

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

Luigi Felix Montagner

**EXPLOÇÃO A VAPOR COMO PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSAS  
LIGNOCELULÓSICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL**

Cachoeira do Sul, RS  
2019

**Luigi Felix Montagner**

**EXPLOSÃO A VAPOR COMO PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSAS  
LIGNOCELULÓSICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL**

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

Ficha Catalográfica  
Universidade Federal de Santa Maria  
Campus Cachoeira do Sul | UFSM-CS  
Biblioteca Setorial de Cachoeira do Sul  
Bibliotecário-Documentalista Carlos Eduardo Gianetti - CRB-10/2485

M758e Montagner, Luigi Felix, 1997-

Explosão a vapor como pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas para produção de bioetanol / Luigi Felix Montagner. - Cachoeira do Sul, RS : [s.n.], 2019.

Orientador: Giovani Leone Zobot.

Monografia (graduação) - Universidade Federal de Santa Maria, Campus Cachoeira do Sul.

53 p. ; il.

1. Bioetanol 2. Pré-tratamento 3. Explosão a vapor 4. Resíduos de oliveiras 5. Engenharia Mecânica I. Zobot, Giovani Leone, 1988- II. Universidade Federal de Santa Maria, Campus Cachoeira do Sul III. Título.

**Luigi Felix Montagner**

**EXPLOSÃO A VAPOR COMO PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSAS  
LIGNOCELULÓSICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL**

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:**

---

**Giovani Leone Zobot, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Anderson Dal Molin, Me. (UFSM)**

---

**Marcus Vinícius Tres, Dr. (UFSM)**

Cachoeira do Sul, RS  
(2019)

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço aos meus pais, Cristiane Felix Montagner e Valcir Antonio Montagner, pela dedicação que demonstraram comigo ao longo da vida, exprimindo confiança, atenção, paciência, carinho, ensinamentos, e principalmente, amor. Obrigado por tudo.*

*Agradeço a minha irmã, Láisa Felix Montagner, por toda amizade e amor que sempre tivemos. Desculpe se em algum momento não pude dar a devida atenção e desculpe pela falta de paciência em algumas ocasiões.*

*Agradeço a minha dinda Maria Nelci Elesbão, a tia Terezinha Juraci Elesbão Luiz, a vó Elvira Elesbão Felix, o vô José Raimundo Felix e o tio Márcio Elesbão Felix por toda ajuda prestada ao longo destes vinte e dois anos de vida. Agradeço também pelos incentivos, aprendizados e amor.*

*Agradeço os meus colegas Gustavo Renz Pretto e Luiz Felipe Santana por toda a ajuda durante o desenvolvimento do TCC e pela parceria e amizade demonstrada ao longo do curso.*

*Agradeço o Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE) por disponibilizar o espaço e os equipamentos para o desenvolvimento do estudo.*

*Meu muito obrigado ao Prof. Dr. Giovani Leone Zabet por ser o meu orientador. Agradeço por toda paciência, ajuda, amizade, motivação, dedicação e aprendizado. Continue sendo esse excelente profissional!*

*Agradeço aos avaliadores Prof. Me. Anderson Dal Molin e Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres por aceitarem o convite e por todo o conhecimento disponibilizado ao longo do curso.*

*Agradeço todos os professores da graduação pela atenção, pelos ensinamentos e conhecimentos proporcionados ao longo curso.*

*Agradeço todos os amigos, colegas e familiares pela amizade, apoio, compreensão, trocas de conhecimento e que de uma forma ou outra me ajudaram chegar até aqui.*

*"Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua produção ou a sua construção. Quem ensina aprende ao ensinar e quem aprende ensina ao aprender."*

*(Paulo Freire)*

## RESUMO

### **EXPLOSÃO A VAPOR COMO PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL**

AUTOR: Luigi Felix Montagner  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Atualmente os governos estão construindo estratégias para substituir cada vez mais o consumo de combustíveis fósseis pela utilização de combustíveis que sejam renováveis e sustentáveis. Isto se deve ao fato de que as reservas de petróleo, principal fonte energética mundial, está em iminente escassez e que o seu uso acarreta problemas à preservação ambiental. Desta forma, o uso de biocombustíveis, especialmente o bioetanol de segunda geração (2G), é uma alternativa para amenizar estes problemas. O etanol 2G é obtido através de biomassas de composição lignocelulósica, no qual são matérias-primas promissoras, que estão disponíveis em grandes quantidades e possuem baixo valor de mercado no Brasil. Neste estudo foram utilizados resíduos de oliveira da variedade Arbequina para a realização dos ensaios. Os olivais fornecem grande quantidade de biomassa, que pode ser obtida através do material de poda ou através dos processos de extração de azeite, gerando resíduos sólidos e líquidos, que devem ser tratados ou reaproveitados. Assim, para transformar materiais lignocelulósicos (biomassa) em bioetanol, geralmente adotam-se cinco etapas de transformações, as quais consistem em realizar um pré-tratamento da biomassa, a hidrólise da celulose e das hemiceluloses, a fermentação, a separação do etanol por destilação e o tratamento de efluentes. O pré-tratamento é uma das etapas mais caras da produção de bioetanol e ainda está em fase de ajustes, ou seja, é um assunto que precisa ser adequadamente estudado. Portanto, este estudo teve como objetivo empregar o método de explosão a vapor como pré-tratamento de resíduos de oliveira como uma das etapas para a produção de bioetanol, de forma a determinar quais condições impostas de temperatura, pressão, umidade e tempo aperfeiçoam o processo de hidrólise subcrítica. O pré-tratamento de explosão a vapor é uma das técnicas mais eficientes e utilizadas, que possui como vantagens o baixo investimento de capital e o baixo impacto ambiental. Portanto, o processo de explosão a vapor consiste basicamente em submeter a biomassa a alta temperatura e pressão (utilizando água), seguido de uma ruptura mecânica dos materiais pré-tratados por um processo de descarga violenta em um tanque de coleta. Nesta pesquisa, de modo geral, o pré-tratamento de explosão a vapor não incrementou a formação de açúcares redutores, embora alguns ensaios apresentaram resultados promissores. Portanto, destaca-se um rendimento de 19,66 g/L de concentração de açúcares redutores, indicando que valores nesta faixa podem favorecer o processo de fermentação para produção de biocombustível. A extração de azeite com CO<sub>2</sub> supercrítico apresentou resultados satisfatórios e condizentes com a literatura da área, alcançando rendimentos de até 2,83%.

**Palavras-chave:** Bioetanol. Pré-tratamento. Explosão a vapor. Resíduos de oliveiras.

## ABSTRACT

### STEAM EXPLOSION AS A BIOMASS PRE-TREATMENT FOR BIOETHANOL PRODUCTION

AUTHOR: Luigi Felix Montagner  
ADVISOR: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Governments are currently building strategies to increasingly replace fossil fuel consumption by renewable and sustainable fuels. This occurs because oil reserves, the world's main energy source, are in imminent shortage, which can cause problems for environmental preservation. Thus, the use of biofuels, especially second-generation bioethanol (2G), is an alternative to alleviate this kind of problems. 2G ethanol is obtained from lignocellulosic biomass, which are promising raw materials available in large quantities and have low market value in Brazil. In this study, olive residues of the Arbequina variety were used for the tests. Olive groves provide a large amount of biomass, which can be obtained through pruning material or through olive oil extraction processes, generating solid and liquid residues, which must be treated or reused. In such case, in order to transform lignocellulosic materials (biomass) into bioethanol, five transformation steps are generally adopted, which consist of performing biomass pretreatment, cellulose and hemicelluloses hydrolysis, fermentation, ethanol separation and wastewater treatment. Pretreatment is one of the most expensive stages for bioethanol production and is still advancing on knowledge. It is a subject that needs to be properly studied. Therefore, this study aimed to use the steam explosion method for olive waste pretreatment as one of the steps for bioethanol production in order to evaluate which conditions of temperature, pressure, humidity and time can improve the subcritical hydrolysis process. In this research, in general, the steam explosion pretreatment did not increase the formation of reducing sugars, but some tests showed promising results. Therefore, a yield of 19.66 g/L of reducing sugars was obtained, indicating that values in this range may favor biofuel production. The extraction of olive oil with supercritical CO<sub>2</sub> showed satisfactory results and consistent with the scientific literature, reaching yields of up to 2.83%.

**Keywords:** Bioethanol. Pretreatment. Steam explosion. Olive residues.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos constituintes da oliva.....	15
Figura 2 - Diagrama relacionando os subprodutos obtidos com os sistemas utilizados nas indústrias de azeite .....	17
Figura 3 - Esquema de separação dos componentes da biomassa .....	19
Figura 4 – Diagrama de fases da água .....	24
Figura 5 – Reator com e sem a manta térmica a ser empregado no pré-tratamento de explosão a vapor .....	26
Figura 6 – Diagrama apresentando os processos realizados neste estudo .....	30
Figura 7 – Unidade de extração de CO <sub>2</sub> contendo os equipamentos (da esquerda para a direita) banho ultratermostático, bomba de vazão volumétrica, banho de aquecimento e cilindro de CO <sub>2</sub> .....	33
Figura 8 – Válvula de extração do tipo agulha micrométrica.....	35
Figura 9 – Diagrama da unidade usada para a explosão a vapor; 1: reservatório de CO <sub>2</sub> ; 2: válvula de bloqueio; 3: manômetro; 4: banho de resfriamento; 5: bomba de pressurização; 6: banho de aquecimento; 7: válvula de alívio; 8: reator de explosão a vapor; 9: válvula micrométrica; 10: reservatório de coleta .....	35
Figura 10 – Tubos de ensaios contendo as amostras de óleo .....	39
Figura 11 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 1 e 5 .....	42
Figura 12 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 2 e 6 .....	43
Figura 13 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 3 e 7 .....	44
Figura 14 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 4 e 8 .....	45
Figura 15 – Os quatro ensaios mais promissores em termos de produção de açúcares redutores .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média majoritária das olivas .....	15
Tabela 2 – Poder calorífico em kcal/kg do bagaço e do caroço de oliva.....	17
Tabela 3 – Comparação entre hidrólises ácida, enzimática e subcrítica.....	23
Tabela 4 – Dados inseridos no equipamento NT 815 Centrífuga Refrigerada.....	32
Tabela 5 – Condições usadas de temperatura, pressão e vazão durante o processo de extração de CO <sub>2</sub> supercrítico .....	34
Tabela 6 – Planejamento experimental do processo de explosão a vapor .....	36
Tabela 7 – Porcentagens de óleo retiradas do resíduo da extração de azeite extravirgem utilizando CO <sub>2</sub> supercrítico .....	38
Tabela 8 – Rendimentos das extrações do azeite de oliva apresentados pelo pesquisador Cebola (2014) .....	40
Tabela 9 – Planejamento experimental do processo de hidrólise subcrítica das amostras não explodidas .....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
1.3	JUSTIFICATIVA .....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
2.1	RESÍDUOS DE OLIVEIRA .....	14
<b>2.1.1</b>	<b>Resíduos Provenientes do Processo de Extração de Azeite e seus Respectivos Poderes Caloríficos</b> .....	<b>15</b>
2.2	PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO .....	17
<b>2.2.1</b>	<b>Biomassa lignocelulósica</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Celulose</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Hemicelulose</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Lignina</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Pré-tratamento da biomassa</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Hidrólise da celulose e da hemicelulose</b> .....	<b>21</b>
2.3	EXPLOSÃO A VAPOR .....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Reator do processo de explosão a vapor</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Severidade do pré-tratamento</b> .....	<b>25</b>
2.4	EXPLOSÃO DE FIBRA DE AMÔNIA (AFEX) .....	27
2.5	EXPLOSÃO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO .....	27
2.6	HIDRÓLISE ÁCIDA .....	28
2.7	HIDRÓLISE ALCALINA .....	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	31
<b>3.1.1</b>	<b>Secagem do bagaço</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Centrifugação</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Liofilização</b> .....	<b>32</b>
3.2	EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO .....	33
3.3	EXPLOSÃO A VAPOR E HIDRÓLISE SUBCRÍTICA .....	35
3.4	ANÁLISES .....	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>38</b>
4.1	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES .....	38
<b>4.1.1</b>	<b>Extração do óleo com CO<sub>2</sub> supercrítico</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Hidrólise das amostras explodidas</b> .....	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>48</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, principal fonte energética mundial, estão motivando cada vez mais os governos a buscarem outras fontes viáveis de energias alternativas, de preferência renováveis e sustentáveis. Assim, uma crescente preocupação causada por questões ambientais, iminente escassez das reservas e problemas econômicos nacionais relacionados à dependência energética de fontes externas reforçam cada vez mais a importância da produção comercial dos biocombustíveis (ANDRADE, 2014; GUILHERME, 2012; LEITE; LEAL, 2007).

A biomassa, por apresentar baixos custos de produção no Brasil e ser uma das mais abundantes fontes de energia, atrai o interesse da comunidade acadêmica por poder ser biologicamente convertida em combustíveis líquidos ou gasosos, apresentando boas taxas de rendimento. Entre os biocombustíveis líquidos, destaca-se o etanol que pode ser produzido com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcar, podendo ser de primeira ou de segunda geração. Desta forma, os biocombustíveis de segunda geração são produzidos pela hidrólise de materiais lignocelulósicos seguida da fermentação (PEREIRA et al., 2013).

Antes de iniciar a transformação da biomassa em açúcares fermentescíveis (processo de fermentação) para assim produzir um biocombustível, torna-se necessário realizar um pré-tratamento. Assim, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para aumentar a bioconversão dos polímeros (celulose e hemicelulose) em seus açúcares é um assunto intensamente estudado, pois a natureza intrincada da estrutura química da parede celular da biomassa lignocelulósica dificulta significativamente a hidrólise da celulose e a conversão do bioetanol. Por isso, é necessário efetuar um pré-tratamento para decompor a hemicelulose e a celulose antes da hidrólise. Porém, em relação ao custo econômico, o pré-tratamento é uma das etapas mais custosas da produção do bioetanol (SANDERSON, 2006; FANG et al., 2011) e precisa ser adequadamente estudada.

A fim de produzir bioetanol com custo competitivo, se faz necessário melhorar a eficiência do pré-tratamento. Deste modo, a explosão a vapor como método de pré-tratamento é uma das técnicas mais utilizadas. As vantagens do pré-tratamento por explosão a vapor incluem baixo investimento de capital, requisitos moderados de energia e baixo impacto ambiental. Não são necessários produtos químicos ácidos, básicos ou solventes que simplifiquem os estágios posteriores da biorrefinaria (PIELHOP et al., 2016).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Neste contexto, o objetivo geral deste estudo foi aplicar o método de explosão a vapor como pré-tratamento de resíduos de oliveira como uma das etapas para a produção de bioetanol, de forma a determinar quais condições impostas de temperatura, pressão, umidade e tempo aperfeiçoam o processo de hidrólise subcrítica.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos a serem alcançados neste estudo foram:

- 1) Realizar a secagem do bagaço da extração de azeite de oliva através dos processos de centrifugação e liofilização;
- 2) Extrair o óleo residual do bagaço utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico na unidade de extração, submetendo as amostras em diferentes condições de pressão, vazão volumétrica de solvente e temperatura;
- 3) Realizar o pré-tratamento de explosão a vapor nas amostras em que foi retirado o azeite de oliva, determinando quais condições de pressão, umidade, tempo e temperatura são mais eficientes para o processo;
- 4) Comparar a eficácia do método de explosão a vapor através das análises entre as amostras explodidas submetidas posteriormente à hidrólise e as amostras sem algum pré-tratamento.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

Sistemas sustentáveis renováveis que ecologicamente não agredem o meio ambiente de forma severa estão em grande pauta atualmente. Portanto, o presente estudo torna-se relevante devido ao fato de apresentar uma fonte energética renovável que utiliza como matéria-prima biomassas de oliveiras para a produção de bioetanol 2G. Desta forma, a produção de biocombustíveis através dos resíduos de oliva evita o uso de alimentos para a produção de combustíveis (como no caso do bioetanol de primeira geração, o qual compete com o açúcar de cozinha) e auxilia no controle do descarte incorreto do bagaço de oliva, pois aproveita a biomassa das oliveiras descartadas ao meio ambiente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica deste estudo serão abordados os principais conceitos relacionados à questão da pesquisa. Para isso, buscas em literaturas são fundamentais no auxílio do agrupamento de informações sobre os resíduos de oliveiras, desenvolvimento/produção dos biocombustíveis (especificamente o bioetanol 2G) e os métodos utilizados no pré-tratamento de explosão a vapor.

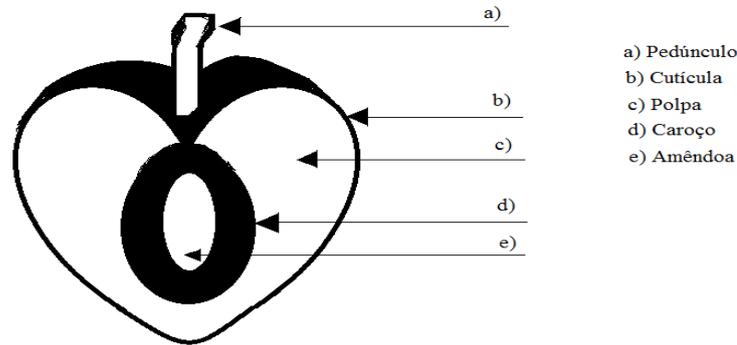
### 2.1 RESÍDUOS DE OLIVEIRA

A oliveira é uma árvore dicotiledônea típica da bacia mediterrânea, pertencente à família Oleaceae, que se adapta muito bem ao clima subtropical e temperado. Portanto, é a única espécie desta família que produz frutos comestíveis, sendo que o seu fruto, a oliva, é valorizado comercialmente para a obtenção de azeite e para a produção de azeitona de mesa (GUILHERME, 2012).

Os olivais fornecem grande quantidade de biomassa, que pode ser obtida através do material de poda ou através da laboração da azeitona nos lagares (ambiente onde se utiliza algum aparelho para esmagar as olivas, com o objetivo de obter o azeite). Assim, durante o processamento de olivas (azeitonas), obtem-se grande quantidade de subprodutos, podendo ser resíduos sólidos e líquidos, que devem ser tratados ou reaproveitados para prevenir danos ambientais oriundos de seu mau direcionamento (FREITAS, 2007; MEDEIROS et al., 2016).

O fruto da oliveira, em termos botânicos, é uma drupa (fruto carnoso contendo apenas uma semente) de mesocarpo carnudo rico em lipídios, ou seja, é constituído pela cutícula, polpa e por um endocarpo (caroço). No caroço, encontra-se a amêndoa, embrião e as reservas alimentares do fruto (RAMALHEIRO, 2009; BRITO, 2016). A Figura 1 e a Tabela 1 indicam os elementos constituintes e a composição mássica média das olivas (em porcentagem), respectivamente.

Figura 1 - Elementos constituintes da oliva



Fonte: Autor.

Tabela 1 – Composição média majoritária das olivas

Constituintes	Polpa	Caroço	Semente
	(%, base mássica)	(%, base mássica)	(%, base mássica)
Água	50-60	9,3	30
Óleo	15-30	0,7	27,3
Constituintes azotados	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 (substâncias aromáticas)	2-22,5	0,1	0,5-1
Outros	-	3,4	2,3

Fonte: Adaptado de WANG et al. (2006).

### 2.1.1 Resíduos Provenientes do Processo de Extração de Azeite e seus Respectivos Poderes Caloríficos

O resíduo constituído pela biomassa produzida durante o processo de extração do azeite é mais interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Assim, o resíduo proveniente deste processo, que se denomina bagaço, é composto por partes do caroço triturado, água, polpa e epicarpo dos frutos. O rendimento médio deste processo é baixo, que é em torno de 20%, ou seja, a cada 5 kg de olivas obtem-se no máximo 1 L de azeite. A partir destes dados pode-se concluir que a atividade gera muita biomassa, o que torna-se um fator positivo para a produção de bioetanol (MEDEIROS et al., 2016).

Desta forma, o subproduto (bagaço) gerado/obtido está interligado com o sistema de extração empregado, que pode ser o sistema de prensa hidráulica, centrifugação contínua de

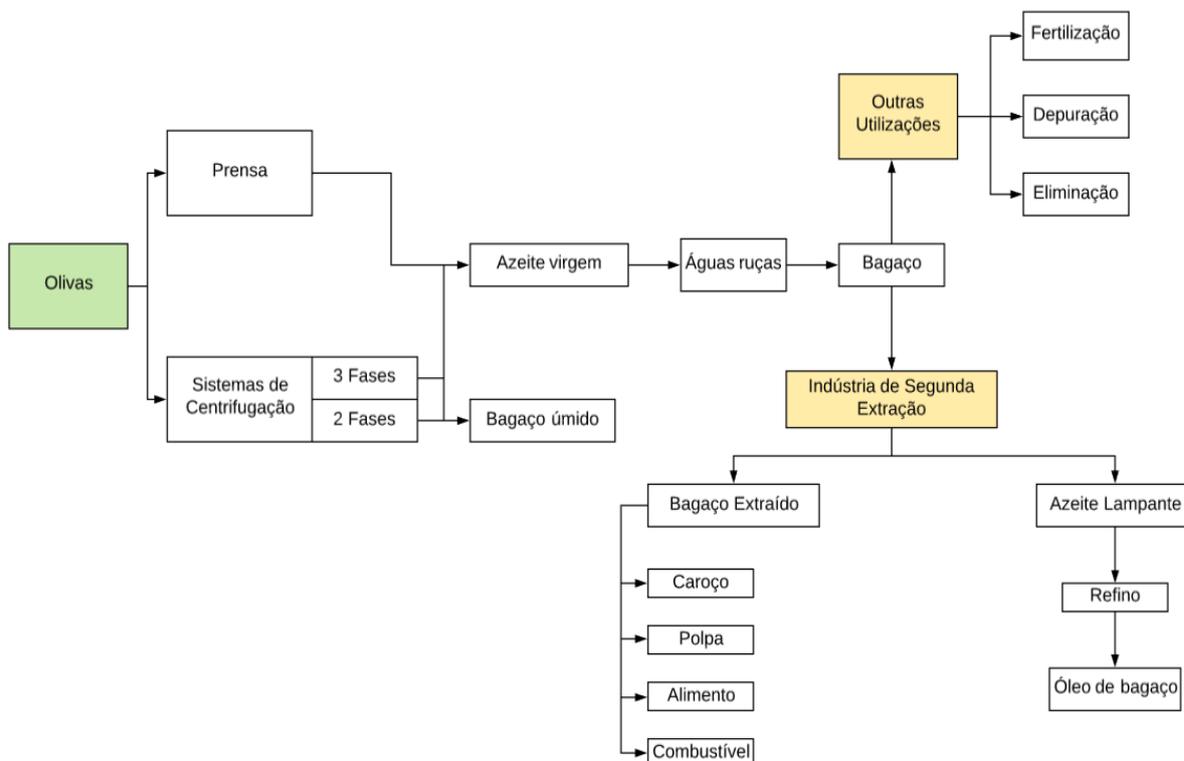
três fases e centrifugação contínua de duas fases (MEDEIROS et al., 2016; GUILHERME, 2012). No sistema de prensa hidráulica, a oliva é moída e batida, obtendo-se uma pasta, onde é transferida para uma prensa que, através da pressão exercida, separa a fase líquida (mistura de azeite e de água residual) da fase sólida (bagaço de azeitona). Desta forma, os subprodutos gerados neste processo, além do azeite, são águas ruças (líquido de tonalidade escura com cheiro desagradável que se forma durante a separação da fase líquida com a fase sólida por processo de decantação ou centrifugação) e um sólido constituído por uma mistura de caroços, peles e celulose (BRITO, 2016; GUILHERME, 2012).

O sistema de centrifugação contínua de três fases consiste basicamente em utilizar centrífugas horizontais, chamadas de decantadores, para separar os subprodutos. Os subprodutos gerados são iguais ao do processo de prensa hidráulica, porém com quantidades diferentes. Assim, do total, retira-se aproximadamente 20% de azeite, 30% de bagaço de oliva e 50% de águas ruças. A vantagem deste método, se baseia em obter menores custos operacionais e taxas de desempenho e produção mais altas (GÓMEZ et al., 2010; BRITO, 2016).

O funcionamento do sistema de centrifugação contínua de duas fases é similar ao de três fases. Porém, neste modo não são gerados os subprodutos de águas ruças (as centrífugas utilizadas geralmente conseguem separar o azeite dos outros resíduos sem a necessidade de inserir água no sistema). Portanto, neste processo, obtêm-se como subprodutos o azeite e o bagaço de azeitona úmido, com porcentagens de 20% e 80% respectivamente (BRITO, 2016; GUILHERME, 2012).

A partir destas informações torna-se possível obter as propriedades físico-químicas dos resíduos de oliva, que estão relacionados com os processos de extração de azeite. No momento de produzir o bioetanol, torna-se muito importante o conhecimento destas propriedades, pois a partir delas é possível determinar a qualidade do processo empregado para produzir o biocombustível, a eficiência e a viabilidade econômica (fator que define a produção do biocombustível com base na transformação dos subprodutos). Desta forma, a seguir é apresentada a Figura 2 (diagrama que relaciona os subprodutos obtidos com os sistemas utilizados nas indústrias de azeite) e a Tabela 2 (contém o poder calorífico em kcal/kg do bagaço e do caroço de azeitona).

Figura 2 - Diagrama relacionando os subprodutos obtidos com os sistemas utilizados nas indústrias de azeite



Fonte: Autor.

Tabela 2 – Poder calorífico em kcal/kg do bagaço e do caroço de oliva

<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Poder calorífico (kcal/kg)</b>
Bagaço proveniente de prensas	2800-3000
Bagaço de sistema de centrifugação a 3 fases	2500-2800
Bagaço de sistema de centrifugação a 2 fases	3500
Caroço	4000

Fonte: Adaptação de FREITAS (2007).

## 2.2 PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Atualmente, no mundo, tem-se uma perspectiva de aumento do consumo do biocombustível, especificamente o etanol, devido à preocupação mundial em reduzir os problemas ambientais (exigências do Protocolo de Kyoto) causados por combustíveis fósseis e pelo aumento do custo de compra do petróleo. Desta forma, em diversos países foram criadas

legislações ambientais que obrigam o uso de biocombustíveis em meios de transportes e obrigam à mistura do etanol na gasolina, como no caso do Brasil (PACHECO, 2011).

O bioetanol é classificado de duas maneiras, conforme a sua produção/origem, podendo ser de primeira geração (1G) ou segunda geração (2G). No Brasil, a diferença entre eles consiste basicamente em que o 1G é obtido a partir dos açúcares naturais da cana-de-açúcar (sacarose) enquanto que o 2G (também conhecido como lignocelulósico) é obtido através de biomassas de composição lignocelulósica, sendo que neste estudo foi avaliada a biomassa provinda das oliveiras. Desta forma, os compósitos lignocelulósicos (compósito complexo que é composto por vários polissacarídeos) são matérias-primas promissoras que possuem como ponto positivo a sua grande disponibilidade e baixo custo. Porém, os custos para a produção do bioetanol 2G são relativamente altos quando comparados a outros processos convencionais, devido possivelmente à falta de otimização das fases de transformação do combustível. Portanto, é uma tecnologia em fase de aperfeiçoamento que vem sendo estudada para aperfeiçoamentos (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007).

Segundo Albarelli (2013), para transformar os materiais lignocelulósicos (bagaço) em bioetanol, geralmente adotam-se cinco etapas de transformações, que consistem em realizar:

- 1) Pré-tratamento da biomassa (neste estudo, mais especificamente, o método de explosão a vapor);
- 2) Hidrólise da celulose e das hemiceluloses;
- 3) Fermentação;
- 4) Separação do etanol;
- 5) Tratamento de efluentes.

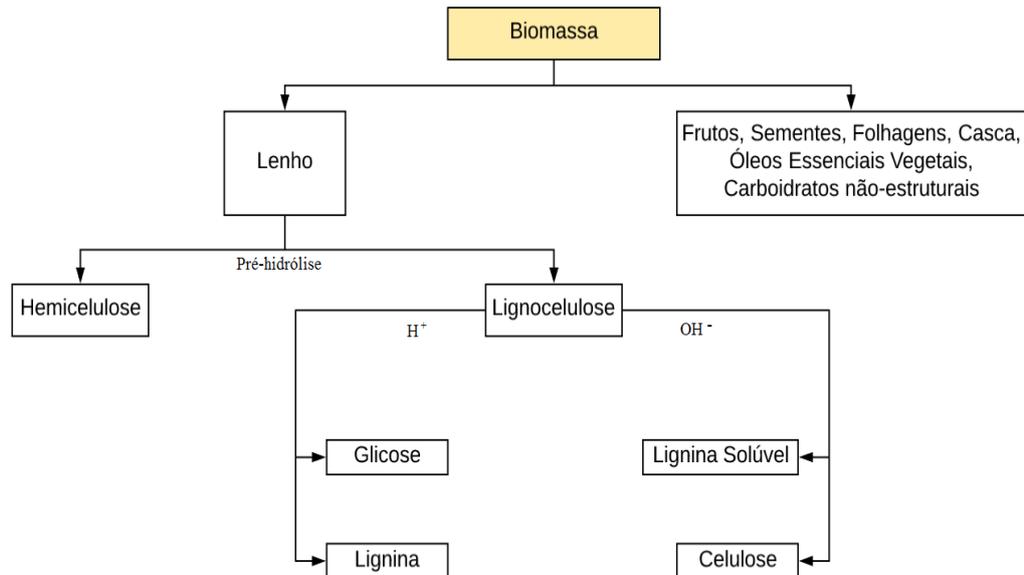
### **2.2.1 Biomassa lignocelulósica**

O bioetanol 2G é produzido a partir das biomassas lignocelulósicas. Desta forma, a matéria vegetal lignocelulósica é constituída basicamente por três substâncias principais: a celulose, a hemicelulose e a lignina. O conteúdo desses componentes na biomassa varia dependendo do tipo de biomassa, ou seja, as espécies de plantas lenhosas têm fibras fortemente ligadas e são mais ricas em lignina, enquanto as plantas herbáceas têm fibras mais frouxamente ligadas, indicando menor teor de lignina (SILVA; JÚNIOR; PINTO, 2010; STEFANIDIS et al., 2013).

Antes de iniciar o processo de transformação, os componentes da biomassa precisam ser separados, ou seja, deve-se separar os frutos, as sementes, as folhagens e a casca, e depois

extraír os óleos essenciais, vegetais e os carboidratos não-estruturais. Após esta separação tem-se o lenho que contém aproximadamente 20 a 25% de hemiceluloses, 25 a 30% de lignina e 45 a 55% de celulose (SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001). A Figura 3 apresenta o esquema de separação dos componentes da biomassa.

Figura 3 - Esquema de separação dos componentes da biomassa



Fonte: Autor.

### 2.2.2 Celulose

A celulose é o principal componente estrutural da parede vegetal das plantas. É um biopolímero de dímeros de glicose, que é constituída por cadeias não ramificadas de unidades de D-Glicose, unidas por ligações glicosídicas. Este biopolímero é composto por regiões cristalinas e amorfas, ou seja, estas ligações formam as microfibrilas, estruturas em forma de bastão que possuem regiões orientadas (cristalinas) e desorientadas (amorfas). Assim, o componente amorfo é digerido mais facilmente por enzimas do que o componente cristalino. O tamanho da cadeia da celulose varia de 100 a 14000 resíduos de açúcar, de acordo com sua origem vegetal e grau de polimerização que esta tenha sofrido (SILVA; JÚNIOR; PINTO, 2010; VÁSQUEZ et al., 2007).

Para se classificar os polímeros celulósicos, deve-se levar em conta o índice de cristalinidade e o grau de polimerização. O grau de polimerização informa a frequência relativa de ligações glicosídicas internas e terminais, disponíveis para atuação de celulasas. O índice de cristalinidade está associado à reatividade do substrato e pode ser quantificado pelo método de

difração de raios X (CONCEIÇÃO, 2010). Estas características conferem à macromolécula da celulose grande resistência à hidrólise, que em outras palavras significa dizer que representa um grande desafio para a utilização dos materiais lignocelulósicos em aplicações biotecnológicas, como a produção de etanol de segunda geração (ARANTES; SADDLER, 2010; SILVA; JÚNIOR; PINTO, 2010).

### **2.2.3 Hemicelulose**

A hemicelulose é uma estrutura de carboidratos complexos que consiste em diferentes polímeros como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e ácidos de açúcar. O componente dominante da hemicelulose de madeira dura e plantas agrícolas, como gramíneas e palha, é o xilano, enquanto que para madeira macia o componente dominante é a glucomanana. A hemicelulose tem um peso molecular menor que a celulose e ramifica-se com cadeias laterais curtas que consistem em diferentes açúcares, que são polímeros hidrolisáveis. A hemicelulose serve de ligação entre a lignina e as fibras celulósicas, conferindo maior rigidez para toda a rede celulose-hemicelulose-lignina. A solubilidade dos diferentes compostos hemicelulósicos é em ordem decrescente: manose, xilose, glicose, arabinose e galactose. A solubilidade aumenta com o aumento da temperatura (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

### **2.2.4 Lignina**

A lignina é o terceiro componente da madeira macromolecular, sendo uma macromolécula complexa de polímero fenólico, composta por um sistema aromático que contém unidades fenilpropanóides (hidroxicinamila, p-coumaryl, coniferil e sinapil álcoois que constituem a maior parte da rede de lignina). A lignina é o constituinte não-carboidrato mais abundante do material lignocelulósico. Sua presença representa um grande problema para o processo de conversão de biomassa, pois a estrutura física da lignocelulose nativa é intrinsecamente resistente ao ataque enzimático, especialmente a celulose. Do ponto de vista morfológico, a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como nas paredes secundárias. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente nas paredes celulares, interpenetrando as fibras e fortalecendo as paredes celulares. Assim, verifica-se que existe mais lignina nas madeiras moles do que nas

madeiras duras, sendo que notam-se algumas diferenças estruturais entre as ligninas de madeira macia e de madeira dura (VÁSQUEZ et al., 2007; FENGEL, 1989).

### **2.2.5 Pré-tratamento da biomassa**

A presença de lignina e hemicelulose dificulta o acesso da enzima celulase à celulose, que, conseqüentemente, diminui a eficiência da hidrólise. Desta forma, o objetivo do pré-tratamento é remover a lignina e a hemicelulose, reduzindo a cristalinidade da celulose e aumentando a porosidade dos materiais. A escolha do pré-tratamento pode ter um impacto significativo nos custos da biorrefinaria e nas decisões de processamento, incluindo seleção de matérias-primas, escolha de enzimas, microorganismos e aplicações de tratamento de resíduos. Atualmente existe um grande número de opções de pré-tratamento disponíveis, cada um com certas vantagens e desvantagens. Portanto, pode-se utilizar, por exemplo, o método de explosão a vapor, explosão de fibra de amônia, explosão com CO<sub>2</sub> supercrítico, hidrólise ácida e hidrólise alcalina para pré-tratar a biomassa (SUN; CHENG, 2002; GARLOCK et al., 2011).

Segundo Garlock (2011), o pré-tratamento deve atender alguns requisitos, como: (1) melhorar a formação de açúcares ou a capacidade de formar subseqüentemente açúcares por hidrólise enzimática; (2) evitar a degradação ou perda de carboidratos; (3) evitar a formação de subprodutos inibitórios aos processos subseqüentes de hidrólise e fermentação; e (4) ser rentável (GARLOCK et al., 2011).

### **2.2.6 Hidrólise da celulose e da hemicelulose**

De uma maneira sucinta, o processo de hidrólise consiste em dissociar a celulose em glicose e a hemicelulose em glicose e xilose, sendo que esse processo pode ser feito através de ácidos, por ação de enzimas ou utilizando tecnologia subcrítica. A hidrólise enzimática apresenta um maior potencial, pois apresenta altos rendimentos e não torna-se necessário utilizar equipamentos mais robustos se comparado com o método utilizando ácidos. Um fator importante a observar é que a hidrólise da celulose ocorre espontaneamente em água pura, ou seja, é um processo extremamente lento que o torna economicamente inviável até o momento (LYND; ELANDER; WYMAN 1996; CARLY, 2011; ALBARELLI, 2013).

A hidrólise ácida oferece como vantagem tempos reduzidos de reação, podendo ser efetuada por ácidos diluídos ou concentrados. A desvantagem deste método está relacionada com problemas de corrosão e recuperação do ácido. Assim, o processo de hidrólise com ácido

diluído apresenta um menor rendimento se comparado com o processo utilizando ácido concentrado. Porém, é uma tecnologia promissora para produção de álcool porque os equipamentos estão sujeitos a menor corrosão. O alto custo de energia ocasionado pela necessidade de altas temperaturas e pressões também prejudicam a viabilidade deste processo. Em contrapartida, o método usando ácido concentrado opera em baixas temperaturas, o que ocasiona um menor consumo energético que, conseqüentemente, é mais atrativo economicamente (SILVA; JÚNIOR; PINTO, 2010; DUARTE, 1989).

Atualmente, como uma alternativa eficiente para dissociar a biomassa lignocelulósica, utiliza-se a hidrólise subcrítica. Esta técnica é denominada desta forma porque faz-se o uso de água quente a temperaturas elevadas (variando entre 100 e 374°C) sob alta pressão, mantendo-a no estado líquido. Portanto, é uma tecnologia promissora que tem o potencial de quebrar biopolímeros de celulose e hemiceluloses em açúcares simples e em pequenas moléculas para fermentação. Comparada com a hidrólise enzimática, a hidrólise subcrítica requer intervalos de tempo curtos e não requer etapas de separação de solventes como as exigidas pela hidrólise ácida. Assim, a água subcrítica tem baixa viscosidade e alta difusividade, o que facilita sua penetração na complexa estrutura da matriz lignocelulósica (LI et al., 2016; POURALI et al., 2009; ABAIDE et al., 2019). A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os métodos de hidrólise por ácidos, por ação de enzimas e utilizando tecnologia subcrítica.

Tabela 3 – Comparação entre hidrólises ácida, enzimática e subcrítica

<b>Variável comparada</b>	<b>Hidrólise enzimática</b>	<b>Hidrólise com ácido diluído</b>	<b>Hidrólise com água subcrítica</b>
Condições amenas de hidrólise	Sim	Não	Não
Altos rendimentos de hidrólise	Sim	Não	Sim
Produção de inibidores durante a hidrólise	Sim	Não	Sim
Formação de inibidores como subproduto	Não	Sim	Sim
Baixo custo de catalisadores	Não	Sim	Sim
Baixo tempo de hidrólise	Não	Sim	Sim

Fonte: Adaptação de TAHERZADEH e KARIMI (2007).

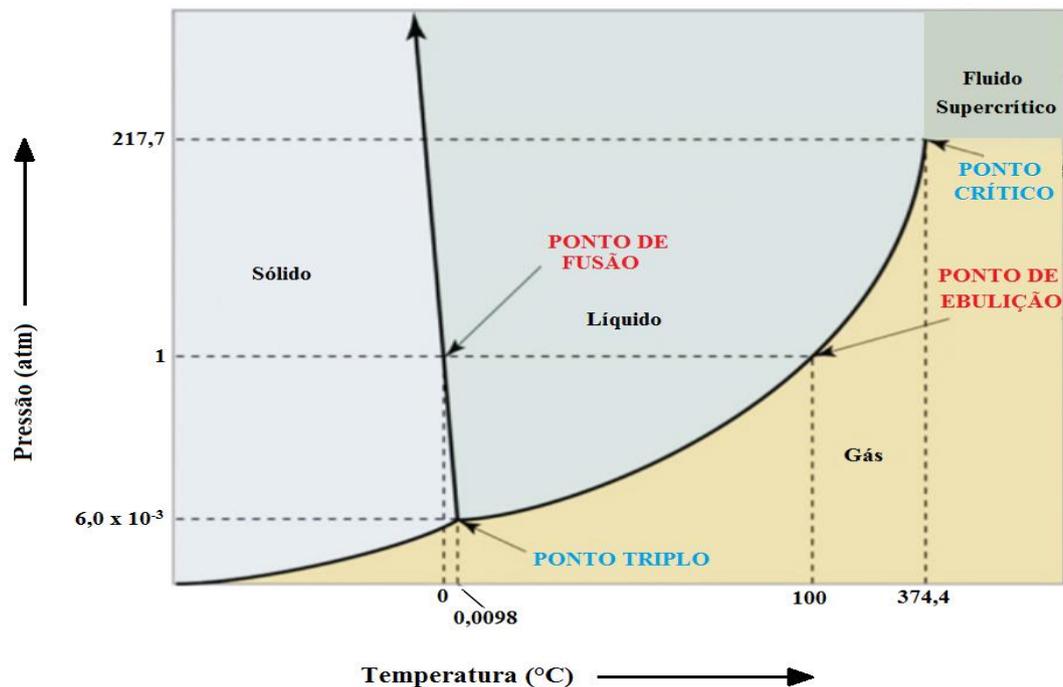
### 2.3 EXPLOSÃO A VAPOR

O método de explosão a vapor tem demonstrado muito interesse pela comunidade científica. Isso se deve ao fato de ser tecnicamente eficiente para o pré-tratamento de diferentes materiais lignocelulósicos. Foi desenvolvido por Mason (1926) e posteriormente por Babcock (1932), duas patentes pioneiras na área. Desta forma, o processo de explosão a vapor consiste basicamente em submeter a biomassa a alta temperatura e pressão (utilizando água), seguido de uma ruptura mecânica dos materiais pré-tratados por um processo de descarga violenta (explosão) em um tanque de coleta (MORI, 2015; PIELHOP et al., 2016; TOMÉ, 2014).

No pré-tratamento de explosão a vapor, primeiro trata-se a biomassa com vapor saturado por um período de tempo pré-determinado. A acessibilidade do vapor para as estruturas internas de lignocelulose é alta devido à alta difusão em fase de vapor. O vapor condensado aquece a biomassa, de forma que sua estrutura microporosa “capilar” é embebida em água quente líquida. Isso ocasiona a liberação de ácidos da fração hemicelulósica, diminuindo o pH. As condições ácidas moderadas podem especialmente hidrolisar a hemicelulose (auto-hidrólise), sendo que a clivagem de ligações de lignina éter estão presentes no processo. Essa quebra da estrutura da lignocelulose e a remoção da hemicelulose melhoram a digestibilidade enzimática. No final do tratamento, a pressão é liberada abruptamente através da abertura da válvula do reator, que

descarrega a pasta de biomassa em um tanque de sopro (“pistola de vapor”). Devido à queda súbita de pressão (normalmente à pressão ambiente de 1 bar), a água superaquecida evapora quase que instâneamente. A repentina evaporação da “água interna” força, literalmente, uma explosão da biomassa e provoca extensa desfibrilação e até ruptura de fibras (PIELHOP et al., 2016). A evaporação quase que instântanea da água que ocorre no final do processo pode ser compreendida através da Figura 4, que apresenta um diagrama genérico das fases da água.

Figura 4 – Diagrama de fases da água



Fonte: Adaptado de WITHAG et al. (2012).

O pré-tratamento de explosão a vapor pode ser separado e compreendido em duas etapas, a auto-hidrólise e a descompressão. Na auto-hidrólise, ocorre a formação de ácido acético a partir dos grupos acetil devido às altas temperaturas empregadas no processo. Na etapa de descompressão, acontece a ruptura mecânica da estrutura lignocelulósica através da evaporação da umidade presente nas fibras, ou seja, este processo físico causa a redução do tamanho das partículas da biomassa, aumentando o acesso enzimático à celulose. Portanto, apenas uma porção limitada da lignina é removida durante o pré-tratamento, sendo que o restante é redistribuído na superfície da fibra devido às reações de fusão e despolimerização/repolimerização. A eficiência do pré-tratamento está interligada com as condições aplicadas no processo, ou seja, temperatura empregada, tamanho da partícula, teor de umidade e tempo de tratamento aplicado à biomassa (TOMÉ, 2014; SILVA, 2017; ANDRADE, 2014; ALVIRA et al., 2010).

Segundo Pielhop et al. (2016), o pré-tratamento de explosão a vapor apresenta algumas vantagens, dentre as quais se destacam o baixo investimento de capital, moderadas necessidades energéticas, baixo impacto ambiental e não torna-se necessário a utilização de produtos químicos ácidos, básicos ou solventes que simplifiquem os estágios posteriores da biorrefinaria, reduzindo o custo do processo. Em alguns casos, quando se trabalha com grandes partículas de biomassa, é recomendável utilizar a pistola a vapor, que a sua função é reduzir o tamanho das partículas durante a etapa de explosão de uma maneira eficiente em termos energéticos (PIELHOP et al., 2016).

Apesar de ser dito que não se necessita utilizar produtos químicos durante o processo de explosão a vapor, em alguns casos faz-se o uso de catalisadores para agilizar o processo e melhorar a sua eficiência. O dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) são exemplos de catalisadores que podem ser utilizados (MORI, 2015).

### **2.3.1 Reator do processo de explosão a vapor**

O sistema do reator utilizado durante o pré-tratamento de explosão a vapor engloba três equipamentos principais: um reator, uma câmara de recepção e um gerador de vapor. As dimensões destes equipamentos variam de acordo com a finalidade do estudo, ou seja, se deseja-se produzir bioetanol em pequena ou larga escala. O reator recebe a biomassa e o vapor de água do gerador, então é neste local que acontece o processo de explosão a vapor (LIU et al., 2013). A Figura 5 apresenta o reator utilizado no processo de explosão a vapor com e sem a manta térmica para aquecimento respectivamente. Portanto, existem outros sistemas semelhantes a esse, com algumas modificações.

### **2.3.2 Severidade do pré-tratamento**

Para determinar a severidade de um pré-tratamento, deve-se analisar alguns fatores/parâmetros do processo, como a temperatura (T), o tempo de residência (t) e a acidez do meio. O projeto do reator, pureza dos reagentes, umidade do material a ser processado e a pressão aplicada ao sistema também podem influenciar a qualidade do material processado (SENDELIUS, 2005). Desta forma, para poder relacionar/comparar os resultados dos processos de pré-tratamento com todas essas variáveis, os pesquisadores Overend e Chornet (1987) desenvolveram a Equação 1, nomeando-a de fator de severidade (Ro). Esta equação combina

os parâmetros de temperatura ( $T$ , °C) e o tempo de residência ( $t$ , min) em uma única grandeza, considerando que a cinética da reação seja de primeira ordem (MORI, 2015).

$$\log(Ro) = \log \left[ t \cdot \exp \left( \frac{(T-100)}{14,75} \right) \right] \quad (1)$$

Figura 5 – Reator com e sem a manta térmica a ser empregado no pré-tratamento de explosão a vapor



a) Reator com a manta térmica já instalado na unidade de extração.



b) Reator sem a manta térmica prestes a ser introduzido na unidade de extração.

Fonte: Autor.

Em 1990, os pesquisadores Chum, Johnson e Black desenvolveram a Equação 2, em que englobaram a acidez do meio (pH) sobre a severidade do pré-tratamento. Assim, estas equações permitem avaliar/controlar a eficiência do processo. Um processo de baixa severidade pode ocasionar um fracionamento incompleto da biomassa, enquanto um de alta severidade melhora a solubilidade da hemicelulose e maior fracionamento da lignina. Vale resaltar que os processos de alta severidade podem produzir alta concentração de compostos indesejáveis nas reações, reduzindo a eficiência do processo, pois dificulta a hidrólise e fermentação do composto (SENDELIUS, 2005; MORI, 2015).

$$CS = \log(Ro) - pH \quad (2)$$

Onde CS significa severidade combinada.

#### 2.4 EXPLOSÃO DE FIBRA DE AMÔNIA (AFEX)

A explosão de fibra de amônia é um tipo de pré-tratamento físico-químico no qual o seu conceito de funcionamento é similar com o processo de explosão a vapor. Desta forma, neste método os materiais lignocelulósicos são expostos a amônia líquida a alta temperatura e pressão por um determinado período de tempo, que em seguida, a pressão é rapidamente reduzida. O pré-tratamento com AFEX pode melhorar significativamente as taxas de sacarificação de várias culturas herbáceas e gramíneas, podendo ser utilizado em muitos materiais lignocelulósicos como palha de trigo, palha de milho, palha de arroz e bagaço (SUN; CHENG, 2002).

As vantagens deste método consistem em fácil recuperação da amônia, que é reutilizada em todo o processo. Assim, a biomassa decomposta é formada apenas por fase sólida, facilitando a separação dos elementos presentes no processo. A celulose e a hemicelulose são bem preservadas, com pouca ou nenhuma degradação e não ocorre a formação de compostos inibidores da hidrólise. Portanto, o pré-tratamento com amônia não requer tamanho pequeno de partícula para eficácia (INÁCIO, 2014; MARTINS 2018).

As desvantagens deste processo são o alto custo da amônia, o gás utilizado ( $\text{NH}_3$ ) é tóxico para o meio ambiente, devendo ser feito a sua reciclagem. O processo AFEX não é muito eficaz para a biomassa com alto teor de lignina e não solubiliza significativamente a hemicelulose em comparação com o pré-tratamento ácido e a explosão a vapor catalisada por ácido (SUN; CHENG, 2002).

#### 2.5 EXPLOSÃO COM $\text{CO}_2$ SUPERCRÍTICO

Um fluido supercrítico possui características tanto da fase líquida ou da fase gasosa. Então, no diagrama de fases, o  $\text{CO}_2$  supercrítico está localizado em um ponto acima da temperatura crítica e da pressão crítica em que gases e líquidos podem coexistir (a Figura 4 pode ajudar a compreender o fenômeno). Assim, o fluido supercrítico demonstra propriedades únicas que são diferentes daquelas de gases ou líquidos em condições padrão, possuindo uma densidade semelhante ao líquido e exibindo propriedades de viscosidade, difusividade e de transporte semelhantes aos gases (BRODEUR et. al., 2011).

Com base nessas informações e devido ao fato do CO<sub>2</sub> ser muito volátil e o pré-tratamento por explosão com CO<sub>2</sub> estar em condições termodinâmicas supercríticas durante o processo, o CO<sub>2</sub> tem a capacidade de penetrar na estrutura cristalina da biomassa lignocelulósica diminuindo sua cristalinidade, assim superando as limitações de transferência de massa encontradas em outros pré-tratamentos (CHEMMÉS, 2013; BRODEUR et. al., 2011).

As vantagens de utilizar o CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico consistem em que ele não é tóxico, não é inflamável, possui alto poder de difusão, baixa viscosidade e pode ser operado a temperaturas mais baixas em relação a outros tratamentos térmicos. Desta maneira, o CO<sub>2</sub> é melhor e mais facilmente utilizado em biomassas rígidas e úmidas do que em materiais lignocelulósicos mais flexíveis (CHEMMÉS, 2013).

Portanto, as baixas temperaturas utilizadas no processo e o contato do CO<sub>2</sub> com a água, forma ácido carbônico, que favorece a hidrólise do polímero e auxilia na estabilidade dos açúcares, evitando a degradação observada em outros pré-tratamentos. Embora o pré-tratamento com CO<sub>2</sub> esteja sendo investigado por vários pesquisadores, todo o processo precisa também ser avaliado economicamente devido as altas pressões envolvidas. Desta forma, torna-se necessário realizar melhorias para implementar o processo em larga escala (CHEMMÉS, 2013; BRODEUR et. al., 2011).

## 2.6 HIDRÓLISE ÁCIDA

O pré-tratamento ácido envolve o uso de ácidos concentrados e diluídos para quebrar a estrutura rígida do material lignocelulósico. Os ácidos mais comumente usados são o ácido sulfúrico diluído (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o ácido clorídrico (HCl). Embora estes elementos sejam agentes poderosos para a hidrólise da celulose, os ácidos concentrados são tóxicos, corrosivos, perigosos e requerem reatores resistentes à corrosão, sendo que o ácido concentrado deve ser recuperado após a hidrólise para viabilizar economicamente o processo (SUN; CHENG, 2002; BRODEUR et. al., 2011).

Devido à sua capacidade de remover a hemicelulose, os pré-tratamentos ácidos têm sido utilizados como partes de processos gerais no fracionamento dos componentes da biomassa lignocelulósica, pois o pré-tratamento ácido (remoção da hemicelulose) seguido pelo pré-tratamento alcalino (remoção da lignina) resulta em celulose relativamente pura. Assim, os processos desenvolvidos recentemente de pré-tratamento de hidrólise ácida diluída usam condições menos severas e atingem altos rendimentos (SUN; CHENG, 2002; BRODEUR et. al., 2011).

Uma vantagem importante do pré-tratamento com ácido é que às vezes não é necessário um passo subsequente de hidrólise enzimática, pois o próprio ácido hidrolisa a biomassa para produzir açúcares fermentescíveis. Assim, a hemicelulose e a lignina são solubilizadas com degradação mínima e a hemicelulose é convertida em açúcares. Devido a estas características, o processo com ácido sulfúrico diluído pode atingir altas taxas de reação e melhorar significativamente a hidrólise da celulose em temperaturas elevadas (SUN; CHENG, 2002; BRODEUR et. al., 2011).

Uma desvantagem deste método é que devido à natureza corrosiva e toxicidade da maioria dos ácidos, é necessário um material mais robusto para o reator, a fim de suportar as condições experimentais e a corrosividade dos ácidos. Este fator origina um custo maior de equipamentos para realizar o processo, deixando-o mais caro do que alguns processos físico-químicos de pré-tratamento, como explosão a vapor ou AFEX. Outra desvantagem é a produção de inibidores de fermentação, que reduz a eficácia do método de pré-tratamento (SUN; CHENG, 2002; BRODEUR et. al., 2011).

## 2.7 HIDRÓLISE ALCALINA

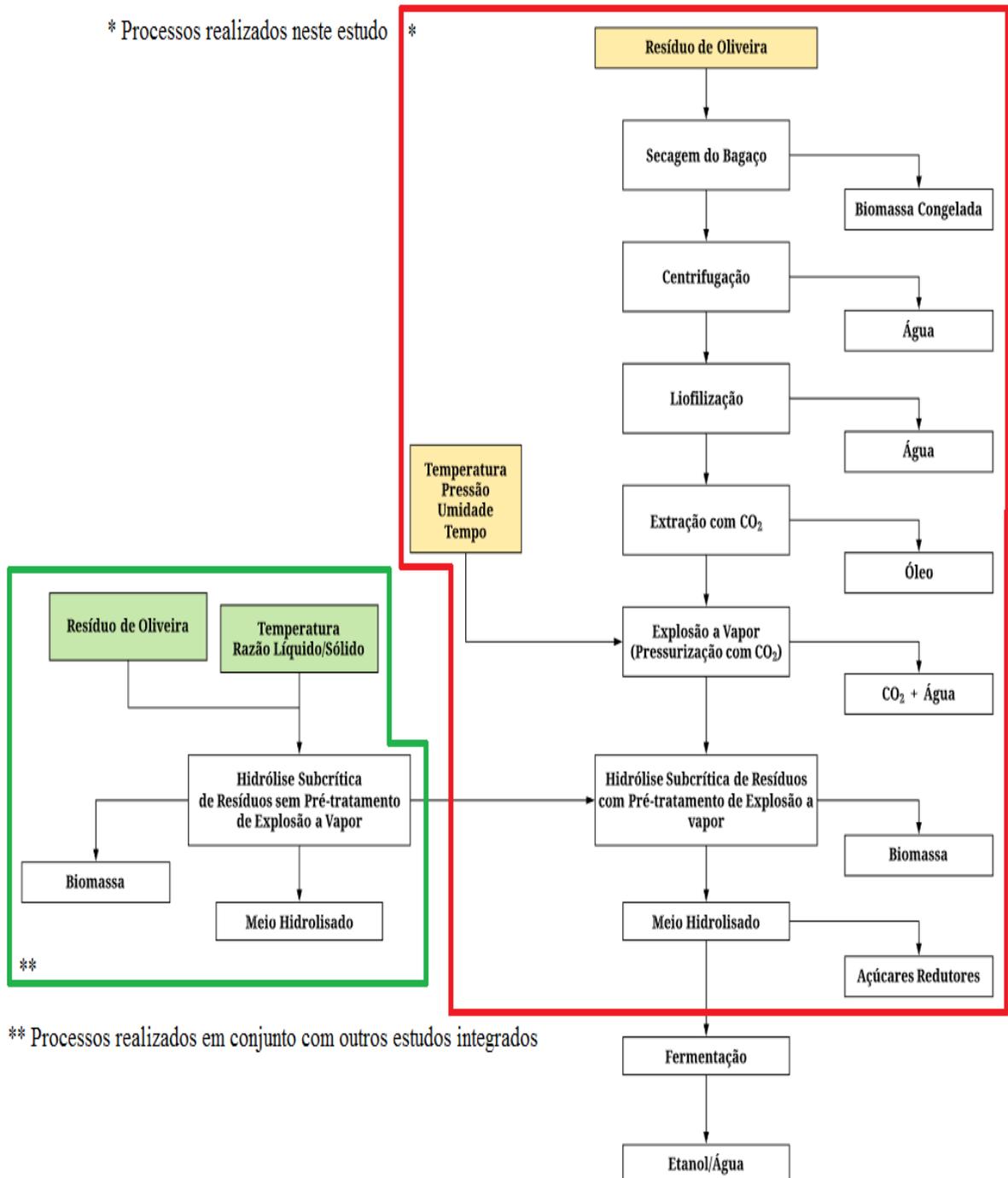
O pré-tratamento de hidrólise alcalina, também denominado de hidrólise básica, é uma reação hidrolítica em que um álcali (ou base) é utilizado no lugar da água, que como consequência se obtém como produto final um sal alcalino e um ácido. Desta forma, os produtos alcalinos expandem a celulose, facilitando o ataque dos microrganismos à parede celular dos compostos, sendo que a eficiência do processo depende do conteúdo de lignina presente nos materiais utilizados. Assim, alguns tipos de bases também podem ser empregados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, tais como hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e hidróxido de amônio (HIJAZIN et al., 2010; SUN; CHENG, 2002; CHEMMÉS, 2013).

Portanto, a vantagem deste método consiste em alta eficiência do processo na degradação da fibra, aumentando a produção de açúcares redutores para a produção de biocombustíveis, e a desvantagem resume-se em baixa solubilização da celulose e hemicelulose, se comparados com os pré-tratamentos ácidos (OLIVEIRA, 2012; LOPES et al, 2017).

### 3 METODOLOGIA

Nesta etapa do trabalho são descritos os processos que foram realizados neste estudo (Figura 6), assim como os equipamentos que foram empregados durante o processamento dos resíduos de oliva.

Figura 6 – Diagrama apresentando os processos realizados neste estudo



### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

As biomassas de oliveira utilizadas neste estudo foram gentilmente cedidas pela empresa Olivas do Sul Agroindústria Ltda, localizada em Cachoeira do Sul/RS. Portanto, os resíduos de oliva provindos do bagaço da extração do azeite foram armazenados em embalagens plásticas e transportados até o laboratório, onde foram congelados. A amostra adquirida para a realização dos ensaios consistiu de azeitonas da variedade Arbequina.

#### 3.1.1 Secagem do bagaço

No momento em que as embalagens plásticas contendo os resíduos de oliva chegaram ao laboratório, foram imediatamente congeladas e armazenadas dentro de um *freezer* com temperatura aproximada de  $-20^{\circ}\text{C}$ , para evitar a oxidação e a degradação dos resíduos de azeitona com a temperatura ambiente.

#### 3.1.2 Centrifugação

A centrifugação é um método de separação de misturas heterogêneas, podendo ser sólidos com líquidos ou somente de líquidos. Desta forma, o processo de centrifugação separa os elementos mais densos dos menos densos através de um movimento de rotação (MÄKELÄINEN et al., 2017). Portanto, neste estudo os elementos a serem separados são o bagaço de oliva e a água (mistura heterogênea de sólido com líquido).

Para iniciar o processo de centrifugação, as amostras foram retiradas do *freezer* e descongeladas. Após descongelados, os resíduos úmidos de oliva foram postos em tubos Falcon de 15ml para serem inseridos na centrífuga. Com as amostras inseridas na centrífuga, realizou-se as separações da água com o bagaço.

Para ocorrer a separação da água com o bagaço, os resíduos de oliva devem estar úmidos e, em consequência disto, faz se necessário descongelar as amostras. Para garantir o funcionamento correto da centrífuga, deve-se assegurar que todos os tubos Falcon estejam com a mesmas medidas de massa. Portanto, em razão disto, pesou-se os tubos Falcon em aproximadamente 18 g para evitar o desbalanceamento do equipamento no momento da rotação. Os equipamentos utilizados neste processo foram o NT 815 Centrífuga Refrigerada (modelo NOVATECNICA) e a balança com três casas decimais após a vírgula AD330 (modelo MARTE).

Os dados inseridos no equipamento de centrifugação para realizar os ensaios estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados inseridos no equipamento NT 815 Centrífuga Refrigerada

<b>Temperatura</b>	<b>Aceleração</b>	<b>Frenagem</b>	<b>Tempo</b>	<b>Rotação</b>
10°C	60 s	60 s	20 min	3500 rpm

Fonte: Autor.

Após este procedimento de centrifugação, a fração de água presente nas amostras ficou em evidência em relação aos resíduos sólidos, sendo retirada e descartada dos tubos Falcon através de uma pipeta. Os resíduos sólidos remanecentes do processo foram postos em alguns frascos de vidro, onde foram cobertos por folhas de alumínio para evitar o contato com o oxigênio, inibindo a degradação das amostras. Os frascos de vidro cobertos por folhas de alumínio foram inseridos no *freezer* para serem congelados e estarem aptos para a etapa de liofilização. Portanto, o processo de centrifugação foi repetido três vezes para garantir a quantidade necessária de amostras para realizar os demais ensaios.

### 3.1.3 Liofilização

A liofilização é basicamente um processo de desidratação de alimentos, onde os alimentos são submetidos a temperaturas muito baixas e em vácuo. Assim, a água presente nas amostras é retirada por meio do processo físico chamado de sublimação (mudança de estado físico em que a substância passa diretamente do estado sólido para o gasoso, sem se tornar líquido). Este fenômeno é possível graças às baixas pressões empregadas no processo que modificam a temperatura de evaporação da água. Portanto, a ausência de água no alimento faz com que esses produtos se conservem por um grande período de tempo em temperatura ambiente, sendo que o alimento liofilizado também diminui de tamanho e de massa, o que é interessante para armazenagem (TERRONI et al., 2011; YAMAGUCHI et al., 2017).

Neste estudo, a liofilização foi realizada com as amostras da precipitação em centrifugação. Desta forma, a secagem foi realizada a aproximadamente -40°C em vácuo durante 24 h para remover o restante da água presente na amostra. A temperatura de -40°C indicada pelo equipamento está relacionada com a serpentina de resfriamento. Assim, o equipamento utilizado foi o SL 404 Liofilizador da empresa SOLAB.

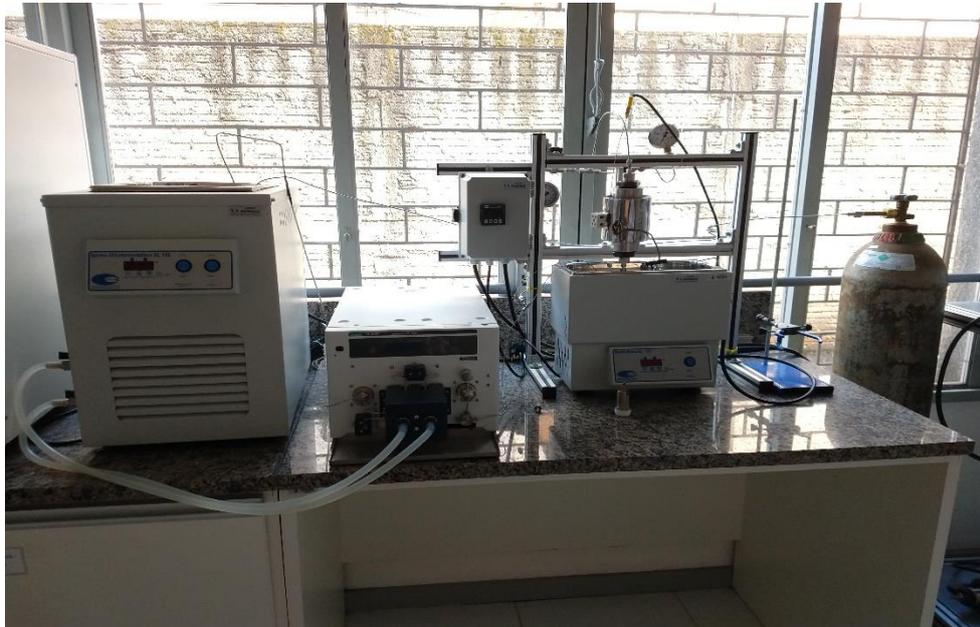
Após este procedimento de liofilização, as amostras foram armazenadas em alguns potes de plástico e postas dentro do *freezer* para estarem aptas para a etapa seguinte, que consistiu na remoção do óleo na unidade de extração.

### 3.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

Inicialmente, após os processos de centrifugação e liofilização, as amostras contidas nos potes de plástico foram submetidas ao processo de extração de azeite com CO<sub>2</sub> supercrítico com determinadas condições de pressão, temperatura e vazão (Tabela 5), com o objetivo de recuperar o óleo remanescente no resíduo. Desta forma, a remoção do óleo foi realizada na unidade de extração com CO<sub>2</sub>, que contém os seguintes equipamentos (os aparelhos empregados no processo estão indicados na Figura 7):

- Banho ultratermostático SL 152 marca SOLAB;
- Banho de aquecimento denominado Banho Maria SL – 150 marca SOLAB;
- Cilindro de CO<sub>2</sub> marca AIR LIQUIDE;
- Bomba de vazão volumétrica denominada PU – 4387 marca JASCO.

Figura 7 – Unidade de extração de CO<sub>2</sub> contendo os equipamentos (da esquerda para a direita) banho ultratermostático, bomba de vazão volumétrica, banho de aquecimento e cilindro de CO<sub>2</sub>



Fonte: Autor.

Tabela 5 – Condições usadas de temperatura, pressão e vazão durante o processo de extração de CO<sub>2</sub> supercrítico

<b>Ensaio</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Temperatura da manta (°C)</b>	<b>Temperatura do banho de aquecimento (°C)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>
1	12	35	35	2
2	12	45	45	2
3	20	35	35	2
4	20	45	45	2
5 - duplicata	12	35	35	2
6 - duplicata	12	45	45	2
7 - duplicata	20	35	35	2
8 - duplicata	20	45	45	2

Fonte: Autor.

Através da Tabela 5, percebe-se que foram realizados oito ensaios, sendo que os quatro últimos foram as duplicatas dos quatro primeiros, ou seja, o quinto experimento é a repetição do primeiro e assim por diante.

Para realizar os ensaios, foi necessário ligar previamente o banho ultratermostático em -5°C e ligar o banho de aquecimento conforme a Tabela 5. As amostras secas obtidas dos potes de plástico foram pesadas em aproximadamente 10 g e postas dentro do vaso de extração (reator) de 20 mL, sendo compactadas de forma moderada. Desta forma, para iniciar os experimentos, a válvula de saída (Figura 8) da unidade extratora foi fechada e o reator foi pressurizado com CO<sub>2</sub> conforme os parâmetros de pressão adotados nos ensaios. Após ajustar a pressão e a temperatura, as amostras foram mantidas nestas condições por período estático de 20 min, sendo em seguida realizada a extração do óleo durante 60 min. O óleo coletado foi posto em tubos de ensaio e deixado por aproximadamente 15 min no dessecador (antes de pesar) para retirar o CO<sub>2</sub> solubilizado no óleo e evitar a absorção de umidade. Após os tubos de ensaio contendo o azeite serem retirados do dessecador, foram armazenados dentro da geladeira. Portanto, os resíduos sólidos remanescentes do processo foram armazenados em frascos de plástico e postos dentro do *freezer* para serem congelados e, posteriormente, serem utilizados para o processo de explosão a vapor. A vazão volumétrica utilizada na bomba foi de 2 mL/min.

Figura 8 – Válvula de extração do tipo agulha micrométrica

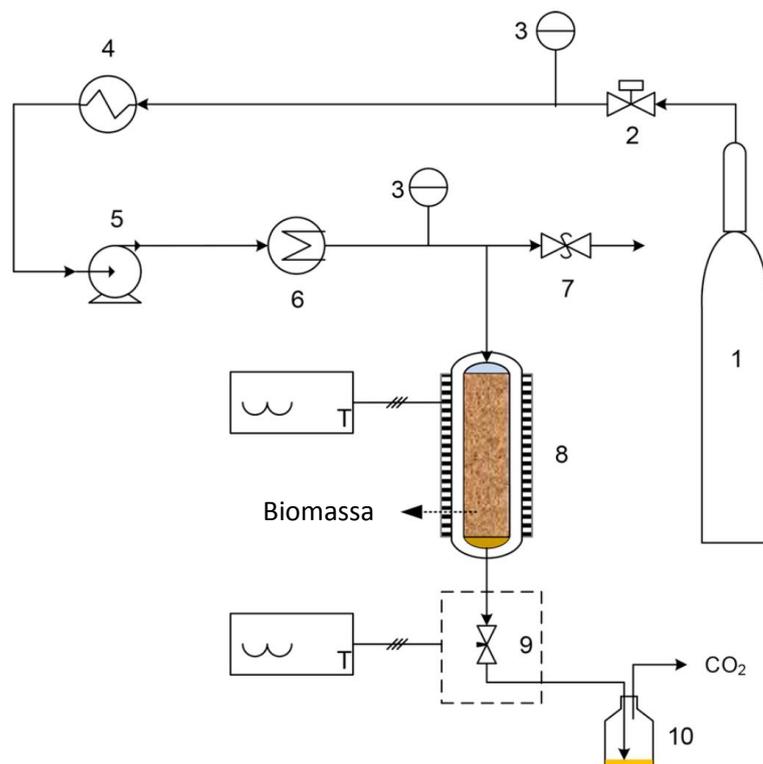


Fonte: Autor.

### 3.3 EXPLOSÃO A VAPOR E HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

A explosão a vapor foi realizada em um equipamento de alta pressão conforme diagrama da Figura 9.

Figura 9 – Diagrama da unidade usada para a explosão a vapor; 1: reservatório de CO<sub>2</sub>; 2: válvula de bloqueio; 3: manômetro; 4: banho de resfriamento; 5: bomba de pressurização; 6: banho de aquecimento; 7: válvula de alívio; 8: reator de explosão a vapor; 9: válvula micrométrica; 10: reservatório de coleta



Fonte: Adaptado de CONFORTIN et al. (2019).

Para realizar a explosão a vapor, o resíduo sólido da extração de CO<sub>2</sub> foi pesado em aproximadamente 10 g e posto dentro do reator de 20 mL, sendo compactado de forma moderada. Posteriormente, as amostras sólidas da extração presentes no reator foram umidificadas com água e pressurizadas com CO<sub>2</sub>. O vaso de alta pressão foi aquecido até a temperatura desejada e mantido pressurizado pelo tempo pré-estabelecido de 10 min. Após ter alcançado o tempo definido, a válvula de saída foi abruptamente aberta para ocorrer uma despressurização imediata do meio, resultando na explosão do vapor para permitir a ruptura das ligações da estrutura lignocelulósica. Assim, a quantidade de água inserida no reator, a pressão do sistema e a temperatura da manta de aquecimento foram ajustadas conforme o planejamento experimental indicado na Tabela 6. A temperatura do banho de aquecimento foi ajustada para 80°C.

Tabela 6 – Planejamento experimental do processo de explosão a vapor

<b>Ensaio</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Quantidade de água (mL)</b>
1	20	140	3
2	20	180	3
3	20	140	10
4	20	180	10
5 - duplicata	20	140	3
6 - duplicata	20	180	3
7 - duplicata	20	140	10
8 - duplicata	20	180	10

Fonte: Autor.

Portanto, no momento de iniciar o procedimento de explosão a vapor, a válvula de saída da unidade foi fechada e o reator foi pressurizado com CO<sub>2</sub>. Após ter alcançado a temperatura desejada da manta e a pressão do sistema adequada, as amostras foram mantidas nestas condições por 10 min e após ter alcançado o tempo pré-determinado durante o ensaio, a válvula de saída foi abruptamente aberta e o sistema foi despressurizado rapidamente ocasionando a explosão a vapor. A biomassa provinda deste ensaio foi seca em uma estufa da marca LUCADEMA a 65°C por 24 h e depois inserida no *freezer* para ser utilizada posteriormente no estudo integrado de hidrólise subcrítica.

Os ensaios de hidrólise foram realizados conforme procedimento descrito na literatura científica (ABAIDE et al., 2019). 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 (3).

$$Y_{RS} = \frac{m_{RS}}{m_{SA}} \times 100 \quad (3)$$

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.

#### 3.4 ANÁLISES

Após a explosão a vapor, as amostras foram submetidas em uma condição fixa de hidrólise subcrítica para obter os açúcares fermentescíveis dissociados da celulose e da hemicelulose. Os hidrolisados foram analisados em termos de açúcares redutores. As etapas de hidrólise e análises das amostras foram realizadas em conjunto com outro estudo integrado. O local onde foram feitas as análises foi no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE) da UFSM-CS, localizado na cidade de Cachoeira do Sul, RS.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante os experimentos deste estudo são apresentados e discutidos neste tópico.

#### 4.1.1 Extração do óleo com CO<sub>2</sub> supercrítico

A massa das amostras, a quantidade e a porcentagem de óleo retirado de cada ensaio estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagens de óleo retiradas do resíduo da extração de azeite extravirgem utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico

<b>Ensaio</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Temperatura da manta e do Banho de Aquecimento (°C)</b>	<b>Peso Amostra (g)</b>	<b>Quantidade de Óleo retirado (g)</b>	<b>Porcentagem de Óleo Retirado da Amostra (%)</b>
1	12	35	10,00	0,03	0,30
2	12	45	10,84	0,02	0,18
3	20	35	10,91	0,28	2,57
4	20	45	10,36	0,23	2,22
5	12	35	10,83	0,07	0,65
6	12	45	10,41	0,05	0,48
7	20	35	10,94	0,31	2,83
8	20	45	10,45	0,29	2,77

Fonte: Autor.

A partir da Tabela 7 percebe-se que as amostras (2 e 6) submetidas a pressão de 12 MPa e temperatura de 45°C apresentaram os menores rendimentos em relação à extração do óleo, sendo que os ensaios (1 e 5) submetidos a esta mesma pressão com temperatura de 35°C

obtiveram um rendimento superior. Já os resíduos dos ensaios 3 e 7 sob pressão de 20 MPa e temperatura de 35°C foram os que indicaram um maior índice de retirada de óleo, apresentando em média 2,7%. Os experimentos restantes (4 e 8) submetidos a pressões de 12 MPa e temperaturas de 45°C apresentaram bons rendimentos, porém inferiores aos ensaios 3 e 7. Os tubos de ensaio contendo o óleo extraído podem ser vistos na Figura 10.

Figura 10 – Tubos de ensaios contendo as amostras de óleo



Fonte: Autor.

A partir da literatura da área e do conhecimento experimental adquirido através de ensaios empíricos pelas empresas em que realizam a extração do óleo de oliva, pode-se comparar os resultados obtidos deste estudo para comprovar a validade do método aplicado e se o mesmo está de acordo com a realidade. Portanto, segundo a empresa Olivas do Sul Agroindústria Ltda, a média de extração de azeite a partir do bagaço de azeitona está em torno de 2%, o que está condizente com os resultados obtidos neste estudo. Autores da área também retratam que conforme aumenta a pressão, maior é o rendimento da extração do azeite de oliva (DUARTE, 2011), fator que explica os maiores rendimentos obtidos nos ensaios submetidos a pressão de 20 MPa. No estudo feito por Cebola (2014), os resultados obtidos pelo autor (Tabela 8) são muito similares com os apresentados neste estudo.

Tabela 8 – Rendimentos das extrações do azeite de oliva apresentados pelo pesquisador Cebola (2014)

<b>Ensaio</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Porcentagem de Óleo Retirado da Amostra (%)</b>
1	20	40	1,14
2	30	45	2,81
3	descompressão	45	1,56

Fonte: Adaptado de CEBOLA (2014).

#### **4.1.2 Hidrólise das amostras explodidas**

Conforme mencionado anteriormente, este estudo foi realizado em conjunto com outro estudo integrado. Então, antes de mostrar os resultados obtidos das amostras explodidas, torna-se necessário indicar os resultados obtidos sem o pré-tratamento de explosão a vapor afim de comparar os resultados e a eficiência do método empregado neste trabalho. Os resultados das amostras hidrolisadas foram retirados do TCC “Processamento de Resíduos da Extração de Azeite de Oliva Usando Hidrólise Subcrítica” desenvolvido pelo aluno da UFSM-CS Gustavo Renz Pretto. Portanto, para maiores detalhes, verificar este estudo. Desta forma, a condição de hidrólise subcrítica que foi selecionada para submeter as amostras explodidas foi a de número 2 (que apresentou como duplicada o ensaio de número 6) apresentando rendimentos superiores em termos de concentração de açúcares redutores. Portanto, as condições impostas durante o processo de hidrólise das amostras não explodidas encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Planejamento experimental do processo de hidrólise subcrítica das amostras não explodidas

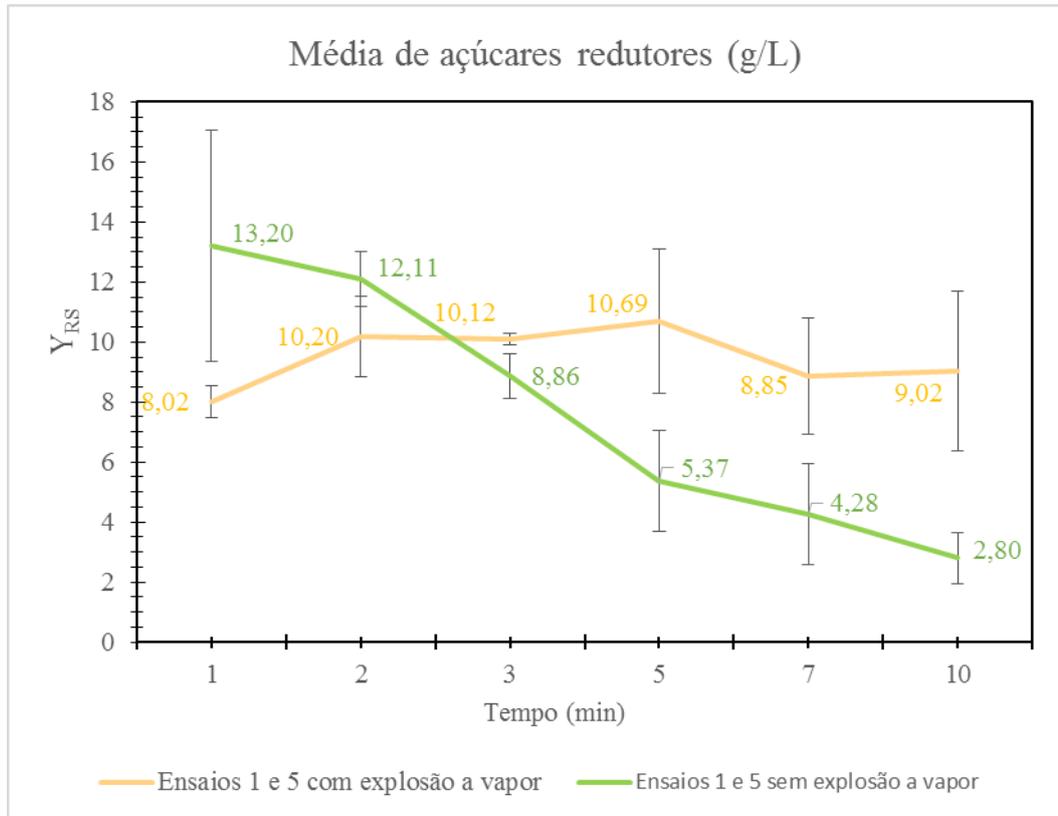
<b>Ensaio</b>	<b>Pressão (MPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>
1	20	180	5
2	20	220	5
3	20	180	10
4	20	220	10
5 - duplicata	20	180	5
6 - duplicata	20	220	5
7 - duplicata	20	180	10
8 - duplicata	20	220	10

Fonte: Autor.

Com o intuito de simplificar o agrupamento dos resultados e facilitar a visualização dos dados, gráficos contendo as amostras hidrolisadas com e sem o pré-tratamento de explosão a vapor foram criados. Assim, as Figuras de número 11 a 14 indicam a produção média (em g/L) de açúcares redutores de cada amostra com as suas duplicatas, apresentando em conjunto o desvio padrão dos resultados obtidos durante os ensaios. A Figura 15 indica os quatro ensaios mais promissores do presente estudo, em termos de produção de açúcares redutores.

Através da Figura 11 percebe-se que conforme aumenta o tempo de hidrólise (a partir de 3 min), as amostras submetidas ao pré-tratamento de explosão a vapor possuem maior concentração de açúcares redutores se comparadas com as amostras não explodidas. Porém, neste ensaio torna-se difícil determinar se o pré-tratamento de explosão a vapor foi eficiente, pois o desvio padrão das amostras explodidas e não explodidas apresentaram resultados altos. De forma geral, analisando nestas condições, o pré-tratamento de explosão a vapor não foi eficiente porque indicou valores inferiores ao pico de produção de açúcares redutores das amostras não explodidas.

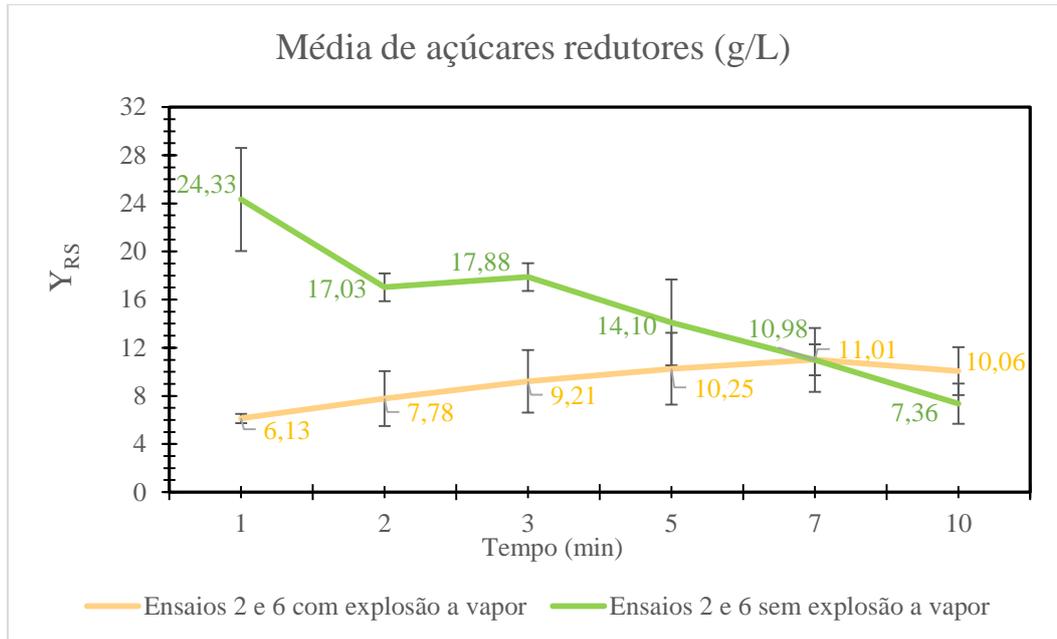
Figura 11 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 1 e 5



Fonte: Autor.

A partir da Figura 12, percebe-se que as amostras explodidas dos ensaios 2 e 6 não tiveram eficiência durante o processo de hidrólise, prejudicando a obtenção de açúcares redutores e, conseqüentemente, a formação de bioetanol. As amostras hidrolisadas não explodidas deste ensaio foram as que apresentaram os melhores rendimentos de açúcares redutores entre todos os ensaios realizados, atingindo valores de até 24,33 g/L. Nas condições aplicadas para estas amostras, o pré-tratamento com explosão a vapor só apresentou resultados superiores na produção de açúcares redutores a partir de 10 min, apresentando 10,06 g/L.

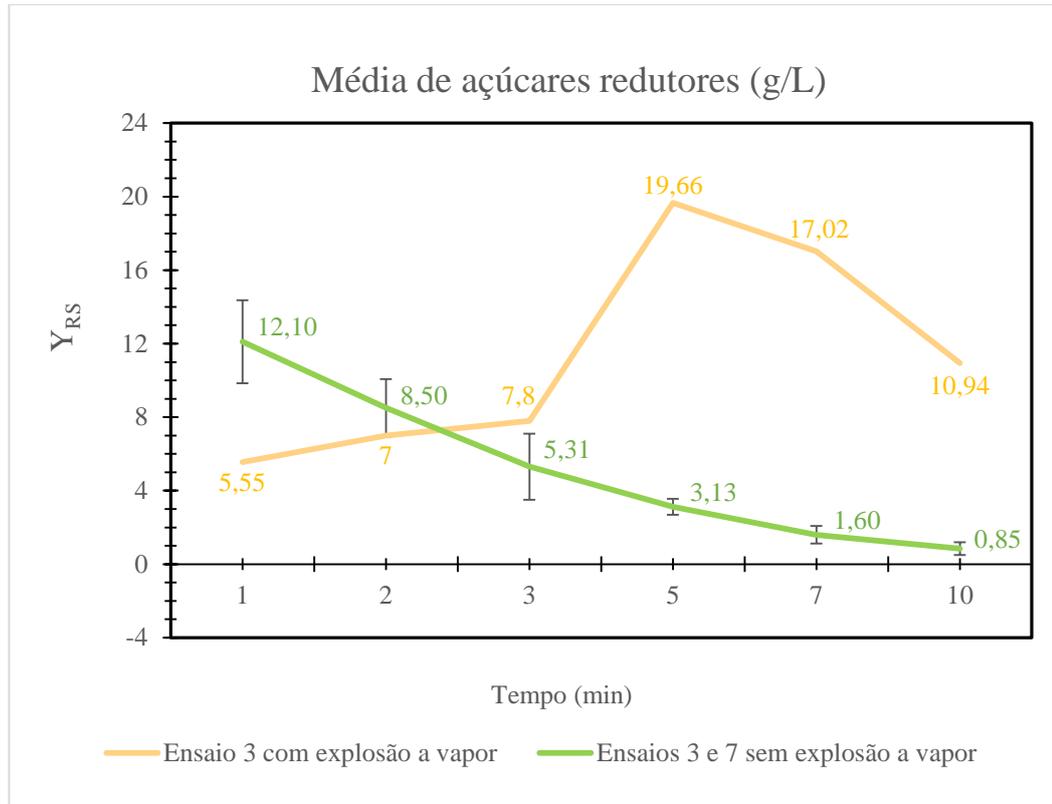
Figura 12 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 2 e 6



Fonte: Autor.

A Figura 13 indica que a partir do quinto minuto a amostra 3 submetida ao pré-tratamento de explosão a vapor aumenta significativamente a produção de açúcares redutores, apresentando valores de até 19,66 g/L. A partir do terceiro minuto, percebe-se que as amostras explodidas apresentam um maior rendimento em produção de açúcares redutores quando comparadas com as amostras sem o pré-tratamento de explosão a vapor. O pico de produção de açúcares redutores é alcançado no quinto minuto quando atinge a marca de 19,66 g/L. O ensaio de número três é o mais promissor entre todos, pois foi o que apresentou o melhor rendimento. Na Figura 13 encontra-se somente os resultados obtidos do terceiro ensaio das amostras explodidas, por isso não é apresentado o desvio padrão. O ensaio 7 não foi apresentado neste gráfico devido a problemas de análise, o que impossibilitou determinar a quantidade de produção de açúcares redutores durante os 10 min de análise. Apesar do ensaio 3 ter sido eficiente, o pico de produção de açúcares redutores não atingiu o valor apresentado no ensaio 2 das amostras não explodidas, indicando que as condições impostas de temperatura, pressão e umidade do pré-tratamento de explosão a vapor foram severas para os resíduos de azeitona, prejudicando o processo de hidrólise.

Figura 13 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 3 e 7

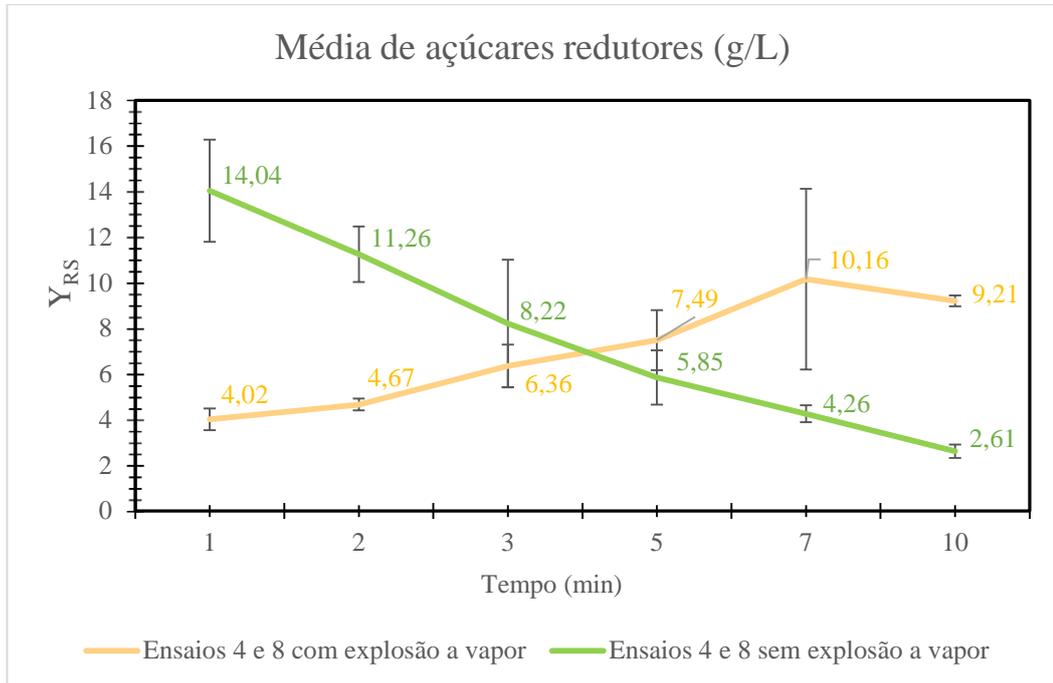


Fonte: Autor.

A Figura 14 indica que as amostras explodidas prejudicaram a produção de açúcares redutores até o terceiro minuto, porém ao sétimo minuto houve um aumento considerável na produção, tornando-o o ponto mais atrativo do ensaio para as amostras explodidas. No geral, o pré-tratamento de explosão a vapor não foi eficiente nestas condições, pois o pico de formação de açúcares redutores está associado ao primeiro minuto das amostras não explodidas.

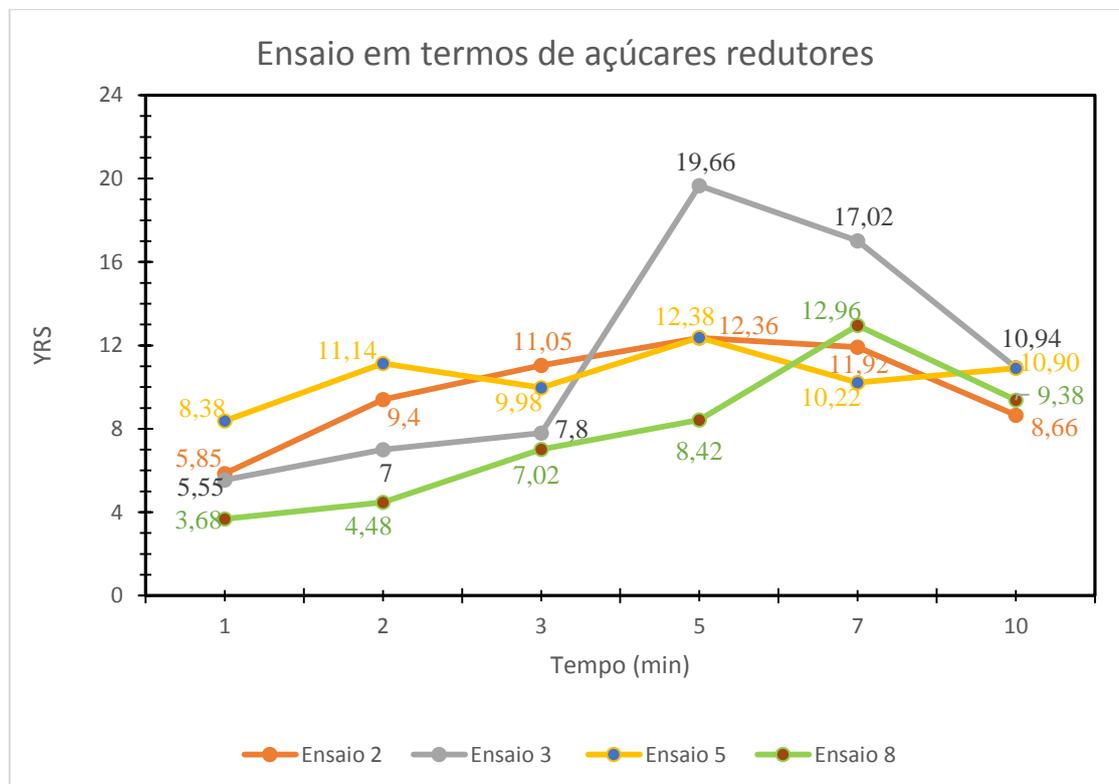
Através da Figura 21, percebe-se que o terceiro ensaio foi o que apresentou a maior produção de açúcares redutores, sendo assim o mais promissor dentre todos. Apesar de apresentar bons resultados, os valores obtidos do segundo ensaio das amostras hidrolisadas sem o pré-tratamento (que podem ser vistos através da Figura 18) superam estes índices, atingindo um pico de 24,33g/L de formação de açúcares redutores. Os ensaios 2 e 5 foram os mais estáveis entre todos, durante os 10 min de análises, apresentando em média 9,88 g/L e 10,50 g/L de produção de açúcares redutores respectivamente. O ensaio 8 apesar de apresentar valores baixos de produção de açúcares redutores nos cinco primeiros minutos em relação aos demais ensaios, foi o segundo ensaio que alcançou a maior produção de açúcares redutores, atingindo um pico de 12,96 g/L no sétimo minuto.

Figura 14 – Amostras com e sem pré-tratamento de explosão a vapor dos ensaios 4 e 8



Fonte: Autor.

Figura 15 – Os quatro ensaios mais promissores em termos de produção de açúcares redutores



Fonte: Autor.

A partir da literatura da área, comparações podem ser feitas com resultados de outros estudos para comprovar a validade deste método e ter uma noção geral da média de produção de açúcares redutores em diferentes tipos de resíduos para extração, submetidos ao pré-tratamento de explosão a vapor. O pesquisador Silva (2017) relata em seu estudo que obteve um máximo de produção de açúcares redutores de aproximadamente 7,68 g/L para resíduos de cana de açúcar com o pré-tratamento de explosão a vapor. Desta forma, pode-se afirmar que o bagaço de azeitona pré-tratado por explosão a vapor foi mais eficiente, porém deve-se levar em conta que os resíduos submetidos ao pré-tratamento de explosão a vapor são diferentes e as condições impostas de temperatura, pressão e umidade são semelhantes. Na pesquisa feita por Cui et al. (2012), o autor apresenta como pico de produção 5,12 g/L de açúcares redutores para amostras hidrolisadas de palha de trigo com pré-tratamento de explosão a vapor.

## 5 CONCLUSÃO

Na etapa de extração do óleo utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, os resultados obtidos foram satisfatórios, pois estão condizentes com o especificado na literatura científica. Desta forma, os maiores rendimentos na retirada de óleo de forma integrada foram obtidos através dos ensaios em que as amostras foram submetidas a pressão de 20 MPa e a uma temperatura de 35°C, apresentando em média 2,7% de óleo.

Os resultados obtidos das amostras submetidas ao pré-tratamento de explosão a vapor não foram satisfatórios. Assim, no geral, as amostras hidrolisadas explodidas apresentaram valores de produção de açúcares redutores inferiores às que não receberam o pré-tratamento, indicando aparentemente que o processo não é viável utilizando resíduos de oliva. Porém, um outro problema levantado durante o estudo é que o desvio padrão das amostras apresentou altos valores, expressando a necessidade de realização de mais replicatas dos ensaios.

Apesar de alguns ensaios não estarem condizentes com a realidade, algumas observações podem ser feitas. O ensaio de número três foi o que indicou a melhor média (aproximadamente 11,02 g/L) durante os 10 min de análises e a maior produção de açúcares redutores (19,66 g/L) no tempo de 5 min, sendo muito promissor para análises futuras. O quinto experimento foi o mais estável entre todos, ou seja, foi o que apresentou poucas variações de produção de açúcares redutores durante os 10 min de ensaio.

Portanto, o pré-tratamento de explosão a vapor aplicado aos resíduos de oliva é um assunto que necessita ter um estudo mais aprofundado, pois apresenta resultados interessantes e promissores em algumas faixas de aplicação.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização dos ensaios e do desenvolvimento da metodologia a ser aplicada neste estudo, foi observado a necessidade de adotar alguns procedimentos para garantir o sucesso da pesquisa, tais como:

- Acompanhar a retirada das amostras e o seu armazenamento desde sua origem, ou seja, desde o momento que as amostras são cedidas para estudo. Isso se deve ao fato de que os resíduos de oliva são sensíveis em relação ao ambiente, oxidando muito rapidamente em contato com o ar e em temperaturas adversas. Portanto, deve-se garantir que os resíduos de azeitona sejam congelados e que sejam armazenados em embalagens que possuam uma boa vedação, inibindo o contato com o ar;
- Para diminuir o desvio padrão e comprovar a validação do método empregado neste estudo, é recomendável realizar mais ensaios (replicatas);
- As condições impostas de temperatura, pressão e umidade durante o pré-tratamento de explosão a vapor, foram severas para as amostras contendo os resíduos de azeitona, prejudicando a etapa de hidrólise subcrítica. Portanto, é recomendável testar outras condições menos severas. Um fator importante a observar, é que o ensaio 3 foi o mais promissor entre todos, então adotar parâmetros similares a este ensaio são bem interessantes para estudos futuros;
- Para obter mais informações das amostras e comprovar a eficiência ou não do método, recomenda-se realizar algumas análises, tais como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAIDE, Ederson R. et al. **Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode.** Journal of Cleaner Production, [s.l.], v. 209, p.386-397, fev. 2019.
- ALBARELLI, Juliana Queiroz. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração:** simulação, integração energética e análise econômica. 2013. 244 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2013.
- ALVIRA, P. et al. **Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis:** A review. Bioresource Technology, [s.l.], v. 101, n. 13, p.4851-4861, jul. 2010. Elsevier BV.
- ANDRADE, Liliane Pires. **Estudo da Influência da Matéria-prima no Processo de Produção de Etanol a Partir de Bagaço de Cana.** 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2014.
- ARANTES, Valdeir; SADDLER, Jack N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis:** the role of amorphogenesis. Biotechnology For Biofuels, [s.l.], v. 3, n. 1, p.4-4, 2010. Springer Nature.
- BRITO, Romilson Fernando. **Valorização integrada de resíduos e subprodutos da extração do azeite:** extração e caracterização de compostos bioativos do bagaço de azeitona. 2016. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve, Faro, 2016.
- BRODEUR, G. et al. **Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review.** Enzyme Research, Tallahassee, p.1-17, 2011.
- CARDONA, Carlos A.; SÁNCHEZ, Óscar J. **Fuel ethanol production:** Process design trends and integration opportunities. Bioresource Technology, Manizales, v. 98, p.2415-2457, mar. 2007.
- CARLY, Chanel Moacyr de. **Hidrólise e fermentação do bagaço de cana-de-açúcar em escala de bancada para produção de etanol 2G.** 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- CEBOLA, Maria João; RIJO, Patricia. **Production of extracts from preserved olives using supercritical CO<sub>2</sub> and preliminary evaluation of its polyphenol content.** Journal Biomedical And Biopharmaceutical Research, [s.l.], v. 11, n. 1, p.81-87, jun. 2014. ALIES.
- CHEMMÉS, Camila Sobrinho et al. **Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração.** XII SEPA, Salvador, v. 12, 2013.
- CONCEIÇÃO, Neumara Luci Silva. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CONFORTIN, T. C.; TODERO, I.; LUFT, L.; UGALDE, G.; MAZUTTI, M. A.; OLIVEIRA, Z. B.; BOTTEGA, E. L.; KNIES, A.; ZABOT, G. L.; TRES, M. V. **Oil yields, protein contents, and cost of manufacturing of oil obtained from different hybrids and sowing dates of canola.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, p.102972, 2019.

CUI, L. et al. Influence of steam explosion pretreatment on the composition and structure of wheat straw. BioResources, v. 7, n.3, p. 4202-4213, 2012.

DUARTE, Cláudia Sofia Caeiro. **Extração e Encapsulamento de Compostos Bioativos do Bagaço de Azeitona.** 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Militar, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

DUARTE, H C. **Hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado.** 1989. 127p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, 1989.

FANG, Haixia; DENG, James; ZHANG, Xiao. **Continuous steam explosion of wheat straw by high pressure mechanical refining system to produce sugars for bioconversion.** BioResources 6(4), 4468-4480, 2011.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin, Nova Iorque, Walter de Gruyter, 1989. 626 p.

FREITAS, Manuel Rodrigues de. **Avaliação do potencial energético dos resíduos sólidos dos lagares do alentejo.** 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

GARLOCK, Rebecca J. et al. **Comparative material balances around pretreatment technologies for the conversion of switchgrass to soluble sugars.** Bioresource Technology, [s.l.], v. 102, n. 24, p.11063-11071, dez. 2011. Elsevier BV.

GÓMEZ, Antonio et al. **An estimation of the energy potential of agro-industrial residues in Spain.** Resources, Conservation And Recycling, [s.l.], v. 54, n. 11, p.972-984, set. 2010. Elsevier BV.

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, 2012.

HIJAZIN, Carlos Atalla Hidalgo; SIMÕES, Aline Tonial; SILVEIRA, Diogo Rhoden. **Hidrólise ácida, alcalina e enzimática.** Atitude, n. 7, p.89-93, 7 jan. 2010.

HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, [s.l.], v. 100, n. 1, p.10-18, jan. 2009.

INÁCIO, Luciana Moreira. **Software para simulação do processo de sacarificação e fermentação simultâneas de biomassas lignocelulósicas para produção de etanol de segunda geração.** 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Inovação Tecnológica, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.

LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira; LEAL, Manoel Régis L. V. **O biocombustível no Brasil.** *Novos estud. - CEBRAP*, São Paulo, n. 78, p. 15-21, Julho 2007.

LI, Fei et al. **Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing sugars.** *Journal Of Cleaner Production*, [s.l.], v. 112, p.1049-1054, jan. 2016.

LIU, Zhi-Hua et al. **Effects of biomass particle size on steam explosion pretreatment performance for improving the enzyme digestibility of corn stover.** *Industrial Crops And Products*, [s.l.], v. 44, p.176-184, jan. 2013. Elsevier BV.

LOPES, Walter Renato Teixeira et al. **Efeito da hidrólise alcalina sobre a compostagem da cama obtida durante a terminação de ovinos.** *Agrarian*, Dourados, v. 10, n. 35, p.70-75, 22 mar. 2017.

LYND, Lee R. L; ELANDER, Richard T.; WYMAN, Charles E. **Likely Features and Costs of Mature Biomass Ethanol Technology.** *Applied Biochemistry And Biotechnology*, Hanover, v. 57-8, p.741-761, 1996.

MÄKELÄINEN, Iida et al. **Centrifugation:** Downstream processing assignment. The University of The Chemical Technology. Finlândia, 2017.

MARTINS, Camila Zanetoni. **Avaliação da produção de etanol de segunda geração.** 2018. 50 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MEDEIROS, R.M.L. et al. **Destinação e reaproveitamento de subprodutos da extração Olivícola.** *Scientia Agraria Paranaensis*, [s.l.], v. 15, n. 2, p.100-108, 30 jun. 2016. *Revista Scientia Agraria Paranaensis*.

MORI, Naila Ribeiro. **Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamento e conversão biotecnológica não convencionais.** 2015. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

OLIVEIRA, Christiane Curiel dos Santos de. **Otimização do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino a alta concentração de sólidos para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2012.

PACHECO, Thályta Fraga. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração?.** Embrapa. Brasília, abr. 2011.

PEREIRA, Vavessa Medeiros et al. **Produção de bioetanol a partir de coproduto gerado no descaroçamento de azeitona.** *Revista Teccen*. 2013 Jan./Dez.; 06 (1/2): 11-15.

PIELHOP, Thomas et al. **Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility.** *Biotechnol Biofuels* (2016) 9:152.

POURALI, Omid; ASGHARI, Feridoun Salak; YOSHIDA, Hiroyuki. **Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials.** *Food Chemistry*, [s.l.], v. 115, n. 1, p.1-7, jul. 2009.

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 Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

SANDERSON, K. **A field in ferment.** Nature 444, 673-676. 2006.

SCHUCHARDT, Ulf; RIBEIRO, Marcelo L. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?.** Campinas, v. 24, n. 2, p.247-251, 2001.

SENDELIUS, J. **Steam pretreatment optimization for sugarcane bagasse in bioethanol production.** 2005. Departamento de Engenharia Química, Universidade de Lund, Suécia, 2005.

SILVA, Maria das Graças Enrique da; JÚNIOR, João Lameu da Silva; PINTO, César Roberto Teixeira J. **Produção de etanol de segunda geração: uma revisão.** Unifae, São João da Boa Vista, v. 2, n. 2, p.59-71, set. 2010.

SILVA, THIAGO ALVES LOPES. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

STEFANIDIS, Stylianos D. et al. **A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin.** Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, [s.l.], v. 105, p.143-150, jan. 2014. Elsevier BV.

SUN, Ye; CHENG, Jiayang. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresource Technology, [s.l.], v. 83, n. 1, p.1-11, maio 2002. Elsevier BV.

TAHERZADEH, Mohammad J.; KARIMI, Keikhosro. **Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review.** Bioresources, Borás, v. 2, p.707-738, 2007.

TERRONI, Henrique Cesar et al. **Liofilização.** Unilago, São José do Rio Preto, p.271-284, 2011.

TOMÉ, José Augusto Travassos Rios. **Desenvolvimento do pré-tratamento por explosão com vapor da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração via hidrólise enzimática.** 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

VÁSQUEZ, Mariana Peñuela et al. **Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation.** Applied Biochemistry And Biotechnology, v. 137, p.141-153, 2007.

WANG, Lawrence K. et al. **Waste Treatment in the Food Processing Industry.** 2. ed. Nova Iorque: Taylor & Francis Group, 2006. 344 p.

WITHAG, Jan A.m. et al. **System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water** – A thermodynamic analysis. The Journal Of Supercritical Fluids, [s.l.], v. 61, p.157-166, jan. 2012. Elsevier BV.

YAMAGUCHI, Shana Kimi Farias et al. **Liofilização de produtos lácteos: Uma revisão**. Espacios, Cidade do Mexico, v. 38, n. 22, p.2, 2017.