligosaccharides produced from birchwood xylan by a novel fungal GH11 xylanase. **Food Chemistry**, v. 232, p. 105–113, 2017.

DORTA, E.; LOBO, M. G.; GONZÁLEZ, M. Using drying treatments to stabilise mango peel and seed: Effect on antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 261–268, 2012.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 3, p. 230–238, 2007.

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Major Tropical Fruits Market review**, p. 18, 2019.

FARIAS, D. D. P. et al. Trends in Food Science & Technology Prebiotics : Trends in food , health and technological applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, n. May, p. 23–35, 2019.

FDA, F. & D. A. **Food & Drug Administration. GRAS NoticeNo. GRN 000816. 201No. GRN 000816. 201.** [s.l: s.n.].

FERRÃO, L. L. et al. The xylooligosaccharide addition and sodium reduction in requeijão cremoso processed cheese. **Food Research International**, v. 107, n. February, p. 137–147, 2018.

FIGUEIREDO, F. C. DE et al. Bioresource Technology Chemical input reduction in the arabinoxylan and lignocellulose alkaline extraction and xylooligosaccharides production. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 164–170, 2017.

FOCKINK, D. H. et al. Insight into the high-pressure CO<sub>2</sub> pre-treatment of sugarcane bagasse for a delivery of upgradable sugars. **Energy**, v. 151, p. 536–544, 2018.

FONSECA, M. A. Avaliação da produção de xilo-oligossacarídeos a partir de casca de soja. p. 115, 2015.

FREITAS, C. DE; CARMONA, E.; BRIENZO, M. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre Xylooligosaccharides production process from lignocellulosic biomass and bioactive effects. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 18, n. October 2018, p. 100184, 2019.

GALLINA, G. et al. Bioresource Technology Hydrothermal extraction of hemicellulose : from lab to pilot scale. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 980–991, 2018a.

GALLINA, G. et al. The Journal of Supercritical Fluids Hemicellulose extraction by hot pressurized water pretreatment at 160 °C for 10 different woods : Yield and molecular weight. v. 133, n. October 2017, p. 716–725, 2018b.

GÍRIO, F. M. et al. Bioresource Technology Hemicelluloses for fuel ethanol : A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GOLDBECK, R. et al. Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic Effect of hemicellulolytic enzymes to improve sugarcane bagasse saccharification and xylooligosaccharides production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 131, p. 36–46, 2016.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; MORALES, P. C.; GULLÓN, B. Estimating the environmental impacts of a brewery waste–based biorefinery: Bio-ethanol and xylooligosaccharides joint production case study. **Industrial Crops and Products**, v. 123, n. April, p. 331–340, 2018a.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; MORALES, P. C.; GULLÓN, B. Industrial Crops & Products Estimating the environmental impacts of a brewery waste – based biorefinery : Bio-ethanol and xylooligosaccharides joint production case study. **Industrial Crops & Products**, v. 123, n. April, p. 331–340, 2018b.

GRANATO, D.; NUNES, D. S. “Análises químicas, propriedades funcionais e controle da qualidade de alimentos e bebidas : Uma abordagem teórico -prática”. In: **Elsevier ; 1ª edição**. [s.l: s.n.]. p. p. 258 – 260.

GRIMALDI, M. P. **EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2013.

GULLÓN, B. et al. Hydrothermal treatment of chestnut shells ( *Castanea sativa* ) to produce oligosaccharides and antioxidant compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, n. November 2017, p. 75–83, 2018.

HALL, R. M. **RECUPERAÇÃO DE EXTRATOS RICOS EM COMPOSTOS BIOATIVOS DA SEMENTE DE MAMÃO (*Carica papaya* L.) POR EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E POR LÍQUIDO PRESSURIZADO**. [s.l: s.n.].

HENRIQUE, M. A. et al. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

HUANG, C. et al. An integrated process to produce bio-ethanol and xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from high ash content waste wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 228–235, 2017.

IBGE. Produção brasileira de manga em 2016. **IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, p. 1–4, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 3. ed.v. 1, p. p. 21–22., 1985.

JAGTAP, S. et al. Bioresource Technology Xylooligosaccharides production by crude microbial enzymes from agricultural waste without prior treatment and their potential application as nutraceuticals. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 283–288, 2017.

JAHURUL, M. H. A. et al. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. **Food Chemistry**, v. 183, p. 173–180, 2015.

JAIN, I.; KUMAR, V.; SATYANARAYANA, T. Xylooligosaccharides: an economical prebiotic from agroresidues and their health benefits. **Indian journal of experimental biology**, v. 53, n. 3, p. 131–42, 2015.

KHAN, M. U.; AHRING, KIAER, B. Bioresource Technology Anaerobic digestion of biore fi nery lignin: E ff ect of di ff erent wet explosion pretreatment conditions. **Bioresource Technology**, v. 298, n. December 2019, 2020.

KIM, S. M. et al. Improvement of sugar yields from corn stover using sequential hot water pretreatment and disk milling. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 706–713, 2016.

LACHOS-PEREZ, D. et al. Bioresource Technology Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 1069–1077, 2017.

LACHOS-PEREZ, D. et al. The Journal of Supercritical Fluids Subcritical water extraction of flavanones from defatted orange peel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 138, n. January, p. 7–16, 2018.

LALUCE, C. et al. Effects of pretreatment applied to sugarcane bagasse on composition and morphology of cellulosic fractions. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, n. February 2018, p. 231–238, 2019.

LI, C. et al. International Journal of Biological Macromolecules A rapid and quantitative method for assessing the whiteness of whitened lignin based on an in-depth analysis of reported methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. xxxx, 2019a.

LI, H. et al. Stepwise enzymatic hydrolysis of alkaline oxidation treated sugarcane bagasse for the co-production of functional xylo-oligosaccharides and fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 275, n. 2, p. 345–351, 2019b.

LI, Q. et al. Energy storage through CO<sub>2</sub>electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 27, n. May, p. 48–59, 2018.

LI, X.; CONVERSE, A. O.; WYMAN, C. E. Characterization of molecular weight distribution of oligomers from autocatalyzed batch hydrolysis of xylan. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 107, n. 1-3, p. 515–522, 2003.

MANDELLI, F. et al. Simultaneous production of xylooligosaccharides and antioxidant compounds from sugarcane bagasse via enzymatic hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 770–775, 2014.

MANRICH, A. **Produção de Xilo-Oligossacarídeos a Partir De Lignocelulósicos Pré-Tratados Com Xilanases**. São Carlos, SP, Brasil: Tese (Doutorado), 2012.

MARCONDES, W. F. **Integração da produção de xilo-oligossacarídeos como co-produto de alto valor agregado ao processo de produção de celulose nanofibrilada a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. [s.l: s.n.].

MATHEYAMBATH, A. C.; SUBRAMANIAN, J.; PALIYATH, G. Mangoes. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 641–645, 2015.

MAYANGA-TORRES, P. C. et al. Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: Recovery of sugars and phenolic compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 75–85, 2017.

MAZLAN, N. A. et al. Industrial Crops & Products Xylooligosaccharides from potential agricultural waste: Characterization and screening on the enzymatic hydrolysis factors. **Industrial Crops & Products**, v. 129, n. December 2018, p. 575–584, 2019.

MAZZUTTI, S. et al. Intensified aqueous-based processes to obtain bioactive extracts from *Plantago major* and *Plantago lanceolata*. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 64–71, 2017.

MENEZES, B. DA S. et al. Bioresource Technology Reports Xylooligosaccharides production by fungi cultivations in rice husk and their application as substrate for lactic acid bacteria growth. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, n. April, p. 100–106, 2018.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. In: **Anal. Chem.** [s.l: s.n.]. p. 426–428.

MONIZ, P. et al. Characterisation and hydrothermal processing of corn straw towards the selective fractionation of hemicelluloses. **Industrial Crops & Products**, v. 50, p. 145–153, 2013.

MORALES, A. et al. Industrial Crops & Products Optimization of alkaline pretreatment for the co-production of biopolymer lignin and bioethanol from chestnut shells following a biorefinery approach. **Industrial Crops & Products**, v. 124, n. August, p. 582–592, 2018.

MUTHURAMALINGAM, K. et al. Bigbelly seahorse (*Hippocampus abdominalis*) -derived peptides enhance skeletal muscle differentiation and endurance performance via activated P38MAPK / AKT signalling pathway: An in vitro and in vivo analysis. **Journal of Functional Foods**, v. 52, n. October 2018, p. 147–155, 2019.

NAIDU, D. S.; HLANGOTHI, S. P.; JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: A review. v. 179, n. May 2017, p. 28–41, 2018.



OLIVER, C. M. et al. Sequential low and medium frequency ultrasound assists biodegradation of wheat chaff by white rot fungal enzymes. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 183–190, 2014.

ONG, L. K. et al. Bioresource Technology Trends in food waste valorization for the production of chemicals , materials and fuels : Case study South and Southeast Asia. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 100–112, 2018.

OTIENO, D. O.; AHRING, B. K. A thermochemical pretreatment process to produce xylooligosaccharides ( XOS ), arabinooligosaccharides ( AOS ) and mannoooligosaccharides ( MOS ) from lignocellulosic biomasses. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 285–292, 2012a.

OTIENO, D. O.; AHRING, B. K. The potential for oligosaccharide production from the hemicellulose fraction of biomasses through pretreatment processes: xylooligosaccharides (XOS), arabinooligosaccharides (AOS), and mannoooligosaccharides (MOS). **Carbohydrate Research**, v. 360, p. 84–92, out. 2012b.

PENGILLY, C. et al. Enzymatic hydrolysis of steam-pretreated sweet sorghum bagasse by combinations of cellulase and endo-xylanase. **FUEL**, v. 154, p. 352–360, 2015.

PEREIRA, A. DA S.; FONTES-SANT'ANA, G. C.; AMARAL, P. F. F. Mango agro-industrial wastes for lipase production from *Yarrowia lipolytica* and the potential of the fermented solid as a biocatalyst. **Food and Bioproducts Processing**, v. 115, p. 68–77, 2019.

PIQUERAS, C. M. et al. Online integrated fractionation-hydrolysis of lignocellulosic biomass using sub- and supercritical water. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 110–125, 2017.

POLETTI, P. et al. Xylooligosaccharides: Transforming the lignocellulosic biomasses into valuable 5-carbon sugar prebiotics. **Process Biochemistry**, v. 91, n. December 2019, p. 352–363, 2020.

POLIZELI, M. L. T. M. et al. Xylanases from fungi : properties and industrial applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, p. 577–591, 2005.

PRADO, J. M. et al. Food and Bioproducts Processing Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars : A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95–123, 2015.

QING, Q. et al. Xylooligosaccharides Production , Quantification , and Characterization in Context of Lignocellulosic Biomass Pretreatment. In: **Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**. [s.l: s.n.]. p. 392–415.

QUINELATO, C. **MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista júlio de Mesquita Filho, campus de São José do Rio Preto, 2016.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de engenharia química, 2010.

RAJENDRAN, K.; MUTHUSAMY, S.; KUMAR, G. Updates on the pretreatment of lignocellulosic feedstocks for bioenergy production – a review. **ReserchGate**, n. July, 2017.

RATNADEWI, A. A. I. et al. Lactobacillus casei fermentation towards xylooligosaccharide (XOS) obtained from coffee peel enzymatic hydrolysate. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 23, n. October 2019, p. 101446, 2020.

REN, J. et al. Co-production of ethanol, xylo-oligosaccharides and magnesium lignosulfonate from wheat straw by a controlled magnesium bisulfite pretreatment (MBSP). **Industrial Crops and Products**, v. 113, n. November 2017, p. 128–134, 2018.

RODRIGUES, L. G. G. et al. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Recovery of bioactive phenolic compounds from papaya seeds agroindustrial residue using subcritical water extraction. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, n. August, p. 101367, 2019.

RUMAINUM, I. M. et al. Fruit quality and antioxidant capacity of six Thai mango cultivars. **Agriculture and Natural Resources**, 2018.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279–291, 2003.

SAMANTA, A. K. et al. Production and in vitro evaluation of xylooligosaccharides generated from corn cobs. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 466–474, jul. 2012.

SAMANTA, A. K. et al. Xylooligosaccharides as prebiotics from agricultural by-products : Production and applications. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 5, n. 1, p. 62–71, 2015.

SEESURIYACHAN, P.; KAWEE-AI, A.; CHAIYASO, T. Bioresource Technology Green and chemical-free process of enzymatic xylooligosaccharide production from corncob : Enhancement of the yields using a strategy of lignocellulosic destructureation by ultra-high pressure pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 537–544, 2017.

SHU, R. et al. Biomass and Bioenergy A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, n. November 2019, p. 105432, 2020.

SINGH, R. D. et al. Green and clean process to obtain low degree of polymerisation xylooligosaccharides from almond shell. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 118237, 2019.

SLUITER, J. B. et al. Evaluation of Brazilian sugarcane bagasse characterization: An interlaboratory comparison study. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 3, p. 579–585, 2016.

SOUZA, F. P. et al. LWT - Food Science and Technology The addition of xylooligosaccharide in strawberry- flavored whey beverage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 109, n. January, p. 118–122, 2019.

SUREK, E.; BUYUKKILECI, A. O. Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of hazelnut ( *Corylus avellana* L .) shell. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 565–571, 2017.

TANAKAA, M. et al. Food and Bioproducts Processing Extraction of dietary fiber from Citrus junos peel with subcritical water. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 180–186, 2011.

TORRES-MAYANGA, P. C. et al. The Journal of Supercritical Fluids Subcritical water hydrolysis of brewer ' s spent grains : Selective production of hemicellulosic sugars ( C-5 sugars ). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 145, n. November 2018, p. 19–30, 2019.

TURCK, D. et al. Safety of xylo-oligosaccharides ( XOS ) as a novel food pursuant to Regulation ( EU ) 2015 / 2283. **EFSA Journal**, v. 16, n. June, 2018.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose : From fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 402–412, 2015.

VALLS, C. et al. Antioxidant activity of xylooligosaccharides produced from glucuronoxylan by Xyn10A and Xyn30D xylanases and eucalyptus autohydrolysates. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, n. April, p. 43–50, 2018.

WU, X. et al. Subcritical liquefaction of lignocellulose for the production of bio-oils in ethanol / water system. **Renewable Energy**, v. 136, p. 865–872, 2019.

XUE, J. et al. Bioresource Technology A biotechnological process efficiently co-produces two high value-added products , glucose and xylooligosaccharides , from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 130–138, 2016.

YAMAMOTO, Y. et al. Enzymatic production of xylooligosaccharides from red alga dulse ( *Palmaria* sp .) wasted in Japan. **Process Biochemistry**, v. 82, n. April, p. 117–122, 2019.

YEDRO, F. M. et al. Hydrothermal fractionation of grape seeds in subcritical water to produce oil extract , sugars and lignin. **Catalysis Today**, v. 257, p. 160–168, 2015.

ZHANG, D. et al. Effects of prebiotics on immunologic indicators and intestinal microbiota structure in perioperative colorectal cancer patients. **Nutrition**, v. 61, n. 81460152, p. 132–142, 2018a.

ZHANG, J. et al. Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 95, n. November 2019, p. 183–195, 2020.

ZHANG, L. et al. Maltodextrin: A consummate carrier for spray-drying of xylooligosaccharides. **Food Research International**, v. 106, n. October 2017, p. 383–393, 2018b.

ZHANG, W. et al. Acetyl-assisted autohydrolysis of sugarcane bagasse for the production of xylo-oligosaccharides without additional chemicals. **Bioresource Technology**, 2018c.

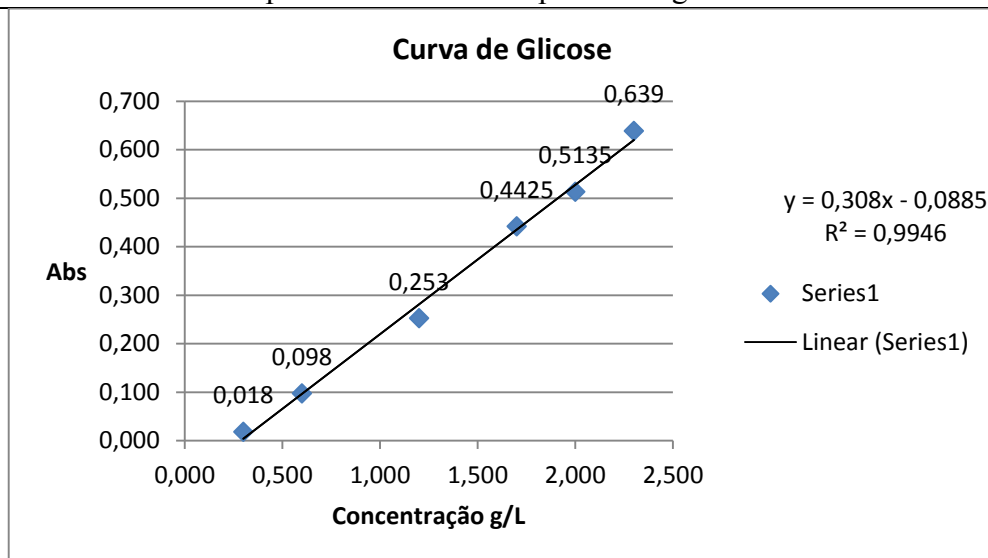
ZHOU, X. et al. Bioresource Technology An eco-friendly biorefinery strategy for xylooligosaccharides production from sugarcane bagasse using cellulosic derived gluconic acid as efficient catalyst. **Bioresource Technology**, v. 289, n. 159, p. 121755, 2019.

ZHOU, X.; XU, Y. Integrative process for sugarcane bagasse biorefinery to co-produce xylooligosaccharides and gluconic acid. **Bioresource Technology**, v. 282, n. 159, p. 81–87, 2019a.

ZHOU, X.; XU, Y. Eco-friendly consolidated process for co-production of xylooligosaccharides and fermentable sugars using self-providing xylonic acid as key pretreatment catalyst. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 272, p. 1–10, 2019b.

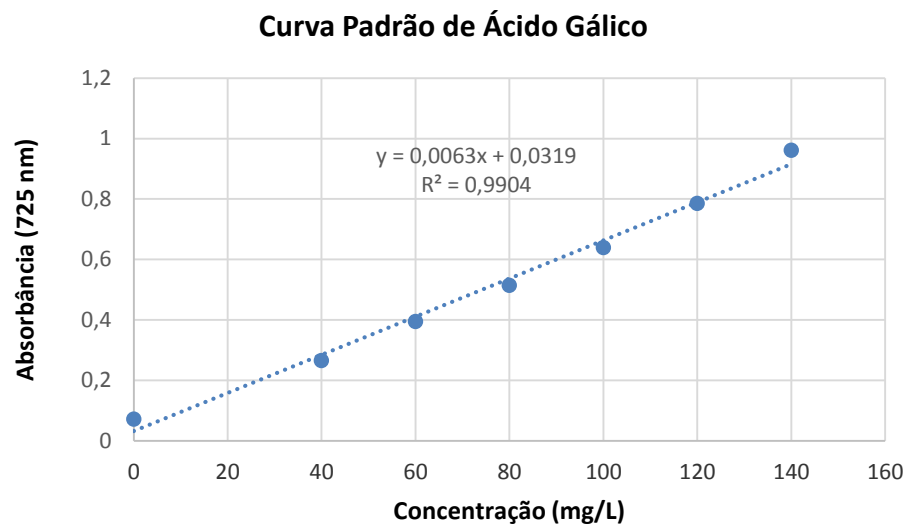
## APÊNDICE

## Apêndice A 1 – Curva padrão de glicose



Fonte: Elaborada pela autora.

## Apêndice A 2 – Curva padrão de compostos fenólicos de ácido gálico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Apêndice A 3 - Massa acumulada de açúcar redutor no ECM e no BC em 25 e 100 bar.  
g açúcar redutor (AR) /100 g de resíduo

| Pressão (bar) | Tempo (min) | ECM                        | BC                          |
|---------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| 25            | 2,5         | 2,31 ± 0,08 <sup>dA</sup>  | 4,78 ± 0,17 <sup>eA</sup>   |
|               | 5           | 5,68 ± 0,37 <sup>cA</sup>  | 9,48 ± 0,60 <sup>dA</sup>   |
|               | 10          | 6,92 ± 0,28 <sup>bcA</sup> | 12,16 ± 0,39 <sup>cA</sup>  |
|               | 15          | 7,62 ± 0,33 <sup>abA</sup> | 13,39 ± 0,47 <sup>bcA</sup> |
|               | 20          | 7,96 ± 0,36 <sup>abA</sup> | 14,34 ± 0,34 <sup>abA</sup> |
|               | 25          | 8,14 ± 0,35 <sup>abA</sup> | 15,01 ± 0,40 <sup>abA</sup> |
|               | 30          | 8,31 ± 0,35 <sup>aA</sup>  | 15,46 ± 0,40 <sup>aA</sup>  |
| 100           | 2,5         | 2,21 ± 0,03 <sup>dA</sup>  | 3,90 ± 0,25 <sup>fA</sup>   |
|               | 5           | 5,06 ± 0,04 <sup>cA</sup>  | 7,40 ± 0,20 <sup>eB</sup>   |
|               | 10          | 7,88 ± 0,28 <sup>bA</sup>  | 11,75 ± 0,26 <sup>dA</sup>  |
|               | 15          | 8,56 ± 0,35 <sup>abA</sup> | 14,32 ± 0,19 <sup>cA</sup>  |
|               | 20          | 8,90 ± 0,37 <sup>abA</sup> | 15,41 ± 0,25 <sup>bA</sup>  |
|               | 25          | 9,11 ± 0,37 <sup>aA</sup>  | 16,04 ± 0,21 <sup>abA</sup> |
|               | 30          | 9,29 ± 0,37 <sup>aA</sup>  | 16,52 ± 0,21 <sup>aA</sup>  |

Fonte: Elaborada pela autora.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Letras minúsculas comparam entre os tempos da cinética em suas respectivas pressões

Letras maiúsculas comparam entre as pressões da cinética em seus respectivos resíduos (25 e 100 bar).

Apêndice A 4 - Massa acumulada de (ART) no ECM e no BC em 25 e 100 bar.

| <b>g açúcar redutor total (ART) /100 g de resíduo</b> |                    |                             |                             |
|---|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Pressão (bar)</b>                                  | <b>Tempo (min)</b> | <b>ECM</b>                  | <b>BC</b>                   |
| 25  | 2,5                | 4,96 ± 0,03 <sup>fA</sup>   | 5,86 ± 0,00 <sup>gA</sup>   |
|   | 5                  | 11,28 ± 0,15 <sup>eA</sup>  | 11,78 ± 0,00 <sup>fA</sup>  |
|   | 10                 | 19,90 ± 0,19 <sup>dA</sup>  | 20,01 ± 0,12 <sup>eA</sup>  |
|   | 15                 | 20,36 ± 0,19 <sup>cA</sup>  | 21,83 ± 0,19 <sup>dA</sup>  |
|   | 20                 | 21,57 ± 0,49 <sup>bA</sup>  | 23,47 ± 0,15 <sup>cA</sup>  |
|   | 25                 | 22,49 ± 0,16 <sup>aA</sup>  | 24,57 ± 0,13 <sup>bA</sup>  |
|   | 30                 | 23,32 ± 0,07 <sup>aA</sup>  | 25,45 ± 0,13 <sup>aA</sup>  |
| 100   | 2,5                | 3,85 ± 0,07 <sup>fB</sup>   | 5,18 ± 0,34 <sup>eA</sup>   |
|   | 5                  | 10,29 ± 0,17 <sup>eB</sup>  | 10,26 ± 0,50 <sup>dA</sup>  |
|   | 10                 | 15,36 ± 0,26 <sup>dB</sup>  | 18,09 ± 0,69 <sup>cA</sup>  |
|   | 15                 | 16,42 ± 0,23 <sup>cB</sup>  | 20,69 ± 0,87 <sup>bcA</sup> |
|   | 20                 | 17,24 ± 0,24 <sup>bcB</sup> | 22,06 ± 0,83 <sup>abA</sup> |
|   | 25                 | 17,94 ± 0,26 <sup>abB</sup> | 23,03 ± 0,78 <sup>abA</sup> |
|   | 30                 | 18,58 ± 0,23 <sup>abB</sup> | 23,86 ± 0,78 <sup>aA</sup>  |

Fonte: Elaborada pela autora.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

Letras minúsculas comparam entre os tempos da cinética em suas respectivas pressões

Letras maiúsculas comparam entre as pressões da cinética em seus respectivos resíduos (25 e 100 bar).



Apêndice A 5 - Massa acumulada de CFT no ECM e no BC.

| <i>g GAE / 100 g de resíduo</i> |             |                            |                           |
|---------------------------------|-------------|----------------------------|---------------------------|
| Pressão (bar)                   | Tempo (min) | ECM                        | BC                        |
| 25                              | 2,5         | 0,48 ± 0,03 <sup>fA</sup>  | 0,55 ± 0,04 <sup>gA</sup> |
|                                 | 5           | 0,96 ± 0,05 <sup>eA</sup>  | 1,02 ± 0,01 <sup>fB</sup> |
|                                 | 10          | 1,41 ± 0,03 <sup>dA</sup>  | 1,33 ± 0,01 <sup>eB</sup> |
|                                 | 15          | 1,69 ± 0,05 <sup>cA</sup>  | 1,52 ± 0,01 <sup>dB</sup> |
|                                 | 20          | 1,88 ± 0,06 <sup>bcA</sup> | 1,88 ± 0,00 <sup>cA</sup> |
|                                 | 25          | 2,06 ± 0,06 <sup>abA</sup> | 2,10 ± 0,02 <sup>bA</sup> |
|                                 | 30          | 2,19 ± 0,07 <sup>aA</sup>  | 2,32 ± 0,01 <sup>aA</sup> |
| 100                             | 2,5         | 0,39 ± 0,01 <sup>gB</sup>  | 0,56 ± 0,00 <sup>gA</sup> |
|                                 | 5           | 0,71 ± 0,00 <sup>fB</sup>  | 1,08 ± 0,02 <sup>fA</sup> |
|                                 | 10          | 1,03 ± 0,01 <sup>eB</sup>  | 1,44 ± 0,02 <sup>eA</sup> |
|                                 | 15          | 1,21 ± 0,00 <sup>dB</sup>  | 1,69 ± 0,01 <sup>dA</sup> |
|                                 | 20          | 1,36 ± 0,01 <sup>cB</sup>  | 1,91 ± 0,01 <sup>cA</sup> |
|                                 | 25          | 1,47 ± 0,00 <sup>bB</sup>  | 2,05 ± 0,01 <sup>bA</sup> |
|                                 | 30          | 1,55 ± 0,01 <sup>aB</sup>  | 2,17 ± 0,01 <sup>aB</sup> |

Fonte: Elaborada pela autora.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ).  
 Letras minúsculas comparam entre os tempos da cinética em suas respectivas pressões  
 Letras maiúsculas comparam entre as pressões da cinética (25 e 100 bar).

Apêndice A 6 – Massa acumulada de açúcares (X1-X6) nos hidrolisados obtidos da cinética no tratamento hidrotérmico do (ECM).

| mg/g resíduo   |             |     |     |     |     |     |     |               |
|----------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|
| ECM            | Tempo (min) | X1  | X2  | X3  | X4  | X5  | X6  | Σ XOS (X2-X6) |
| <b>25 bar</b>  | <b>2,5</b>  | 1,1 | 1,0 | 0,4 | 1,8 | 0,4 | 0,3 | 3,9           |
|                | <b>5</b>    | 3,9 | 1,9 | 0,7 | 3,4 | 0,7 | 0,5 | 7,2           |
|                | <b>10</b>   | 5,5 | 2,8 | 1,5 | 4,5 | 1,7 | 1,2 | 11,7          |
|                | <b>15</b>   | 5,9 | 3,8 | 3,0 | 6,5 | 2,1 | 1,5 | 16,9          |
| <b>100 bar</b> | <b>2,5</b>  | 0,5 | 0,8 | 0,6 | 1,6 | 0,3 | 0,3 | 3,6           |
|                | <b>5</b>    | 1,1 | 1,9 | 0,8 | 2,7 | 0,9 | 0,7 | 7,0           |
|                | <b>10</b>   | 2,4 | 2,4 | 1,4 | 4,0 | 1,9 | 1,3 | 11,0          |
|                | <b>15</b>   | 2,6 | 3,3 | 2,8 | 5,6 | 2,3 | 1,6 | 15,6          |

Fonte: Elaborada pela autora.

Xilose (X1), xilobiose (X2), xilotriose (X3), xilotetraose (X4), xilopentaose (X5), xilohexaose (X6) e os XOS totais são o somatório (X2-X6).

Apêndice A 7 – Massa acumulada de açúcares (X1-X6) nos hidrolisados obtidos da cinética no tratamento hidrotérmico do (BC).

| mg/g resíduo |             |     |     |     |     |     |     |               |
|--------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|
| BC           | Tempo (min) | X1  | X2  | X3  | X4  | X5  | X6  | Σ XOS (X2-X6) |
| 25 bar       | 2,5         | 1,4 | 1,2 | 1,0 | 1,1 | 0,6 | 0,2 | 4,1           |
|              | 5           | 2,4 | 2,2 | 2,2 | 2,1 | 0,9 | 0,5 | 7,9           |
|              | 10          | 3,7 | 4,0 | 4,3 | 2,9 | 1,4 | 0,9 | 13,5          |
|              | 15          | 4,6 | 5,4 | 5,9 | 3,7 | 1,9 | 1,3 | 18,2          |
| 100 bar      | 2,5         | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 0,9 | 0,4 | 0,4 | 4,5           |
|              | 5           | 1,4 | 2,5 | 3,3 | 1,8 | 0,9 | 0,7 | 9,2           |
|              | 10          | 3,5 | 4,6 | 5,5 | 3,1 | 1,5 | 1,3 | 16,0          |
|              | 15          | 4,6 | 6,9 | 7,9 | 4,2 | 2,3 | 1,9 | 23,2          |

Fonte: Elaborada pela autora.

Xilose (X1), xilobiose (X2), xilotriose (X3), xilotetraose (X4), xilopentaose (X5), xilohexaose (X6) e os XOS totais são o somatório (X2-X6).

Apêndice A 8 – Massa de açúcares (X1-X>6), nos hidrolisados obtidos da melhor condição (25 bar e 15 min) no tratamento hidrotérmico no (ECM) e no (BC).

| <b>mg/g resíduo</b>        |                |           |           |           |           |           |           |                          |                       |   |
|----------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|-----------------------|---|
| <b>Melhor<br/>Condição</b> | <b>Resíduo</b> | <b>X1</b> | <b>X2</b> | <b>X3</b> | <b>X4</b> | <b>X5</b> | <b>X6</b> | <b>Σ XOS<br/>(X2-X6)</b> | <b>XOS<br/>X&gt;6</b> | <b>XOS<br/>totais Σ<br/>(X2-X&gt;6)</b> |
| <b>25 bar e 15<br/>min</b> | ECM            | 1,8       | 2,9       | 8,0       | 4,0       | 2,6       | 1,8       | 19,3                     | 61,2                  | 80,5                                    |
|                            | BC             | 5,2       | 3,0       | 4,5       | 2,4       | 1,7       | 2,0       | 13,6                     | 57,0                  | 70,6                                    |

Fonte: Elaborada pela autora.

Xilose (X1), xilobiase (X2), xilotriose (X3), xilotetraose (X4), xilopentaose (X5), xilohexaose (X6) e os XOS totais são o somatório (X2-X6).