

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS CACHOEIRA DO SUL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Gustavo Renz Pretto

**PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE
OLIVA USANDO HIDRÓLISE SUBCRÍTICA**

Cachoeira do Sul, RS
2019

Gustavo Renz Pretto

**PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA
USANDO HIDRÓLISE SUBCRÍTICA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Leone Zobot

Cachoeira do Sul, RS
2019

Gustavo Renz Pretto

**PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA
USANDO HIDRÓLISE SUBCRÍTICA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Aprovado em ____ de dezembro de 2019:

Prof. Dr. Giovani Leone Zabot
Orientador – UFSM

Prof. Dr. Charles Rech
Membro – UFSM

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres
Membro - UFSM

Cachoeira do Sul, RS
2019

“Sua grande oportunidade pode estar exatamente onde você está agora.”

(Napoleon Hill)

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Giovani Leone Zobot, por toda a dedicação, ensinamentos, paciência e motivação;

Agradeço a os meus pais Otavio e Roseila, a minha irmã Carolina e meu irmão Leonardo, por me incentivar e mostrar que o conhecimento nunca é demais;

Agradeço a minha namorada Mariana que me apoiou nos momentos fáceis e difíceis ao longo do processo;

Agradeço aos membros da banca avaliadora Prof. Dr. Charles Rech e Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres;

Agradeço também a Universidade Federal de Santa Maria, aos professores, funcionários e colegas os quais contribuíram de alguma maneira para a minha formação.

RESUMO

PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA USANDO HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

AUTOR: Gustavo Renz Pretto

ORIENTADOR: Giovani Leone Zabot

A principal matéria-prima utilizada atualmente para a produção de combustíveis é o petróleo. É uma fonte não renovável de energia e provoca a emissão de quantidades consideráveis de poluentes na atmosfera, tais como o dióxido de carbono e o dióxido de enxofre, resultantes da queima do combustível. Diante disso, biomassas vegetais são usadas para a substituição da utilização de combustíveis fósseis devido a sua capacidade de produzir combustíveis de maneira sustentável. As biomassas vegetais são abundantes e apresentam-se de diferentes formas na natureza, como cascas, sementes e palhas, dentre outras. Um dos exemplos é o bagaço de extração de azeite de oliva. Para o seu uso na produção de etanol de segunda geração, alguns processos precisam ser aplicados. Uma das etapas que pode ser utilizada neste processo compreende a aplicação de hidrólise com água subcrítica. O objetivo deste estudo foi avaliar as condições experimentais de processamento usando hidrólise com água subcrítica a fim de dissociar a celulose e a hemicelulose presentes no bagaço em açúcares redutores, como glicose e xilose, os quais podem ser fermentados para a produção de etanol. Para isso, foram estudadas a temperatura e a razão água/sólidos em um equipamento de escala laboratorial usando-se amostras brutas de bagaço de azeitona (não pré-tratadas). Os resultados sugerem que a condição mais favorável de hidrólise, dentre as avaliadas nesse estudo, a ser aplicada com a finalidade de se obter a maior quantidade de açúcares redutores é a pressão de 20 MPa, temperatura de 220°C e razão água/sólidos de 5 g de água/g sólidos. A tecnologia de hidrólise com água subcrítica comprovou ser um procedimento de pré-tratamento promissor, ambientalmente adequado por não usar solventes orgânicos e sustentável, podendo ser empregada como um processo de conversão de resíduos lignocelulósicos do bagaço de extração de azeite de oliva como uma das etapas para a produção de biocombustível.

Palavras-chave: Biomassa. Hidrólise Subcrítica. Etanol de Segunda Geração. Bagaço de Azeitona.

ABSTRACT

OLIVE WASTE PROCESSING USING SUBCRITICAL HYDROLYSIS

AUTHOR: Gustavo Renz Pretto

ADVISOR: Giovani Leone Zabot

Oil is the main raw material currently used for fuel production. Petroleum is a non-renewable source of energy and causes considerable quantities of pollutants into the atmosphere, such as carbon dioxide and sulphur dioxide, resulting from fuel burning. Therefore, plant biomass is used to replace the use of fossil fuels due to their ability to produce fuels in a sustainable way. Plant biomass is abundant and present in different forms in nature, such as bark, seeds and straws, among others. One example is the olive oil extraction bagasse. Some processes need to be applied for the use of biomasses in the production of second-generation ethanol. One of the steps that can be used in this process comprises the application of subcritical water hydrolysis. Therefore, the aim of this study was to evaluate experimental processing conditions using subcritical water hydrolysis in order to dissociate cellulose and hemicellulose into reducing sugars, such as glucose and xylose, which can be fermented for ethanol production. In such case, temperature and water/biomass ratio were studied in a laboratory-scale equipment using fresh (untreated) samples. The results suggest that the best hydrolysis condition, among those evaluated in this study, to be applied in order to obtain the largest amount of reducing sugars is the pressure of 20 MPa, temperature of 220°C and water/biomass ratio of 5 g of water/g bagasse. Hydrolysis technology with subcritical water is a promising pretreatment procedure, environmentally suitable by using sustainable solvents, and can be used as a process of converting lignocellulosic residues from olive oil extraction bagasse as one of the steps for biofuel production.

Keywords: Biomass. Subcritical hydrolysis. Second Generation Ethanol. Olive Bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da parede celular vegetal	11
Figura 2 - Corte transversal em uma azeitona	16
Figura 3 - Exemplo de fluxograma do processo de hidrólise usando tecnologia supercrítica .	19
Figura 4 - Diagrama de fases da água: $T_c = 374^\circ\text{C}$ (temperatura crítica), $P_c = 22,1$ MPa (pressão crítica), $T_b = 100^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição).....	20
Figura 5 - Fluxograma do processo e identificação das atividades executadas neste estudo (retângulo em verde).....	23
Figura 6 - Unidade de hidrólise	24
Figura 7 - Amostras de líquido hidrolisado contendo açúcares redutores.....	25
Figura 8 - Amostras do método colorimétrico dinitrosalicílico (DNS).....	26
Figura 9 - Média de açúcares redutores dos Ensaios 1 e 5 com as barras de desvio padrão	28
Figura 10 - Rendimento de açúcares redutores totais dos Ensaios 1 e 5 com as barras de desvio padrão	28
Figura 11 - Média de açúcares redutores dos ensaios 2 e 6 com as barras de desvio padrão...	29
Figura 12 - Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 2 e 6 com as barras de desvio padrão	30
Figura 13 - Média de açúcares redutores dos ensaios 3 e 7 com as barras de desvio padrão...	31
Figura 14 - Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 3 e 7 com as barras de desvio padrão	32
Figura 15- Média de açúcares redutores dos ensaios 4 e 8 com as barras de desvio padrão....	33
Figura 16 - Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 4 e 8 com as barras de desvio padrão	33
Figura 17 - Rendimento de açúcares redutores totais da hidrólise de torta de café em diferentes temperaturas a 30 Mpa e com vazão de 10 mL/min.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição percentual mássica de diferentes biomassas lignocelulósicas	13
Tabela 2 - Composição média majoritária das azeitonas	17
Tabela 3 - Condições de cada ensaio de hidrólise	24
Tabela 4 - Hidrólise a 180°C, 20 MPa e 5 mL/min	27
Tabela 5 - Hidrólise a 220°C, 20 MPa e 5 mL/min	29
Tabela 6 - Hidrólise a 180°C, 20 MPa e 10 mL/min	31
Tabela 7 - Hidrólise a 220°C, 20 MPa e 10 mL/min	32
Tabela 8 - Variação de açúcares redutores com a variação de parâmetros	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO GERAL	10
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	BIOMASSA	11
2.1.1	Componentes majoritários da biomassa	12
2.2	RESÍDUOS CELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	12
2.3	RESÍDUOS DE OLIVEIRA	14
2.4	TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO	18
2.4.1	Hidrólise	18
2.4.2	Hidrólise subcrítica e supercrítica	19
3	METODOLOGIA	22
3.1	RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA	22
3.2	HIDRÓLISE DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA	22
3.3	ANÁLISE DOS HIDROLISADOS	25
3.3.1	Açúcares redutores	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	ANÁLISE DE AÇÚCARES REDUTORES	27
5	CONCLUSÃO	36
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Os principais combustíveis utilizados na atualidade são de origem fóssil: carvão mineral, petróleo e gás natural. Esses combustíveis, em sua queima, liberam grande quantidade de gás carbônico na atmosfera, fazendo destes os grandes vilões e são as principais fontes de poluição ambiental, contribuindo para o aquecimento global (SANTOS, 2016). O desenvolvimento de novos combustíveis de origem renovável é de fundamental importância. Diante desse aspecto, os biocombustíveis apresentam-se como alternativa para a redução de emissões de poluentes no meio ambiente uma vez que uma parte dos poluentes provenientes da queima do combustível são reabsorvidos no ciclo de crescimento da biomassa (RODRIGUES, 2010).

A maior fonte de material orgânico do planeta é a biomassa vegetal, sendo o único recurso orgânico renovável disponível na terra e, portanto, considerado valioso (MAYANGA, 2016 apud BRUNNER, 2009). Os biocombustíveis são provenientes de matéria orgânica, principalmente a vegetal, sendo considerados fontes de energia renováveis de grande importância para a humanidade (DING et al., 2014).

Um exemplo de biomassa vegetal provém do cultivo de oliveiras. No processamento de azeitonas para a produção de azeite, gera-se grande quantidade de resíduos que podem ser reaproveitados para a produção de biocombustíveis, como é o caso do bagaço da azeitona. Assim sendo, é uma maneira de prevenir danos ao meio ambiente devido à destinação inadequada desses subprodutos que ainda possuem nutrientes e compostos bioativos (JÚLIO, 2015).

A intenção de fazer o reaproveitamento dos resíduos do processo de extração do azeite de oliva é de se desenvolverem métodos viáveis economicamente e que se tornem vantajosos a fim de que se tenha aproveitamento dos resíduos de forma rentável e eficaz. Além disso, esta alternativa de valorização dos resíduos, antes descartados, contribui para a redução da poluição ambiental reduzindo a produção de gases com o efeito estufa se comparada à produção de energia a partir de combustíveis fósseis, bem como pela diminuição da contaminação dos solos (GUILHERME, 2012).

Na etapa de processamento, a hidrólise com água subcrítica é um método eficiente de dissociação da biomassa. Este método de hidrólise é considerado sustentável, pois através do uso de água a altas pressões e temperaturas converte a biomassa úmida em um substrato hábil para ser fermentado para produção de biocombustíveis. A água em condições subcríticas de temperatura e pressão apresenta capacidade de extração ou de reação seletiva para conversão

de biomassa lignocelulósica em açúcares de cadeias menores, os quais podem ser assimilados pelos microorganismos fermentadores. A hidrólise com água subcrítica tem capacidade de dissociar a estrutura rígida do complexo lignocelulósico em moléculas menores, tais como açúcares fermentáveis (ABAIDE et al., 2019a; TORRES, 2015 apud PRADO et al., 2014). Alguns exemplos de açúcares fermentáveis são glicose, frutose e xilose.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi processar os resíduos provenientes do bagaço de azeitonas após a extração do azeite de oliva usando hidrólise subcrítica como uma das etapas de processamento para produção de etanol de segunda geração.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Avaliar as condições de temperatura da hidrólise e razão água/sólidos sobre a composição de açúcares do meio hidrolisado nos resíduos de oliveira;
- ii) Comparar os resultados e definir as mais favoráveis condições de processamento que forneçam relativamente maior quantidade de açúcares redutores para fermentação;
- iii) Analisar o meio hidrolisado produzido quanto a quantidades de açúcares redutores, através do método colorimétrico dinitrosalicílico (DNS);
- iv) Avaliar a quantidade de açúcares redutores acumulada ao longo do processo de hidrólise para cada tempo de ensaio com relação a 100g de biomassa.

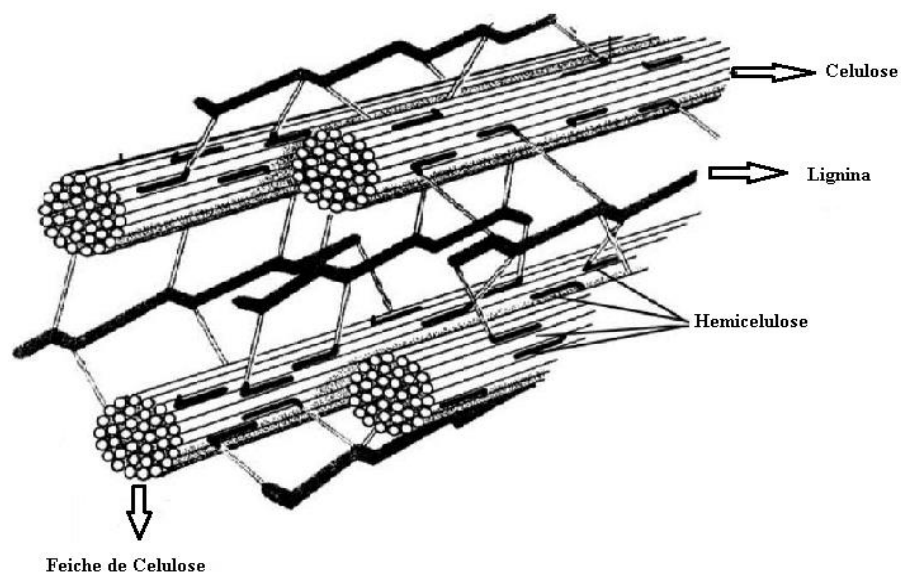
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

O conceito de biomassa apresenta diferentes perspectivas, sendo que algumas delas têm origem na ecologia ou na geração de energia. De acordo com a perspectiva da geração de energia, esta apresenta um conceito amplo incluindo toda matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, para ser utilizada na produção de energia (ANEEL, 2002). Por outro lado, sobre a perspectiva da ecologia, a biomassa é a quantidade de matéria viva presente em um habitat na forma de uma ou mais espécies de organismos (FONTOURA, 2011, apud MICHAELIS, 2010).

Por meio do aumento da atividade industrial, paralelo ao crescimento da agricultura e silvicultura, resíduos industriais, fontes municipais e culturas energéticas fornecem alta geração de resíduos (MAYANGA, 2016 apud MEIRELES; MORESCHI; PETENATE, 2004; DEEN; DUTTA; ROY, 2015). Há a formação de uma estrutura chamada complexo lignocelulósico, onde a biomassa é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Em sua composição, a biomassa apresenta tipicamente de 50 a 75% em massa de carboidratos. Celulose e hemicelulose são os principais compostos biodegradáveis e 5 a 25% em massa são lignina, sendo este composto uma estrutura mais complexa e dificilmente degradável, o que pode ser observado na Figura 1 (MAYANGA, 2016, apud BANERJEE; GOUD; MOHAN, 2015).

Figura 1 - Estrutura da parede celular vegetal



Fonte: Adaptado de YU; LOU; WU, (2008).

Devido à alta complexidade estrutural da biomassa, torna-se difícil sua utilização direta para a produção de bioenergia. Assim, faz-se necessário a utilização de pré-tratamentos adicionais (ZHU et al., 2015). A biomassa lignocelulósica é utilizada para a produção de etanol de segunda geração, na qual são realizados pré-tratamentos como a hidrólise com o objetivo de quebrar a hemicelulose, celulose e lignina em açúcares simples, os quais são usados como substrato no processo de fermentação (PRADO et al., 2014).

2.1.1 Componentes majoritários da biomassa

A celulose presente na biomassa consiste em longas cadeias de monômeros de glicose que são unidos uns aos outros por hemicelulose por meio de ligações de hidrogênio e resultam em um biopolímero de alta massa molecular (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017). Dependendo da origem, abrange de 30 a 40% da parede celular da biomassa e apresenta alto grau de polimerização e insolubilidade em água devido ao alto grau da presença de cristalinidade (MAYANGA, 2016).

A hemicelulose é um biopolímero que constitui de 30 a 35% da parede celular das plantas. Sua composição varia entre os tipos de vegetais e apresenta peso molecular inferior a celulose. O grau de cristalinidade também é menor devido à grande quantidade de cadeias laterais unidas à principal formadas por ácido acético, pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos, os quais são responsáveis por sua solubilidade em água (MAYANGA, 2016). A hemicelulose apresenta menor peso molecular e está unida à lignina por ligações covalentes.

As ligninas são compostos fenólicos formados pela polimerização de três tipos de monômeros: p-cumaril, coniferil e álcoois de sinapril. A lignina é responsável por fornecer rigidez à parede celular da planta (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017). É um polímero insolúvel, aromático e irregular que dificulta o tratamento biológico quando presente em resíduos como o bagaço de oliveira (GUILHERME, 2012).

2.2 RESÍDUOS CELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Os resíduos celulósicos são originados de sólidos urbanos, resíduos de atividades agrícolas e subprodutos de indústrias relacionadas, como as que trabalham no ramo alimentício, produzindo produtos a partir do arroz, trigo, algodão, milho, coco e seus derivados como a

palha, o caule, a casca e o bagaço, dentre outros. Os resíduos celulósicos também podem ser provenientes de resíduos florestais, os quais incluem galhos, serragens e cascas, conforme apresentado na Tabela 1 (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017).

Tabela 1 - Composição percentual mássica de diferentes biomassas lignocelulósicas

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana de açúcar	32–48	19–24	23–32
Talo do milho	39–47	26–31	3–5
Casca de arroz	31,30	24,30	14,3
Palha de arroz	28–36	23–28	12–14
Palha de trigo	33–38	26–32	17–19
Casca de amendoim	35,70	18,70	30,2
Casca de coco	29,70	NA	44
Palha de milho	38–40	28	7–21
Resíduos de algodão	80–95	5–20	–
Madeiras macias	45–50	25–35	25–35
Madeiras duras	40–55	24–40	18–25
Jornal	40–55	25–40	18–30
Algas verdes	20–40	20–50	NA

Fonte: Adaptado de RASTOGI; SHRIVASTAVA (2017).

NA: Não apresentado.

Os principais constituintes da maior parte dos materiais vegetais são a celulose, a hemicelulose e a lignina, e a estes atribui-se o nome de materiais celulósicos ou lignocelulósicos pelo fato de apresentarem estes constituintes em sua estrutura. Porém, sua composição não depende somente do tipo de vegetal, sendo que ela varia de acordo com as condições de crescimento, da parte da planta escolhida e da idade de colheita (PETRI, 2010). A celulose e hemicelulose originadas de diferentes matérias-primas podem ser convertidas em açúcares e etanol se forem submetidas a um conjunto apropriado de tecnologias de processamento (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017).

Geralmente, a produção de bioetanol a partir da biomassa lignocelulósica segue três etapas fundamentais: pré-tratamento, hidrólise e fermentação. O segundo passo é o processo de hidrólise que envolve a conversão da celulose em glicose e hemicelulose em várias pentoses e hexoses. A fração de celulose e hemicelulose resultantes pode ser convertida em etanol por hidrólise enzimática, hidrólise ácida ou hidrólise sub/supercrítica seguida por processos de fermentação (SAHA, 2005).

O etanol celulósico é considerado um produto de segunda geração por ser obtido mediante o reaproveitamento da biomassa que antes era desperdiçada. Para se obter etanol de

segunda geração se faz necessária a utilização de biomassa lignocelulósica, a qual é submetida a processamentos como a hidrólise com a finalidade de realizar a dissociação da hemicelulose e celulose em açúcares simples, os quais são os substratos para o posterior processo de fermentação (PRADO et al., 2014). A vantagem da utilização de biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis de segunda geração, é a sua grande disponibilidade e seu custo relativamente baixo, bem como o fato de ser renovável, além de não competir com a produção de alimentos ou rações para animais (MAYANGA, 2016).

O Brasil possui grande disponibilidade de biomassa, a qual pode ser aproveitada para produção de combustíveis de segunda geração, e desta forma adicionar maior valor à cadeia produtiva, bem como contribuir para o aumento da diversificação da matriz energética do país (VIDAL, 2019). A produção de etanol de segunda geração pode ser vantajosa, pois após a produção do etanol de primeira geração a biomassa utilizada ainda contém matéria orgânica que pode ser utilizada e diminuir a geração de resíduos. Com a utilização da técnica de hidrólise, os resíduos podem ser utilizados e ter seu valor aumentado.

Os processos de hidrólise ácida e enzimática são utilizados para a produção de bioetanol de segunda geração. A hidrólise ácida exige neutralização do meio após o processo, enquanto que a hidrólise enzimática é restrita devido ao alto custo das enzimas e longo tempo do processo (LI et al., 2015).

A restrição tecnológica é ainda uma das grandes dificuldades para a produção de biocombustíveis de segunda geração devido ao seu alto custo de implantação, o que pode até mesmo inviabilizar economicamente plantas industriais. Atualmente, no mundo existem poucas plantas de biocombustível de segunda geração que operam em escala comercial. Dentre as existentes, duas delas estão no Brasil (GranBio e Raízen), sendo que a matéria-prima utilizada por elas é proveniente de resíduos de cana-de-açúcar (VIDAL, 2019).

2.3 RESÍDUOS DE OLIVEIRA

A oliveira (*Olea europaea*) é uma árvore dicotiledônia¹, pertencente à família Oleaceae que compreende espécies de plantas distribuídas pelas regiões tropicais e temperadas do mundo. Seu diferencial é ser a única espécie desta família que produz frutos comestíveis. É uma árvore bem adaptada ao clima subtropical e temperado típico da bacia mediterrânea. Com a produção

¹ Dicotiledôneas são uma classe pertencente à divisão Magnoliophyta, ou plantas com flor, cujo embrião que é a semente contém dois ou mais cotilédones.

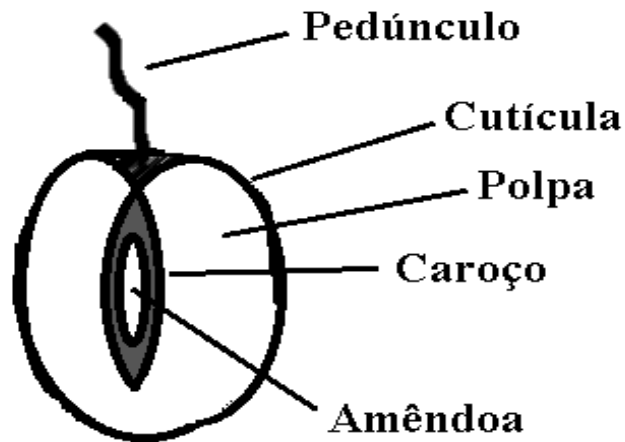
da oliveira de Sevilha no oeste da Índia, o cultivo das oliveiras se expandiu para além do Mediterrâneo. O plantio de oliveiras atualmente está em crescimento para até mesmo locais distantes da sua origem, como o sul da África, Austrália, Japão, Brasil e China (BÖHMER, 2018 apud INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL, 2017).

A oliveira foi introduzida no Brasil há vários séculos e em quase todos os estados da Federação, porém com maior frequência nas regiões Sul e Sudeste. No Rio Grande do Sul, oficialmente a cultura da oliveira foi introduzida em meados de 1948 através da criação do órgão especializado da Secretaria da Agricultura (serviço oleícola) com o objetivo de superintender e orientar os trabalhos de fomento e pesquisa (COUTINHO; RIBEIRO; CAPPELLARO, 2010). A Arbequina é uma das cultivares sugeridas pela Embrapa para se plantar em Clima Temperado, para plantio na região Sul do Brasil, pois esta cultivar é de origem espanhola e apresenta considerável resistência ao frio. Ela é apreciada pela produção precoce, alta taxa de produtividade, bom rendimento graxo e excelente qualidade do azeite produzido, porém apresenta baixa estabilidade. O vigor da planta é reduzido, o que permite o maior adensamento de cultivo (COUTINHO; RIBEIRO; CAPPELLARO, 2010).

O fruto da oliveira, a azeitona ou oliva, é utilizado para obter azeite e para a produção de azeitona de mesa. Seu sabor é forte e amargo, o que impede o seu consumo direto. Sendo assim, se faz necessária a aplicação de alguns processos para sua utilização na alimentação (GUILHERME, 2012). Apesar da obtenção do azeite ser o principal objetivo da atividade oleícola, o rendimento do processo de separação é baixo. Gera-se em média aproximadamente 85% de bagaço e apenas 15% de azeite, que é o produto de maior interesse comercial (LANZARINI, 2017). Do ponto de vista botânico, a azeitona é uma drupa² constituída pela cutícula, polpa e por um caroço (Figura 2), onde está a amêndoa e se encontra o embrião e as reservas alimentares do fruto (GUILHERME, 2012 apud RAMALHEIRO, 2009).

² Drupa é um tipo de fruto carnoso que contém apenas uma semente, esta referida como o caroço e aderida ao endocarpo de tal maneira que só pode ser separada mecanicamente.

Figura 2 - Corte transversal em uma azeitona



Fonte: Autor.

O cultivo de oliveiras é uma atividade econômica milenar e amplamente difundida em diversas regiões do planeta. A olivicultura é uma atividade econômica que no estado do Rio Grande do Sul está presente há mais de uma década e vem se apresentando como uma cultura promissora para o agronegócio. No ano de 2017, foram contabilizados mais de 2 mil hectares plantados espalhados em 55 municípios (PASCOTINI, 2017).

A olivicultura é considerada uma atividade agrícola de baixa influência a danos ambientais, pois de acordo com o IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) está classificada no grupo da agricultura, florestas e usos do solo. Apresenta aspectos positivos em relação ao ambiente, como a fixação e o sequestro de carbono (PROIETTI et al., 2014). Porém, alguns aspectos são merecidos de atenção especial devido a sua intensidade, como o uso de agroquímicos, consumo de recursos naturais e geração de resíduos sólidos, como o bagaço proveniente da separação do azeite e as sobras provindas das podas (LANZARINI, 2017).

A azeitona apresenta-se como um fruto pequeno com uma forma que varia entre elipsoidal a globular, medindo de 1,0 a 4,0 cm de comprimento e de 0,6 a 2,0 cm de diâmetro. A polpa representa em média de 60 a 90% do fruto quando está completamente desenvolvido. O caroço representa de 10 a 40% e a semente de 1 a 2% do peso total do fruto. Quanto à composição da polpa da azeitona, ela varia entre 50 a 60% de água e entre 20 a 30% de óleo. Estas informações podem ser observadas na Tabela 2 (GUILHERME, 2012 apud CUSTÓDIO, 2009).

Tabela 2 - Composição média majoritária das azeitonas

Constituintes	Polpa (% mássica)	Caroço (% mássica)	Semente (% mássica)
Água	50-60	9,3	30
Óleo	15-30	0,7	27,3
Constituintes nitrogenados	2-5	3,4	10,2
Açúcares	3-7,5	41	26,6
Celulose	3-6	38	1,9
Minerais	1-2	4,1	1,5
Polifenóis	2-22,5	0,1	0,5-1
Outros	NA	3,4	2,4

Fonte: Adaptado de GUILHERME (2012).

NA: Não apresentado.

A produção de azeite de oliva gera o bagaço da azeitona como subproduto. Após o processamento, o bagaço apresenta-se com diferentes formas e composições que variam de acordo com o equipamento de extração utilizado, a maturidade do fruto e a variedade da oliveira utilizada (JÚLIO, 2015). A produção de azeite de oliva gera diferentes resíduos dependendo do método de extração utilizado, que geralmente ocorre em três etapas: a primeira é a moagem com o objetivo de destruir a estrutura do tecido da planta; a segunda é a batidura, que objetiva a retirada do óleo disperso na pasta moída; e a terceira é a separação sólido-líquido que consiste na separação do óleo contido na pasta (JÚLIO, 2015).

Os resíduos provenientes das extrações do azeite são formados por uma mistura com alta quantidade de água, compostos orgânicos como o azeite residual, fibras, polifenóis, açúcares, ácidos voláteis, compostos nitrogenados, além de tocoferóis, pigmentos como clorofila e carotenoides, compostos inorgânicos principalmente o potássio, sais e fosfatos (LAFKA, 2011). Para cada 100 g de amostras frescas, os resíduos formam uma mistura composta de 83-94 g de água e 4-16 g de compostos orgânicos, sendo eles açúcar, compostos nitrogenados, ácidos voláteis, gordura, polifenóis e fibras. Há também compostos inorgânicos, como 0,4-2,5 g principalmente de potássio, sais e fosfatos. Em geral, encontra-se nos resíduos a maioria dos compostos presentes no fruto da oliveira. Porém, após o processamento para a obtenção de azeite, algumas transformações contribuem para a variação do teor e do tipo desses constituintes (JÚLIO, 2015 apud GALANAKIS; GEKAS; TORNBERG, 2010).

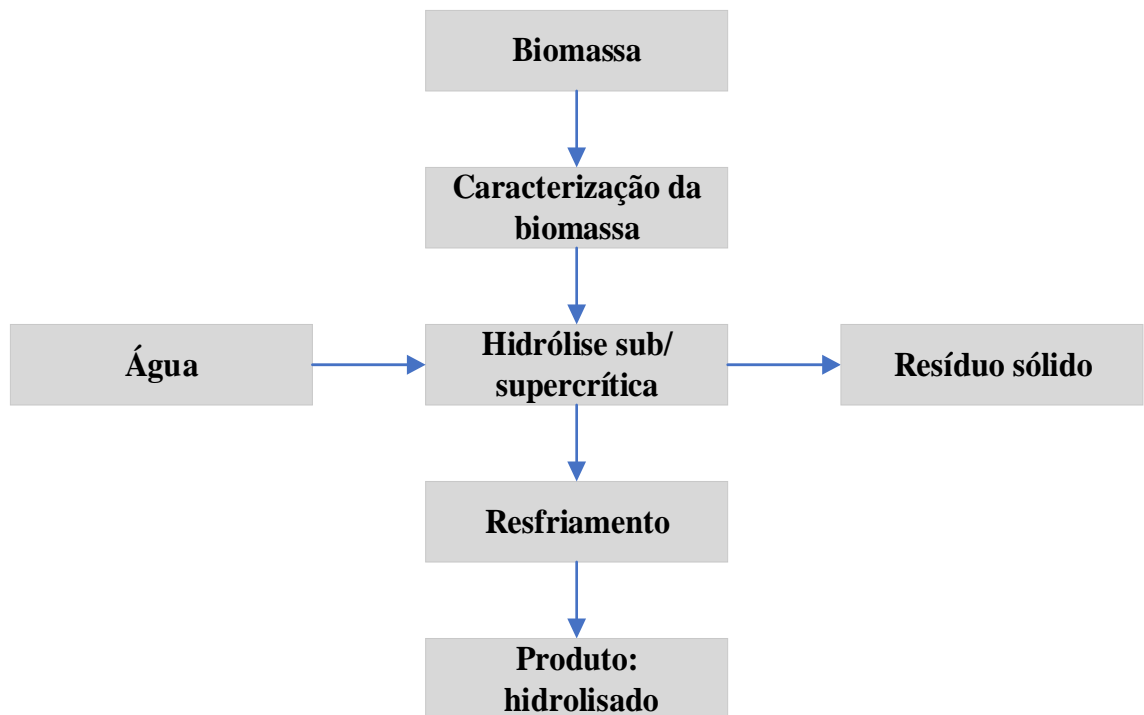
2.4 TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO

2.4.1 Hidrólise

Com o objetivo de fazer com que as matérias-primas fiquem mais acessíveis aos processos desejados, torna-se necessário que passem por um tratamento como a hidrólise enzimática, hidrólise ácida, hidrólise subcrítica ou hidrólise supercrítica (Figura 3). Um tratamento ideal seria aquele que hidrolisasse as hemiceluloses em seus açúcares simples e separasse a lignina da celulose, resultando na diminuição da cristalinidade da celulose (COSTA, 2013). A hidrólise, quando realizada por longos tempos de reação, provoca a decomposição da glicose a produtos de degradação (EHARA; SAKA, 2002). No entanto, reduzir o tempo de reação pode favorecer o aumento do rendimento de açúcares ao invés de produtos de degradação (EHARA; SAKA, 2005).

A hidrólise enzimática consiste em realizar a quebra das ligações glicosídicas pelas celulasas, que são uma mistura de celobiohidrolases e endoglucanases com β -glucosidases. As duas últimas não são consideradas celulasas devido ao fato de que apenas quebram as ligações presentes nas moléculas de celobiose, que é um dissacarídeo com duas unidades de glicose. Assim, a hidrólise tem grande importância devido à celobiose inibir muitas celulasas. Porém, o maior grau de atividade enzimática das celulasas se dá aos $50\pm 5^\circ\text{C}$ e a um pH entre 4,0 e 5,0, embora as condições mais favoráveis para se realizar a hidrólise enzimática variem de acordo com o tempo de reação e também com a natureza das enzimas (COSTA, 2013 apud OLSSON, 2007). Soluções de NaOH, soluções de H_2SO_4 e reações com celulasas e xilanases também são rotas utilizadas para a conversão de biomassas lignocelulósicas (HOU, 2014).

Figura 3 - Exemplo de fluxograma do processo de hidrólise usando tecnologia supercrítica



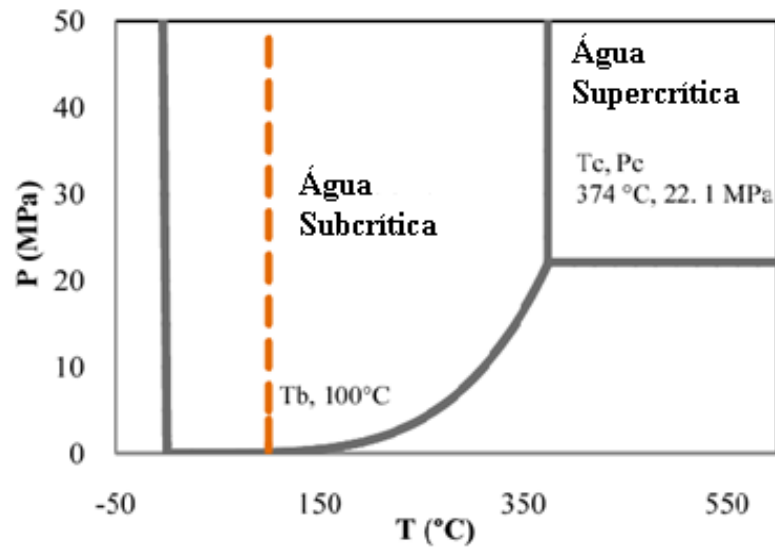
Fonte: Adaptado de MAYANGA (2016).

2.4.2 Hidrólise subcrítica e supercrítica

O processo de hidrólise utilizando água sub/supercrítica tem a capacidade de converter a biomassa lignocelulósica em produtos que apresentam maior valor agregado e energia (MAYANGA, 2016). O processo ocorre de forma rápida e atinge temperaturas elevadas (150 – 350°C) em um curto período de tempo. É menos suscetível à corrosão e gera poucos resíduos. Além disso, não utiliza solventes tóxicos e não requer desintoxicação e neutralização após o tratamento (ZHU et al., 2016). A formação de compostos de degradação pode ser controlada por meio de ajustes de parâmetros operacionais, o que apresenta vantagens quando comparados aos processos convencionais de hidrólise ácida ou enzimática (PRADO et al., 2014a).

A água em condições acima de seu ponto crítico – 374°C e 22 MPa (Figura 4) – tem baixa viscosidade e alta difusividade, o que gera facilidade de sua penetração na complexa estrutura da matriz lignocelulósica. A baixa constante dielétrica, semelhante a solventes orgânicos não polares, aumenta a solubilidade de compostos orgânicos. As propriedades físicas da água (como densidade, produto iônico, constante dielétrica) podem ser ajustadas por variação de temperatura e pressão (COCERO et al., 2018).

Figura 4 - Diagrama de fases da água: $T_c = 374^\circ\text{C}$ (temperatura crítica), $P_c = 22,1 \text{ MPa}$ (pressão crítica), $T_b = 100^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição)



Fonte: Adaptado de CARDENAS-TORO, 2014.

No processo que utiliza água subcrítica, os compostos da biomassa passam por reações como hidrólise e despolimerização com a finalidade de produzir compostos solúveis em água e produtos gasosos. Durante este processo, o oxigênio presente na biomassa é retirado por meio da desidratação sob a forma de água e pela descarboxilação sob a forma de dióxido de carbono (REDDY et al., 2014). É uma tecnologia promissora, pois tem a capacidade de decompor biopolímeros de celulose e hemiceluloses em açúcares simples, como xilose e glicose, e em pequenas moléculas para fermentação à jusante ou gaseificação (ABAIDE, 2019b). A tecnologia de hidrólise realizada com água sub/supercrítica pode ser considerada um processo sustentável, pois a água a alta temperatura e pressão é um ótimo meio de reação que pode dispensar a necessidade de etapas de pré-tratamento como a secagem da matéria-prima (REDDY et al., 2014) ou adição de outros solventes/cossolventes.

Quando ocorre em altas temperaturas, a reação de hidrólise produz a quebra das ligações de hidrogênio, bem como as propriedades da água supercrítica como alta difusividade, alta densidade – se comparada à água em estado de vapor – e sua capacidade de dissolver compostos orgânicos, fornecem condições para ocorrer a dissolução total da celulose (NOVO et al., 2015). Existem algumas desvantagens no uso de temperaturas supercríticas, como o equipamento utilizado para o método de tratamento com temperatura supercrítica deve possuir especificações rigorosas e robustez devido ao processo ocorrer em altas pressões e temperatura, bem como ao rápido alívio da pressão (YANG, 2017).

Mesmo sob o ponto crítico da água, frações de biomassa passam por algumas reações que acontecem de maneira muito rápida para serem controladas por métodos convencionais. A exemplo disso, a lignina sofre uma rápida hidrólise e subsequente conversão do produto de hidrólise em menos de 1 segundo a 350°C. Embora a baixa seletividade seja comum a ambas as águas subcríticas e supercríticas, existem algumas diferenças significativas entre os meios de reação. O que mais se destaca é a diferença no produto iônico da água. Por exemplo, a concentração de H^+ / OH^- a 300°C e 22 MPa é em torno de 3×10^{-6} mol/L contra 3×10^{-10} mol/L a 400°C e 22 MPa. Isto significa que a água subcrítica tem maior concentração de íons ($[H^+]$ e $[OH^-]$), favorecendo as reações iônicas. Já as reações radicais são prevalentes nas condições de água supercrítica (COCERO et al., 2018).

A conversão da biomassa por meio do processo de hidrólise em condições subcríticas ocorre geralmente em temperaturas entre 200 e 370°C e pressões próximas de 20 MPa. Quando a temperatura chega próxima aos 200°C, a solubilidade da matéria orgânica começa a aumentar rapidamente. Nesse caso, o meio de reação se caracteriza por uma fase única e homogênea para a conversão orgânica em condições subcríticas. No processo hidrotermal, os compostos bioquímicos da biomassa começam as reações como hidrólise e despolimerização para formar compostos solúveis em água e os produtos gasosos (REDDY et al., 2014).

A hidrólise com água subcrítica é um método eficiente como pré-tratamento da biomassa, sendo considerada um método sustentável, pois através da água converte biomassa úmida em substrato para produção de biocombustíveis. Portanto, a água em condições subcríticas de temperatura e pressão apresenta capacidade de extração ou de reação seletiva para conversão de biomassa lignocelulósica. A hidrólise com água subcrítica tem capacidade de quebrar a estrutura rígida do complexo lignocelulósico em moléculas menores, tais como açúcares fermentáveis (ABAIDE et al., 2019a; TORRES, 2015 apud PRADO et al., 2014).

A partir da hidrólise de coprodutos de arroz em condições sub/supercríticas seguido de fermentação é possível de se obter bioetanol. As propriedades da água na hidrólise sub/supercrítica indicam a seleção de processos que produzem alto teor de substrato (principalmente açúcares) para a produção de biocombustíveis e bioprodutos (ABAIDE et al., 2019).

3 METODOLOGIA

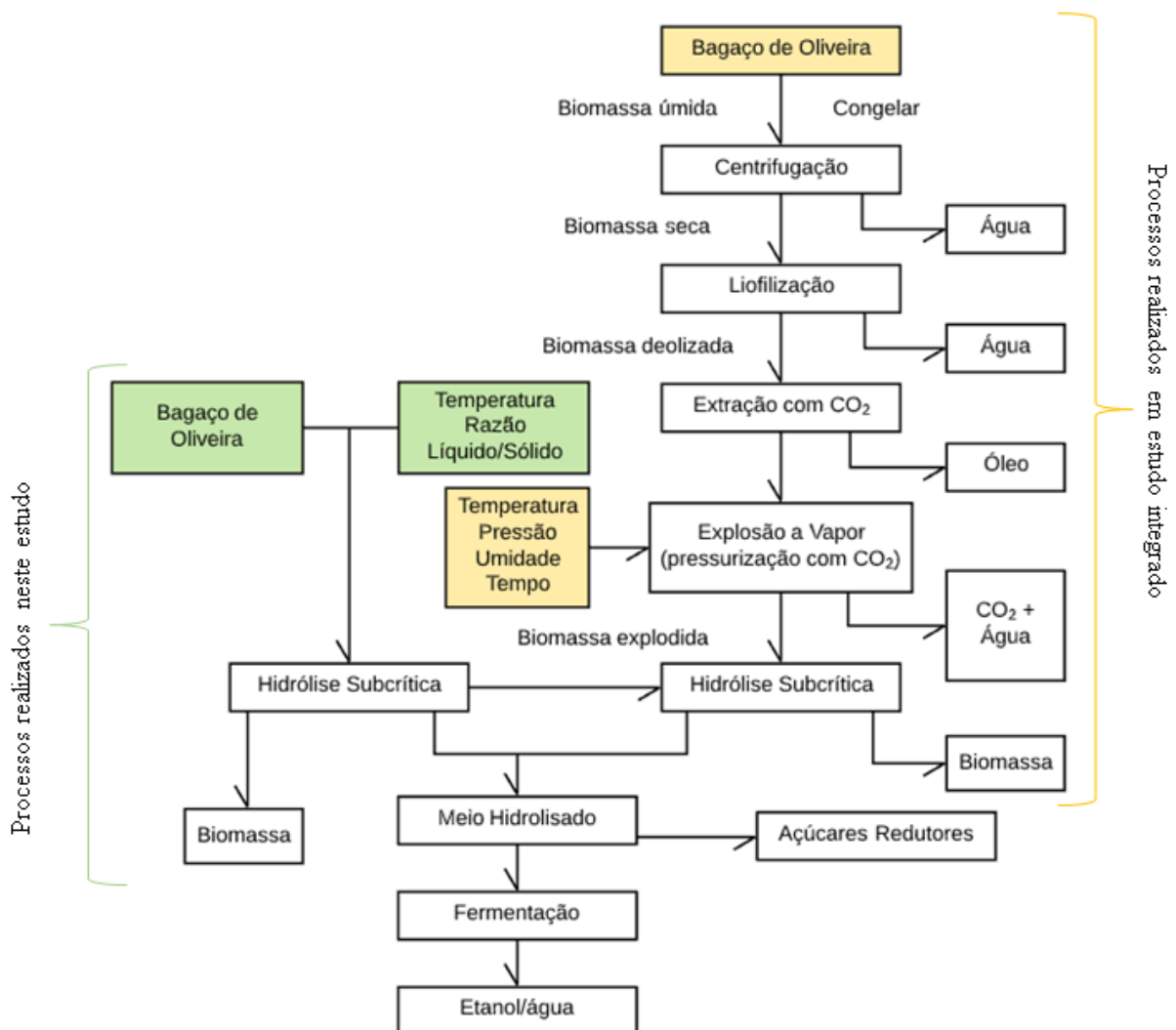
3.1 RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA

As biomassas do processamento de azeitona foram gentilmente cedidas pela empresa Olivas do Sul Agroindústria LTDA, localizada em Cachoeira do Sul/RS. O resíduo consistiu em bagaço da extração do azeite, os quais foram armazenados em embalagens plásticas e transportados até o laboratório. A variedade das azeitonas utilizada foi a Arbequina. Após a obtenção e chegada ao laboratório, o resíduo foi imediatamente congelado dentro das embalagens plásticas.

3.2 HIDRÓLISE DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA

Ensaio de hidrólise subcrítica foram desenvolvidos com a biomassa não pré-tratada a fim de definir as condições adequadas de hidrólise para usar a biomassa pré-tratada (desengordurada e submetida à explosão a vapor), especialmente referente à temperatura e razão água/sólidos, em outro estudo integrado. Os níveis foram definidos dentro das faixas 180-260°C e 5-20 g água/g sólidos (Figura 5).

Figura 5 - Fluxograma do processo e identificação das atividades executadas neste estudo (retângulo em verde)



Fonte: Autor.

Para cada ensaio de hidrólise, o bagaço da azeitona foi inserido no vaso reator de aço inoxidável 316 de 50 mL representado na Figura 6 e água destilada foi bombeada com vazão mássica constante. Imediatamente após o sistema ser pressurizado com água (tubos e vaso do reator), a bomba foi desligada e a válvula micrométrica foi fechada. A manta de aquecimento foi ligada para aumentar a temperatura para o valor desejado para cada ensaio. A pressão foi fixada em 20 MPa com base em estudos reportados na literatura científica (ABAIDE, 2019a; PRADO et al., 2016). As condições as quais cada ensaio foi realizado são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de cada ensaio de hidrólise

Ensaio	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Vazão (mL/min)	Razão água/sólidos
1	20	180	5	5
2	20	220	5	5
3	20	180	10	10
4	20	220	10	10
5 - Duplicata	20	180	5	5
6 - Duplicata	20	220	5	5
7 - Duplicata	20	180	10	10
8 - Duplicata	20	220	10	10

Fonte: Autor.

Figura 6 - Unidade de hidrólise



Fonte: Autor.

Nos estudos iniciais com a biomassa não pré-tratada, diferentes níveis para as variáveis temperatura e razão água/sólidos foram avaliados através de um planejamento experimental. Os meios hidrolisados foram coletados em intervalos de 1, 2, 3, 5, 7 e 10 minutos. 20 g de

biomassa foram empacotadas no reator. Para decidir qual a melhor condição experimental, teores de açúcares redutores medidos em espectrofotômetro foram os resultados considerados. Posteriormente, a melhor condição de temperatura e razão água/sólidos foram fixadas e usadas para as amostras pré-tratadas (desengordurada e submetida à explosão a vapor) em outro estudo integrado.

Após as hidrólises, as amostras líquidas coletadas foram armazenadas em frascos de vidros de 50 mL (Figura 7) sob refrigeração para as análises químicas. As amostras dos estudos prévios foram submetidas à avaliação do teor de açúcares redutores. Em todos os casos, as composições das soluções hidrolisadas foram medidas em duplicatas e os valores médios \pm desvio padrão foram apresentados. O resíduo sólido remanescente no final do processo de hidrólise para cada condição foi coletado e seco a 105°C até peso constante. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE) da UFSM - CS.

Figura 7 - Amostras de líquido hidrolisado contendo açúcares redutores



Fonte: Autor.

3.3 ANÁLISE DOS HIDROLISADOS

Após o procedimento de hidrólise, cada amostra obtida usando a biomassa pré-tratada foi analisada pelo método descrito na seção 3.3.1.

3.3.1 Açúcares redutores

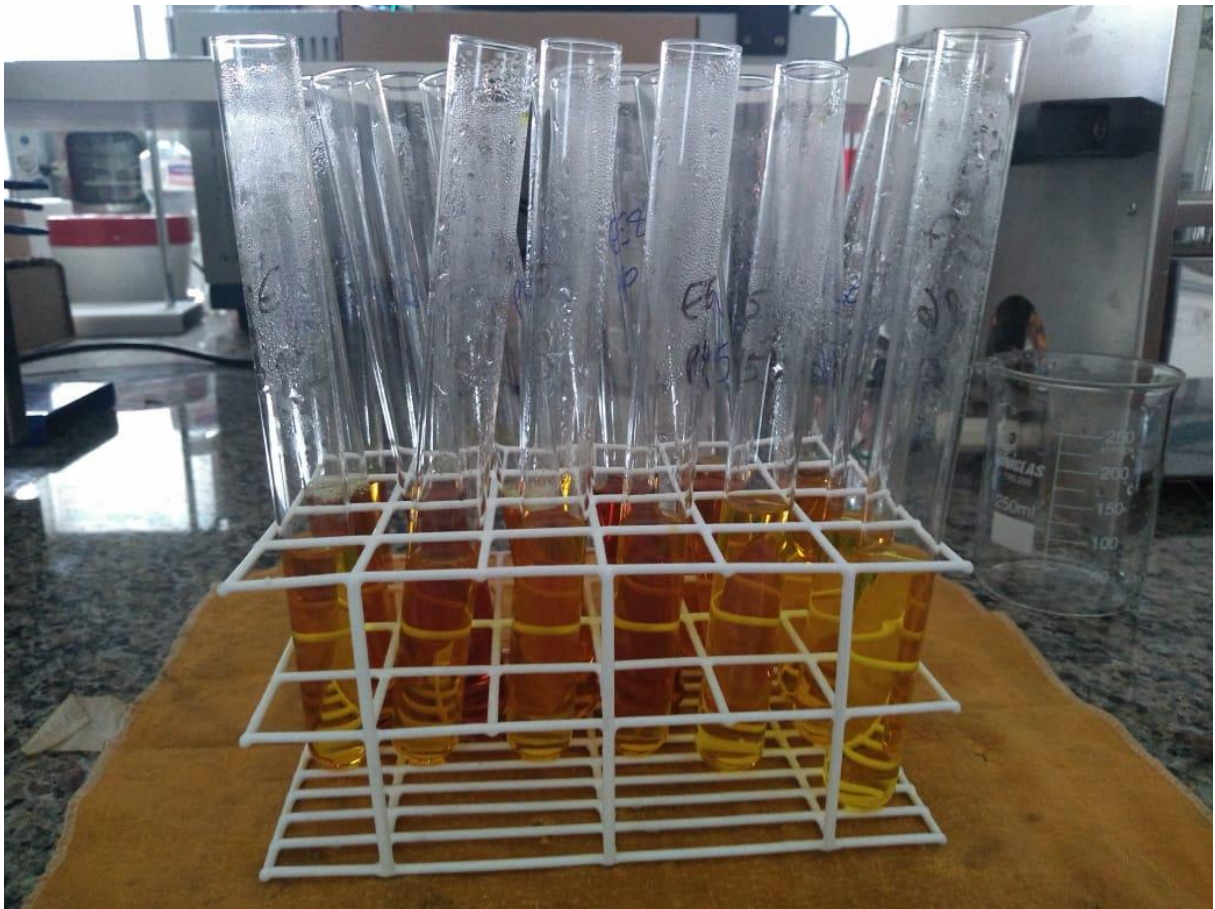
As amostras foram analisadas pelo método colorimétrico dinitrosalicílico (DNS) utilizando D-glicose como padrão. Para cada 1 mL de amostra, foi adicionado 1 mL de reagente DNS. A mistura foi aquecida e colocada em água a fervente (100°C) durante um intervalo de tempo de 5 min até se desenvolver a cor castanho avermelhado, sendo logo após a amostra

resfriada em banho de gelo durante 5 min. Posteriormente, foi adicionado 8 mL de solução de tartarato de potássio e sódio para estabilizar a cor (ABAIDE et al., 2019a), o que pode ser observado na Figura 8. Para cada ensaio experimental de hidrólise, o rendimento de açúcares redutores (Y_{RS} , g equivalentes de açúcar em glicose por 100 g de matéria-prima) foi calculado por meio da Equação (1). As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE).

$$Y_{RS} = \frac{m_{RS}}{m_{SA}} \times 100 \quad (1)$$

Onde: m_{RS} é a massa (g) de açúcares redutores da solução hidrolisada e m_{SA} é a massa inicial (g) de bagaço de azeitona colocada dentro do vaso reator no início do processo.

Figura 8 - Amostras do método colorimétrico dinitrosalicílico (DNS)



Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DE AÇÚCARES REDUTORES

Após a realização das hidrólises com água subcrítica, o conteúdo líquido do meio hidrolisado foi refrigerado para posteriormente passar por análise quanto aos açúcares redutores. A Tabela 4 permite a visualização dos resultados da análise dos Ensaios 1 e 5, nos quais a biomassa foi submetida à hidrólise com vazão de 5 mL/min, temperatura de 180 °C e pressão de 20 MPa.

Tabela 4 - Hidrólise a 180°C, 20 MPa e 5 mL/min

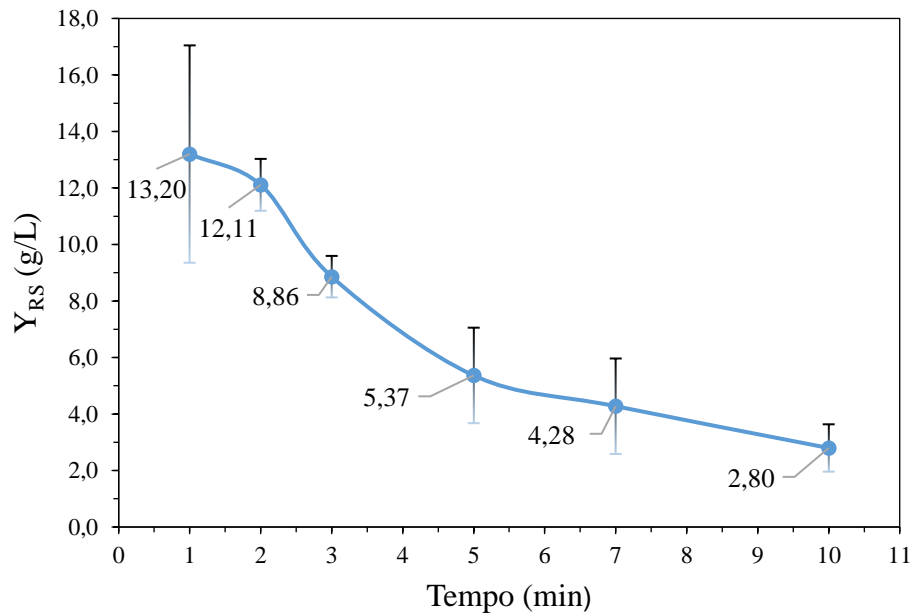
Tempo (min)	Açúcares redutores (g/L)			
	Ensaio 1	Ensaio 5	Média	Desvio padrão
1	15,92	10,48	13,20	3,846
2	12,76	11,46	12,11	0,919
3	9,38	8,34	8,86	0,735
5	4,17	6,56	5,36	1,689
7	3,08	5,47	4,27	1,689
10	2,21	3,39	2,80	0,834

Fonte: Autor.

É possível observar que os valores obtidos em cada experimento, apesar de passarem pelo processo nas mesmas condições, tiveram resultados diferentes. As condições de hidrólise como temperatura e pressão influenciam nos resultados uma vez que em cada experimento tentou-se manter mais constante o possível esses valores, eles podem ter uma pequena diferença resultando em resultados um pouco distintos. Além disso, os resíduos de oliveira são muito sensíveis as condições do ambiente o que pode interferir em cada amostra e contribuir para a diferença nos resultados de todos os experimentos realizados.

Como o Ensaio 5 é a duplicata do Ensaio 1 foi feita a média dos resultados, o que está disposto na Figura 9. Nos dois casos é possível observar que a maior quantidade de açúcares redutores é obtida nos primeiros minutos de reação.

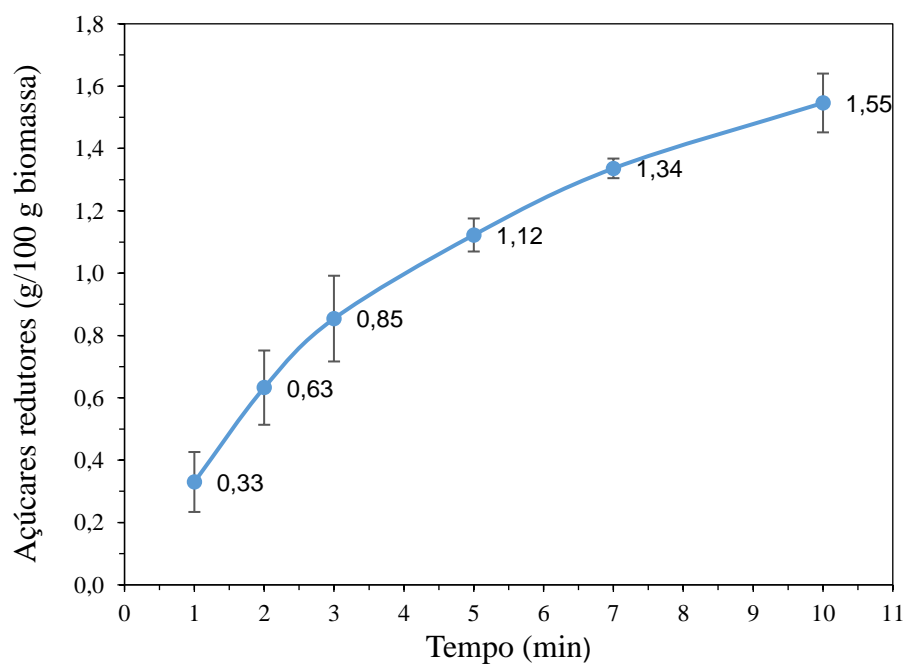
Figura 9 - Média de açúcares redutores dos Ensaio 1 e 5 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

Na Figura 10 é possível visualizar o rendimento acumulado de açúcares redutores por unidade de massa de bagaço, os quais aumentaram ao longo do tempo de hidrólise, quando submetido as condições dos Ensaio 1 e 5.

Figura 10 - Rendimento de açúcares redutores totais dos Ensaio 1 e 5 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

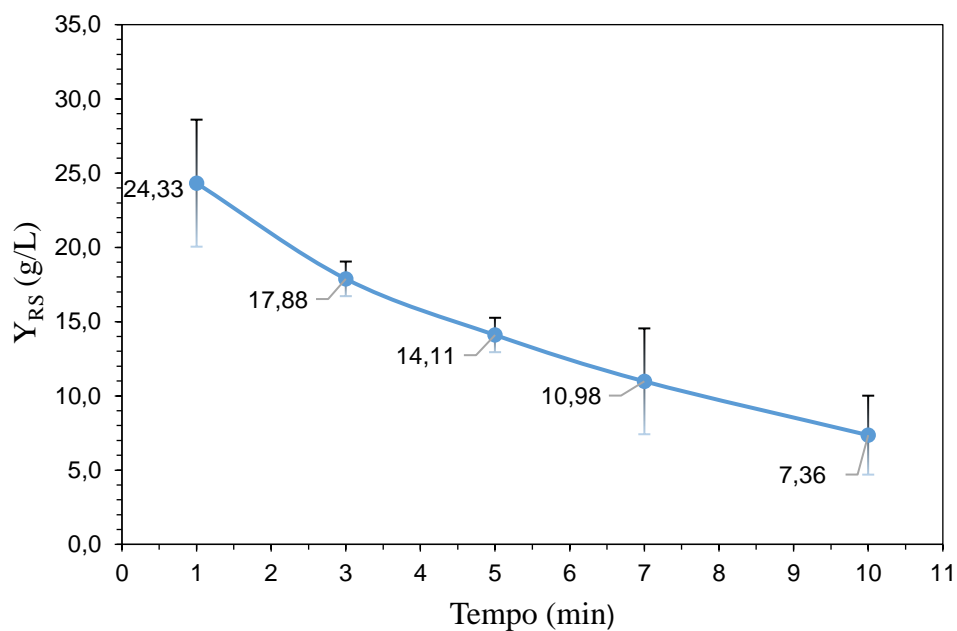
A Tabela 5 permite a visualização dos resultados da análise dos ensaios 2 e 6, nos quais a biomassa foi submetida à hidrólise com vazão de 5 mL/min, temperatura de 220°C e pressão de 20 MPa. Devido ao Ensaio 6 ser a duplicata do Ensaio 2, foi feita a média dos resultados, o que está disposto na Figura 9, sendo que nos dois casos é possível observar que a maior quantidade de açúcares redutores é obtida nos primeiros intervalos dos ensaios.

Tabela 5 - Hidrólise a 220°C, 20 MPa e 5 mL/min

Tempo (min)	Açúcares redutores (g/L)			
	Ensaio 2	Ensaio 6	Média	Desvio padrão
1	21,30	27,35	24,33	4,277
3	17,06	18,70	17,88	1,159
5	11,58	16,62	14,10	3,563
7	9,10	12,86	10,98	2,658
10	6,17	8,540	7,355	1,675

Fonte: Autor.

Figura 11 - Média de açúcares redutores dos ensaios 2 e 6 com as barras de desvio padrão

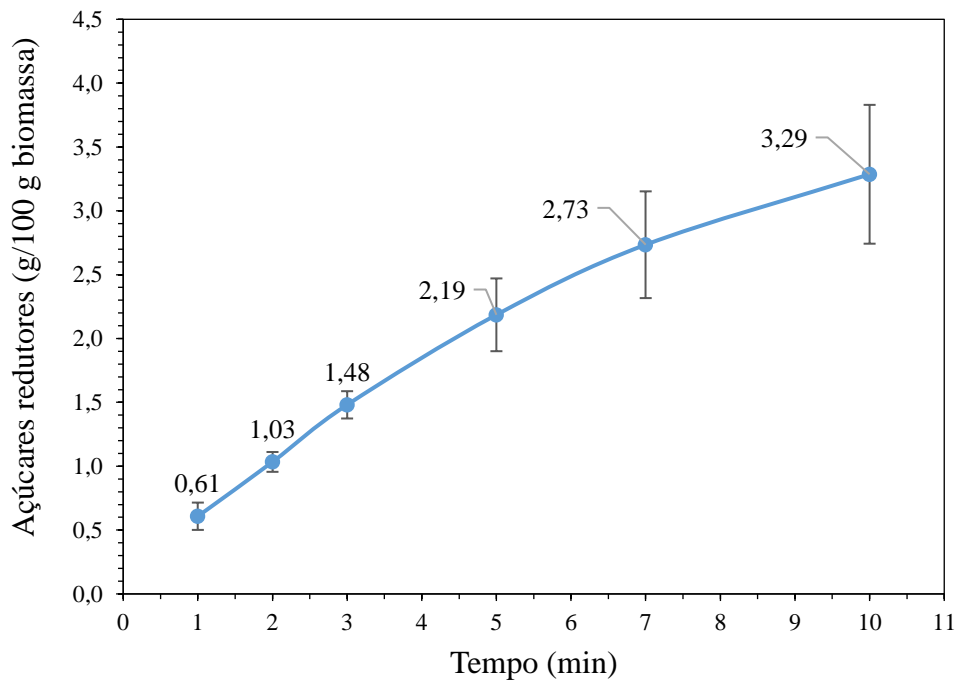


Fonte: Autor.

Na Figura 12 é possível visualizar o rendimento de açúcares redutores, os quais aumentaram ao longo do tempo de ensaio, quando submetido as condições dos Ensaios 2 e 6. Quando comparados os resultados com os obtidos nos ensaios da Figura 10, os resultados da Figura 12

apresentaram resultados mais satisfatórios, rendendo 3,29 g/100 g biomassa, enquanto o anterior rendeu 1,55 g/100 g biomassa.

Figura 12 – Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 2 e 6 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

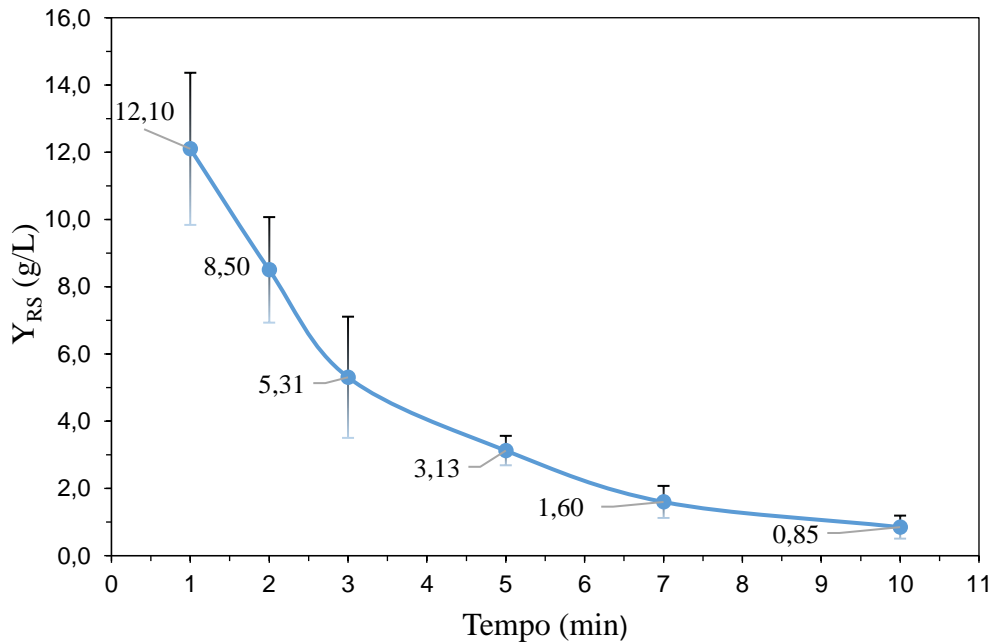
Para a realização do ensaio 3 e 7, a biomassa foi submetida a hidrólise com vazão de 10 mL/min, temperatura de 180 °C e pressão de 20 MPa, sendo que os resultados da análise dos ensaios 3 e 7 são apresentados na Tabela 6. Os maiores rendimentos de açúcares redutores podem ser observados no tempo de 1 min de ensaio, tanto para o ensaio 3 quanto para o ensaio 7, os quais resultaram em uma média de 12,1 g/L. Está disposto na Figura 13 a média dos resultados de ambos os ensaios, onde a maior quantidade de açúcares redutores pode ser observada no tempo de 1 min de ensaio.

Tabela 6 - Hidrólise a 180°C, 20 MPa e 10 mL/min

Tempo (min)	Açúcares redutores (g/L)		Média	Desvio padrão
	Ensaio 3	Ensaio 7		
1	13,70	10,50	12,10	2,262
2	9,61	7,39	8,50	1,569
3	6,58	4,03	5,30	1,803
5	3,44	2,82	3,13	0,438
7	1,94	1,26	1,60	0,480
10	1,09	0,61	0,85	0,339

Fonte: Autor.

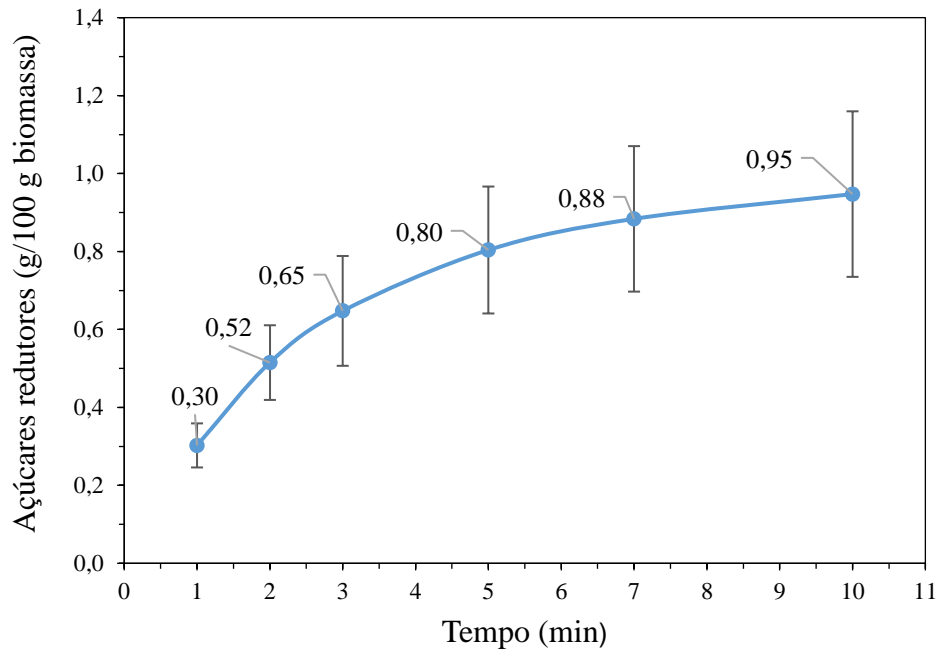
Figura 13 - Média de açúcares redutores dos ensaios 3 e 7 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

Comparando as médias dos ensaios 2 e 6 com as médias dos ensaios 3 e 7, este último apresentou resultados pouco satisfatórios. Levando-se em consideração o rendimento de açúcares totais dos 4 ensaios descritos acima, os primeiros obtêm maior destaque, produzindo 3,29 g/100 g biomassa, enquanto os ensaios 3 e 7 produziram somente 0,95 g/100 g biomassa (Figura 14).

Figura 14 - Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 3 e 7 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

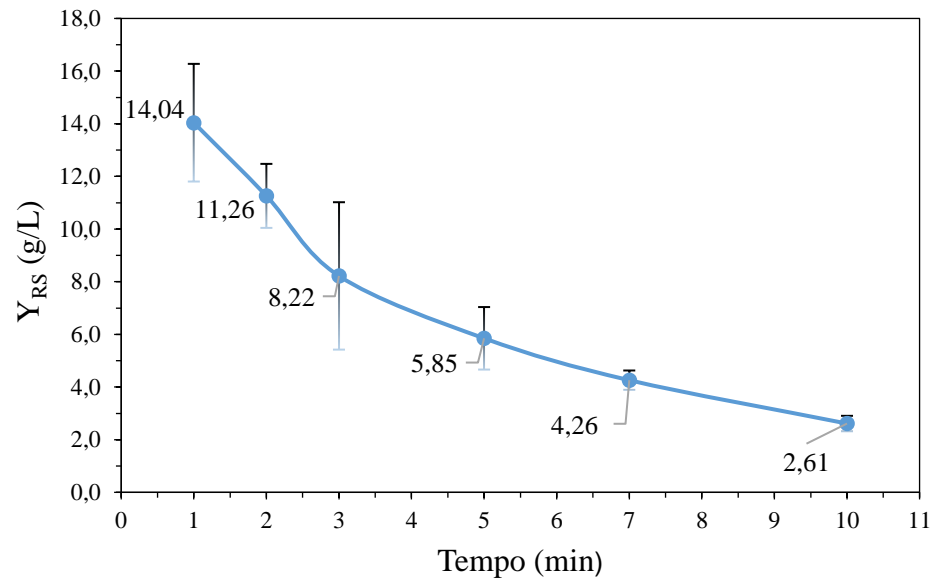
Para a realização dos ensaios 4 e 8, a biomassa foi submetida à hidrólise com vazão de 10 mL/min, temperatura de 220 °C e pressão de 20 MPa, sendo que os resultados da análise dos ensaios 4 e 8 são apresentados na Tabela 7. Está disposto na Figura 15 a média dos resultados de ambos os ensaios, onde a maior quantidade de açúcares redutores pode ser observada nos primeiros intervalos de tempo e principalmente em 1 min de ensaio.

Tabela 7 - Hidrólise a 220°C, 20 MPa e 10 mL/min

Tempo (min)	Açúcares redutores (g/L)		Média	Desvio padrão
	Ensaio 4	Ensaio 8		
1	12,46	15,62	14,04	2,234
2	12,12	10,40	11,26	1,216
3	6,24	10,20	8,22	2,800
5	5,01	6,69	5,85	1,187
7	4,00	4,52	4,26	0,367
10	2,41	2,82	2,61	0,289

Fonte: Autor.

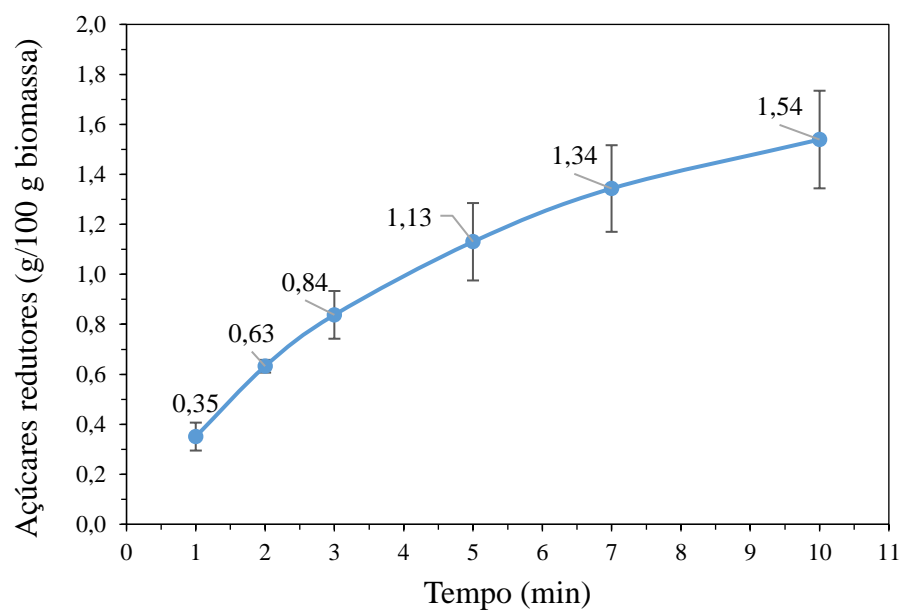
Figura 15- Média de açúcares redutores dos ensaios 4 e 8 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor

O rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 4 e 8 podem ser observados na Figura 16, sendo que estes apresentam semelhança dos resultados obtidos nos ensaios 1 e 5 apresentados na Figura 10.

Figura 16 - Rendimento de açúcares redutores totais dos ensaios 4 e 8 com as barras de desvio padrão



Fonte: Autor.

A maior quantidade de açúcares redutores foi verificada principalmente nos primeiros minutos de ensaio, tendendo a diminuir ao passo que o tempo de hidrólise aumenta. Está disposto na Tabela 8 a variação da quantidade de açúcares redutores com a variação da temperatura, mantendo-se constante a vazão e a pressão, bem como a variação da quantidade de açúcares redutores com a variação da vazão, mantendo-se a temperatura constante. A análise foi feita comparando-se a média dos ensaios.

Tabela 8 - Variação de açúcares redutores com a variação de parâmetros

Condição fixada	10 mL/min	5 mL/min	220°C	180°C
Condição 1 – Condição 2	180 - 220°C	180 - 220°C	5 - 10 mL/min	5 - 10 mL/min
Tempo de ensaio (min)	Y _{RS} (g/L)			
1	1,94	11,13	-10,29	-1,10
2	2,76	4,92	-5,77	-3,61
3	2,92	9,02	-9,66	-3,56
5	2,73	8,74	-8,25	-2,24
7	2,66	6,71	-6,72	-2,68
10	1,77	4,56	-4,74	-1,95
Média	2,69	7,72	-7,48	-2,46

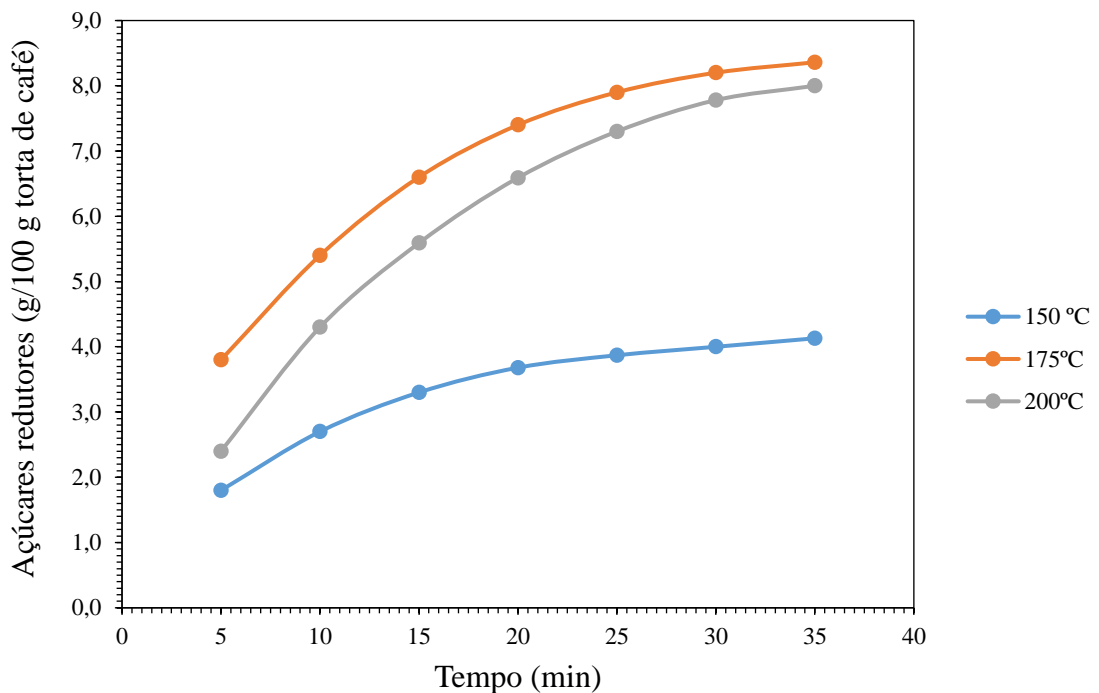
Fonte: Autor.

O maior destaque obteve-se quando se manteve a vazão de 5 mL/min constante e aumentou-se a temperatura de 180°C para 220°C. A quantidade de açúcares redutores aumentou em média 7,72 g/L. Esse procedimento foi realizado quando comparamos a média dos ensaios 1 e 5 com a média dos ensaios 2 e 6. Realizando o mesmo procedimento de análise na condição quando se manteve a vazão em 10 mL/min, o resultado aumentou, porém de maneira distinta, mantendo uma média de 2,69 g/L a mais. Por outro lado, quando se mantém constante a temperatura em 220°C e altera-se a vazão de 5 mL/min para 10 mL/min, as quantidades de açúcares redutores diminuem consideravelmente, gerando em média 7,48 g/L a menos de açúcares redutores. Esse efeito também foi observado quando se realiza o mesmo procedimento mantendo a temperatura em 180°C. Porém, os resultados não diminuem tanto quanto no primeiro caso, resultando em uma média de 2,46 g/L a menos.

Em experimentos realizados por Mayanga, (2016) utilizando torta de café com a temperatura de 175 °C, pressão de 30 Mpa, vazão constante de 10 mL/min e durante 35 minutos em que se tirava uma amostra a cada 2 minutos de ensaio, o mesmo obteve 8,36 g/100 g de torta de café. Quando aumentou-se a temperatura para 200 °C gerou-se 7,77 g/100 g de torta de café, utilizando a temperatura de 150 °C gerou-se 4,13 g/100 g de torta de café (Figura 17), este

último foi o pior resultado, porém, ele ainda é maior do que o melhor resultado (Figura 12) obtido utilizando-se o resíduo da extração do azeite de oliva com temperatura de 220 °C, pressão de 20 Mpa e vazão de 5 mL/min, o qual gerou 3,29 g/100 g de resíduo.

Figura 17 - Rendimento de açúcares redutores totais da hidrólise de torta de café em diferentes temperaturas a 30 Mpa e com vazão de 10 mL/min



Fonte: Adaptado de (MAYANGA, 2016).

Devido ao fato de que o desenvolvimento de biocombustíveis no mundo tem sido dependente do apoio governamental, possíveis mudanças de políticas públicas afetam a evolução deste setor, é necessário ainda o desenvolvimento de pesquisas para tornar viável a produção de biocombustíveis de segunda geração em escala comercial, pois, para que estes venham a ser amplamente utilizados, se faz necessário que além de serem ambientalmente sustentáveis, possuam preço competitivo frente aos combustíveis fósseis.

5 CONCLUSÃO

Após análises e comparações entre as variações de vazão e temperatura dentre os 8 ensaios realizados, concluiu-se que a melhor condição de hidrólise para se utilizar com bagaço de resíduos de extração de azeite de oliva é uma razão de 5 g água/g biomassa, temperatura de 220°C e pressão de 20 MPa. O processo de hidrólise com água subcrítica é uma tecnologia de pré-tratamento promissora, ambientalmente correta e sustentável que pode ser empregada como um processo de conversão de biomassa ou resíduos lignocelulósicos através de água a alta pressão e temperatura.

A transformação da celulose da biomassa em açúcares fermentáveis para posterior produção de bioetanol de segunda geração é uma alternativa que pode ser utilizada e aplicada a resíduos provenientes da extração de azeite de oliva, através de hidrólise com água em condições subcríticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros para se confirmar a presença de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico, as amostras podem ser analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), bem como para determinar as fases do sólido remanescente, este deverá passar por análise de difração de raios-X.

REFERÊNCIAS

- ABAIDE, Ederson R. et al. **Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode**. Journal of Cleaner Production, 2019a.
- ABAIDE, Ederson R. et al. **Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations**. Biomass And Bioenergy. Brasil, p. 240-256, 2019b.
- ANEEL, 2019. **Banco de informações de geração**. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em 21/05/2019.
- BÖHMER, Bruna Wendt. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (*Olea europea L.*)**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Br, 2018.
- CARDENAS-TORO, Fiorella P. et al. **Obtaining Oligo- and Monosaccharides from agroindustrial and Agricultural Residues Using Hydrothermal Treatments**. Food and Public Health 2014. Brazil, p. 123-139, jan, 2014.
- CARDOSO, Bruno Monteiro. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. Universidade federal do Rio de Janeiro, 2012.
- CARVALHO, Nathália Leal; BORTOLINI, Juliana Gress; BARCELLOS, Afonso Lopes; **Biocombustíveis: uma opção para o desenvolvimento sustentável**. Revista Gedecom, 2016.
- COCERO, María José et al. **Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water**. The Journal Of Supercritical Fluids. Spain, p. 550-565, ago, 2018.
- COUTINHO, Enilton Fick; RIBEIRO, Fabrício Carlotto; CAPPELLARO, Thaís Helena. **Cultivo de Oliveira (*Olea europaea L.*)**. 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/783494/1/sistema16.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2019.
- COSTA, Liliana Martins. **Utilização de resíduos celulósicos como matéria-prima de processos fermentativos**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2013.
- DING, Ning et al. **Catalytic gasification of glucose to H₂ in supercritical water**. Fuel Processing Technology. Canada, p. 33-40, 2014.
- EHARA, Katsunobu; SAKA, Shiro. **A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water**. Cellulose 9. Kyoto, Japan, p. 301-311, mar, 2002.
- EHARA, Katsunobu; SAKA, Shiro. **Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments**. The Japan Wood Research Society. Kyoto, Japan, p. 148-153, fev, 2005.

FONTOURA, Carlos. **Avaliação de projeto de investimento em usina termelétrica à capim-
elefante: uma abordagem pela teoria de opções reais.** Pontifícia universidade católica do rio
de janeiro - puc-rio, 2011.

GUILHERME, Vanessa da Rocha Soares. **Biodegradação Anaeróbia do Bagaço de
Azeitona.** 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Industrial, Universidade da
Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2012.

HOU, Xue-dan et al. **Effect of anion structures on cholinium ionic liquids pretreatment of
rice straw and the subsequent enzymatic hydrolysis.** Biofuels And Environmental
Biotechnology. China, p. 65-73, jul, 2014.

JÚLIO, Luciana Resende Cardoso. **Tratamento, caracterização química e estudo in vivo do
bagaço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva.** 2015. 145 f. Tese (Doutorado)
- Curso de ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Mg, 2015.

LAFKA, Theodora-ioanna et al. **Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill
wastes.** Food Chemistry. Atenas, Grécia, p. 92-98, mar, 2011.

LANZARINI, Giovanni Borgatti. **Avaliação de ciclo de vida do azeite de oliva na região sul
do Brasil.** 2017. 17 f. Tese (Doutorado) - Curso de Gestão Ambientas, Universidade de Santa
Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2017.

LI, Fei et al. **Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing
sugars.** Journal Of Cleaner Production. Pr, China, p. 10149-1054, 2016.

MAYANGA, Paulo. **Obtenção de açúcares fermentáveis a partir de resíduos da indústria
do café por processo de hidrólise em água subcrítica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia
de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

NOVO, Lísias Pereira et al. **Subcritical water: A method for green production of cellulose
nanocrystals.** Acs Sustainable Chemistry & Engineering. Grenoble, France, p. 2839-2846, set,
2015.

PASCOTINI, Pedro Brites. **Saiba quais são as áreas e condições naturais ideais para a
olivicultura no RS.** 2017. Disponível em: <<https://sebraers.com.br/olivicultura/saiba-quais-sao-as-areas-e-condicoes-naturais-ideais-para-a-olivicultura-no-rs/>>. Acesso em: 19 nov. 2019.

PETRI, Thais Lucy Ogeda e Denise F. S. **Hidrólise enzimática de biomassa.** Quim. Nova,
São Paulo, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.

PRADO, J. M. et al. **Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed
palm fiber by hydrolysis with subcritical water.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 89,
p. 89–98, mai, 2014.

PROIETTI, S. et al. **Carbon footprint of an olive tree grove.** Applied Energy, v. 127, p. 115-
124, 2014.

RAMALHEIRO, João Pedro da Silva Canas. **Contribuição para a caracterização
bioquímica do estado de maturação de azeitonas de diferentes variedades.** 2009. 51 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

RASTOGI, Meenal; SHRIVASTAVA, Smriti. **Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. India, p. 330-340, 2017.

REDDY, H. K. et al. **Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production.** Fuel, v. 133, p. 73–81, 2014.

RODRIGUES, Luciana Deotti. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação.** TCC (Graduação) - Curso de Especialista em Análise Ambiental, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.

SAHA, Badal C. et al. **Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol.** Process Biochemistry. Usa, p. 3693-3700, abr, 2005.

SANTOS, Thainá, L. **Emissões de poluentes por veículos automotores.** Rio de Janeiro: Educação Pública, mar. 2016. Disponível em: <<https://educacaopublica.cederj.edu.br/artigos/16/7/emisses-de-poluente-por-veiculos-automotores>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

VIDAL, Maria de Fatima. **Produção e uso de biocombustíveis no Brasil.** 79. ed. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste, 2019.

YANG, Tianhua et al. **Effect of residence time on two-step liquefaction of rice straw in a CO₂ atmosphere: Differences between subcritical water and supercritical ethanol.** Bioresource Technology. China, p. 143-151, 2017.

ZHU, Zhangbing et al. **Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity.** Bioresource Technology. p. 220-227, 2016.