

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

FRAGMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO DENDÊ EMPREGANDO
FLUIDOS PRESSURIZADOS

Autora: Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

Orientador: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

ARACAJU, SE- BRASIL
MARÇO DE 2016

**FRAGMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO DENDÊ
EMPREGANDO FLUIDOS PRESSURIZADOS**

Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Cláudio Dariva, Dr.

Elton Franceschi, Dr.

Luíz Fernando Romanholo, Dr.

Maria Cecília Vaz Campos, Dr^a.

Gabriel Francisco da Silva, Dr.

ARACAJU, SE- BRASIL
MARÇO DE 2016

O48f Oliveira, Aline Leite Pereira Costa de
Fragmentação de resíduos da agroindústria do dendê empregando fluidos
pressurizados./ Aline Leite Pereira Costa de Oliveira; orientação [de] Prof.
Dr.Sc.Claudio Dariva – Aracaju: UNIT, 2016.
93p: il.

Tese de Doutorado(Engenharia de Processo)- Universidade Tiradentes, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Dendê. 2. Resíduo lignocelulósicos. 3. Biocompositores. 4. Fluidos pressurizados.
5. Solventes verdes.I.Dariva, Claudio. (orient.). II. Universidade Tiradentes.
III.Título.

628.4.038

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de Santana Moraes SampaioCRB/5 1296

“O que precisamos aprender a fazer
aprendemos fazendo.”

ARISTÓTELES

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

FRAGMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DO DENDÊ EMPREGANDO FLUIDOS PRESSURIZADOS

Aline Leite P. C. de Oliveira

O conceito de biorrefinaria é basicamente o de agregar processos, utilizar solventes verdes e aproveitar ao máximo todo o potencial que a biomassa tem a oferecer. Um desses processos é o fracionamento por solvente, que consiste em retirar diferentes frações que compõem a biomassa em função da sua solubilidade quanto ao tipo de solvente utilizado. Desta forma, a fragmentação sequencial aqui proposta, para obtenção de diferentes biocompósitos de uma mesma biomassa, visou buscar as melhores condições experimentais onde fosse possível numa mesma unidade experimental de fluxo semicontínuo, carregar o reator e que apenas com a troca do solvente e das condições experimentais, esse objetivo fosse alcançado. Sendo assim, foi utilizado água, etanol e mistura entre eles, nas temperaturas de 120-240 °C e tempos de 5, 15 e 30 minutos para fragmentação de resíduos do dendê e obtenção de biocompósitos. Desta forma, foi possível obter a partir do engaço de dendê uma fração líquida rica em xilose, numa concentração de 30 mg.mL⁻¹, utilizando apenas água pressurizada (60 bar) como solvente, na temperatura de 210 °C por 15 minutos de reação, e subsequente obtenção de celulose cristalina, num rendimento de 32,2 ± 1,4%, utilizando uma mistura de EtOH/H₂O/CO₂ pressurizados (100 bar) na temperatura de 240 °C em 30 minutos de reação. Além destes biocompósitos também foi possível obter a fração de xilose e, sequencialmente, 3,1% de bio-óleo rico em compostos fenólicos por liquefação utilizando etanol (100 bar) numa temperatura de 500 °C por 20 minutos de reação.

Palavras-chave: Dendê; resíduo lignocelulósico, biocompósitos, fluidos pressurizados, solventes verdes.

Abstract of the Doctoral Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor (M.Sc.)

FRAGMENTATION OF AGROINDUSTRY WASTE FROM PALM USING PRESSURIZED FLUIDS

Aline Leite P. C. de Oliveira

The concept of biorefinery is basically the one of aggregate processes, the use of green solvents and the utilization of the maximum potential that the biomass has to offer. One of these processes is the solvent fractionation, which consists in removing the different fractions that comprise the biomass based on their solubility in the type of solvent used. In this way, the sequential fragmentation here by proposed to the achievement of different bio composites from the same biomass, aimed to look for better experimental conditions where would be able in a same experimental unit of semi-continuous flow, fill the reactor and with only one change of solvent and one change of the experimental conditions, the purposes would be reached. In this way, was used water, ethanol and mixture between them, at temperatures of 120-240 °C and time of 5, 15 and 30 minutes to fragmentation of the palm oil wastes and obtain biocomposites. Thus, it was possible to obtain from the oil palm empty fruit bunch a liquid fraction reach in xylose, in a concentration of 30 mg.mL⁻¹, using only pressurized water (60 bar) as solvent, at 210°C for 15 minutes of reaction and thus, obtaining crystalline cellulose, with a yield of 32,2 + 1,4%, using a mixture of EtOH/H₂O/CO₂ pressurized (100 bar) at 240°C during 30 minutes of reaction. Beside these bio composites it was also possible to have the fraction of xylose and, sequentially, 3,1% of bio oil reach in phenolic compounds by liquefaction using ethanol (100 bar) at 500°C during 20 minutes of reaction.

Key-words: Palm, lignocellulosic, bio composite, pressurized fluid, green solvent.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Dendê (<i>Elaeis</i> sp.)	5
3.1.1. Fibra de dendê	7
3.1.2. Engaço	8
3.2. Biomassa.....	9
3.2.1. Celulose	10
3.2.2. Hemicelulose	11
3.2.3. Lignina	12
3.3. Pré-tratamento de biomassa	13
3.3.1. Auto-hidrólise.....	16
3.3.2. Hidrólise ácida.....	18
3.3.3. Organosolv	20
3.3.4. Tratamento alcalino	20
3.3.5. Explosão a vapor	21
3.3.6. Água quente líquida.....	21
3.4. Fluidos pressurizados.....	23
3.5. Propriedades do sistema H₂O /CO₂ pressurizado	26
3.6. Rotas de processamento de material lignocelulósico no conceito de Biorrefinaria	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Preparo e caracterização das matérias-primas.....	37
4.1.1. Extrações	37
□ Extração via Soxhlet com hexano	37
□ Extração sequencial com água e etanol via Soxhlet.....	37
□ Extração com propano pressurizado	38
4.1.2. Determinação dos Carboidratos estruturais e Lignina	38
4.1.3. Determinação de cinzas.....	39
4.1.4. Análise termogravimétrica (TG).....	39
4.2. Unidade experimental	40
4.3. Estudo preliminar com água pressurizada.....	42
4.4. Fragmentação sequencial do engaço in natura de dendê em processo semi-contínuo utilizando fluidos pressurizados.	43
4.4.1. Fragmentação por água pressurizada.....	44
4.4.2. Fragmentação por H ₂ O/CO ₂ pressurizados.....	45
4.4.3. Fragmentação por EtOH/H ₂ O pressurizados.	46

4.5. Caracterizações dos produtos líquidos e sólidos obtidos após os tratamentos	47
4.5.1. Determinação de açúcares, co-produtos e produtos de degradação em amostras líquidas.	47
4.5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformata de Fourier (FT-IR).	47
4.5.3. Difração de raio-X (DR-X)	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.5. Análise Termogravimétrica	52
5.6. Estudo preliminar com água pressurizada	54
5.7. Fragmentação seqüencial do engaço <i>in natura</i> em sistema pressurizado por H₂O/EtOH/CO₂	63
5.4.1. Fragmentação por água pressurizada.....	63
5.4.2. Fragmentação por H ₂ O /CO ₂ pressurizados.....	66
5.4.3. Fragmentação por EtOH/H ₂ O pressurizados.....	68
5.4.4. Fragmentação seqüencial.....	74
5.5. Liquefação com etanol	76
6. CONCLUSÕES	80
6.1. Extração e Caracterização lignocelulósica	80
6.2. Fragmentação	80
7. TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXOS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. Porcentagem dos produtos gerados no processamento do dendê.	6
Figura 1. Cacho de dendê.	6
Figura 3. Fibra do dendê. Mesocarpo após a prensagem para extração do óleo.	7
Figura 4. Engaço do dendê.	8
Figura 5. Estrutura da parede vegetal e seus constituintes.	10
Figura 6. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glicose. n = unidade repetida Glucose (MORAIS <i>et al.</i> ; 2005).	11
Figura 7. Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses (MORAIS <i>et al.</i> , 2005).	12
Figura 8. Modelo estrutural de uma fração do polímero da lignina.	13
Figura 9. Modelo cinético da quebra de frações constituintes da hemicelulose em processo de auto-hidrólise.	17
Figura 10. Modelo cinético de degradação dos oligômeros de açúcares.	19
Figura 11. Propriedades da água em 25,3 MPa.	25
Figura 12. Concentração de água dissolvida em CO ₂ e densidade da fase rica em CO ₂ como uma função da temperatura a pressão constante de 250 bar.	28
Figura 13. Diagrama de pH do ácido carbônico calculado em função da temperatura para diferentes pressões parciais do CO ₂ , comparada com dados experimentais (van WALSUM, 2001).	29
Figura 14. Etapas desenvolvidas no estudo de fragmentação dos resíduos da agroindústria do dendê utilizando fluidos pressurizados.	36
Figura 15. Unidade de termoconversão de biomassa a alta pressão com capacidade de operar com solventes líquidos e/ou gasosos.	40
Figura 17. Vista do interior do forno tipo mufla, com o reator conectado e zona de pré-aquecimento de solvente da unidade de fragmentação de biomassa.	41
Figura 16. Unidade Experimental de fragmentação de biomassa em sistema líquido/gás pressurizados.	41
Figura 18. Cromatograma da caracterização lignocelulósica da fibra extraído por propano pressurizado.	51
Figura 19. Percentual de perda de massa da fibra extraída com propano em função da temperatura e DTG.	53
Figura 20. Percentual de perda de massa do engaço <i>in natura</i> em função da temperatura e DTG.	54
Figura 21. Perfil da fragmentação da fibra de dendê por água pressurizada (60 bar) em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo. .	55
Figura 22. Perfil da fragmentação do engaço <i>in natura</i> de dendê por água pressurizada (60 bar) em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo.	56
Figura 23. Comparação entre as massas obtidas por diferentes métodos para aferir o resultado do consumo da biomassa.	58

Figura 24. Perfil da fragmentação do engaço <i>in natura</i> do dendê por água pressurizada (60 bar) com vazão de 0,75 mL.min ⁻¹ , em função da temperatura e do tempo de processamento.	64
Figura 25. Comparação entre o percentual de massa consumida do engaço <i>in natura</i> em 30 min de reação em diferentes vazões (mL.min ⁻¹).	64
Figura 26. Comparativo entre os perfis de fragmentação do engaço <i>in natura</i> utilizando água pressurizada (60 bar) e H ₂ O/CO ₂ (100 bar).	67
Figura 27. Perfil da fragmentação do engaço <i>in natura</i> do dendê por EtOH/H ₂ O pressurizados (60 bar) com vazão de 0,75 mL.min ⁻¹ , em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo.	68
Figura 28. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H ₂ O em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.	69
Figura 29. Difratoograma dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H ₂ O em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.	70
Figura 30. Microscopia eletrônica da fibra do engaço de dendê, sem nenhum tratamento, com grânulos de sílica aderidos.	71
Figura 31. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H ₂ O, etanol puro e estes acrescidos com CO ₂ em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.	73
Figura 32. Difratoograma dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H ₂ O, etanol puro e estes acrescidos de CO ₂ em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.	74
Figura 33. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento seqüencial sem e com a adição de CO ₂ e do padrão de celulose.	75
Figura 34. Difratoograma dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento seqüencial sem e com a adição de CO ₂ e do padrão de celulose.	76
Figura 35. Cromatograma do bio-óleo de engaço de dendê obtido por liquefação utilizando etanol como solvente à 500 °C e 100 Bar.	77
Figura 36. Cromatograma do bio-óleo de engaço de dendê obtido em processo seqüencial, no qual foi retirada primeiramente a fração de xilose, por processo de liquefação utilizando etanol como solvente à 500 °C e 100 Bar.	77
Figura 37. Distribuição dos compostos identificados em suas respectivas classes químicas e quantidades de picos correspondentes dos bio-óleos obtidos por liquefação (A) e por liquefação no processo sequencial (B).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito de diferentes pré-tratamentos sobre a composição e estrutura de biomassa lignocelulósica.....	15
Tabela 2. Propriedades de solventes selecionados em condições supercríticas.	23
Tabela 3. Propriedades da água em diferentes condições.	24
Tabela 4. Cálculo da solubilidade de CO ₂ (mol.kg ⁻¹ água) em água.	27
Tabela 5. Plataformas de biorrefinarias mais comuns e suas principais características.	31
Tabela 6. Vazão utilizada para cada tempo de residência desejado.	43
Tabela 7. Plano experimental para fragmentação seqüencial do engaço de dendê.	44
Tabela 8. Vazões estabelecidas entre água e CO ₂ (mL.min ⁻¹) para CO ₂ em excesso.	45
Tabela 9. Potencial de extração (%) de diferentes métodos para a fibra e do engaço de dendê em base seca.	50
Tabela 10. Composição lignocelulósica (%) da fibra e do engaço de dendê em função do método de extração empregado.	50
Tabela 11. Perfil químico dos licores obtidos da fibra extraída com propano e do engaço <i>in natura</i> , por água pressurizada (60bar), nas diferentes condições experimentais, expresso em mg.mL ⁻¹	60
Tabela 12. Caracterização do licor obtido do engaço <i>in natura</i> tratado com água pressurizada (60 bar) expresso em (mg.mL ⁻¹).	65
Tabela 13. Percentual de massa extraída por etanol, água e dióxido de carbono, e mistura entre eles, na temperatura de 240 °C por 30 minutos de reação.	72

1. INTRODUÇÃO

A população humana tem crescido exponencialmente o que gera impactos sobre o clima, ecossistemas e da biodiversidade mundial, de longe, superior à de qualquer outra espécie. Como todos os organismos, os seres humanos estão sujeitos as leis naturais e são limitados por energia e outros recursos.

Desta forma, o desafio atual para muitos países é o de garantir, à longo prazo, o abastecimento energético e insumos químicos. Esses dois aspectos recaem na diversificação das fontes utilizadas hoje mundialmente, no qual se tem grande conhecimento e ao mesmo tempo plena dependência.

Tais desafios estão sendo pensados de forma a serem alcançados considerando-se o desenvolvimento sustentável e minimizando os problemas ambientais causados. Essa necessidade vem levando a normas ambientais mais severas e direcionadas as políticas públicas para o desenvolvimento e fortalecimento do uso de biomassa vegetal como fonte renovável. A grande disponibilidade de resíduos agroindustriais com grande potencial de aproveitamento e a baixo custo é outro aspecto relevante.

Nesse contexto, o Brasil se destaca por apresentar elevada diversidade de matéria prima, potencial de expansão agrícola, setor industrial de óleos vegetais bem desenvolvidos, experiência e liderança mundial na produção de etanol. Tendo ainda grande potencial para desenvolver tecnologias para o aproveitamento de co-produtos e resíduos de diversas cadeias de produção agroindustrial.

A exemplo, temos a cadeia produtiva do dendê, no qual, o Brasil teve uma área plantada em 2013 de 122.000 hectares , com um total de 1,34 milhões de toneladas de cachos colhidos e 335.000 toneladas de óleo produzido. O Estado do Pará é o maior produtor nacional, seguido pelo estado da Bahia (BRASIL, 2015; COLLARES e LIMA, 2010).

Quase todo o óleo vai para a indústria de alimentos, mas é o mercado dos biocombustíveis, cada vez mais forte no País e no mundo, que está elevando a demanda da produção em virtude de alta produtividade de óleo/hectare.

Em vista disso, o Governo Federal vem dando grande incentivo ao plantio de dendê em áreas desmatadas da Amazônia para produção de biodiesel, através do Programa Nacional de Óleo de Palma (BRASIL, 2013).

Além de ser uma cultura altamente promissora para a produção de biodiesel, tem grande potencial para desenvolver rotas tecnológicas sustentáveis em um modelo de biorrefinaria para o aproveitamento de co-produtos e resíduos, uma vez que em seu processamento grandes quantidades de material lignocelulósico são geradas. Sendo possível organizar uma cadeia de produção incluindo combustíveis de 1^a e 2^a geração e de biocompósitos, que são de grande interesse para a química fina.

Na busca de soluções que apresentem caráter aplicado e inovador, dentro de uma visão moderna de aproveitamento da biomassa, onde se obtém uma variedade de produtos com pouco desperdício e mínimas emissões, surge o conceito de biorrefinaria.

Neste novo conceito o importante é integrar processos e obter, a partir da biomassa, diferentes biocompósitos, com base nos diferentes processos bioquímicos, termoquímicos e químicos disponíveis para tal. Diversas configurações de biorrefinarias podem ser adotadas, dependendo da matéria-prima e/ou dos produtos que se pretende obter dessas instalações. No entanto, a maioria das tecnologias para processamento de biomassa demanda grande quantidade de energia, solventes químicos e catalisadores (MORAIS *et al.*; 2014).

Uma tecnologia bastante promissora, e que já vem sendo usada para converter material lignocelulósico em produtos de alto valor agregado, são os fluidos pressurizados sub/supercríticos. Tal técnica tem se tornado bastante versátil com aplicações na extração, pré-tratamento, fragmentação e no processamento de biomassa (DAHMEN *et al.*, 2015).

Diferentes solventes, bem como combinações de solventes, podem ser utilizados e podem ter suas características manipuladas em meio pressurizado. Desta forma, pode-se trabalhar com um solvente polar e, através das condições específicas de temperatura e pressão, estes adquirirão característica apolar. Bem como mudanças na densidade, solubilidade e pH do meio. Outro aspecto interessante é que quando se trata da combinação de solventes, as condições operacionais podem ser amenizadas em função do ponto crítico de um destes (KRUSE e DAHMEN 2015).

Em particular o sistema H₂O/CO₂ possui a capacidade de agir como um solvente ácido, durante o processo de fragmentação, tal como na hidrólise ácida para a quebra da celulose, uma vez que ocorre a formação do ácido carbônico e consequentemente reduz o pH do meio reacional. Além disso, destaca-se também o

emprego do sistema água/etanol o qual promove a quebra da lignina, através do processo conhecido como organosolv (MORAIS *et al.*; 2014; SILVA *et al.*; 2014;).

Considerando uma cadeia produtiva integrada, onde diferentes produtos são obtidos, processos de ciclos curtos como os projetados com fluidos pressurizados permitem economia de energia e reagentes e geram menor quantidade de efluentes e resíduos.

Devido a escassez de trabalhos na literatura que visa o aproveitamento de resíduos da agroindústria de dendê para obtenção de frações dos seus blocos construtores, em processos integrados e utilizando solventes verdes, o presente trabalho propõe desenvolver um processo que emprega fluidos pressurizados para a fragmentação sequencial de resíduos da agroindústria do dendê utilizando o sistema H₂O/CO₂/EtOH, buscando otimizar as condições operacionais para a fragmentação da hemicelulose, celulose e lignina para o aproveitamento total das frações que compõem a biomassa vegetal.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo a fragmentação dos constituintes lignocelulósicos de resíduos da agroindústria do dendê, através de diferentes fluidos pressurizados para obter biocompósitos para a indústria de química fina e/ou biocombustíveis.

2.2. Objetivos específicos

- Analisar os efeitos de diferentes métodos de extração de óleo e/ou extrativos na composição lignocelulósica da fibra e do engaço de dendê;
- Estudar o efeito do tempo, temperatura e do solvente (água e etanol/água, este dito organosolv) sobre a fragmentação do engaço de dendê a alta pressão;
- Estudar os efeitos da adição CO₂ como co-solvente, nos processos de fragmentação do engaço de dendê por água pressurizada e organosolv;
- Realizar a fragmentação sequencial do engaço por água pressurizada e por organosolv assistidos com CO₂;
- Realizar a liquefação do engaço de dendê;
- Caracterizar os produtos obtidos da fragmentação empregando fluidos pressurizados do engaço e da fibra do dendê.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais tópicos de relevância para o entendimento do contexto no qual está inserido o presente trabalho.

3.1. Dendê (*Elaeis* sp.)

O dendezeiro é uma planta perene de grande porte, que pode chegar a 15 m de altura, pertencente à família das *Arecaceae*, apresentando melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido. Seus frutos são amêndoas duras e crescem em cachos (CRUVINEL, 2004; SEAGRI, 2011).

A Malásia é o maior produtor mundial de dendê. No Brasil, a produção se concentra nos Estados do Pará e da Bahia. A área plantada em 2013 no Brasil foi de 122 mil hectares, com um total de 1340 mil toneladas de cachos colhidos e 335 mil toneladas de óleo produzido (BRASIL, 2015).

Na Amazônia pode ser encontrado o dendê nativo da espécie *Elaeis oleifera* e na África a *Elaeis guineensis*. A espécie amazônica é menos produtiva em óleo, além de possuir menor taxa de crescimento em altura – o que facilita a colheita e amplia o ciclo produtivo – e resistência a algumas pragas e doenças que ocorrem na espécie africana (MÜLLER *et al.*, 2006).

Do processamento de seus frutos podem ser obtidos dois tipos de óleo: o de dendê ou de palma (*palm oil*, como é conhecido no mercado internacional), que é extraído do mesocarpo, e o óleo de palmiste (*palm kernel oil*), que é extraído do endosperma, similar ao óleo de coco e de babaçu. O dendê encontra significativa projeção frente às principais oleaginosas do mundo, chegando a produzir 5 toneladas de óleo por hectare/ano, 10 vezes maior do que a soja. Dentro desse contexto, a produção de dendê tende a um crescimento devido a várias propostas de produção de biodiesel a partir desta oleaginosa (CRUVINEL, 2004).

A área de plantio de dendê no Brasil passou de 28.160 ha em 1985 para 117.689 ha em 2011, ainda com potencial para crescimento (VENTURIERI, 2011). A partir dos cachos de frutos processados, apresentado na Figura 1, além dos óleos de interesse, são inerentes ao processo a geração de resíduos como a fibra do mesocarpo, do exocarpo, da torta de palmiste, o engaço e o efluente líquido, com volumes bem significativos (FURLAN Jr., 2006) como podem ser visto na Figura 2.



Figura 1. Cacho de dendê.

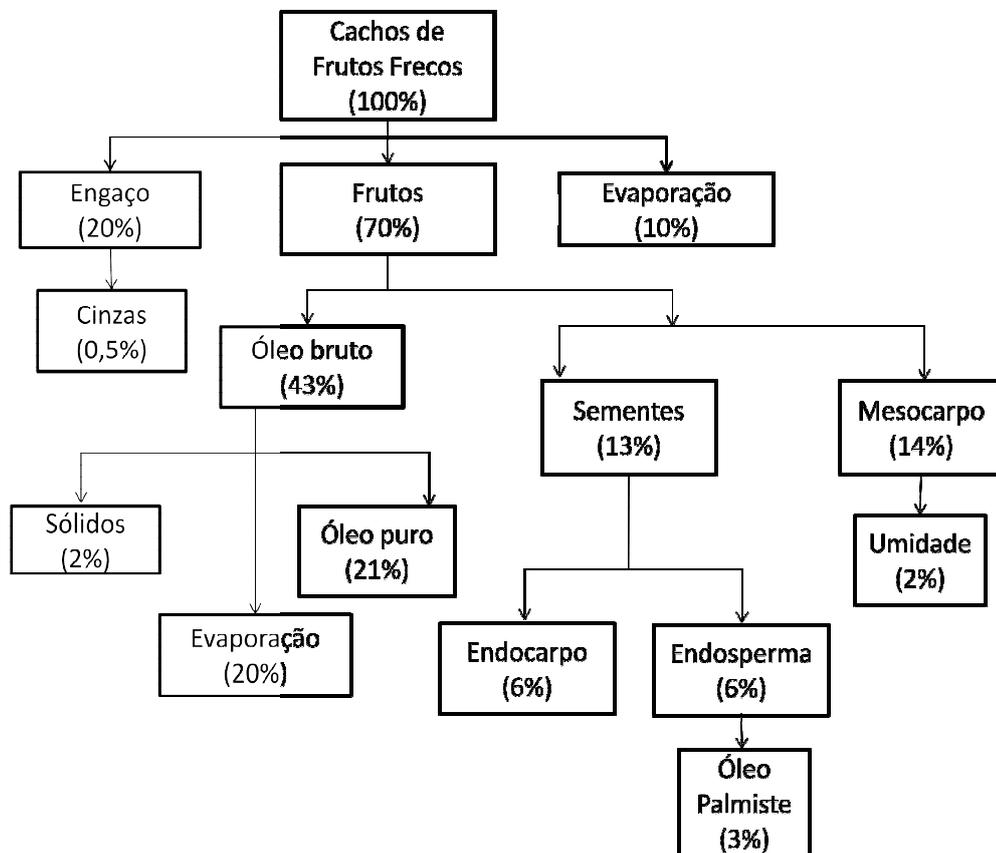


Figura 2. Porcentagem dos produtos gerados no processamento do dendê.
Adaptado de: LORESTANI, *et al.*(2006).

Dentre os resíduos pode-se destacar dois deles em quantidade, os quais são o foco deste trabalho: a fibra do dendê (mesocarpo) e o engaço.

3.1.1. Fibra de dendê

A fibra de dendê é o material obtido após a prensagem do mesocarpo para a extração do óleo de dendê, que representa aproximadamente 12% do peso do cacho de fruto fresco. Na grande maioria das plantas extratoras tal material é usado como combustível por seu alto poder calorífico (FURLAN Jr., 2006). A Figura 3 apresenta uma imagem da fibra de dendê.



Figura 3. Fibra do dendê. Mesocarpo após a prensagem para extração do óleo.

Composta de 25-35% de celulose, 20-30 de hemicelulose e em torno de 20 % de lignina (ZAKARIAS ET AL.; 2015), nos últimos anos a fibra vem sendo melhor aproveitada na elaboração de material biodegradável e como adsorvente de metais pesados. Também é reportado na literatura estudos sobre o desenvolvimento de biocompósitos que utilizam polímeros sintéticos e fibras extraídas de resíduos de dendê. As fibras naturais têm várias vantagens perante as fibras sintéticas, pois apresentam baixa densidade, são biodegradáveis, fáceis de processar, reativas (referentes à adição de produtos químicos e funcionalidade) e têm baixo custo

(SOUZA *et al.*, 2010). Além desses usos pode-se citar ainda a produção de briquetes e a produção de bio-óleo (SULAIMAN *et al.*; 2011) e a extração de açúcares para produção de etanol (ZAKARIA *et al.*, 2015),

3.1.2. Engaço

Suporte fibroso que sustenta os frutos, conforme pode ser visualizado na Figura 4. Para cada tonelada de óleo de dendê produzido, obtém-se a mesma quantidade de cachos vazios. Em função disso, a Malásia que é o maior produtor mundial tem uma produção anual de 20 milhões de toneladas deste material lignocelulósico proveniente das fazendas extratoras de óleo de dendê. Atualmente, esse resíduo é utilizado na fertilização do solo (VALADARES, 2012; CHIEW e CHEONG, 2012).



Figura 4. Engaço do dendê.

O engaço é composto majoritariamente por uma fração de açúcares que corresponde a uma fração em torno de 52%, seguido de lignina com aproximadamente 31,68% e em torno de 7% de cinzas (SUDIYANI *et al.*; 2103).

O aproveitamento deste resíduo para produção de biocompósitos, que é combinação de fibras naturais com polímeros (SHINOJ *et al.*, 2011), nanotubos (CHIEW e CHEONG, 2012), produção de monômeros de açúcares (RAHMAN *et al.*, 2007), produção de bioetanol, já em escala piloto (SUDIYANI *et al.*, 2013)

estão sendo apresentados na literatura e mostram-se como aproveitamentos mais eficientes para esse resíduo.

Todo esse material vegetal, chamada biomassa, é composta prioritariamente de três componentes, e é a partir deles que a biomassa exibe grande potencial de aproveitamento para obtenção de compostos químicos e biocombustíveis.

3.2. Biomassa

O termo Biomassa pode ser definido como toda matéria-prima ou grupo de produtos energéticos, originado de matéria orgânica animal ou vegetal, quer dizer, renovável. Entendendo-se como biomassa lignocelulósica toda aquela constituída de celulose, hemicelulose e lignina, que são de origem vegetal (MACHADO, 2011).

A celulose e a hemicelulose são encontradas na forma de polímeros associados entre si e recobertos pela lignina, uma macromolécula aromática complexa. Juntas formam a microfibrila celulósica que constitui a parede celular vegetal, como mostra a Figura 5. Outros constituintes, os chamados extrativos, são considerados constituintes secundários, pois são compostos químicos que não fazem parte da estrutura da parede celular, como triglicerídeos, pigmentos, resinas, material ceroso, alcalóides, esteróis, taninos, entre outros (CANILHA *et al.*, 2010; HUBER *et al.*, 2006; MORAIS *et al.*; 2005).

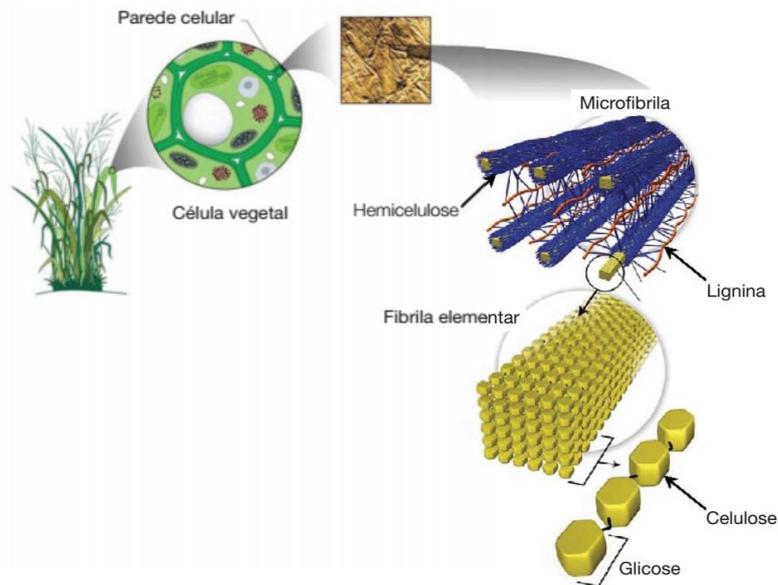


Figura 5. Estrutura da parede vegetal e seus constituintes.
Adaptado de: US Department of Energy Genome Programs.

A energia contida na biomassa vegetal, que pode ser aproveitada de diversas formas, advém em sua maioria das frações constituintes da parede vegetal, sendo:

3.2.1. Celulose

Constitui de 40-60% do material lignocelulósico. É um homopolissacarídeo linear constituído por moléculas de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (ver Figura 6) que possibilita a formação de ligações de hidrogênio intra e intercelular. A parte superior e inferior da cadeia de celulose são essencialmente hidrofóbicas, porém, as partes laterais da cadeia são hidrofílicas. Essa configuração acarreta a formação de fibras elementares com alto grau de cristalinidade e resistência, o que torna a celulose resistente à degradação microbiana e insolúvel em um grande número de solventes. A hidrólise parcial da celulose a divide em celobiose (dímeros de glucose), celotriose (trímero de glucose) e celotetose (tetramero glucose), ao passo que a hidrólise completa da celulose a divide em monômeros de glucose (CANILHA *et al.*, 2010; HUBER *et al.*, 2006).

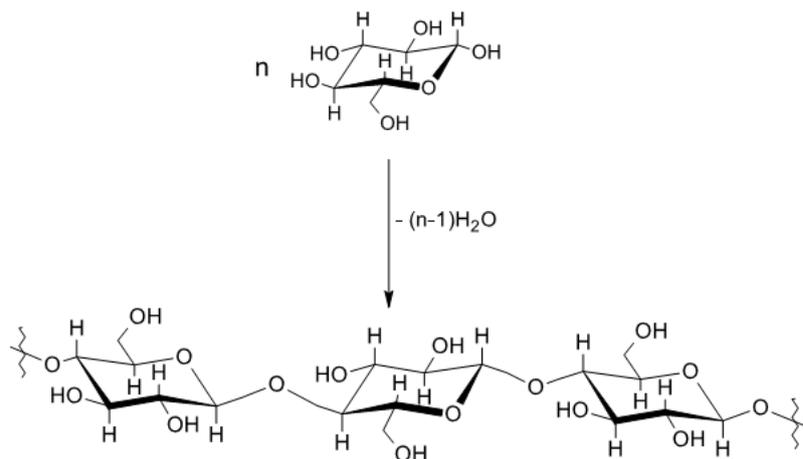


Figura 6. Formação da cadeia de celulose pela união de unidades β -D-glicose. n = unidade repetida Glucose (MORAIS *et al.*; 2005).

3.2.2. Hemicelulose

Polissacarídeo de massa molecular relativamente baixa e que está intimamente associada à celulose nos tecidos das plantas, constituindo de 20 a 40% do material lignocelulósivo. É uma estrutura amorfa, complexa e ramificada composta por diferentes açúcares, tais como D-xilose e L-arabinose (açúcares de 5 carbonos), D-glucose, D-galactose e D-manose (açúcares de 6 carbonos), ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucuônico, sendo assim, um heteropolissacarídeo. A Figura 7 apresenta a estrutura de tais monômeros, sendo que o componente majoritário é monômero de xilose. A hemicelulose é amorfa em função de sua natureza ramificada e é relativamente fácil de hidrolisar em seus açúcares monoméricos, em comparação com a celulose (CANILHA *et al.*, 2010; HUBER *et al.*, 2006; MORAIS *et al.*, 2005).

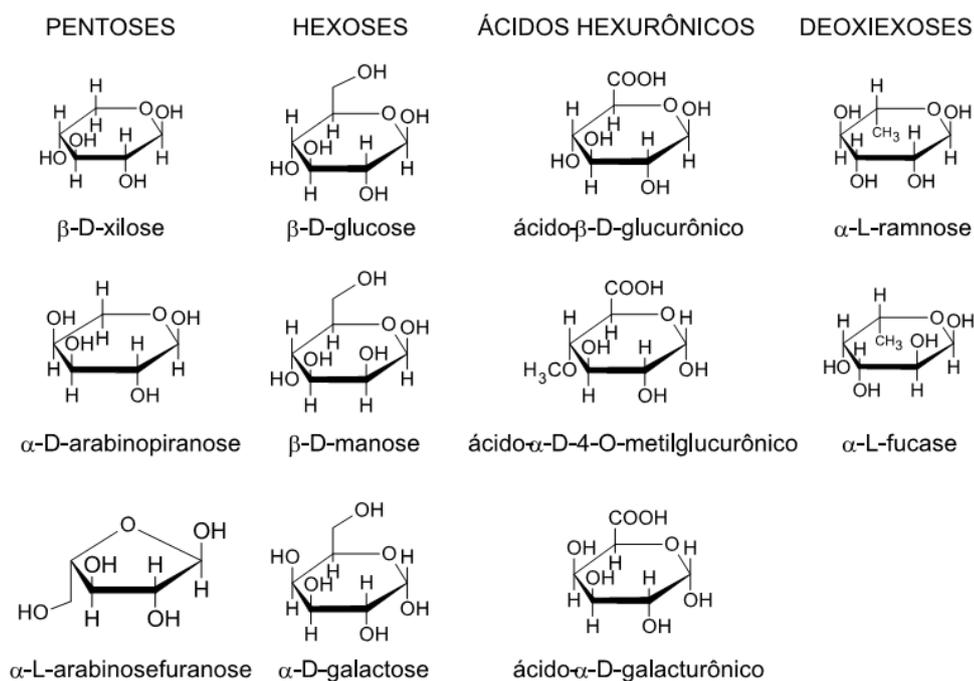


Figura 7. Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses (MORAIS *et al.*, 2005).

Dependendo da espécie vegetal, a hemicelulose é um polímero ramificado de glucose ou xilose, substituídos com arabinose, xilose, galactose, fucose, manose, glucose, ou ácido glucurônico. Algumas das cadeias laterais também podem conter grupos acetil do ácido ferúlico (MOSIER *et al.*, 2005).

3.2.3. Lignina

Constitui a fração não polissacarídica da parede vegetal, que representa, na maioria dos vegetais, cerca de 10 a 40% do material lignocelulósico. É uma macromolécula complexa ramificada que envolve as microfibrilas celulósicas e a hemicelulose conferindo resistência, além de proteção à degradação química e biológica. É formada pela polimerização radicalar de unidades fenil-propano como álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, como apresentado na Figura 8. Em coníferas predomina o álcool coniferílico; em madeiras mais duras os alcoóis cumarílico e sinapílico, já nas gramíneas os três alcoóis estão presentes. A lignina é mais abundante em biomassa lenhosa, podendo chegar a concentrações

superiores a 30% em coníferas (CANILHA *et al.*, 2010; HUBER *et al.* 2006; MORAIS *et al.*; 2005).

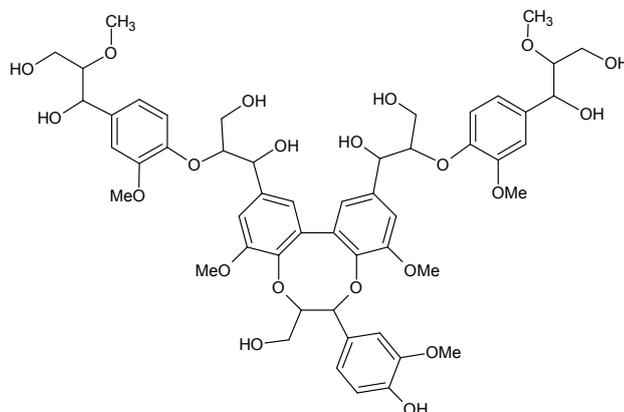


Figura 8. Modelo estrutural de uma fração do polímero da lignina. Adaptado de: XU e ETCHEVERRY, 2008.

Em sua maioria, a lignina obtida como subproduto nos processos industriais de polpação é consumida como combustível na própria unidade fabril, mas nos últimos anos estudos estão sendo focados para introduzir a lignina em materiais poliméricos como alternativa aos petroquímicos. Além do uso como adesivo, fibras de carbono, dispersante e emulsificante, espuma de poliuretano, entre outras aplicações (CATETO *et al.*, 2009; THAKUR *et al.*, 2014; STEWART, 2008).

3.3. Pré-tratamento de biomassa

Biomassa lignocelulósica é um polímero heterogêneo de carboidratos e lignina, um complexo polímero de unidades de fenilpropanóides. Seu uso pode ser de forma integral ou por desconstrução da biomassa em seus polímeros constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) aplicando-se pré-tratamentos. Neste caso, visa-se obter uma matéria-prima mais purificada em seus blocos-construtores, para que em processos subsequentes seja possível obter maiores razões de conversão. Em geral, os métodos de pré-tratamento são classificados em quatro categorias: físicos, químicos, físico-químicos e biológicos (VAZ Jr., 2012; MOSIER *et al.*, 2005; MOOD *et al.* 2013).

Como exemplo, tem-se as hidrólises, aquosa, ácida ou enzimática, que têm sido apresentadas na literatura com bons resultados. A hidrólise reduz a recalcitrância da biomassa, aumentando assim o grau de despolimerização dos constituintes do material lignocelulósico. Pré-tratamentos físicos como a redução de granulometria, que aumenta a área superficial e diminui a cristalinidade da celulose, também são utilizados, além da combinação dos princípios físicos e químicos como explosão a vapor. (CANILHA *et al.*, 2010; ANWAR *et al.* 2014; van WALSUM e SHI, 2004).

Compostos ácidos ou básicos que também catalisam a hidrólise e melhoram o rendimento e a recuperação da glicose da celulose através da remoção de hemicelulose ou lignina, são pré-tratamentos comumente usados. Catalisadores como o H₂SO₄ e NaOH como composto básico são geralmente utilizados. Solventes que solubilizam a celulose podem chegar a 90% de conversão em glicose, aumentando significativamente seu aproveitamento. Ozônio, glicerol, dioxano, fenol ou etileno-glicol estão entre os solventes capazes de romper a estrutura da celulose (MOSIER *et al.*, 2005; ASADIERAGHI e DAUD, 2014).

O principal problema no tratamento da biomassa é que seus constituintes não podem ser simultaneamente isolados em seus respectivos polímeros, necessitando de diferentes processos que envolvam a degradação de pelo menos um dos polímeros. Além disso, o custo de cada etapa do processamento e o custo da biomassa devem ser levados em conta quanto ao produto obtido (GARROTE *et al.*, 1999; MOSIER *et al.*, 2005, GARCÍA *et al.*, 2014).

Com diferentes vias existentes de pré-tratamento alguns critérios com base no rendimento máximo do produto final de interesse, devem ser considerados tal como: preservar frações de hemicelulose, para produzir o máximo de açúcares fermentáveis e limitar a perda de hidratos de carbono para minimizar a formação de inibidores devido a produtos de degradação. Ademais, fatores de integração energética devem também ser levados em conta. (ANWAR *et al.*, 2014).

O entendimento das reações que ocorrem em cada tipo de pré-tratamento aplicado deve ser avaliado a fim de se garantir um processo eficiente. Além disso, as condições de cada pré-tratamento devem ser adaptadas às composições químicas estruturais específicas de cada biomassa lignocelulósica. (MOISER *et al.*, 2005, BEHERA *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta vários métodos de pré-tratamentos e o efeito sobre a composição química e estrutura física da biomassa lignocelulósica.

Tabela 1. Efeito de diferentes pré-tratamentos sobre a composição e estrutura de biomassa lignocelulósica.

Método	Aumento de área superficial	Descristalinidade da celulose	Remoção da hemicelulose	Remoção da lignina	Alteração estrutural da lignina
Explosão a vapor sem catalisador	++	SE	++	SE	+
Água quente	++	ND	++	SE	+
Controle pH em água quente	++	ND	++	SE	ND
Fluxo através de água quente	++	ND	++	+	+
Ácido diluído	++	SE	++	SE	++
Fluxo através de ácido	++	SE	++	+	++
Explosão da fibra com amônia	++	++	+	++	++
Percolação com amônia reciclado	++	++	+	++	++
Cal (CaO)	++	ND	+	++	++

++, maior efeito; +, menor efeito; N.D., não determinado; SE, sem efeito

Adaptado de MOISER *et al.*, 2005.

Normalmente, nestes pré-tratamentos a hemicelulose é hidrolisada formando, principalmente, pentoses (C5); Porém, para a hidrólise da celulose em glicose (C6), ainda se faz necessária a ação de um complexo enzimático celulolítico. Ao final, têm-se os açúcares C5 e C6, na forma de monômeros com elevado grau de pureza, que podem ser transformados por bioconversão em etanol de segunda geração (2G) ou em diversos outros produtos com alto valor agregado (CANILHA *et al.*, 2010; SUNDFELD e MACHADO, 2011). Qualquer produto que contenha uma quantidade considerável de carboidratos (sacarose, amido ou celulose) constitui-se em matéria-prima para obtenção de álcool. Materiais sacarinos podem ser obtidos pela

fermentação do caldo, já os amiláceos e celulósicos requerem etapas anteriores à fermentação para liberação dos carboidratos (MACHADO, 2011).

Todos os métodos de pré-tratamento têm algum inconveniente que limita sua aplicação. O uso de métodos combinados tem sido considerado como uma abordagem promissora para superar este desafio, através do aumento da eficiência da produção de açúcares, diminuindo a formação de inibidores e reduzindo o tempo de processo. Recentemente, o maior avanço em pré-tratamento de biomassa está relacionado às pesquisas na engenharia genética de plantas, pois, vem se estudando modificações para aumentar o conteúdo em celulose, reduzir sua cristalinidade e na modificação da estrutura da lignina em plantas, que têm sido amplamente utilizadas como biomassa (HAGHIGHI MOOD *et al.*, 2013).

Como principais pré-tratamentos físicos, químicos e físico-químicos aplicados a biomassa lignocelulósica tem-se:

3.3.1. Auto-hidrólise

Neste processo usa-se água como único reagente para hidrolisar a hemicelulose, deixando a celulose e a lignina em estado natural. Sob condições experimentais suaves, a hemicelulose é despolimerizada em oligômeros de açúcar, como mostra o modelo cinético apresentado por Garrote *et al.* (2004) na Figura 9. A degradação hidrolítica é baseada na quebra catalisada por hidrônios de ligações glicosídicas. As frações de hemicelulose suscetíveis à hidrólise dependem tanto da biomassa como das condições de reação sob as quais a reação é realizada. Esses oligômeros são potencialmente úteis como ingredientes para alimentos prebióticos (GARROTE *et al.*, 1999; GARROTE *et al.*, 2004).

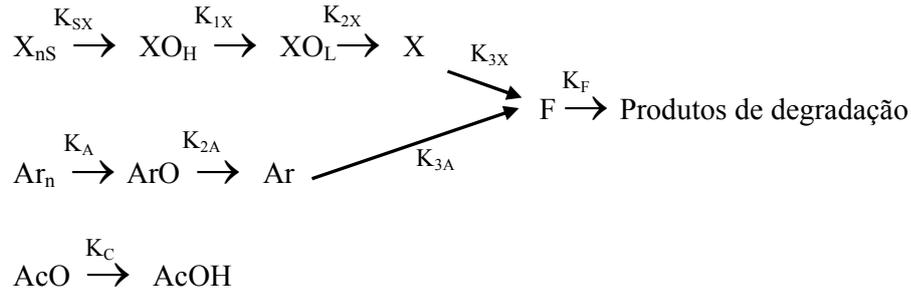


Figura 9. Modelo cinético da quebra de frações constituintes da hemicelulose em processo de auto-hidrólise.

X_{nS} = fração de xilana suscetível a degradação; XO_H = oligômero de xilose de alta massa molecular; XO_L = oligômero de xilose de baixa massa molecular; X = xilose; Ar_n = arabinana; ArO = arabinooligosacarídeo; Ar = arabinose; AcO = grupo acetil; $AcOH$ = ácido acético.
(GARROTE *et al.*, 2004)

O uso de água diminui problemas de corrosão, devido a um pH moderado, tem baixo custo, não é necessário a etapa de recuperação do reagente e não gera resíduo. No entanto, em temperaturas abaixo de 100 °C não existe efeito hidrolítico no material, ao passo que acima de 220 °C pode ocorrer degradação da celulose e entre 240-250 °C já começa a ocorrer reações de craqueamento. O tempo pode variar de segundos até horas, estando bastante correlacionado com a temperatura de reação. (CARVALHEIRO *et al.*, 2008; MOSIER *et al.*, 2005, KRUSE e DAHMEN, 2015).

Além da característica ácida adquirida pela água em elevada temperatura, a liberação de ácido acético a partir da cadeia de hemicelulose, contribui para a uma leve diminuição do pH do meio reacional, facilitando a reação de hidrólise (SOUZA *et al.*, 2009; CGEE, 2010).

O estudo de degradação hidrotérmica da lignina não é tão comum quanto ao da celulose e hemicelulose, pois se trata de um constituinte mais resistente a esse tratamento necessitando de maiores temperaturas. No entanto, durante a degradação hidrotérmica vários fenóis e metoxifenóis são formados a partir da hidrólise de ligações de éter. Estes produtos também podem degradar-se ainda por meio de hidrólise de grupos metóxi (TOOR *et al.*, 2011).

A auto-hidrólise assemelha-se à hidrólise ácida diluída, pois, ambos são processos catalisados por íons hidrônio (H_3O^+). Na auto-hidrólise, a água é o único agente reativo adicionada ao substrato, então, os íons hidrônios são, num primeiro

momento, provenientes da auto-ionização da água, que levará a despolimerização da hemicelulose por hidrólise seletiva de ligações glicosídicas e grupos acetil. Numa segunda fase, os íons hidrônio são provenientes do ácido acético proveniente dos grupos acetil da biomassa, que também atuam como catalisadores, aumentando a cinética de reação. A contribuição dos íons hidrônio a partir do ácido acético é maior do que os da auto-ionização da água (CARVALHEIRO *et al.*, 2008; KRUSE e DAHMEN, 2015).

Como explicam SOUZA *et al.* (2009) e CGEE (2010) as condições ácidas no meio reacional, provocada pela liberação do ácido acético, e a característica ácida que a água adquire em elevada temperatura, facilitam a reação de hidrólise.

Existem três tipos de configurações de reatores para este processo: Co-corrente, onde uma mistura de biomassa e água são aquecidos até a temperatura desejada, mantida por um determinado tempo e depois resfriado; Contracorrente, projetado para mover a água e o material lignocelulósico em direções opostas através do reator; Reator de fluxo, onde a água quente passa através da biomassa fixa e hidrolisa os componentes lignocelulósicos arrastando o produto para fora do reator (MOSIER *et al.*, 2005).

3.3.2. Hidrólise ácida

A hidrólise ácida pode ser dividida em duas abordagens em função da concentração do ácido que é usado: diluído, utilizado em temperaturas mais elevadas e concentrada que deve ser utilizado em baixa temperatura. A taxa de degradação do material a ser tratado com ácido concentrado é fortemente afetada por pequenas mudanças de temperatura, inversamente o que ocorre no caso de ácido diluído mesmo em alta temperatura (CARVALHEIRO *et al.*, 2008).

O uso de ácido concentrado pode vir a degradar até mesmo a celulose, restando apenas lignina na matriz lignocelulósica. Porém, na etapa de recuperação e neutralização do ácido, problemas de corrosão elevam o custo deste processo (CARVALHEIRO *et al.*, 2008). O uso de ácido diluído (0,5-1,5%) que utiliza temperaturas entre 160-220 °C, por períodos que variam de minutos à segundos, permite a hidrólise da hemicelulose com altos rendimentos, gerando principalmente xilose e outros açúcares. A xilose continua a ser quebrada gerando furfural e este é recuperado por destilação. (MOSIER *et al.*, 2005; HUBER *et al.*, 2006).

3.3.3. Organosolv

Método de polpação que faz uso de solventes orgânicos para remover a lignina do material lignocelulósico, também chamado de deslignificação, apresenta grande eficiência de extração. No entanto, o resíduo sólido deve sempre ser lavado com água a fim de evitar a reprecipitação da lignina dissolvida. É considerado um pré-tratamento de custo elevado, no entanto, obtêm-se produtos valiosos, sendo um método apropriado para o conceito de biorrefinarias por propiciar a utilização de todos os componentes da biomassa (FRANCISCO *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2009).

As principais vantagens são a extração seletiva e a eficácia para biomassas contendo alta concentração de lignina (KUDAKASSERIL KURIAN *et al.*, 2013). Além disso, a literatura indica a fácil recuperação do solvente e seu reuso. Em geral, são usados acetona, etileno-glicol, trietileno-glicol, glicerol, metanol, etanol ou sistemas organo/aquosos como solventes, permitindo o processo com ou sem catalisadores numa faixa de temperatura de 100 a 250 °C. Dentre os solventes testados, os com baixo ponto de ebulição, como metanol e etanol, são os mais utilizados. Alcoóis com ponto de ebulição superior (etileno-glicol, glicerol, álcool-tetrahidrofurfurilo) e outras classes de compostos orgânicos, como por exemplo, dimetilsulfóxido, éteres, cetonas e fenóis, também são apresentados na literatura (ZHAO *et al.*, 2009, BEHERA *et al.*, 2014).

Erdocia *et al.* (2014) estudaram dois processos de organosolv (acetosolv, formosolv e acetosolv/formosolv) em podas de árvore de oliva para obtenção de lignina, e em ambos os processos foi adicionado HCl (0,2%) como catalisador. Para todos os processos mais de 69% de lignina foi recuperada e com baixo teor de compostos inorgânicos e açúcares.

Ácidos orgânicos, tais como oxálicos, salicílicos e acetilsalicílico e ácidos inorgânicos, como clorídrico e sulfúrico, também são usados como catalisadores neste processo (KUDAKASSERIL KURIAN *et al.*, 2013; BEHERA *et al.*, 2014).

3.3.4. Tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino objetiva quebrar as ligações entre lignina, hemicelulose e celulose, além de evitar a fragmentação dos polímeros de hemicelulose. Ocorrem reações de solvatação e saponificação, o que causa inchaço

na estrutura lignocelulósica, levando a uma diminuição no grau de polimerização e cristalinidade, aumento da área superficial interna que causa o rompimento da estrutura da lignina e quebrando as ligações estruturais entre a lignina e carboidratos (TAHERZADEH, KARIMI, 2008; GASPAR *et al.*, 2007; GUPTA, 2008).

3.3.5. Explosão a vapor

Explosão a vapor é um pré-tratamento, no qual o material é submetido a elevada temperatura (160-290 °C) e pressão (~50 bar) por tempos que variam de alguns segundos até minutos. Após este tempo o sistema passa por uma rápida descompressão. É um processo utilizado comercialmente no tratamento de madeira para produção de compensado (HUBER *et al.*, 2006; CARVALHEIRO *et al.*, 2008; SOUSA *et al.*, 2009; BEHERA *et al.*, 2014).

Trata-se de um processo onde ocorre um fenômeno físico-químico, pois ocorre a ruptura do material lignocelulósico, e a condição ácida produzida com a liberação de ácido acético a partir da hemicelulose e ação de água como um ácido a temperaturas mais elevadas, catalisam as reações (MOSIER *et al.*, 2005; KUDAKASSERIL KURIAN *et al.*, 2013).

A adição de H₂SO₄, SO₂ ou CO₂ como catalisadores diminui o tempo e a temperatura da reação, melhora a taxa de hidrólise, diminui a produção compostos inibidores e contribui para a completa remoção da hemicelulose. Explosão a vapor é considerado vantajoso devido principalmente a baixa necessidade de energia. (SOUSA *et al.*, 2009; BEHERA *et al.*, 2014).

3.3.6. Água quente líquida

Geralmente o sistema que utiliza água quente como pré-tratamento é mantido à elevada pressão, para manter a água em fase líquida. O tempo de contato é uma das variáveis que determina a eficiência de extração da hemicelulose neste pré-tratamento. A viabilidade de quebra das ligações químicas vem do fato de que a água desenvolve características ácidas em elevadas temperaturas (SCHACHT *et al.*, 2008). Isso porque o potencial de ionização da água aumenta com a elevação da temperatura, onde numa temperatura de 220 °C resulta em um pH de 5,5 (MARSHAL e FRANK, 1981).

Como vantagens deste tratamento pode se ter a remoção parcial da lignina, pouca formação de produtos de degradação, não requer etapa de lavagem para neutralização e baixo custo do solvente. Além disso, a liberação de ácidos constituintes da cadeia lignocelulósica, diminuem o pH do meio facilitando a quebra dos oligossacarídeos (BEHERA *et al.*, 2014).

No tratamento com água a biomassa não precisa passar pela etapa de secagem e pode ser convertida diretamente sem consumo de energia para esta etapa. A água age como reagente e catalisador, sendo uma reação complexa e dependente das características da biomassa e, além disso, os parâmetros como temperatura e pressão ditam as rotas de reação, (TOOR *et al.*, 2011).

Eggeman e Elander (2005) apresentam uma análise econômica, bem como rendimentos em açúcares obtidos, por diferentes pré-tratamentos aplicados a biomassa lignocelulósica. Quando comparado o custo direto no uso de ácido diluído, água quente e cal, o pré-tratamento com água é aproximadamente seis a cinco vezes mais barato que com o uso do ácido e com a cal, respectivamente. No entanto, o rendimento em xilose e glicose para o ácido diluído foi quase o dobro do pré-tratamento com água, e o processo com cal apresentou rendimento menor que 50% quando comparado daquele obtido com o uso de água quente.

O entendimento das rotas de degradação dos constituintes vegetais, principalmente da celulose, pode definir alguns aspectos do processo de conversão da biomassa. Na decomposição da celulose em água líquida, a glicose sofre isomerização para formar frutose, que pode, então, submeter-se a desidratação para formar hidroximetilfurfural (HMF). Além disso, a desidratação de HMF produz uma mistura 1:1 de ácido levulínico e fórmico. Reações entre aldeídos e álcool podem formar glicolaldeídos e diidroxiacetona, entre outros a partir de frutose e glicose (HUBER *et al.*, 2006; TOOR *et al.*, 2011).

No que diz respeito à pré-tratamentos, como os citados anteriormente, que utilizam algum tipo de solvente em reator fechado, sob a influência de temperatura, e consequentemente sob condições específicas de pressão, deve-se levar em conta a ocorrência de fenômenos relacionados ao equilíbrio de fases do sistema. O que se faz necessário o entendimento mais abrangente de como se comportam os fluidos nessas condições específicas, ou seja, de fluidos pressurizados em condições sub/supercrítica.

Outro aspecto relevante nos pré-tratamentos citados é o uso de diferentes catalisadores, homogêneos e heterogêneos, para se obter processos mais eficientes, no entanto, o custo e etapas de recuperação devem também ser considerados.

3.4. Fluidos pressurizados

Pré-tratamentos com fluidos pressurizados usam gases ou líquidos em condições específicas que permitem aumentar a solubilidade de materiais lignocelulósicos. Nessas condições os reagentes terão alta difusividade, superando as limitações de transferência de massa de outros pré-tratamento (KUDAKASSERIL KURIAN *et al.*, 2013).

Os fluidos em estado sub/supercrítico estão sendo amplamente utilizados devido a suas propriedades termofísicas, com densidade de líquido e propriedades de transporte similares a de um gás, além de sua compatibilidade ambiental. O alto poder de solvatação adquirido pelo fluido neste estado aumenta a transferência de massa entre a matriz e o fluido, permitindo desta maneira uma extração mais eficiente. (MACHIDA *et al.*, 2011; MANTOVANI *et al.*, 2011; MARTÍN e COCERO, 2008). A Tabela 2 lista as características de alguns solventes utilizados como fluidos pressurizados em processos de interesse deste trabalho.

Tabela 2. Propriedades de solventes selecionados em condições supercríticas.

Solvente	Fórmula	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ _c (g.cm ⁻³)	Const. Dielétrica (23°C)
Água	H ₂ O	374	220,5	0,3320	79,7
Metanol	CH ₃ OH	240	80,9	0,2720	32,6
Dióxido carbono	CO ₂	31	72,8	0,469	1,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243	61,4	0,2760	22,4
Acetona	C ₃ H ₆ O	235	47	0,2779	20,6
1,4- dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	315	52	0,3702	2,21

T_c – temperatura crítica; P_c – pressão crítica
Adaptado de MAZAHERI *et al.*, (2010)

Os fluidos a serem utilizados devem apresentar adequadas pressão e temperatura críticas para o processo, boa solubilidade para o soluto, ser inerte, de fácil separação do produto obtido e ter baixo custo. Além disso, a densidade, a polaridade e a constante dielétrica ditam a seletividade e a afinidade do fluido para cada classe de compostos, além do poder de solvatação do fluido e a permeabilidade na matriz (TOOR *et al.*, 2011).

A água tem características diferentes quando comparadas em condições sub e supercríticas. Por exemplo, estando em condições próximas ao ponto crítico, a água apresenta baixa viscosidade e alta solubilidade de compostos orgânicos. (KRUSE e DAHMEN, 2015; TOOR *et al.*, 2011). Algumas propriedades da água em diferentes estados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades da água em diferentes condições.

Condição	Estado da água				
	Água normal	Água Subcrítica		Água Supercrítica	
Temperatura (°C)	25	250	350	400	400
Pressão (bar)	1	50	250	250	500
Densidade, ρ (g.cm ⁻³)	1	0,8	0,6	0,17	0,58
Constante dielétrica, ϵ (Fm ⁻¹)	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Potencial iônico, pKw	14	11,2	12	19,4	11,9

Adaptado de: TOOR *et al.*, (2011)

Em uma pressão fixa de 25,3 MPa, a densidade da água diminui com o aumento da temperatura e a queda mais significativa ocorre em torno da temperatura crítica. Com menor densidade, mais moléculas de água se separam umas das outras, as ligações de hidrogênio são quebradas, e a água perde suas propriedades de líquido. A constante dielétrica é uma medida da polaridade do líquido, é também uma reflexão da solubilidade de moléculas polares num fluido, assim, uma menor constante dielétrica traduz em uma maior solubilidade de compostos orgânicos apolares, mas reduz a solubilidade de compostos inorgânicos quando a água se encontra em estado supercrítico, como pode ser visto na Figura 11 (KRUSE e DAHMEN, 2015; ZHANG *et al.*, 2010).

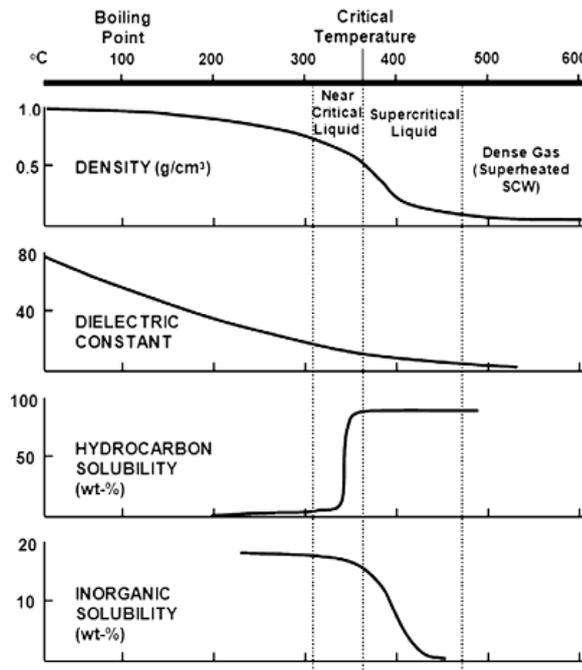


Figura 11. Propriedades da água em 25,3 MPa (ZHANG *et al.*, 2010).

O dióxido de carbono é um dos gases mais pesquisados e utilizados para processos que operam em condições pressurizadas. A adição de CO₂ em solução aquosa apresenta-se como uma alternativa à hidrólise ácida, pois ocorre a formação do ácido carbônico quando esse gás se solubiliza na água. O ácido carbônico se comporta melhor do que a maioria dos demais ácidos inorgânicos e é especialmente adequado para as condições de hidrólise sob pH leve e altas temperaturas e pressões. Mantendo as vantagens de um processo catalítico ácido sem os problemas de corrosão, e o uso desse gás não gera resíduo, uma vez que é facilmente removido quando o sistema é despressurizado (CARVALHEIRO *et al.*, 2008; SCHACHT *et al.*, 2008; HAGHIGHIMOOD *et al.*, 2013).

O uso de CO₂ puro não apresenta bons rendimentos como pré-tratamento, mas com adição de água, ocorre um aumento bastante significativo nos rendimentos, pois o pH do meio é bastante modificado (van WALSUM, 2001; SCHACHT *et al.*, 2008). Além da mudança do pH pela adição do CO₂, durante a hidrólise do material lignocelulósico ácidos orgânicos são formados, influenciando também o pH da solução. A adição de CO₂ em meio aquoso, acidifica o meio devido a formação do

ácido carbônico e a dissociação deste, como pode ser visto na reação abaixo (Equação 1) (SCHACHT *et al.*, 2008).



3.5. Propriedades do sistema H₂O /CO₂ pressurizado

Água e dióxido de carbono, especialmente em estado supercrítico, são os solventes mais estudados e utilizados para tecnologias verdes, além das favoráveis propriedades de transporte para reações e processos de separação. A interação CO₂-H₂O obedece a lei do tipo ácido-base de Lewis, no qual o átomo de carbono do CO₂ desempenha o papel de receptor e o átomo de oxigênio da água o de doador de elétrons (TASSAING *et al.*, 2004). Estudos são realizados para determinar parâmetros de solubilidade entre eles. O parâmetro de solubilidade da água e do dióxido de carbono em seus pontos críticos é 17,1 e 8,0 MPa^{1/2}, respectivamente. No entanto, esses valores podem ser manipulados para que a solubilidade da água se sobreponha a de solventes orgânicos polares e o CO₂ se sobreponha a líquidos apolares, dando a eles grandes aplicações como solventes (MACHIDA *et al.*, 2011).

A solubilidade de CO₂ em água foi apresentada por Duan e Sun (2003) a partir de modelos termodinâmicos como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Cálculo da solubilidade de CO₂ (mol.kg⁻¹ água) em água.

P (bar)	TEMPERATURA (°C)						
	90	120	150	180	210	240	260
1	0,0036						
5	0,0511	0,0298	0,0023				
10	0,1086	0,0781	0,0480				
50	0,4952	0,4157	0,3767	0,3476	0,2997	0,1887	0,0392
100	0,8219	0,7314	0,7054	0,7131	0,7259	0,7025	0,6267
200	1,1308	1,1100	1,1569	1,2634	1,4171	1,5898	1,6846
300	1,2802	1,3184	1,4427	1,6521	1,9506	2,3334	2,6190
400	1,3954	1,4700	1,6535	1,9527	2,3871	2,9802	3,4700
500	1,4954	1,5972	1,8287	2,2059	2,7664	3,5666	4,2695
600	1,5857	1,7102	1,9833	2,4310	3,1102	4,1152	5,0387
700	1,6689	1,8131	2,1238	2,6370	3,4301	4,6390	5,7905
800	1,7464	1,7464	2,2535	2,8288	3,7323	5,1452	6,5318
900	1,8189	1,9966	2,3744	3,0089	4,0203	5,6376	6,5318
1000	1,8870	2,0792	2,4876	3,1790	4,2960	6,1183	7,9933

Adaptado de DUAN e SUN (2003)

A solubilidade do CO₂ varia muito com a temperatura. Em pressões de até 100 bar, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da solubilidade do gás, uma vez que a energia cinética das moléculas e a força de suas colisões são maiores em temperaturas elevadas, contribuindo para que as moléculas do gás sejam liberadas do líquido (CAMPOS *et al.*, 2009; GALVÃO e FRANCESCONI, 2010). No entanto, em alta pressão (≥ 100 bar) o aumento da temperatura leva a um aumento considerado na solubilidade (DUAN e SUN, 2003).

A densidade é um dos parâmetros que dita a solubilidade. A densidade do dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) em função da concentração de água na fase gasosa foi apresentada por Tassaing *et al.*, (2004) a partir dos dados termodinâmicos de Todheide e Franck (1963) utilizando uma equação de estado que reproduz muito bem o diagrama de fases experimental da mistura binária CO₂/H₂O a pressão constante de 250 bar. O que pode ser notado é que o aumento da temperatura representa um aumento na solubilidade da água na fase rica em CO₂ (ver Figura 12).

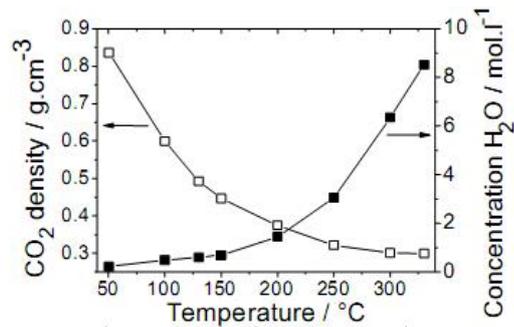


Figura 12. Concentração de água dissolvida em CO₂ e densidade da fase rica em CO₂ como uma função da temperatura a pressão constante de 250 bar.

Adaptado de TASSAING *et al.*, (2004).

A formação do ácido carbônico no sistema CO₂/H₂O, é dependente da cinética de interação entre a água e o dióxido de carbono. No entanto, a evidência direta para a existência do ácido carbônico pode não ser real em função de sua instabilidade. (FALCKE e EBERLE, 1990).

Os valores estimados de pH da solução, em função da solubilidade do CO₂ na água em determinada temperatura e pressão e conseqüente formação de ácido carbônico, foram calculados através da Equação 2. Esta assume a teoria de solubilidade utilizando a constante de Henry e a teoria proposta por Ryzhenko para a correlação do potencial de dissociação do ácido carbônico em água, conforme apresentado por van WALSUM (2001).

$$\text{pH} = 8,00 \times 10^{-6} \times T^2 + 0,00209 \times T - 0,216 \times \ln(P_{\text{CO}_2}) + 3,92 \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir desta equação foram gerados valores de pH do sistema binário CO₂/H₂O como uma função da temperatura e pressão. Além disso, van Walsum (2001) comparou valores preditos com seus dados experimentais como mostra a Figura 13. Os resultados mostram claramente que o pH é fortemente dependente da temperatura e da pressão.

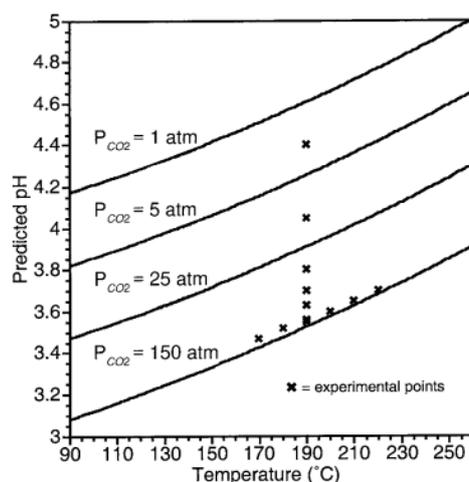


Figura 13. Diagrama de pH do ácido carbônico calculado em função da temperatura para diferentes pressões parciais do CO₂, comparada com dados experimentais (van WALSUM, 2001).

Outro aspecto importante que deve ser considerado é que, abaixo do ponto crítico da água, podem-se ter duas fases (líquido e vapor) sem total miscibilidade, mesmo em altas temperaturas. Desta forma, a fase rica em CO₂ não tem efeito no craqueamento da biomassa. Por isso, muitos dos processos industriais trabalham em pressões entre 250-300 bar para uma total miscibilidade entre as fases (BASSEZ, 2003).

Para processos de extração, tratamento e processamento, ainda podem ser combinados outros solventes orgânicos para aumentar a eficiência do processo e modificar a seletividade do solvente por mudança de polaridade e interações específicas com o soluto (MACHIDA *et al.*, 2011).

Para o desenvolvimento de tecnologias de fluido supercrítico, ressalta-se a importância do conhecimento detalhado do grau de ligações entre as moléculas num sistema binário ou ternário. Como por exemplo, para uma dada pressão no sistema etanol/CO₂, observa-se uma forte dependência do grau de ligação de hidrogênio como uma função da temperatura e da fração molar de etanol na mistura, o que leva a uma forte influência sobre a capacidade de dissolver ou não solutos polares (LAFRAD *et al.*, 2014).

A mistura etanol/água também tem sido usada para tratamento de biomassa, pois o álcool solubiliza compostos de alta massa molecular em função da sua baixa

constante dielétrica quando comparado à água pura. A mistura propicia altos rendimentos de extração quando comparado a água ou ao etanol puros, pois compostos polares e menos polares são extraídos juntos (CHENG *et al.*, 2010; SEABRA *et al.*, 2010).

3.6. Rotas de processamento de material lignocelulósico no conceito de Biorrefinaria

O aproveitamento de biomassa lignocelulósica segundo diversos processos integrados, visando à obtenção de vários produtos, traz o conceito de biorrefinaria. Desse processamento é possível obter carboidratos, óleos, lignina, carotenóides, entre outros produtos, no qual são denominados de biocompósitos e que podem ser convertidos em combustíveis ou compostos químicos de valor agregado, além de compostos usados na produção de alimentos e cosméticos, com o mínimo de resíduo ao final do processo. (CARVALHEIRO *et al.*, 2008, HAGHIGHI MOOD *et al.*, 2013, GARCÍA *et al.*, 2014).

Nos países do Mediterrâneo, os resíduos da extração do óleo de oliva e da produção de vinho são aproveitados para produzir uma grande combinação de alimentos, rações e combustíveis, sendo este um exemplo de biorrefinarias (CARVALHEIRO *et al.*, 2008).

Tecnologias têm sido criticadas porque possuem baixa eficiência de conversão térmica global, no qual só uma pequena parte da energia contida na matéria-prima é, ao final, convertida em combustível (HUBER *et al.*, 2006).

Uma tendência internacional no desenvolvimento de biocombustíveis, como etanol de sacarose e amido, biodiesel produzido pela transesterificação de óleos e gorduras com etanol ou metanol, os chamados biocombustíveis de primeira geração terão suas cadeias de produção integradas com outros biocombustíveis, os chamados de segunda geração, que incluem diesel produzido por gás de síntese, etanol e bio-óleo a partir de materiais lignocelulósicos por processos bioquímicos, enzimáticos, químicos e termoquímicos. Desta forma tem-se o aproveitamento da matéria-prima como um todo, com a diversificação da produção e eficiência energética (ROCHA, 2012; SUNDFELD e MACHADO, 2011).

Carvalho *et al.* (2008) apresentam alguns modelos de biorrefinarias de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5. Plataformas de biorrefinarias mais comuns e suas principais características.

Plataforma	Materia-prima	Alguns processos	Produtos	Estágio de desenvolvimento
Açúcar (Bioquímica)	Biomassa lignocelulósica e rica em amido.	Hidrólise química/enzimática; Fermentação; Biotransformação; Processos químicos/catalíticos.	Química fina; Blocos construtores; Bioetanol Calor/eletricidade.	Planta piloto em grande escala, laboratório e comercial.
SinGas (Termoquímica)	Biomassa lignocelulósica, plástico, borracha, etc.	Processos termoquímicos: Gaseificação Pirólise.	SinGas; Óleo pirolítico; Química fina; Combustível líquido/gasoso. Metano/ CO ₂ ;	Planta piloto em grande escala, laboratorial.
Biogás	Efluentes líquidos; Estrume.	Digestão anaeróbica.	Compostos para química fina	Planta piloto em grande escala, comercial.
Cadeias ricas em carbono (óleos)	Óleos vegetais Gordura animal.	Transesterificação.	Biodiesel Glicerina/ácidos graxos.	Comercial.

Os processos bioquímicos envolvem os processos enzimáticos, como processos fermentativos e a produção de algas. Os processos químicos englobam os processos termoquímicos, a transesterificação química, o hidrocessamento, o craqueamento catalítico e a síntese de Fischer-Tropsch. Muitos desses processos químicos foram desenvolvidos pela indústria do petróleo, e estão sendo adaptados para uso da biomassa como matéria-prima (SCHULTZ e DAMASO, 2012).

Segundo Huber *et al.*, (2006) a biomassa pode ser convertida por 3 rotas principais, gaseificação para produção de gás de síntese ou SinGas, pirólise ou liquefação que produz bio-óleo e hidrólise da biomassa para se obter monômeros de

açúcar. SinGas pode ser usado para produzir hidrocarbonetos (diesel, gasolina), metanol ou outros combustíveis. O bio-óleo precisa passar por uma etapa de *upgrade* para ser usado como combustível de transporte.

Segundo García *et al.* (2014) após classificar diferentes materiais lignocelulósicos de acordo com seu tipo, origem, características química, e aplicar diferentes processos de fracionamento para dissolução dos carboidratos e para deslignificação, afirmam que diferentes matérias-primas podem ser tratadas juntas em refinarias em função da composição similar e do comportamento durante o fracionamento.

Outro processo que pode ser incorporado a uma biorrefinaria é a liquefação, que é um exemplo de conversão termoquímica de biomassa, no qual o processo ocorre na presença de solvente com temperaturas entre 250 a 550 °C e pressões de 50 a 250 bar. Como produtos obtêm-se o uma fração oleosa, que é o bio-óleo, uma aquosa, gás e o carvão (SCHULTZ e DAMASO, 2012).

Na liquefação o principal papel do solvente é de estabilizar os fragmentos da biomassa por meio de reações de substituição nucleofílica, estabilizando os produtos formados e assim reduzir a formação de carvão. Comparado ao processo de pirólise que produzem elevadas quantidades de gases, na liquefação o solvente aumenta a estabilidade dos fragmentos por meio da doação de hidrogênio e a solubilidade dos compostos fragmentados reduzindo a quantidade de gases gerados e aumentando o rendimento da fração oleosa (AKHTAR e AMIN, 2011).

Diferentes tipos de solventes são utilizados como agente reacional no processo de liquefação, além de catalisadores. Água, óleo cresol, etileno glicol, acetona, etanol, metanol entre outros, sendo a água o mais comum devido ao baixo custo. Catalisadores do tipo alcalinos (óxidos alcalino-terrosos, carbonatos, e bicarbonato), metálicos (zinco, cobre e níquel), além de, Ni e Ru como catalisadores heterogêneo (HUBER *et al.*, 2006; MAZAHARI *et al.*, 2010).

O bio-óleo é negro e de odor característico, que pode ser usado como combustível orgânico renovável sendo obtido por diferentes rotas de processamentos termoquímicos, a partir de resíduos agrícolas e florestais, sendo então a própria biomassa liquefeita e constituída de seus componentes estruturais, sendo assim, a distribuição das frações lignocelulósicas tem grande influência na composição do óleo. Além, da geração termoelétrica, o bio-óleo pode ser usado como insumo químico, em resinas e aditivos, como fungicida e derivados semelhantes aos de

petróleo, mas por via renovável. (COLLARES, 2011; BETLER *et al.*, 2011; ROCHA, 2008; HUBER *et al.*, 2006).

Essa gama de biocompostos é derivada principalmente da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Os guaiacóis e siringóis são formados a partir da fração de lignina, enquanto que os variados oxigenados, açúcares e furanos formam-se a partir da celulose e da hemicelulose. Os ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos, provavelmente formam-se a partir da decomposição dos diversos produtos oxigenados, açúcares e os furanos (HUBER, *et al.*, 2006).

Os compostos fenólicos compreendem de 2 a 5% da composição do bio-óleo, são compostos orgânicos caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas diretamente a um anel aromático (PATEL *et al.*, 2011; ALLINGER *et al.*, 1978). São quimicamente instáveis, insaturados e propensos a polimerização, especialmente com a existência de compostos ácidos no meio. Essas características fazem com que os fenóis aumentem a viscosidade do bio-óleo e diminuam sua fluidez, além de serem poluentes ambientais (DANG *et al.*, 2013).

No entanto, são largamente utilizados na indústria química e na química fina, como por exemplo, em áreas como a têxtil, a mineração, a de madeira, papel, adesivos, germicida, farmacêutica, dentre outras. A produção de fenol ainda é muito complexa e onerosa, além de gerar elevada quantidade de efluentes químicos prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana (JIA e LUA, 2008; PATEL *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2010).

Atualmente não existem normativas de caracterização para o bio-óleo, pois as propriedades do líquido são fortemente dependentes da matéria-prima e condições empregadas na produção. Todavia, informações sobre as propriedades físicas e químicas devem ser bem estudadas para fornecer indicações sobre qualidade, toxicidade e a estabilidade do produto (ALMEIDA, 2010).

O estudo de liquefação desenvolvido anteriormente com a fibra de dendê em processo semi-contínuo utilizando etanol supercrítico como solvente, em diferentes taxas de aquecimento e tempos de craqueamento com temperaturas de 300, 400 e 500 °C mostrou que o rendimento e a composição do bio-óleo são totalmente dependentes da temperatura. O aumento da temperatura leva a um aumento da fração oleosa, no qual em 500 °C foi possível obter mais de 80 % em bio-óleo e uma matriz complexa, sendo possível a identificação de mais de 40 compostos diferentes. Taxa

de aquecimento e tempo de craqueamento exercem pouca influencia neste processo. O uso do etanol propiciou a diminuição dos compostos ácidos, uma vez que, em se tratando de um álcool promove a esterificação dessa classe de compostos, e baixo teor de água diferente do processo de pirólise feito em atmosfera inerte que apresenta em torno de 30 % de água (OLIVEIRA, 2012).

Levando em consideração ao que foi apresentado na Revisão é importante ressaltar que as pesquisas voltadas ao aproveitamento mais racional de resíduos agroindustriais são cada vez mais frequentes, além do aproveitamento daqueles gerados na cadeia de produção de biocombustíveis. O desenvolvimento de novas alternativas amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos ambientais negativos.

Na busca de soluções que apresentem caráter aplicado e inovador, destacam-se os trabalhos que apontam a produção de novos materiais, dentro da visão moderna de biorrefinaria, onde a biomassa é convertida em uma variedade de produtos, com pouco desperdício e mínimas emissões, trazendo novas oportunidades de ganho.

A fragmentação da biomassa em seus blocos construtores não deve ocorrer apenas para obtenção e aproveitamento dos produtos da celulose e hemicelulose, que é o maior foco dos pré-tratamentos. Os fragmentos da lignina também representam produtos de grande importância e alto valor agregado, faltando ainda explorar um pouco mais suas utilidades.

Pré-tratamentos que incluem diferentes etapas e usam diferentes reagentes e catalisadores, no qual estes precisam de recuperação, neutralização e descarte ambientalmente correto, tendo aliado ainda a perda de tempo, processos onerosos e impactos ambientais negativos. Processos integrados, com o uso de reagentes mais eficientes e menos impactantes, devem ser desenvolvidos para um aproveitamento mais eficiente da biomassa.

Devido a escassez de trabalhos na literatura que apresentem uma proposta onde envolva a fragmentação de resíduos da agroindústria do dendê, para obter frações puras de blocos construtores, utilizando sistema pressurizado e fazendo uso de solventes verdes, o presente trabalho visa utilizar água, etanol e dióxido de carbono, além de mistura entre eles, em sistema pressurizado, para fragmentação sequencial, ou seja, utilizar diferentes solventes que tenham a capacidade de quebrar uma fração por vez daquelas que constitui o material lignocelulósico e obter frações puras de blocos construtores, que possam ser utilizadas para química fina ou em outro

processo para produção de biocombustível, sendo possível um aproveitamento total da biomassa. Além disso, o uso de reator semi-contínuo, que será utilizado neste processo, permite um único carregamento da biomassa e a simples troca do solvente e da temperatura leva a obtenção de uma diferente fração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa que foi desenvolvida empregando fluidos pressurizados para fragmentação sequencial e obtenção de diferentes biocompósitos a partir dos resíduos da agroindústria do dendê está estruturada conforme representado na Figura 14.

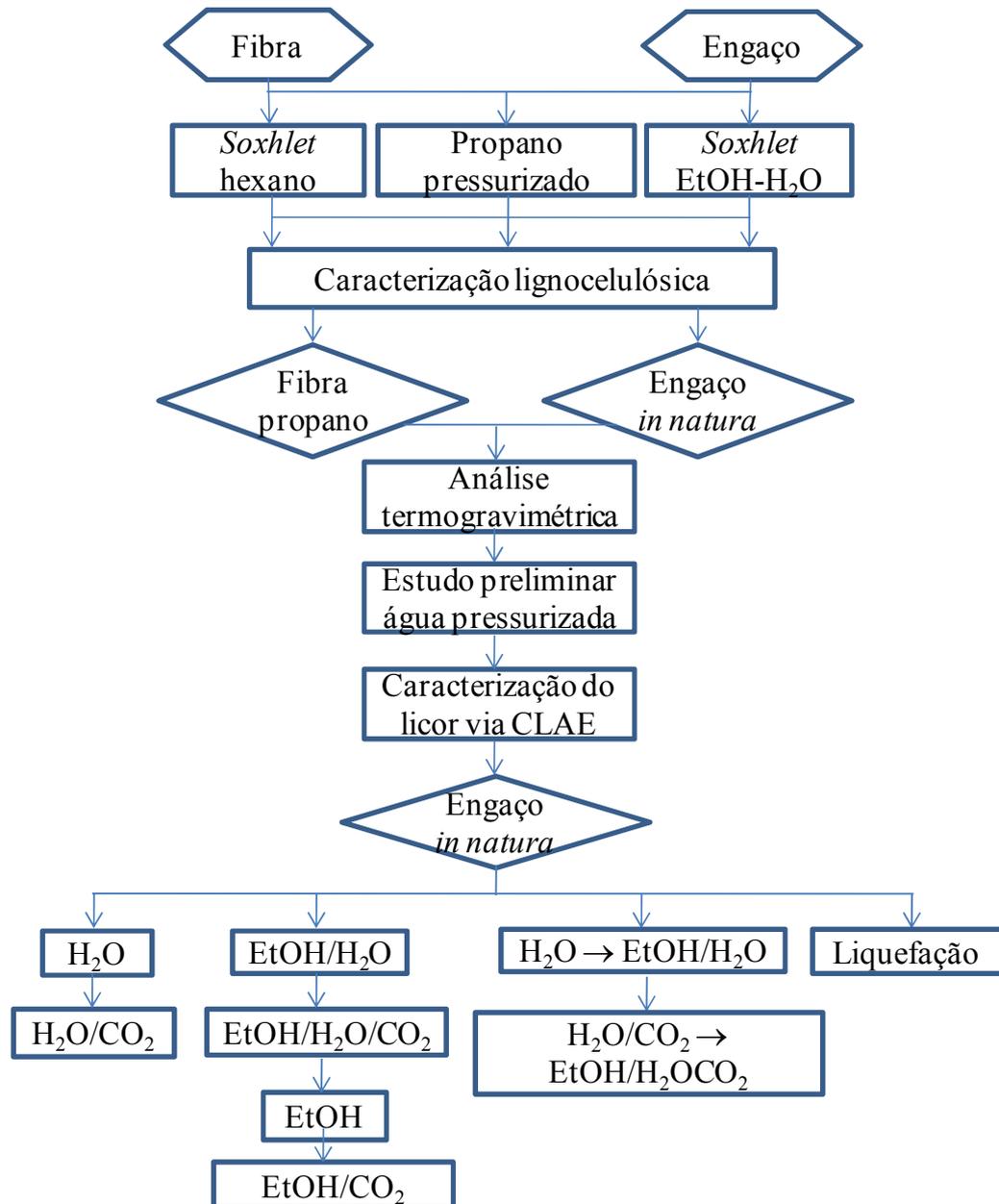


Figura 14. Etapas desenvolvidas no estudo de fragmentação dos resíduos da agroindústria do dendê utilizando fluidos pressurizados.

Para o desenvolvimento de cada uma das etapas apresentadas, seguiram-se os seguintes procedimentos:

4.1. Preparo e caracterização das matérias-primas.

Os cachos de dendê, da variedade Dura, foram cedidos pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrário (EBDA). A matéria-prima foi coletada no mês de Março de 2012 na cidade de Valença, sul da Bahia e trazida para o laboratório (NUESC/Aracaju/SE) onde foi realizada a separação dos frutos do engaço manualmente.

Os engaços foram secos ao sol por dois dias, foram cortados, triturados em moinho de facas e peneirados para selecionar uma granulometria entre 32-60 *Mesh*, em função da porosidade do filtro do reator para evitar entupimento. As amostras foram armazenadas em recipientes de vidro e conservadas em geladeira até o momento da análise.

Os frutos de dendê foram despulpados manualmente. Os mesocarpos (fibra do dendê) foram secos em estufa a 60 °C até massa constante, triturados em liquidificador doméstico, selecionado uma granulometria entre 32-60 *Mesh*, sendo armazenados em recipientes de vidro e conservados em geladeira até as análises.

4.1.1. Extrações

As duas biomassas passaram por diferentes métodos de extração, a fim de se estudar a influência na composição lignocelulósica de cada biomassa.

- Extração via Soxhlet com hexano

A fibra e o engaço, separadamente, foram submetidos a extração em extrator Soxhlet (Nova Ética) seguindo a norma AOAC 920.39 (AOAC, 1999). A extração foi conduzida empregando n-hexano por 4 h, seguido pela evaporação do solvente a 40 °C em estufa até massa constante.

- Extração sequencial com água e etanol via Soxhlet

Seguindo a recomendação da Norma de Determinação de Extrativos em Biomassa (NREL/TP-510-42619), as biomassas passaram por extração com água e

subsequente extração exaustiva com etanol via *Soxhlet*, para posterior caracterização lignocelulósica seguindo a Determinação de Carboidratos estruturais e Lignina em Biomassa (NREL/TP-510-42618).

- Extração com propano pressurizado

As extrações da fibra e do engaço, separadamente, foram feitas conforme Jesus *et al.* (2013), onde o módulo experimental utilizado consiste basicamente de um reservatório de solvente; dois banhos termostáticos; uma bomba seringa de marca Isco (modelo 500D); um extrator de aço inox com capacidade de aproximadamente 100 mL (2,52 cm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento); uma válvula micrométrica HIP, uma fita térmica e indicadores universais de pressão e temperatura.

Para este processo o extrator foi carregado com a biomassa, previamente tratada, sendo a temperatura e a pressão ajustadas. Em seguida, a válvula micrométrica foi ajustada, fazendo fluir o solvente pelo leito fixo da matéria-prima. Na saída do extrator é recolhido o solvente com o óleo que estava solvatado. Após a passagem pela válvula micrométrica, a pressão do sistema era reduzida até condições ambientes e, em função disto o solvente era evaporado e o óleo extraído coletado em frascos. A extração foi realizada a pressão de 100 bar e temperatura de 40 °C constantes, mantendo uma vazão fixa de solvente de 3 mL.min⁻¹ por um período de 40 minutos. Nestas condições, de acordo com Jesus *et al.* (2013), todo o extrato solúvel era removido da matéria-prima.

4.1.2. Determinação dos Carboidratos estruturais e Lignina

Seguindo a metodologia desenvolvida pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL/TP-510-42618), a composição lignocelulósica foi determinada pela hidrólise do material em ácido sulfúrico 72% a 30 °C por 60 min. Após o hidrolisado foi diluído a 4% pela adição de água e autoclavado a 121 °C por 1 hora. O hidrolisado foi filtrado em cadinhos de placa porosa. O resíduo sólido remanescente é considerado como lignina de Klason. No líquido hidrolisado a lignina solúvel foi determinada pela técnica de espectrometria de UV-VIS, no comprimento de onda de 280 nm. O conteúdo de açúcares foi determinado segundo a

concentração de celobiose, glucose, xilose, manose, galactose e arabnose via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC10AD, equipado com detector de Índice de Refração – RID 10A e SPD-M10A vp para espectrofotometria no ultravioleta. As análises foram realizadas em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) a 65 °C, precedida por pré-coluna Cation-H e eluída com fase móvel H₂SO₄ (5µM) a uma vazão de 0,6 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

4.1.3. Determinação de cinzas

A determinação quantitativa das cinzas totais das amostras de fibra e engaço de dendê foi realizada de acordo com o protocolo descrito pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL/TP-510-42622). Para tal, foi pesado 1 g de cada uma das biomassas e em seguida, transferidos para cadinhos de porcelana previamente calcinados, arrefecidos e pesados. Após a distribuição uniforme das amostras nos cadinhos, as mesmas foram incineradas seguindo a seguinte rampa de temperatura: 105°C por 12 minutos; rampa de 10°C / minute até 250 °C , sendo mantido por 30 minutos; rampa de 20 °C / minute até 575 °C, sendo mantido por 180 minutos. Após esta etapa os cadinhos foram levados ao dessecador até peso constante. A percentagens de cinzas foram calculadas em relação a massa inicial. Essas medidas foram realizadas em duplicata.

4.1.4. Análise termogravimétrica (TG)

O perfil de degradação térmica da fibra extraída com propano e do engaço *in natura* foi medido através de um analisador termogravimétrico Shimadzu, DTG-60H. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C em uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Nitrogênio com alto grau de pureza (99,9%, White Martins) foi utilizado como gás de purga (vazão de 50 cm³.min⁻¹) no sentido de proporcionar uma atmosfera inerte em torno da amostra durante as análises. A variação da massa de amostra em relação a temperatura (TG) e sua primeira derivada (DTG) foram continuamente coletadas com o auxílio de software específico. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais – LCEM no ITP/UNIT.

4.2. Unidade experimental

A unidade experimental de processamento de biomassa vegetal, disponível no NUESC, foi desenvolvida por Oliveira (2012) e adaptada neste estudo para utilização do solvente líquido e gasoso simultaneamente, em fluxo semi-contínuo, Figura 15.

O uso de solvente líquido e gasoso numa mesma unidade permite o estudo de reações com mistura entre eles, a adição de um deles como co-solvente, além disso, por ser um sistema semi-contínuo a troca dos solventes ou a adição de outro solvente pode ser feita durante a reação, em diferentes vazões.

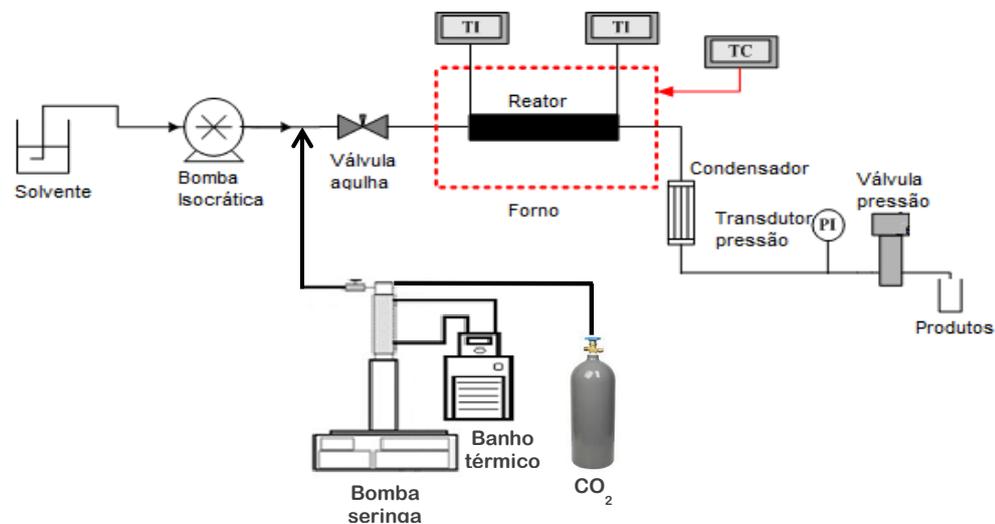


Figura 15. Unidade de termoconversão de biomassa a alta pressão com capacidade de operar com solventes líquidos e/ou gasosos. TI - indicador de temperatura; TC - indicador de pressão.

A unidade consta de uma bomba isocrática (Fischer Scientific, Series III) e uma bomba de seringa (Teledyne Isco, 260 D), estas são responsáveis por deslocar o solvente líquido e gasoso, respectivamente, para toda a linha do sistema. A bomba de seringa é conectada a um banho termostático mantido a 7 °C, para manter o CO₂ em estado líquido. O forno é do tipo mufla (JUNG), com capacidade de operar até 1000 °C, equipado com controlador. O reator é de aço inoxidável (Swagelok), com 30 cm de comprimento e 3/8” de diâmetro externo. Uma válvula do tipo agulha localizada no final da linha é responsável pelo ajuste/controle da pressão do sistema. Um transdutor de pressão (NOVUS, modelo TP-691) de volume zero foi utilizado para indicar a pressão do sistema. Duas válvulas de uma via localizadas nas linhas de cada

solvente foram utilizadas para impedir o fluxo retrógrado de solvente nas bombas de alta pressão. Dois termopares, um conectado à entrada e outro na saída do reator, foram utilizados para o monitoramento da temperatura. Uma zona de resfriamento na saída do forno foi adicionada antes da válvula de controle de pressão para evitar danos na mesma e resfriar os produtos da fragmentação. A Figura 16 apresenta vista da unidade experimental e na Figura 17 pode ser visto o interior do forno com o reator conectado ao sistema.



Figura 16. Unidade Experimental de fragmentação de biomassa em sistema líquido/gás pressurizados.

A – solvente líquido; B – bomba de seringa; C – bomba de deslocamento positivo; D – forno tipo mufla; E – zona de resfriamento; F – transdutor de pressão; G – válvula do tipo agulha; H – coletor de produto.



Figura 17. Vista do interior do forno tipo mufla, com o reator conectado e zona de pré-aquecimento de solvente da unidade de fragmentação de biomassa.

4.3. Estudo preliminar com água pressurizada

Para esta etapa do trabalho foi utilizado apenas a fibra extraída com propano e o engaço *in natura*. Este experimento foi desenvolvido como uma etapa exploratória, visando estudar o comportamento das biomassas para que fosse selecionada aquela que melhor se adapta a proposta do trabalho. Para tal, foi utilizada a unidade de processamento de biomassa descrita acima, onde foi estudada a influência da temperatura (120; 150; 180 e 210 °C) e do tempo de residência (5, 10 e 30 min) numa pressão constante de 60 bar no perfil do consumo da biomassa e composição do licor obtido. O reator foi carregado com cerca de 1 g de biomassa e conectado ao forno. O solvente líquido era deslocado para dentro do sistema através da bomba isocrática. Com toda a linha cheia a pressão de trabalho era ajustada através da válvula de agulha, o forno foi acionado com a taxa aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até a temperatura de trabalho. Ao atingir essa temperatura a fração líquida foi coletada durante o tempo de residência desejado. Após esse tempo o forno foi desligado e a coleta continuava por mais 5 min para recuperar o produto fragmentado de dentro do reator e nas linhas de saída. O fluxo de solvente foi interrompido e o sistema foi depressurizado, sendo também o produto coletado. Após o resfriamento do sistema, a biomassa restante foi retirada do reator, levada a estufa à 40 °C até peso constante e medida em balança analítica. A porcentagem de biomassa consumida foi determinada por:

$$\% = ((\text{massa inicial(g)} - \text{massa final(g)}) / \text{massa inicial(g)}) * 100$$

Visando aferir o resultado obtido gravimetricamente a partir da expressão acima, os licores obtidos de quatro experimentos com água da fibra extraída com propano, escolhidos de forma aleatória, foram liofilizados e as massas obtidas após esta etapa foram pesadas. Espera-se que esta massa deva representar aproximadamente a mesma massa de biomassa consumida no processo.

A vazão do solvente utilizado nesta etapa do estudo foi ajustada em função do tempo de residência desejado, para isso, o volume de vazios do reator carregado com a biomassa foi calculado pela técnica de expansão de gás.

Esta técnica consiste em medir o volume de gás que foi transferido de um cilindro pulmão, de volume conhecido, para o reator carregado com a biomassa. Onde através da diferença de pressão, é calculado, pela equação de estado do gás

ideal, o volume de gás deslocado do cilindro que preencheu o volume de vazios do reator, sendo este volume de 5,8 mL. A vazão do solvente então é dada pela razão entre o volume de vazios e o tempo de residência desejado, Tabela 6.

Tabela 6. Vazão utilizada para cada tempo de residência desejado.

Tempo residência (min)	Vazão solvente (mL.min ⁻¹)
5	1,2
15	0,38
30	0,2

4.4. Fragmentação sequencial do engaço *in natura* de dendê em processo semi-contínuo utilizando fluidos pressurizados.

Com o intuito de um aproveitamento mais eficiente do poder energético contido nos materiais lignocelulósicos, o engaço *in natura*, passou por tratamentos com água, água/etanol e água/etanol/CO₂ em sistema pressurizado utilizando reator de fluxo semi-contínuo, para a fragmentação dos blocos construtores do material lignocelulósico. Os fracionamentos aqui propostos atacam tanto a fração de polissacarídeos quanto a lignina. Desta forma, visa-se obter a condição experimental de menor severidade e melhor qualidade das frações obtidas.

Em todos os experimentos, foi utilizada a unidade de processamento de biomassa já descrita. O procedimento experimental seguido foi igual ao descrito anteriormente. No entanto, nas reações em que foi feito o uso de solvente gasoso, após o solvente líquido ter preenchido toda a linha do sistema e ter sido regulado a pressão, era liberado o CO₂ através da bomba de seringa, esta mantida a 7 °C pelo banho termostático para manter o CO₂ em estado líquido, para também preencher toda a linha junto com o solvente líquido.

Os experimentos de fragmentação foram realizados segundo tempo de reação e não mais de residência, como no estudo preliminar. Para tal foi seguido o plano experimental apresentado na Tabela 7, com todos os experimentos realizados em duplicata.

A faixa de temperatura foi estipulada baseada no fato de que em temperaturas abaixo de 100 °C não existe efeito hidrolítico no material, ao passo que acima de 250 °C pode ocorrer degradação da celulose e a ocorrer reações de craqueamento (CARVALHEIRO *et al.*, 2008; MOSIER *et al.*, 2005, KRUSE e DAHMEN, 2015).

Tabela 7. Plano experimental para fragmentação seqüencial do engaço de dendê.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	120	5
2	150	5
3	180	5
4	210	5
5	240	5
6	120	15
7	150	15
8	180	15
9	210	15
10	240	15
11	120	30
12	150	30
13	180	30
14	210	30
15	240	30

4.4.1. Fragmentação por água pressurizada.

Nesta etapa foi utilizada apenas água destilada como solvente, numa pressão fixa de 60 bar. Esta pressão foi determinada como sendo aproximadamente o dobro da pressão de vapor da água na temperatura de 240 °C, máxima temperatura selecionada para este estudo, visando garantir que a água permaneça em estado líquido durante as reações.

Uma vez que a vazão de água no estudo de fragmentação por H₂O/CO₂ é em torno de 0,75 mL.min⁻¹, como pode ser visto na Tabela 8, foi fixada esta vazão para que seja possível aferir a influencia da adição do CO₂.

4.4.2. Fragmentação por H₂O/CO₂ pressurizados

Na fragmentação assistida por dióxido de carbono, tomou-se como base os estudos de Duan e Sun (2003), o qual apresenta a solubilidade do CO₂ em água (em moles de CO₂ por quilo de água) em função da temperatura e da pressão.

Desta forma, foi calculada a razão entre água e CO₂, numa vazão constante de 1 mL/min, respeitando-se a proporção entre eles no qual fosse possível atingir a máxima solubilidade de 0,7 moles de CO₂ por quilo de água (máxima solubilidade na faixa de T e P estudadas no presente trabalho). Para atingir essa proporção foi levada em consideração a densidade de ambos os solventes em cada temperatura de trabalho na pressão fixa de 100 bar. A partir deste valor, estabeleceu-se um excesso de 1,5 vezes o volume de CO₂ para garantir a quantidade mínima de CO₂ para o alcance das condições de equilíbrio.

A Tabela 8 apresenta as vazões de água e de dióxido de carbono, que foram calculados e estão arredondados em função das limitações das bombas de líquido e gás utilizadas, empregadas em cada condição experimental.

Tabela 8. Vazões estabelecidas entre água e CO₂ (mL.min⁻¹) para CO₂ em excesso.

Temperatura (°C)	Água	CO ₂
120	0,78	0, 22
150	0,77	0, 23
180	0,75	0, 25
210	0,74	0, 26
240	0,74	0, 26

O efeito da temperatura e do tempo foi estudado, com o intuito de se determinar a condição experimental mais seletiva no qual fosse possível obter um licor rico em fragmentos de hemicelulose.

4.4.3. Fragmentação por EtOH/H₂O pressurizados.

Nesta etapa foi utilizada uma razão de etanol e água de 1:1 (v:v) visando avaliar a fragmentação seletiva da lignina e preservação da fração de celulose. A pressão foi mantida a 60 bar, vazão de 0,75 mL.min⁻¹ e foi seguido o mesmo planejamento experimental apresentado anteriormente.

Para as condições experimentais tidas como mais eficiente, foram realizados outros experimentos utilizando: 1- EtOH/H₂O/CO₂, na mesma razão de etanol e água; 2- EtOH ; 3- EtOH/CO₂

O procedimento experimental, assim como a vazão dos solventes e a pressão foram os mesmos utilizados nas etapas com água pura e com misturas H₂O/CO₂.

4.4.4. Liquefação com etanol.

Seguindo as melhores condições, de acordo com OLIVEIRA (2012), de produção de bio-óleo a partir da fibra de dendê, foi realizada a liquefação do engaço. Para tal, foi utilizado etanol puro e EtOH/CO₂ numa pressão constante de 100 bar, temperatura de 500 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, por 20 minutos de reação.

4.4.5. Fragmentação seqüencial.

As condições experimentais com melhor resultados da fragmentação com água pressurizada e com etanol/água, foram aplicadas de forma seqüencial, quer dizer, o reator foi carregado e conectado ao sistema, toda a linha foi preenchida com água pura e a pressão ajustada a 60 bar, após isso, foi feita a fragmentação a 210 °C por 15 minutos. Ao final deste tempo, o solvente foi trocado por EtOH/H₂O (1:1) e a temperatura do forno elevada a 240 °C permanecendo por 30 minutos de fragmentação.

Nessas mesmas condições foi realizado outro teste assistido por CO₂, sendo utilizado uma vazão de 0,75 mL.min⁻¹ para os solventes líquidos e 0,25 mL.min⁻¹ para o CO₂, numa pressão de 100 bar.

Outra fragmentação seqüencial foi realizada seguida pela liquefação: água a 210 °C por 15 min, EtOH/H₂O a 240 °C por 30 minutos e subsequente o processo de liquefação utilizando etanol à 500 °C por 20 minutos.

4.5. Caracterizações dos produtos líquidos e sólidos obtidos após os tratamentos

As diferentes caracterizações foram realizadas em função das diferentes frações obtidas em cada um dos processos aplicados, não a mesma análise realizada para todas as frações líquidas e sólidas obtidas.

4.5.1. Determinação de açúcares, co-produtos e produtos de degradação em amostras líquidas.

Os licores obtidos no tratamento com água pressurizada e H₂O/CO₂ foram analisados seguindo a metodologia descrita pela NREL/TP-510-42623 utilizando um cromatógrafo Shimadzu Prominence, modelo LC10AD, com detector de Índice de Refração (RID-10A) e SPD-M20A do tipo DAD (Diodo Array Detector) para espectrofotometria no ultravioleta. As análises foram realizadas em coluna Supelcogel Pb a 85 °C, específica para análise de carboidratos, precedida por pré-coluna Supelguard Pb, eluída com água ultrapura a uma vazão constante de 0,6 mL.min⁻¹.

Para a determinação do hidroximetilfurfural (HMF), furfural foi utilizado o mesmo equipamento utilizando o detector de ultravioleta, uma coluna Aminex Bio-Rad HPX-87H a 65 °C, equipada com sua coluna de guarda, eluída com uma solução de H₂SO₄ (5µM) a uma vazão constante de 0,6 mL.min⁻¹.

4.5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformata de Fourier (FT-IR).

A espectroscopia na região do infravermelho compreende a região do espectro entre 4000 e 400 cm⁻¹. Esta técnica fundamenta-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de um determinado material. As moléculas podem absorver energia, a partir da radiação eletromagnética, sofrendo diferentes tipos de excitação/deformação. A frequência de vibração é determinada pela massa dos átomos envolvidos e pela força da ligação química, que geram efeitos vibracionais distintos na molécula. Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como: absorção, refração, reflexão e espalhamento (SANTOS *et al.*, 2005).

É uma técnica utilizada para a caracterização estrutural a partir das informações sobre grupos químicos alterados, removidos e/ou adicionados. Nesta técnica pode ser empregado compostos modelos que podem ser usados como padrões ou então para relacionar alguns picos de absorção, comparativamente também o espectro infravermelho de alguns de seus derivados e de compostos modelo (SALIBA, *et al.*, 2001).

Os resíduos sólidos obtidos após o tratamento com EtOH/H₂O/CO₂ foram analisados por FTIR. Os espectros foram obtidos em equipamento Agilent Technologies Modelo: Cary 630 FTIR, sendo realizado 16 scans para obtenção de cada espectro. Celulose em fibras padrão cromatográfico (Sigma Aldrich, U.S – C6288) foi usado como referência.

As análises foram feitas no Laboratório de Pesquisa em Alimentos – LPA no ITP/UNIT.

4.5.3. Difração de raio-X (DR-X)

A difração de raios-X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios-X segundo um ângulo θ , os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Os padrões de difração representam características micro e macroestrutural da amostra. Com base na intensidade do pico pode ser obtida informação sobre a estrutura do cristal, tal como, posição atômica, bem como análises de textura e de fase quantitativa. Além disso, o formato de pico dá informações sobre amostras, como o tamanho do cristalito (EPP, 2016).

Os resíduos sólidos remanescentes dos tratamentos com EtOH/H₂O/CO₂ foram analisado por Difração de Raios-X (DR-X), usando um *Empyrean diffractometer* (PANalytical) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Todos os dados foram coletados de modo contínuo em geometria de Bragg-Brentano com range 2θ de 10° a 50° (HASSAN *et al.*, 2013) e tamanho de passo de 0.01°. Celulose em fibras padrão cromatográfico (Sigma Aldrich, U.S – C6288) foi usado como referência.

As análises foram realizadas no Laboratório de Física da Universidade Federal de Sergipe no Pólo de Itabaiana.

4.5.4. Caracterização química do bio-óleo

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS) modelo GCMS-QP21010-Ultra Shimadzu (Kioto, Japão). A coluna capilar utilizada foi uma OV-5 (5% fenil 95% polidimetilsiloxano), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies. O gás de arraste utilizado foi o He com fluxo de 0,9 ml/min. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íon foram mantidas em 250°C e a energia de ionização por impacto de eletrônico de 70 ev. 1 μL de amostra foi injetado no modo split 1:10, em um injetor automático AOC20i. A programação de temperatura do forno foi: temperatura inicial de 60°C, com taxa de aquecimento de 4°C/min até 280°C.

A identificação dos compostos foi realizada com base na similaridade superior a 85% em comparação à biblioteca NIST08 e NIST08s e/ou através do índice de retenção de Van Den Dool e Kratz (1963).

O índice de retenção de um composto é um número calculado por interpolação, que relaciona o tempo de retenção do componente em estudo com o tempo de retenção de dois padrões (geralmente hidrocarbonetos) eluídos antes e após o pico do composto de interesse (INCZEDY, *et al.*, 1998).

Os índices de retenção (I_s) foram introduzidos pela primeira vez por Kováts (KOVÁTS, 1958) para análise isotérmica e, depois por Van den Dool e Kratz em 1963 para análise programada de temperatura, chamado de índice de retenção linear (I_s^T). O I^T mede a interação físico-química de um analito com a adição do sistema cromatográfico, no caso do GC, com dada fase estacionária, dando confiabilidade na identificação do espectro de massas, graças a boa ortogonalidade dos dois parâmetros (PICÓ, 2014).

Esta técnica permite uma correta identificação de amostras complexas e de um grande número de isômeros, sendo uma ferramenta importante para minimizar os erros de identificação de compostos na cromatografia convencional (MÜHLEN, 2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4. Extração e caracterização lignocelulósica

O conteúdo extraído, que foi medido gravimetricamente da fibra e do engaço de dendê, por cada um dos métodos empregados está apresentado na Tabela 9. Esses valores são decorrentes da capacidade que cada um dos solventes tem de solvatar os extraíveis e/ou óleo de cada biomassa.

Tabela 9. Potencial de extração (%) de diferentes métodos para a fibra e do engaço de dendê em base seca.

Extração	Fibra	Engaço
Hexano via <i>Soxhlet</i>	53,3	3,7
Etanol/água via <i>Soxhlet</i>	92,3	15,1
Propano pressurizado	69,5	0,8

O engaço apresentou baixos níveis de extraíveis para o hexano e para o propano, que são solventes apolares, já para a água e o etanol esse percentual foi bem superior, sendo extraíveis de característica polar.

A fibra teve percentuais de extração superiores a 50%, bem superior ao engaço, no entanto esses valores têm haver com o óleo presente na fibra, e que o engaço é livre deste. Além do óleo grande quantidade de carotenóides e outros extraíveis contribuem para o alto percentual de extração.

A composição das biomassas, em função do método de extração, foi realizada seguindo o protocolo desenvolvido pelo NREL, e é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Composição lignocelulósica (%) da fibra e do engaço de dendê em função do método de extração empregado.

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Total
Fibra PR°	20,08	13,96	20,63	6,83	61,5
Fibra HX"	16,38	12,48	36,31	4,96	70,13
Fibra EtOH/H ₂ O	23,15	22,79	33,12	2,60	81,66
ENGAÇO IN*	27,32	22,19	26,67	9,28	85,46
ENGAÇO HX"	30,34	21,05	20,89	7,62	79,9
Engaço EtOH/H ₂ O	33,88	15,00	28,10	7,60	84,58

PR° - extração com propano pressurizado; HX" – extração com hexano via *soxhlet*; IN* - *in natura*

É possível observar, na caracterização da fibra que em função do método de extração empregado ocorre alteração na composição lignocelulósica,

O uso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) permite uma caracterização detalhada dos compostos, desta forma, a caracterização lignocelulósica da fibra extraída com propano e com hexano, mostrou um composto, assinalado na Figura 18 como N. ID. com tempo de retenção de 17 minutos, de pico cromatográfico de grande intensidade que não foi possível ser identificado, pois, não corresponde a nenhum dos padrões cromatográficos exigidos pela norma NREL, nem mesmo da ramnose nem dos ácidos: glucurônico, galacturônico e levulínico que foram testados.

A intensidade deste pico não identificado foi muito inferior na fibra extraída com H₂O/EtOH, levando a crer que seja um composto polar, solúvel em um desses dois solventes.

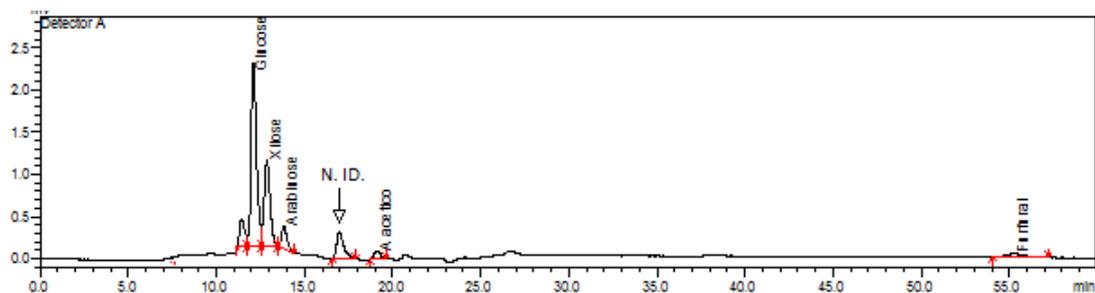


Figura 18. Cromatograma da caracterização lignocelulósica da fibra extraído por propano pressurizado.

Em se tratando do engaço, os métodos de extração não representaram grandes alterações na sua composição, estando de acordo com os padrões de distribuição para a maioria dos vegetais. E o composto não identificado na fibra não ocorre no engaço.

Como afirma Leão (2012) as fibras naturais são bastante heterogêneas, sua constituição depende do tipo de solo, condição climática, parte do vegetal como, por exemplo, das folhas, dos frutos, do caule ou qualquer outra. Cada uma apresenta composição e propriedades físicas diferentes, onde métodos químicos e físicos podem modificar de maneira distinta a estrutura de cada fibra. Chin (2002) estudando a torta de palmiste obtida por prensagem e extração com solvente, mostrou que a

composição bromatológica e os testes de digestibilidade sofreram alteração em função do método de extração.

As análises da torta de amendoim realizada por Evangelista *et al.* (2004) extraída por prensagem e por solvente (etanol e hexano) mostrou que o método de extração altera a composição do material lignocelulósico, uma vez que as análises de Fibra em detergente ácido e a Fibra em detergente neutro para a extração por prensagem foram 29,5 e 19,3, respectivamente. Para a extração com solvente houve uma considerável redução com 6,5 e 2,1 para a extração com etanol e 9,7 e 4,4 para extração com hexano, respectivamente.

5.5. Análise Termogravimétrica

O perfil de degradação térmica depende da composição/distribuição lignocelulósica de cada biomassa, além disso, o grau de polimerização de cada componente. A lignina começa a se degradar em baixa temperatura indo até 900 °C, essa ampla faixa de degradação é decorrente a sua estrutura com fortes ligações, levando a uma carbonização lenta. A hemicelulose é um composto de estrutura amorfa, de fração leve e menos resistente que inicia sua decomposição também em baixas temperaturas, 160 °C perdurando até cerca de 360 °C. A celulose é o último componente a iniciar a degradação, na faixa de temperatura entre 240-400 °C, por ser um polímero linear de unidades de glucose sem ramificações, tendo estrutura cristalina. (YANG *et al.*, 2004; LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

O comportamento térmico da fibra extraída com propano é apresentado na Figura 19. Nota-se que a perda de massa total foi em torno de 85%, sendo uma primeira perda por volta de 100 °C, referente a compostos mais voláteis e água, o que correspondeu a ~5% em massa. Uma segunda perda, acentuada, ocorre entre 170 e 420 °C, onde nessa faixa de temperatura a perda foi ~70%. Nessa faixa de temperatura ocorre a degradação da celulose e hemicelulose e parte da lignina. E uma terceira perda de apenas 10% em massa até a temperatura final. Tendo em vista que a lignina é um polímero mais resistente e que sua degradação ocorre até temperaturas mais elevadas, essa lenta perda de massa deve-se a degradação da lignina. Tomando por base a composição lignocelulósica, a porcentagem de holocelulose na fibra extraída com propano corresponde a quase 50%, de lignina 20,6% e 6,8% de cinzas, o que condiz com o perfil de degradação.

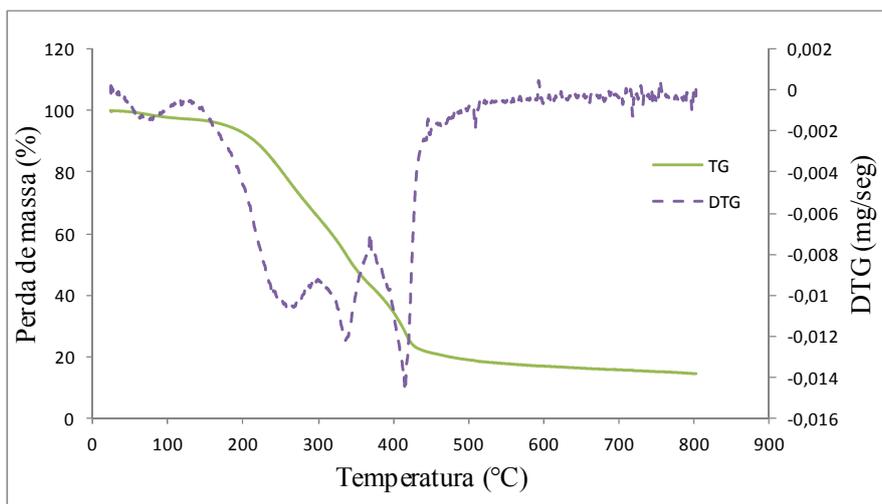


Figura 19. Percentual de perda de massa da fibra extraída com propano em função da temperatura e DTG.

Os eventos observados na curva de DTG entre 250 e 410 °C podem ser atribuídos aos diferentes açúcares que compõem esta fibra, como a glicose, a xilose, arabinose e galactose, além do ácido acético que está presente na parede vegetal desta fibra que se degradam em diferentes temperaturas (ZAKARIA *et al.*, 2014)

O engaço *in natura* apresentou perda de massa total de 70%, Figura 20. Inicialmente uma perda em torno de 10% que se estende de 100 até 225 °C, referente a água e compostos de cadeia menores. A perda de massa mais acentuada foi observada entre 225 e 340 °C, sendo ~35%. Após 340 °C ocorre a perda de mais 25% até a temperatura final, sendo esta muito mais lenta. Com um total de holocelulose de 50%, apresentada na caracterização lignocelulósica, esperava-se uma perda de massa maior entre 225-340 °C, assim como a fibra extraída com propano. No entanto, além da quantidade deve-se atentar para o grau de cristalinidade apresentado pela celulose de cada biomassa.

A curva de DTG não apresenta diferentes eventos como a fibra, em função de que a celulose e a hemicelulose do engaço se compõe prioritariamente de glicose e xilose (RAHMAN *et al.*, 2007).

Com um teor de lignina de quase 30% é esperado que a decomposição se dê de forma mais lenta e num range de temperatura maior. O teor de cinzas, de 9,2%, contribui para uma menor perda de massa total. Além disso, outro componente que está associada a parede vegetal desta biomassa é a sílica, como mostraram Hassan *et al.* (2013), o que contribuiu para uma menor decomposição.

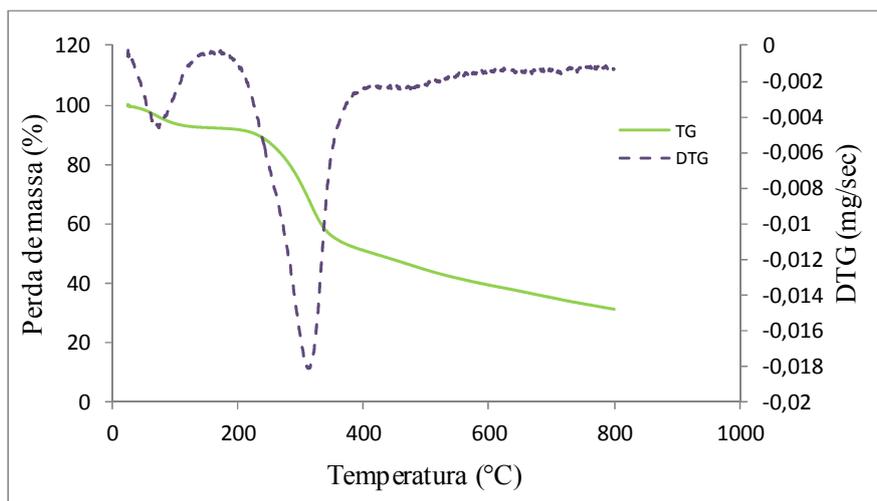


Figura 20. Percentual de perda de massa do engaço *in natura* em função da temperatura e DTG.

5.6. Estudo preliminar com água pressurizada.

Esta seção apresenta os resultados do estudo preliminar de consumo da fibra extraída com propano e do engaço *in natura*. Essas biomassas foram selecionadas em função de que: a fibra extraída com propano é um método de extração de óleo mais rápida, eficiente e menos poluente do que a extração via *soxhlet*; o engaço sem extração, quer dizer *in natura* por não necessitar de extração para ser utilizado.

Este estudo foi realizado com o intuito de avaliar o comportamento de ambas as matérias-primas frente ao processo e, por conseguinte determinar a melhor delas para ser utilizada no processo de fragmentação sequencial assistido por H₂O/EtOH/CO₂

A partir dos experimentos realizados com água pressurizada, na pressão de 60 bar, buscando a quebra da celulose e hemicelulose em açúcares, os resultados do consumo da fibra (remoção de matéria) em relação à biomassa inicial carregada, em função do tempo de reação e da temperatura, estão apresentada na Figura 21.

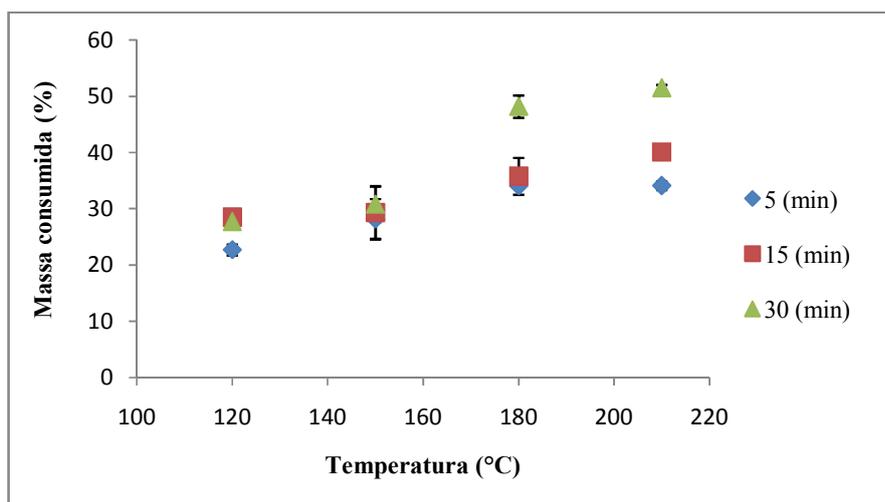


Figura 21. Perfil da fragmentação da fibra de dendê por água pressurizada (60 bar) em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo. .

De modo geral a elevação da temperatura, nos tempos aqui estudados, leva a uma maior degradação da fibra de dendê, variando de 22 a 51,5% da biomassa. Para a temperatura de 120 °C apenas a elevação de 5 para 15 min representou um aumento no consumo do material lignocelulósico de 6%, o maior tempo não propiciou ganhos. Em 150 °C, o tempo teve pouca influência no consumo da fibra variando de 28,1-30,8%.

Quando se trabalhou a uma temperatura de 180 °C a variação de tempo de 5 para 15 minutos não representou diferença expressiva no consumo da biomassa, no entanto, o percentual de massa extraída foi de ~35%. No entanto, quando o tempo de reação foi 30 min observou-se um aumento adicional de 13% na despolimerização da biomassa. A temperatura de 210 °C foi a que teve maior influencia no perfil de consumo de massa da fibra em função do tempo.

Com relação a variável tempo, observa-se que em 5 minutos a temperatura apresentou efeito significativo quando trabalhada de 120 a 180 °C, ou seja, o consumo da biomassa aumentou conforme a elevação da temperatura. Já na temperatura de 210 °C, não houve diferença comparada com 180 °C. Para 15 min de reação o consumo da biomassa quase não diferiu nas duas menores temperaturas, no entanto, a elevação da temperatura para 180 °C tende a um maior consumo da biomassa, e em 210 °C com um efeito mais representativo para este tempo. Em 30

min, a diferença mais acentuada se dá entre as duas menores e duas maiores temperaturas, onde a elevação da temperatura de 150 para 180 °C representou um aumento de ~18% no consumo da fibra de dendê.

A partir dos resultados obtidos, é de se esperar que toda a hemicelulose tenha sido removida, uma vez que, como afirmam Nordin *et al.* (2013) e Kudakasseril Kurian *et al.* (2013), a hemicelulose tem natureza hidrofílica e tem baixa estabilidade térmica, sendo ainda mais afetada quando se usa alta pressão.

Para o engajo pode-se observar, na Figura 22, que a variação de temperatura entre 120 e 180 °C não representou variação significativa no consumo da biomassa, iniciando em 10 e chegando a valores em torno de 20% de desconstrução da matéria prima. Quando os experimentos foram conduzidos em 210 °C, por outro lado, o consumo foi elevado alcançando valores de 46%.

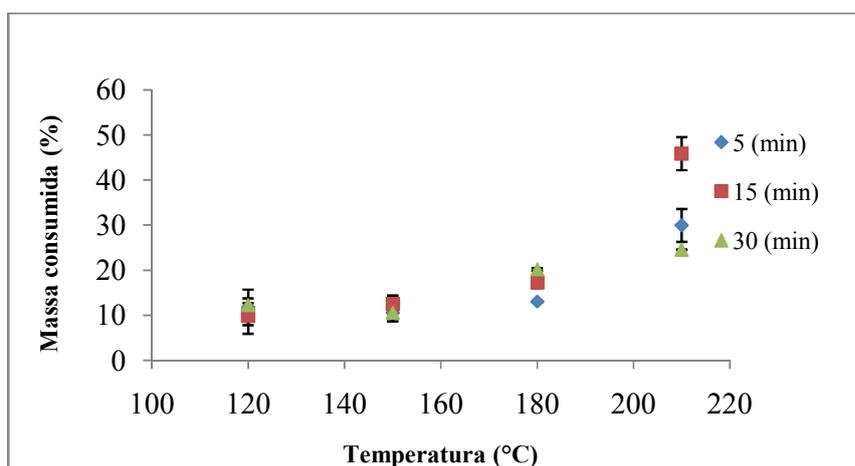


Figura 22. Perfil da fragmentação do engajo *in natura* de dendê por água pressurizada (60 bar) em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo.

O consumo do engajo não foi praticamente o mesmo para as temperaturas de 120 e 150 °C, não sendo também afetado pela variação do tempo de reação, já em 180 °C a variação dos três tempos aqui estudados representou um pequeno aumento

A variação do tempo de residência para 120 e 150 °C não levou a variação do consumo, para 180 °C houve uma pequena variação no consumo em função do tempo. Já em 210 °C, o menor tempo de reação já apresentou um consumo de 30%, e

a elevação do tempo para 15 min representou um aumento de 16% no consumo do engaço. Já em 30 min de reação o consumo foi de apenas 24,5%, sendo inferior ao menor tempo de reação.

Esse baixo rendimento em 30 min de reação pode ser devido à readsorção dos produtos formados na porção do engaço não craqueado, assim como ocorre com o carvão produzido a partir de algumas biomassas por carbonização hidrotermal, na qual os altos tempos de reação podem levar a adsorção dos produtos que estão dissolvidos na água na superfície do carvão produzido, pois os fragmentos da hemicelulose interagem com a lignina (LIU *et al.*, 2013; FUNKE e ZIEGLER, 2010). A baixa vazão utilizada para este tempo de reação ($0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), não foi capaz de carrear para fora do reator os açúcares quebrados antes que aderisse ao engaço.

Analisando o efeito de 5 min de reação, a variação da temperatura entre 120-180 °C só representou um acréscimo de 3% no consumo da biomassa. Quando os experimentos foram realizados na temperatura de 210 °C houve um aumento de ~130% em relação a temperatura de 180 °C, chegando a um consumo de 30% do engaço carregado no reator.

Um efeito mais representativo foi observado no tempo de 15 min para a variação da temperatura entre 120-180 °C, iniciando em 10% e alcançando mais de 17% de engaço consumido. A temperatura de 210 °C associado a 15 min de reação foi a condição experimental de maior efeito sobre a conversão do engaço, com mais de 45% de consumo.

Mesmo empregando 30 min de reação, a temperatura de 120 °C não apresentou taxa de conversão representativa, apenas 12%. Ocorreu uma redução no consumo do engaço à 150 °C e um consumo de 20% foi alcançado na temperatura de 180 °C.

Mesmo em 30 min de reação na temperatura de 180 °C o consumo do engaço foi bem inferior ao encontrado em 210 °C por 5 min. O que nos leva a crê que o tempo de reação não é o principal parâmetro associado ao consumo do engaço, e sim a temperatura, nas faixas operacionais aqui empregadas. O consumo em 210 °C foi 4,5% superior em relação a 180 °C.

Em comparação à fibra de dendê, o engaço se mostrou uma biomassa menos suscetível a temperatura, pois, no menor nível experimental, 120 °C; 5 min, aqui empregado da fibra já apresentou um consumo superior (22%) do que a temperatura de 180 °C, 30 min, para o engaço (20%).

Altos potenciais de extração também foram observados por Mok e Antal (1992) que estudaram o processo semi-contínuo de hidrólise com água quente líquida (34,5 MPa), de dez diferentes espécies de biomassa lignocelulósica, por um período de até 15 min em temperaturas entre 200- 230 °C. O total de biomassa consumida para todas as amostras estudadas no processo variou entre 40% e 60%, com 4-22% de celulose, 35-60% de lignina e com 100% da hemicelulose sendo hidrolisadas. Os autores afirmam que os resultados da eficiência da hidrólise é função da espécie vegetal, pois, estas variações estão relacionadas com as variações na cristalinidade da celulose contida em cada uma das espécies. Além disso, os resultados do pré-tratamento foram considerados praticamente independentes da temperatura e do tempo.

Os resultados de consumo das biomassas apresentados acima, que foram calculados de forma gravimétrica foram confirmados pela liofilização de alguns licores, como pode ser visualizado na Figura 23. Nesta figura, são comparados a massa consumida de biomassa na reação, com a massa obtida após a remoção da água por liofilização. É possível notar uma excelente concordância em todas as condições experimentais que foram comparadas neste teste. A pequena diferença observada nas massas da liofilização são atribuídas à perda de material no momento da depressurização do liofilizador.

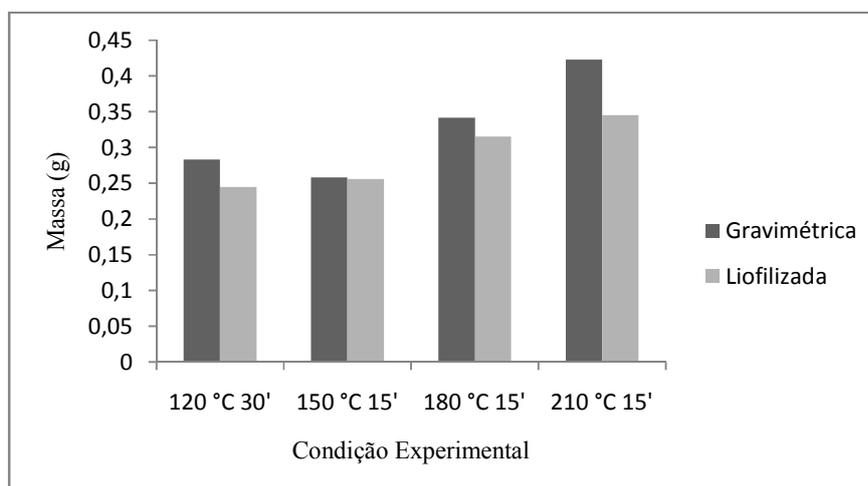


Figura 23. Comparação entre as massas obtidas por diferentes métodos para aferir o resultado do consumo da biomassa.

Caracterização dos licores obtidos na fragmentação da fibra extraída com propano e do engaço in natura por água pressurizada.

A composição química dos licores obtidos no tratamento foi determinada pela técnica de CLAE, seguindo a metodologia descrita pelo NREL/TP-510-42623. Nesta caracterização foi dada atenção à concentração dos principais monômeros de açúcares bem como seus produtos de degradação, que são os estabelecidos pela norma seguida, como pode ser visto na Tabela 11. Outros compostos também fazem parte da estrutura das biomassas, e que estão presentes no licor obtido, no entanto, não foram identificados neste estudo.

A identificação de diferentes classes de compostos é importante, pois, dá o perfil de degradação dos compostos macros que constituem a biomassa. A glicose é produto de degradação da celulose, a xilose, arabinose e o ácido glucurônico vêm da decomposição da hemicelulose. O ácido acético é um composto advindo do grupamento cetila que compõe a parede celular, enquanto que o ácido galacturônico é constituinte de outro bloco estrutural dos vegetais, a pectina. Já o HMF, furfural e o ácido levulínico são produtos de degradação (GARROTE *et. al.*, 2008; POPA e SPIRIDON, 2005; RAMOS, 2003).

Tabela 11. Perfil químico dos licores obtidos da fibra extraída com propano e do engaço *in natura*, por água pressurizada (60bar), nas diferentes condições experimentais, expresso em mg.mL⁻¹.

	Condição exp.	Glicose	Xilose	Arabinose	HMF	Furfural
F I B R A	120°C 5'	1,23	0,44	0,12	0,13	0,03
	120°C 15'	1,62	0,58	0,16	0,15	0,03
	120°C 30'	1,79	0,63	0,15	0,16	0,05
	150°C 5'	1,42	0,48	0,14	0,13	0,03
	150°C 15'	2,63	1,29	0,49	0,27	0,10
	180°C 5'	2,28	0,85	0,28	0,20	0,06
	180°C 15'	2,86	1,94	0,58	0,26	0,17
	180°C 30'	2,45	2,77	0,50	0,23	0,30
	210°C 5'	2,16	1,01	0,34	0,37	0,07
	210°C 15'	1,82	2,40	0,40	0,16	0,20
E N G A Ç O	120°C 5'	0,11	0,01	0,01	0,00	0,03
	120°C 15'	0,08	0,01	0,00	0,00	0,03
	120°C 30'	0,13	0,03	0,01	0,00	0,02
	150°C 5'	0,09	0,02	0,00	0,00	0,00
	150°C 15'	0,08	0,02	0,03	0,00	0,02
	180°C 5'	0,09	0,03	0,02	0,00	0,00
	180°C 15'	0,20	0,52	0,09	0,00	0,03
	180°C 30'	0,19	0,87	0,06	0,00	0,14
	210°C 5'	0,20	2,20	0,12	0,00	0,00
	210°C 15'	0,27	4,22	0,07	0,04	0,25

Desta forma, o efeito da temperatura e do tempo de residência será discutido a seguir.

Observando os resultados obtidos a 120 °C e os três tempos aqui trabalhados fica evidente que, para a fibra, quanto maior o tempo de reação, maior a concentração de todos os compostos, com a glicose já apresentando um nível expressivo de 1,79 mg.mL⁻¹. No entanto, para o engaço a concentração de todos os compostos foi muito baixa.

Para a fibra o efeito do tempo na temperatura de 150 °C levou a um incremento de 85% na glicose, uma vez que teve concentração inicial de 1,42 chegando a um máximo de 2,63 mg.mL⁻¹. Ganho bastante representativo com o aumento do tempo de reação foi observado para a xilose e arabinose, com elevação de 170 e 284%, respectivamente.

Isto indica que tanto a celulose quanto a hemicelulose estão sendo quebradas, paralelamente, em seus respectivos monômeros ao longo do tempo.

O maior nível de glicose obtido a partir da fibra foi obtido em 180 °C por 15 min de reação, com uma concentração de 2,9 mg.mL⁻¹, mas o aumento no tempo reduziu sua concentração em 14%, o maior tempo levou a uma diminuição de todos os monômeros, exceto da xilose, indicando que este monômero tem maior resistência a temperatura.

O mesmo comportamento foi observado por Riansa-ngawong e Prasertsan (2011) onde a elevação da temperatura e a concentração de ácido propiciaram um maior rendimento de xilose.

Para o engajo as temperaturas de 150 e 180 °C nos tempos de 5 e 15 minutos não tiveram influência na concentração dos açúcares. Esse comportamento está de acordo com o perfil do consumo apresentado anteriormente na Figura 22, onde só se observa influencia significativa a partir de 180 °C por 30 min de reação.

Em 210 °C a elevação do tempo de 5 para 15 min, levou uma redução da glicose obtida da fibra, que teve sua concentração reduzida em 16,2%. A variação do tempo teve pouca influência na concentração da arabinose. Mais uma vez, a xilose apresentou grande ganho em sua concentração com a elevação do tempo, iniciando em 1 mg.mL⁻¹ chegando a 2,4 mg.mL⁻¹.

O tempo de 5 min na temperatura de 210 °C, para o engajo, já representou grande influência na concentração de xilose em relação a maior concentração obtida em 30 min na temperatura de 180 °C, sendo 171% maior, levando a crer que a temperatura exerce grande influencia na quebra do engajo. Para 15 min de reação foi possível atingir uma concentração máxima de 4,3 mg.mL⁻¹, nível 91% mais alto que em 5 min. O nível de glucose não foi alterado em função do tempo reacional.

A composição do licor obtido na fragmentação da fibra mostrou-se com uma maior distribuição na concentração dos açúcares quando comparado ao engajo, isso em função da constituição lignocelulósica no qual o engajo tem sua porção hemicelulolítico composta prioritariamente de xilanas (WYMAN, 1994).

Os produtos de degradação tiveram pouca representação em todas as condições experimentais, mesmo nas mais severas. De um modo geral a degradação dos açúcares ocorre em temperaturas altas, formando HMF e furfural reduzindo a eficiência do tratamento e deixando as amostras mais tóxicas. De acordo com o grau de severidade há um grau de severidade ótimo, acima do qual menor será a eficiência

de hidrólise, pois maior será a degradação dos açúcares e a formação de outros inibidores derivados da lignina (CGEE, 2010).

Diante dos resultados obtidos até esta etapa do trabalho, foi possível verificar nas etapas de Composição lignocelulósica e Caracterização do licor obtido a partir da fibra extraída com propano que:

- A fibra tem a sua composição estrutural alterada em função do método de extração de óleo empregado, enquanto que o engaço apresentou perda desprezível mediante os métodos de extração e pode ser utilizado *in natura* enquanto que a fibra obrigatoriamente necessita de um método de extração para ser utilizada no trabalho proposto;
- Além disso, o uso do CLAE mostrou um pico cromatográfico de grande intensidade, tanto na caracterização da fibra extraída com hexano quanto com propano que não foi possível de ser identificado, pois não corresponde aos padrões de açúcares ditos pela NREL nem dos ácidos acético, fórmico, glucurônico e galacturônico, que foram testados. Desta forma a caracterização lignocelulósica teve seus percentuais baixos. Uma vez que na fibra extraída com EtOH/H₂O a intensidade do pico cromatográfico deste composto não identificado foi de intensidade menor, a caracterização teve um resultado total mais coerente. Além disso, leva a crê que seja um composto polar que foi removido por esta extração.
- Uma vez que os testes iniciais de fragmentação foram realizados com a fibra extraída com propano, a caracterização química do licor apresentou o mesmo pico cromatográfico não identificado, sendo em algumas condições experimentais um composto majoritário. Desta forma não seria possível atribuir uma finalidade ao licor obtido, e para tal se faz necessário um estudo mais específico de caracterização química, que não é o foco deste trabalho.

Por essas razões os estudos de fragmentação seqüencial realizados utilizando H₂O/EtOH/CO₂ pressurizados e o processo de liquefação que serão apresentados a seguir, foram delimitados empregando apenas o engaço *in natura* como biomassa.

5.7. Fragmentação seqüencial do engaço *in natura* em sistema pressurizado por H₂O/EtOH/CO₂

5.4.1. Fragmentação por água pressurizada

Uma vez que a vazão da água, no sistema H₂O/CO₂, é de aproximadamente 0,75 mL.min⁻¹, experimentos apenas com água pressurizada (60 bar) na vazão constante de 0,75 mL.min⁻¹ foram realizados, seguindo o mesmo planejamento experimental apresentado anteriormente, para que fosse possível aferir o real efeito da adição do CO₂.

A Figura 24 apresenta o consumo do engaço nas diferentes condições experimentais, de temperatura e tempo de reação, onde foi possível obter um máximo de 67,3% de redução de massa em 240 °C por 30'. A variação do tempo para as temperaturas de 120 e 150 °C não afetou o consumo da biomassa, na temperatura de 120 °C a variação entre os tempos só levou a uma diferença de 2% e em 150 °C uma variação de 5%. Quando a temperatura de trabalho foi de 180 °C o consumo inicial foi de 12,3%, sendo elevado apenas 6% com o aumento no tempo de reação para 15 min. Um maior efeito para essa temperatura foi observado entre 15 e 30 min, onde passou de um consumo de 18 para 33%, respectivamente. Em 210 °C a maior variação foi entre 5 e 15 min, com consumo inicial de 19% sendo incrementado para 44%, no entanto, este percentual só foi acrescido em 3,7% em 30 min de reação.

Para a temperatura de 240 °C o tempo de 5 min de reação teve consumo inexpressivo, com percentual referente aos extrativos, não indicando craqueamento. Já com 15 min de reação o consumo foi de aproximadamente de 50% e em 30 min de reação esse consumo fi acrescido em 36%.

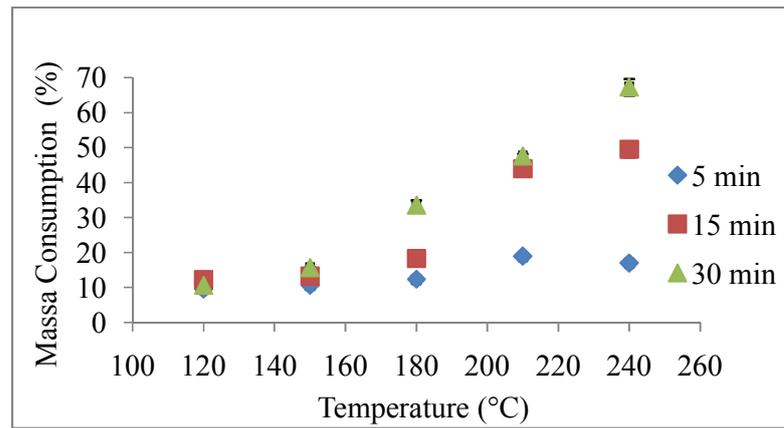


Figura 24. Perfil da fragmentação do engaço *in natura* do dende por água pressurizada (60 bar) com vazão de $0,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em função da temperatura e do tempo de processamento.

A eficiência dos processos de pré-tratamento está intimamente ligada ao sinergismo entre temperatura, tempo e acidez do meio, sendo de tal importância que vários autores denominam “grau de severidade” a relação existente entre esses fatores. Em regra geral quanto mais elevada a temperatura, maior será a eficiência de hidrólise, (CGEE, 2010).

Os altos valores aqui apresentados no tempo de 30 min, em comparação aos baixos valores observado no estudo preliminar (Figura 22), onde para 30 min a vazão foi de $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, suporta a hipótese de que em vazão muito baixa, os produtos da fragmentação podem estar sendo reabsorvidos no material lignocelulósico não fragmentado, como pode ser visto na Figura 25.

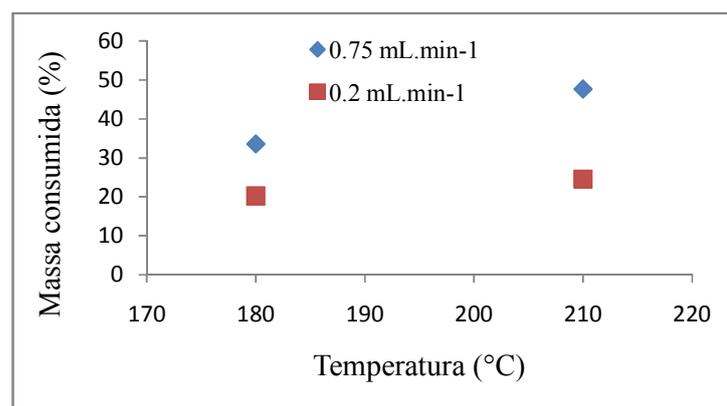


Figura 25. Comparação entre o percentual de massa consumida do engaço *in natura* em 30 min de reação em diferentes vazões ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Caracterização dos licores obtidos na fragmentação do engaço in natura por água pressurizada.

A Tabela 12 apresenta a concentração dos açúcares e dos seus respectivos produtos de degradação. A influência na variação do tempo de reação e da temperatura sobre a concentração destes compostos é discutida a seguir.

Tabela 12. Caracterização do licor obtido do engaço *in natura* tratado com água pressurizada (60 bar) expresso em (mg.mL⁻¹).

Condição. exp.	Glicose	Xilose	Arabinose	HMF	Furfural
120 °C 5'	0,39	0,22	0,28	0,01	0,01
120 °C 15'	0,31	0,17	0,15	0,02	0,02
120 °C 30'	0,23	0,15	0,07	0,01	0,01
150 °C 5'	0,57	0,27	0,30	0,02	0,02
150 °C 15'	0,45	0,28	0,32	0,02	0,03
150 °C 30'	0,39	0,50	0,44	0,02	0,02
180 °C 5'	0,46	0,28	0,18	0,05	0,05
180 °C 15'	0,74	2,14	1,38	0,03	0,03
180 °C 30'	0,89	12,81	1,58	0,04	0,04
210 °C 5'	1,24	6,66	1,60	0,03	0,03
210 °C 15'	2,08	30,47	2,23	0,08	0,09
210 °C 30'	1,23	21,83	1,37	0,06	0,06
240 °C 5'	0,42	0,36	0,18	3,20	3,95
240 °C 15'	0,54	5,84	0,38	5,87	3,94
240 °C 30'	0,44	3,85	0,28	6,38	3,93

Na temperatura de 120 °C a concentração de todos os compostos se manteve bem baixa. A concentração de todos os açúcares aumentou com o aumento da temperatura de reação para 150 °C. A glicose teve concentração máxima de 0,57 mg.mL⁻¹, no menor tempo e tendeu a cair nos maiores tempos de reação. A xilose e a arabinose tiveram suas concentrações incrementadas com o aumento do tempo de reação. A xilose iniciou com concentração menor que a arabinose, mas em 30 min apresentou concentração de 0,49 mg.mL⁻¹ enquanto que a arabinose foi um pouco menor, 0,44 mg.mL⁻¹.

Efeito mais representativo pôde ser observado a partir da temperatura de 180 °C em 30 min de reação, onde a concentração de xilose alcançou 12,8 mg.mL⁻¹. Os

tempos inferiores não representaram efeito significativo nas concentrações de todos os compostos aqui tratados

Para a temperatura de 210 °C mesmo em 5 min de reação a concentração de xilose já foi representativa, 6,66 mg.mL⁻¹. O aumento no tempo de reação para 15 min propiciou um ganho de 357% na concentração, sendo essa a concentração máxima (30 mg.mL⁻¹) para esta temperatura. O aumento do tempo de reação levou a diminuição na concentração, provavelmente devido a degradação pela combinação de alto tempo e temperatura, sendo uma condição severa para este composto.

Os níveis de HMF e furfural foram insignificantes até 210 °C, além disso, o nível de degradação da xilose em 210 °C por 30 minutos de reação não representou um aumento proporcional a concentração de HMF, que é seu produto de degradação. Provavelmente a xilose foi quebrada a ponto de formar apenas compostos intermediários, os quais não foram identificados aqui neste estudo.

Os níveis de glicose se mantiveram baixos para todos os tempos até a temperatura de 180 °C. A partir de 210 °C passa a ter concentração um pouco representativa e volta a cair em 240 °C. Lembrando que a celulose é formada por uma parte amorfa e outra cristalina, provavelmente na temperatura de 210 °C foi possível extrair a parte amorfa, em função da baixa concentração, e foi degradada na temperatura mais elevada (240 °C) o que contribui com o alto nível de furfural. O mesmo ocorre com a xilose para esta temperatura.

5.4.2. Fragmentação por H₂O /CO₂ pressurizados.

A adição do CO₂ não apresentou o efeito esperado em comparação a água pressurizada, para as condições aqui empregadas, como pode ser visto na Figura 26. Em algumas condições, como no caso de 210 °C; 5 min (Figura 26 A) e 210 °C; 15 min (Figura 26 B) a adição do CO₂ teve efeito ainda menor do que água pura.

Como explicam Falcke e Eberle (1990) para o sistema binário H₂O/CO₂ é necessário um maior tempo para que ocorra a solubilidade entre as fases, e temperaturas mais elevadas favorecem o sistema. No entanto, a evidência direta para a existência do ácido carbônico pode não ser real em função de sua instabilidade.

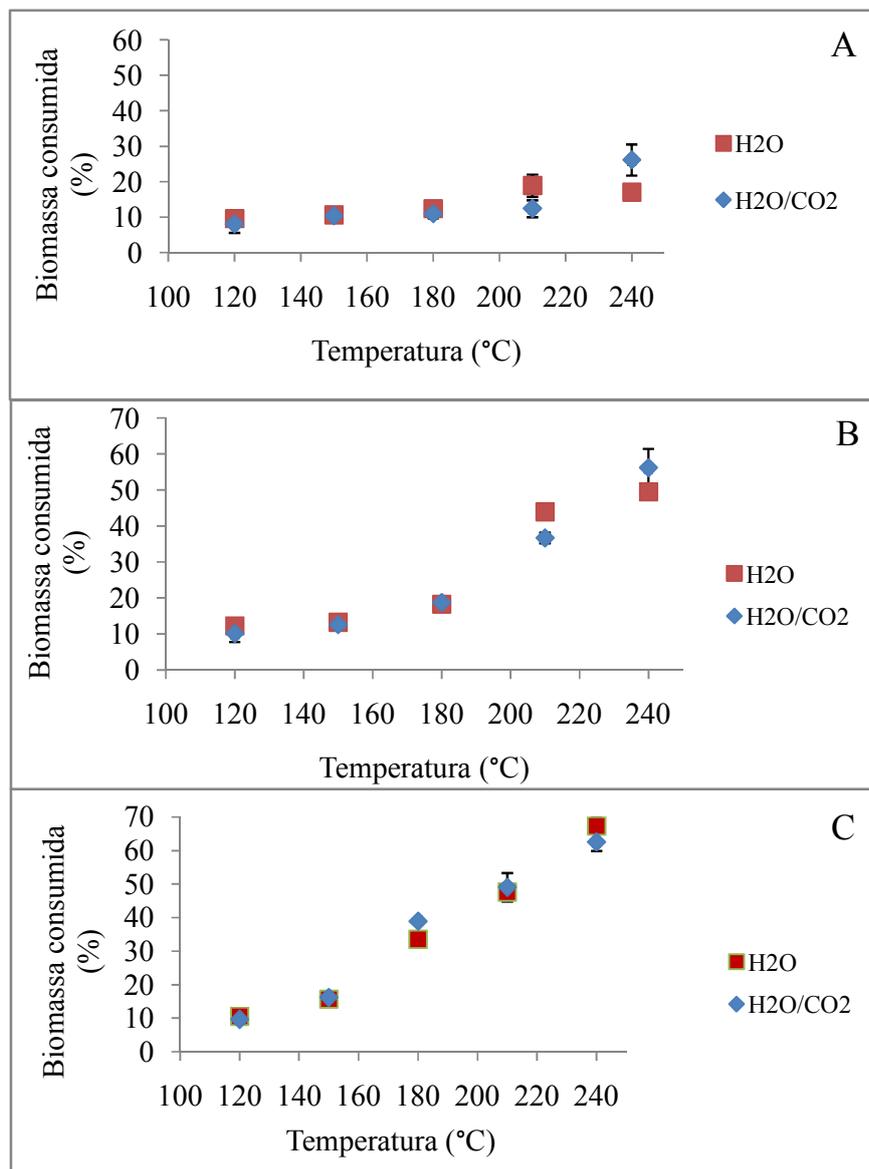


Figura 26. Comparativo entre os perfis de fragmentação do engaço *in natura* utilizando água pressurizada (60 bar) e H₂O/CO₂ (100 bar).
A- 5 min; B- 15 min; C- 30 min

Assim como o consumo da biomassa, o perfil químico em relação aos monômeros de açúcares dos licores obtidos a partir da fragmentação do engaço *in natura* fragmentado por água pressurizada (60 bar) e H₂O/CO₂ (100 bar) não apresentou diferença significativa em suas concentrações.

5.4.3. Fragmentação por EtOH/H₂O pressurizados.

O consumo máximo se deu na condição experimental mais elevada, sendo de 61,7% , superior ao tempo de 15 minutos em 12%, como mostra a Figura 27.

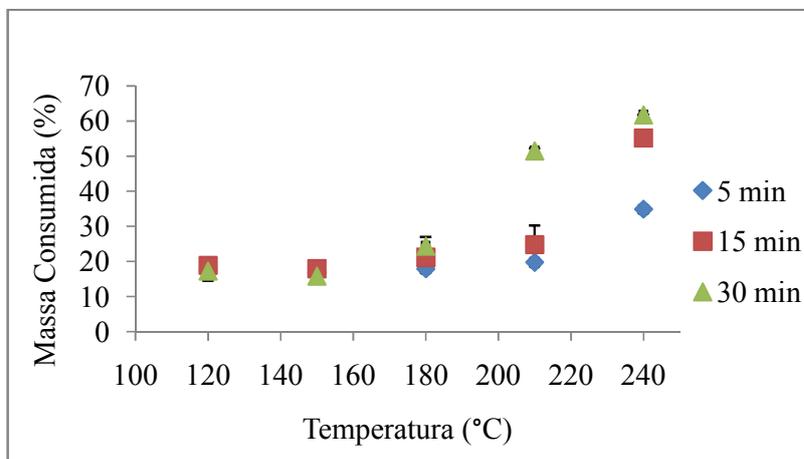


Figura 27. Perfil da fragmentação do engaço *in natura* do dendê por EtOH/H₂O pressurizados (60 bar) com vazão de 0,75 mL.min⁻¹, em função da temperatura e do tempo de processamento em reator tubular semi-contínuo.

Semelhante ao comportamento observado no tratamento com água, a variação da temperatura e do tempo até 180 °C, utilizando a mistura EtOH/H₂O (1:1) não tem efeito sobre a quebra do engaço, só a partir de 210 °C; 30 min é que se observa um efeito bem superior às outras condições, que não foram superiores a 25%. Com 240 °C o tempo de 5 minutos já teve efeito 40% maior que 210 °C; 15 min, mostrando que a temperatura é a variável que tem maior influencia na fragmentação do engaço, nestas condições aqui empregada. Na fragmentação com água só a partir de 180 °C; 30 min é que se pôde ver efeito de fragmentação do engaço. Lembrando que o uso do etanol é para deslignificar o material lignocelulósico, e que a água é para retirada da hemicelulose, que se degrada em temperatura mais baixa, este comportamento em relação a diferença de temperatura é coerente.

Os sólidos remanescentes das melhores condições experimentais, quer dizer 210 °C; 30 min e 240 °C nos três tempos de reação foram analisados via FT-IR e DR-X para aferir a qualidade da celulose obtida.

É possível ver no espectro de FT-IR, apresentado na Figura 28, várias bandas de absorção que podem ser atribuídas empiricamente a grupos estruturais, com base numa multiplicidade de resultados obtidos a partir da celulose como composto modelo. O pico em 3400 cm^{-1} e 2921 cm^{-1} são referentes aos estiramentos dos grupos O-H e C-H da celulose e da hemicelulose, respectivamente. A banda em 1170 cm^{-1} corresponde às vibrações C-O-C da hemicelulose e em 1143 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo C-O-C de ligações glicosídicas $\beta(1-4)$. Em 1050 cm^{-1} banda de absorção das ligações C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose e ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana em 903 cm^{-1} , características de celulose (JU *et al.*, 2011).

Nota-se que o sólido obtido após o tratamento à $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos tem seu espectro o mais próximo do padrão de celulose.

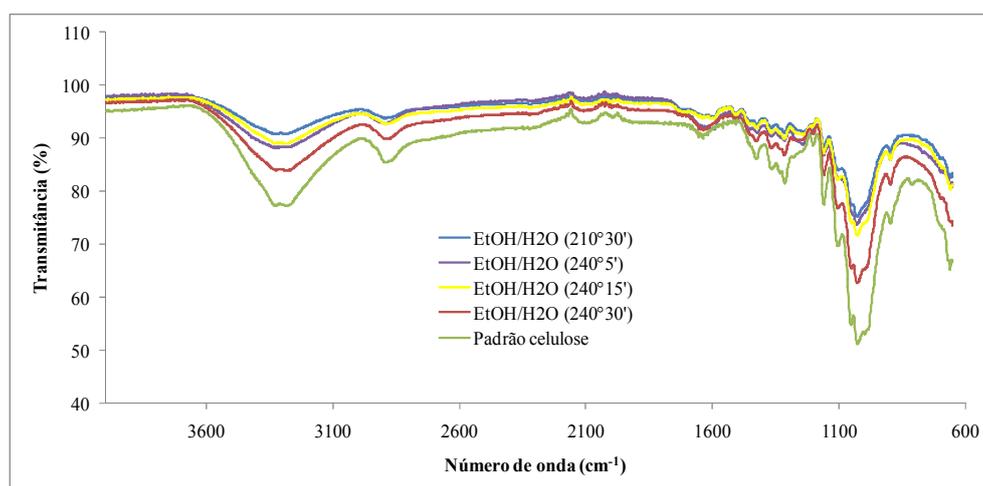


Figura 28. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaco de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H₂O em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.

A celulose aqui obtida não passou por nenhuma etapa de purificação, podendo ainda ter fragmentos dos outros constituintes que não foram arrastados para fora do reator e que permanece impregnado na celulose, o que leva a um deslocamento da linha de base espectral devido ao aumento no valor da transmitância. Ainda assim, as principais bandas referentes às ligações da celulose padrão estão bem pronunciadas.

A capacidade do solvente de dissolver a lignina aumenta com a capacidade de realizar ligações de hidrogênio. O aumento da temperatura acelera a quebra, e a dissolução da lignina é facilitada pela presença de um solvente apropriado. Etanol aquoso penetra facilmente na estrutura lignocelulósica, resultando numa deslignificação praticamente uniforme, removendo tanto frações de lignina e de hemicelulose (HEWSON *et. al.*, 1941; KLEINERT, 1975).

Na análise de DR-X, no qual tem o difratograma representado na Figura 29, é possível ver a cristalinidade do engaçó após ser submetido às diferentes condições experimentais e o da celulose padrão. É possível ver que as curvas dos engaços estão acima da celulose, representando uma cristalinidade maior, isso é devido a qualidade do padrão utilizado que não é a celulose microcristalina específica para medida de cristalinidade via DR-X, no qual o mesmo fabricante a Sigma Aldrich, disponibiliza um novo produto (Microcrystalline cellulose -1098388) específico para esse fim.

No entanto, a celulose obtida a partir da condição experimental tida como a melhor, 240 °C; 30 min, a partir da análise de FT-IR, tem seu índice de cristalinidade menor que as obtidas na temperatura de 210 °C e 240 °C; 5 min, que têm intensidades acima de 1500 (u.a).

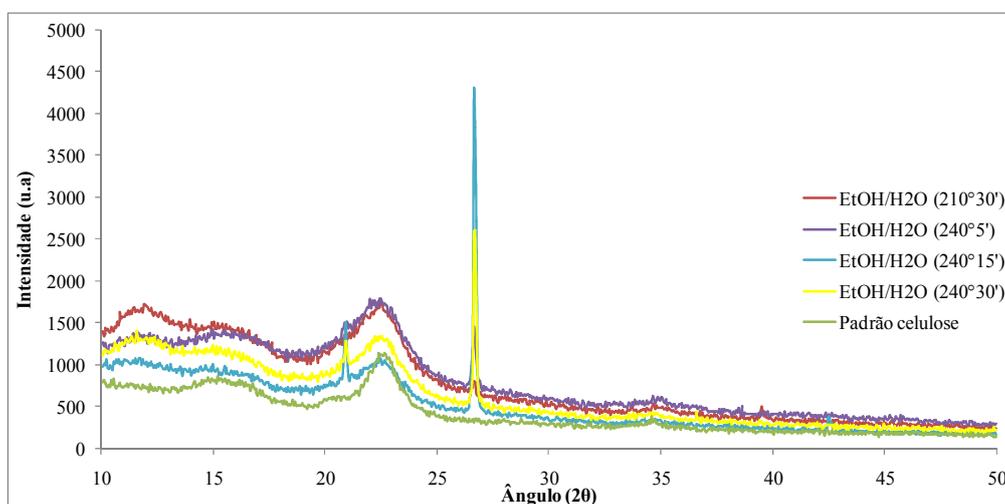


Figura 29. Difratograma dos resíduos sólidos de engaçó de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H₂O em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.

O pico intenso entre os ângulos de 25 e 30 corresponde ao difratograma padrão do óxido de silício. Como dito anteriormente, o engaçó possui sílica aderida em sua superfície, o que pode ser também comprovada através da imagem de microscopia eletrônica apresentada por Hassan *et al.* (2013), Figura 30, onde mostra sílica incorporada a superfície das fibras do engaçó, recobertas com uma camada de cera. Este pico se intensifica com o aumento das condições experimentais devido a retirada da camada de cera que recobre a sílica, mas na condição mais severa esse pico é reduzido, talvez devido ao desprendimento dos grânulos de sílica nesta condição, o que também leva a um melhor espectro de FT-IR

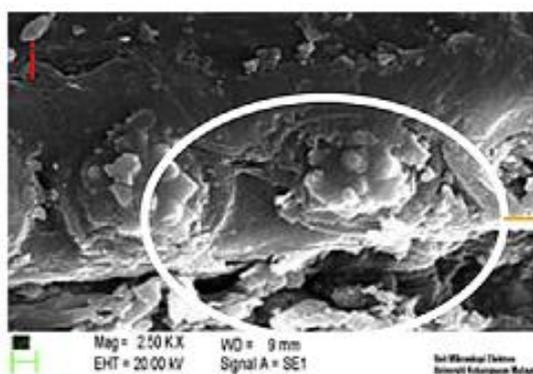


Figura 30. Microscopia eletrônica da fibra do engaçó de dente, sem nenhum tratamento, com grânulos de sílica aderidos. Hassan *et al.* (2013)

Como explicam Yoon e Kin (2008) sílica (dióxido de silício) é o mineral mais comum encontrada na superfície de plantas lenhosas, formado pela invasão e endurecimento de minerais do solo em cavidades entre e dentro da parede celular durante o crescimento da planta. Neste contexto, a ocorrência de sílica na celulose aqui obtida é um dos compostos que provavelmente levou a um deslocamento da linha de base no espectro de FT-IR discutido anteriormente.

A melhor condição experimental (240 °C por 30 minutos de reação), no qual foi possível obter a celulose mais pura, foi adicionando CO₂, além disso, o uso de etanol puro como solvente e etanol com CO₂ também foram testados.

Nota-se, a partir da Tabela 13, que a adição de dióxido de carbono incrementa a fragmentação para ambos os casos. No entanto, o ganho quando foi utilizado EtOH/H₂O foi de apenas 5,5%, e para o etanol puro o ganho foi de 41,7%. Lembrando que, para o sistema e as condições aqui empregadas, o CO₂ não propiciou ganho a fragmentação com água pura, é de se esperar que a mistura EtOH/H₂O numa proporção de 1:1 também não tenha ganho pronunciado com a adição do CO₂ como o uso do etanol puro.

Tabela 13. Percentual de massa extraída por etanol, água e dióxido de carbono, e mistura entre eles, na temperatura de 240 °C por 30 minutos de reação.

Solvente	Massa consumida (%)
EtOH/H ₂ O	61,75 ± 0,1
EtOH/H ₂ O/CO ₂	65,09 ± 0,25
EtOH	32,22 ± 0,49
EtOH/CO ₂	45,68 ± 1,7

Lafrad *et. al.*, (2014) explicam que o uso de CO₂ como um co-solvente em etanol é adicionado a fim de controlar o poder de solvatação, sendo chamada solução de etanol “expandida”, onde o estado de gregação das moléculas de etanol dita o efeito do co-solvente, sendo este efeito função da temperatura, pressão e fração molar, no qual determinam o grau de ligação de hidrogênio de moléculas de etanol na mistura. Desta forma os autores concluíram, através do monitoramento de FT-IR na mistura entre etanol e CO₂, que quanto maior a fração molar de etanol maior a será a formação de pontes de hidrogênio.

Além disso, as condições críticas tanto para o etanol ($T_c = 243$ °C; $P_c = 61,4$ bar) como para o CO₂ ($T_c = 31$ °C; $P_c = 72,8$ bar) foram alcançadas na reação aqui empregada, o que otimiza o fracionamento por mudanças na densidade da mistura (SEIFRIED e TEMELLI, 2010). Pois, segundo Lafrad *et. al.*, (2014) em condições críticas além da mudança de densidade existe um maior grau de ligações de hidrogênio por parte do etanol. O que não foi alcançado nas reações com água que tem $T_c = 243$ °C e $P_c = 61,4$ bar, não sendo condições experimentais que favoreçam mudanças nas características da água.

Mesmo tendo um ganho muito superior com a adição do CO₂, o uso do etanol não fragmentou o engaço tanto quanto a água, isso porque a mistura etanol/água tem a capacidade de quebrar tanto a hemicelulose quanto a lignina, o que não acontece com o etanol puro. Além disso, a mistura EtOH/H₂O/CO₂ está sendo usado como um ótimo solvente em extração capaz de solubilizar os compostos fenólicos, quer dizer derivados da lignina (MURGA *et. al.*, 200; Da PORTO *et al.*, 2014).

Devido à sua natureza, a lignina é geralmente insolúvel em todos os solventes, a menos que seja degradada por meio de tratamentos químicos ou físicos. Em processos químicos de polpação, a lenhina é dissolvida a partir da matéria-prima a altas pressões e temperaturas sob ação de solventes alcalinos, neutros ou condições ácidas. Importantes reações de deslignificação incluem a clivagem de compostos fenólicos, e remoção de frações de lenhina residual, quer por clivagem de ligações carbono-carbono ou pela degradação de carboidratos, libertando frações de lignina e carboidratos (LIN e DENCE 1992).

Como pode ser visto no espectro de FT-IR, Figura 31, as biomassas tratadas com etanol, sem água, tem seus espectros mais distantes do padrão de celulose, comprovando a eficiência do uso do etanol aquoso para obtenção de celulose pura.

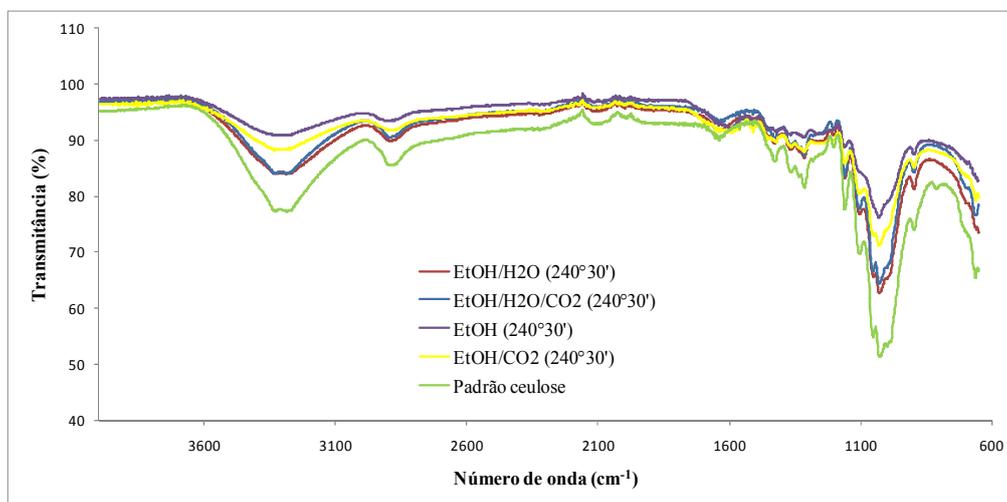


Figura 31. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaço de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H₂O, etanol puro e estes acrescidos com CO₂ em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.

A adição de CO₂ ao EtOH/H₂O não propiciou mudanças no espectro de FT-IR comparado ao uso de apenas EtOH/H₂O. Ao contrário de favorecer, a adição do CO₂ levou à uma diminuição da cristalinidade da celulose obtida, como pode ser vista na Figura 32.

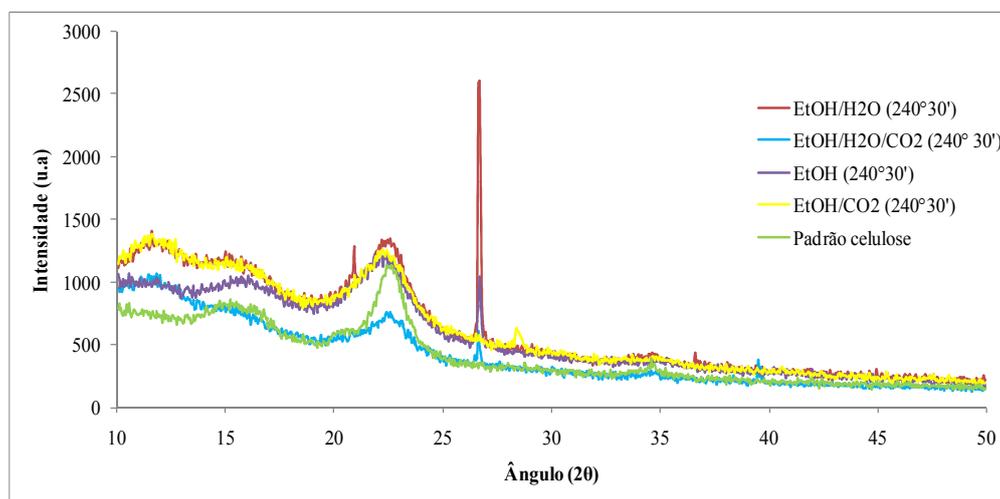


Figura 32. Difratograma dos resíduos sólidos de engaco de dendê obtidos após o tratamento com EtOH/H₂O, etanol puro e estes acrescidos de CO₂ em diferentes condições experimentais e do padrão de celulose.

5.4.4. Fragmentação sequencial.

Após serem definidos os melhores solventes e as melhores condições experimentais para retirada da fração de xilose e obtenção de celulose, o reator foi carregado com a biomassa e estas condições experimentais foram empregadas de forma sequencial. Ao fato de que o processo integrado pode se comportar de maneira diferente dos processos em separados foi realizado os experimentos sem e com a adição do dióxido de carbono. As porcentagens de celulose obtidas em cada um dos processos foram de $34,2 \pm 0,2$ e $32,25 \pm 1,4$, sem e com a adição de CO₂, respectivamente. Mais uma vez o uso do CO₂ não trouxe ganhos no rendimento do produto obtido. No entanto, observando os espectros de FT-IR, Figura 33, a adição de CO₂ no processo seqüencial levou a uma celulose mais próxima do padrão.

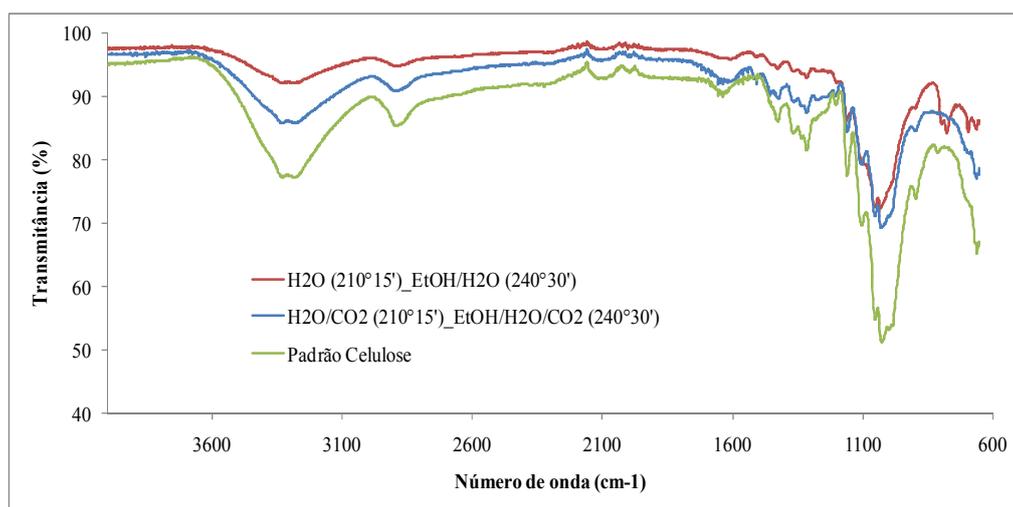


Figura 33. Espectro de FT-IR dos resíduos sólidos de engaçô de dendê obtidos após o tratamento seqüencial sem e com a adiçô de CO₂ e do padrô de celulose.

Em se tratando da cristalinidade da celulose obtida, que pode ser vista na Figura 34, esta foi a mesma para ambos os processos. Além disso, essa cristalinidade foi superior às obtidas no processo de organosolv em separado, no qual teve intensidade superior a 2000 (u.a.) enquanto que no processo em separado foi inferior a 1500 (u.a.). Uma vez que no processo sequencial a biomassa foi submetida à uma rampa de temperatura por 45 minutos isso pode ter levado a aumento da cristalinidade, pois, a elevaçô da temperatura leva a um crescimento dos cristais além de mudançás em sua morfologia (BU *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2008).

Outro aspecto que pode ser notado é que na celulose obtida com o uso de CO₂ o pico do óxido de silício não está presente, talvez por isso o espectro de FT-IR desta celulose seja mais próximo do padrô do que a que foi obtida sem o uso do CO₂.

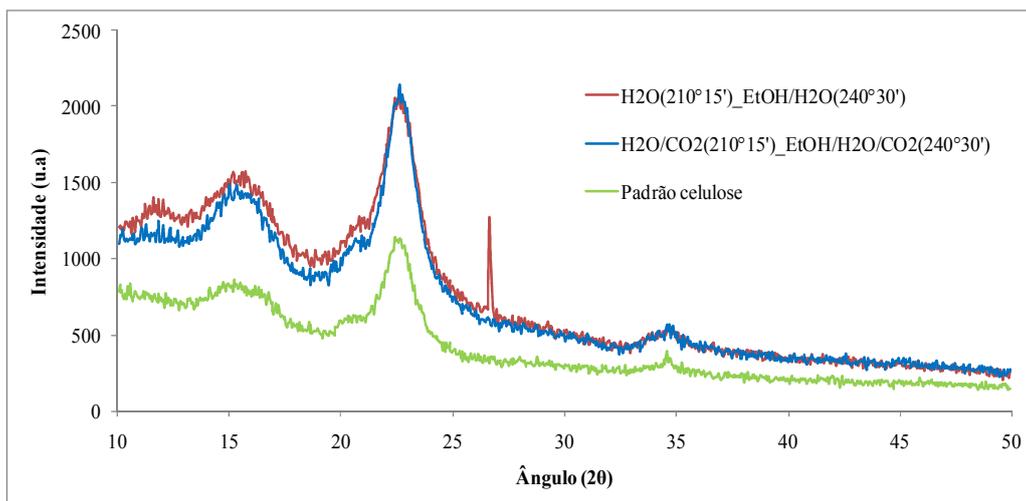


Figura 34. Difratograma dos resíduos sólidos de engaçó de dendê obtidos após o tratamento sequencial sem e com a adiçáo de CO₂ e do padráo de celulose.

5.5. Liquefaçáo com etanol.

A produçáo de bio-óleo é outra alternativa para o aproveitamento de biomassa vegetal. O processo de produçáo pode ser a partir da biomassa integral ou parte de um processo integrado, ambos foram testados aqui.

No processo de liquefaçáo da biomassa integral foi possível obter um rendimento de 25% ±0,7 em bio-óleo e 19,1% ± 0,4 em carvão. Em comparaçáo aos estudos anteriores com a fibra de dendê que teve rendimento de 80% da fraçáo oleosa o engaçó teve baixo rendimento (OLIVEIRA, 2012).

No processo sequencial, onde foi retirado primeiramente a fraçáo de xilose por água pressurizada (60 bar, 210 °C; 15min) rendeu 3,1% ± 0,2 em bio-óleo e 5,16% ± 1 em carvão.

A partir da análise cromatográfica foi possível a identificaçáo de 58 compostos para o bio-óleo obtido da liquefaçáo direta, **Erro! Fonte de referênciã não encontrada.** Esse bio-óleo é rico em álcool, majoritariamente, e em compostos fenólicos. Esses alcoóis são derivados da quebra da hemicelulose.

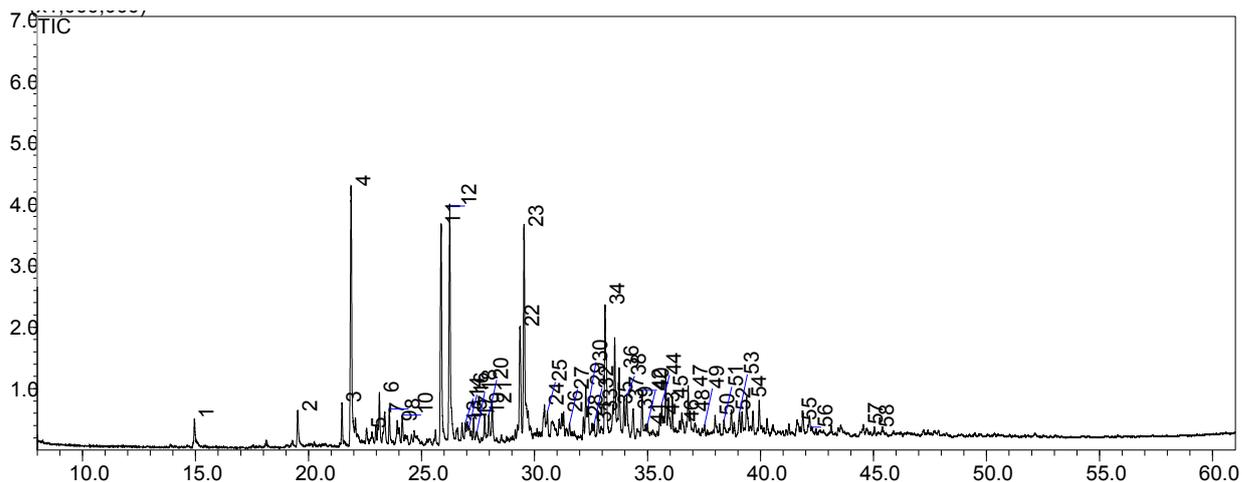


Figura 35. Cromatograma do bio-óleo de engaçó de dendê obtido por liquefaçaó utilizando etanol como solvente à 500 °C e 100 Bar.

O bio-óleo obtido no processo sequencial, foi possível identificar 31 compostos, Figura 35. Este bio-óleo apresentou maior concentraçaó de fenóis, que são compostos derivados da lignina e não apresentou álcool, o que é coerente uma vez que foi feita uma primeira etapa de fragmentaçãó com água para retirada de açúcares.

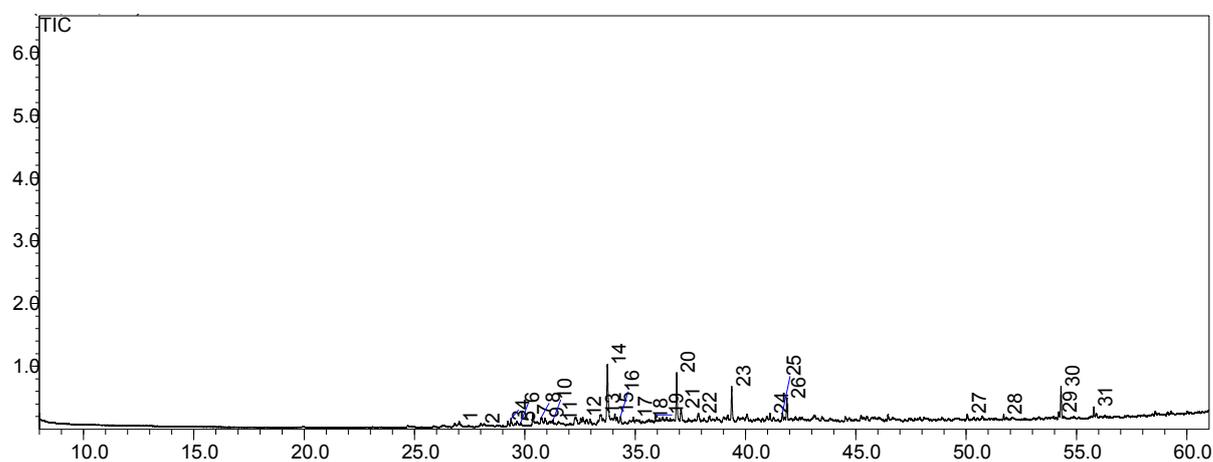


Figura 36. Cromatograma do bio-óleo de engaçó de dendê obtido em processo sequencial, no qual foi retirada primeiramente a fraçaó de xilose, por processo de liquefaçaó utilizando etanol como solvente à 500 °C e 100 Bar.

A distribuição dos compostos, que foram possíveis de ser identificados, para ambos os processos, em suas respectivas classes químicas em relação a área total dos picos identificados e em relação ao número de compostos identificados é apresentado na Figura 37.

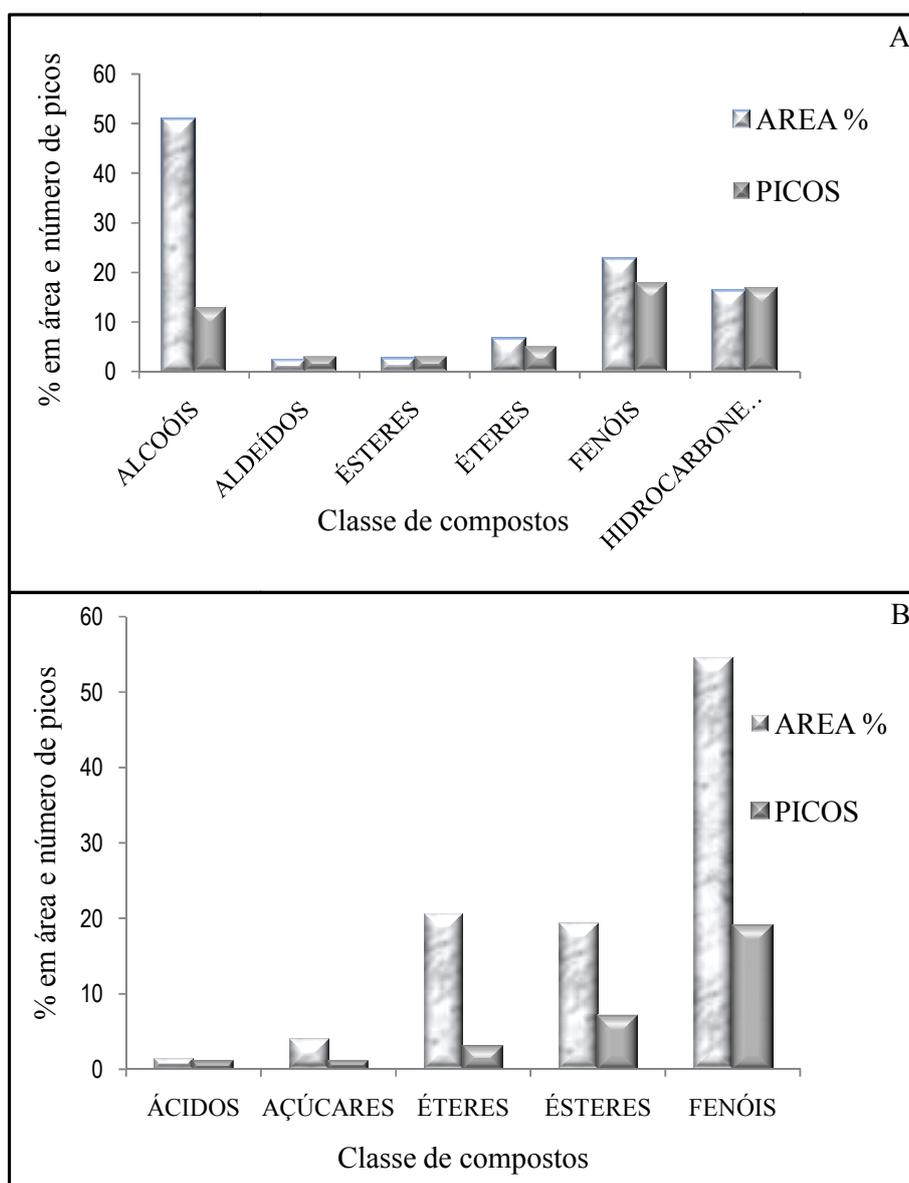


Figura 37. Distribuição dos compostos identificados em suas respectivas classes químicas e quantidades de picos correspondentes dos bio-óleos obtidos por liquefação (A) e por liquefação no processo sequencial (B)

Nota-se que a área dos alcoóis é superior aos fenóis para o bio-óleo da liquefação Figura 37A, no entanto, o número de compostos fenólicos é maior. Isso quer dizer que os alcoóis estão em maior concentração, mas os fenóis em maior número. O bio-óleo do processo seqüencial, Figura 37B, tem maior concentração e maior número de compostos fenólicos, além disso, uma grande concentração de éter e éster, sendo os ésteres em maior número.

Os compostos identificados em cada um dos bio-óleos obtidos, bem como os seus respectivos índices de retenção com programação linear de temperatura, do inglês Linear Temperature Programmed Retention Indexes (LTPRI) estão apresentados no Anexo. O LTPRI é utilizado para uma identificação mais precisa de cada um dos compostos, quando a corrida cromatográfica é realizada com programação linear de temperatura. Esse índice foi apresentado pela primeira vez por Van Den Dool e Kratz em 1963, e, por esse motivo, também é conhecido por índice de Van Den Dool e Kratz (MÜHLEN, 2009).

6. CONCLUSÕES

6.1. Extração e Caracterização lignocelulósica

- O método de extração exerce influencia sobre a composição lignocelulósica das biomassas, no entanto, o engaço apresentou menor alteração na composição do que a fibra do dendê para ambos os métodos de extração aqui aplicados;
- A análise térmica mostrou que a fibra extraída com propano tem menor resistência a elevação da temperatura do que o engaço *in natura*;

6.2. Fragmentação

- Para as temperaturas mais brandas (120-180 °C) a variação do tempo não apresentou influencia expressiva na fragmentação do engaço *in natura* para ambas as fragmentação empregadas;
- O engaço é grande fonte de xilose, sendo de 210 °C por 15 minutos de reação a condição ótima para obtenção de elevado nível deste carboidrato;
- A adição do CO₂ não apresentou efeito na fragmentação do engaço *in natura*, tão pouco no perfil químico dos licores obtidos quando comparado com a fragmentação por água pura;
- O uso de EtOH/H₂O (50:50), na temperatura de 240 °C por 30 minutos de reação, se mostrou mais eficiente do que o etanol puro para obtenção de celulose;
- A adição do CO₂ na fragmentação por EtOH/H₂O não representou ganhos na celulose obtida;
- O processo seqüencial utilizando água (210 °C; 15 min) e EtOH/H₂O (240° C; 30 min) se mostrou um processo de fragmentação eficiente para obtenção de xilose e celulose cristalina;
- A liquefação do engaço levou a um bio-óleo rico em alcoóis e fenóis;
- A fragmentação por água e subsequente liquefação se mostrou outro processo eficiente para obtenção de xilose e bio-óleo, este rico em fenóis, éteres e ésteres;
- O engaço *in natura* se mostrou uma biomassa favorável para obtenção de diferentes biocompósitos por diferentes vias de processos seqüenciais.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar quanto a composição estrutural a fibra de dendê;
- Purificar a xilose obtida a partir do engaço;
- Analisar a estrutura da celulose obtida ;
- Buscar vias de utilização para a celulose;
- Caracterizar o bio char obtido.

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, p. 1615-1624, 2011.
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.G.; LEBEL, N.A.; STEVES. Química Orgânica, 2ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- ALMEIDA, S. R., Pirólise rápida de casca de arroz: Estudo de parâmetros e caracterização de produtos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key tounlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, v. 7, p. 163-173, 2014.
- AOAC, Fat or ether extract in animal feed. Official Methods of Analysis of the AOAC, Washington, DC, USA.sixteenth ed., 1999, 920.39.
- ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A. W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acids solutions. *Energy Conversion and Management*, v. 82, p. 71–82, 2014.
- BASSEZ, Marie-Paule. Is high-pressure water the cradle of life? *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 22, p. 67, L353–L361,2003.
- BEHERA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 91–106, 2014.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética – EPE; Ministério de Minas e Energia – MME. **Balanco Energético Nacional 2013** - Ano base 2012: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2013, 55 p.: 18 il ; 14,8 cm.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico da agroenergia 2014: statistical yearbook of agrienergy 2014** / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. Bilingue. – Brasília: MAPA/ACS, 2015. 205 p.
- BU, X.; ZHANG, G.; ZHANG, C. Effect of nitrogen doping on anatase–rutile phase transformation of TiO₂. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 7997–8001, 2012.
- BUTLER, E.;DEVLINA, G.;MEIERB, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading .*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4171–86, 2011.

- CAMPOS, C. E. P. S.; VILLARDI, H. G. D.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C., Solubility of carbon dioxide in water and hexadecane: experimental measurement and thermodynamic modeling. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 2881-2886, 2009.
- CANILHA, L. MILAGRES, A. M. F. SILVA, J. B. A. FELIPE, M^a G. A. ROCHA, G. J. M. FERRAZ, A. CARVALHO, W. Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “Desconstrução” da fibra vegetal. *Revista Analítica*, v. 44, p. 48- 53, 2010.
- CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 67, p. 849-864, 2008.
- CARVALHO, A. F. A.; OLIVA NETO, P.; SILVA, D. F.; PASTORE, G. M. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Research International*, v. 51, p. 75–85, 2013.
- CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E; BELGACEM, M. N. Optization study of lignin a xypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. *Industrial Engineering Chemistry*, v. 48, n. 5, p. 2583-2589, 2009.
- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030** - Ed. rev. e atual. -Brasília-DF, 438 p., 2010.
- CHENG, S.; D’CRUZ, I.; WANG, M.; LEITCH, M.; XU, C. Highly efficient liquefaction of wood biomass in hot-compressed alcohol-water co-solvent. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 4659-4667, 2010.
- CHIEW, Y. L. CHEONG, K.Y. Growth of SiC nanowires using oil palm empty fruit bunch fibres infiltrated with tetraethyl orthosilicate. *Physica E*, v. 44, p. 2041–2049, 2012.
- CHIN, F.Y. Palm Kernel Cake (PKC) as a suplement for fattening and dairy cattle in malaysia. Department veterinary services. 2002. Disponível em: [hppt://www.jphpk.gov.my/ Agronomi/PKC.htm](http://www.jphpk.gov.my/Agronomi/PKC.htm)>. Acesso em: Setembro, 2008.
- COLARES, D. G. Florestas Energéticas e Resíduos são fontes de bio-óleo e biocarvão. 2011. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2011_2/BioOleo/index.htm>. Acesso em: 14/7/2012
- COLLARES, D.; LIMA, A. L. Governo Federal lança programa de expansão do dendê. Disponível em: <http://www.cpatu.embrapa.br/noticias/2010/governo-federal-lanca-programa-de-expansao-do-dende>. Acessado em 28/01/2013.

CRUVINEL, P. E. Agronegócios do biodiesel e oportunidades para o Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Ciência, Tecnologia e Inovação – CGEE*, 2004, p.15.

Da PORTO, C.; NATOLINO, A.; DECORTI, D. Extraction of proanthocyanidins from grape marc by supercritical fluid extraction using CO₂ as solvent and ethanol–water mixture as co-solvent. *J. of Supercritical Fluids*, v. 87, p. 59–64, 2014.

DAHMEN, N.; ARNOLD, U.; DJORDJEVIC, N.; HENRICH, T.; KOLB, T.; LEIBOLD, H.; Sauer, J. High pressure in synthetic fuels production. *J. of Supercritical Fluids*, v. 96, p. 124–132, 2015.

DANG, Q.; LUO, Z.; ZHANG, J.; WANG, J.; CHEN, W.; YANG, Y. Experimental study on bio-oil upgrading over Pt/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 catalyst in supercritical ethanol. *Fuel*, v. 103, p. 683-692, 2013.

DUAN, A. Z.; SUN, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, v. 193, p. 257–271, 2003.

EGGEMAN, T.; ELANDER, R. T. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 2019–2025, 2005.

ELLIOTT, D. C.; BECKMAN, D.; BRIDGWATER, A. V.; DIEBOLD, J. P.; GEVERT, S. B.; SOLANTAUSTA, Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990. *Energy Fuel*, v. 5, p. 399–410, 1991.

EPP, J. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Ed. Woodhead Publishing, 1^a ed. 320 p. 2016.

ERDOCIA, X.; PRADO, R.; CORCUERA, M. A.; LABIDI, J. Effect of different organosolv treatments on the structure and properties of olive tree pruning lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 1103–1108, 2014.

EVANGELISTA, A. R.; ABREU, J. G.; PERON, A. J.; FRAGA, A. C. Avaliação da composição química de tortas de mamona e amendoim obtidas por diferentes métodos de prensagem. I CONGRESSO BRAILEIRO DE MAMONA, Campina Grande – PB, 2004.

FALCKE, H.; EBERLE, S. H. Raman spectroscopic identification of carbonic acid. *War. Res.* v. 24, No. 6, p. 685-688, 1990.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, 1988.

FENGEL, D., WEGENER, G. Wood chemistry, ultra structure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 613p., 1989.

- FRANSCISCO, L.; CARLOS, G. J.; ANTONIO, P.; JAVIER, F. M.; MINERVA, Z. A. M., GARROTE G. Chemical and Energetic Characterization of Species with a High-Biomass Production: Fractionation of Their Components. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 29, No. 4, p. 499-509, 2010.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* v. 4, p. 160–177, 2010.
- FURLAN JÚNIOR, J.; OLIVEIRA, R. F. de.; TEIXEIRA, L. B. Compostagem de engaços de dendê em processo de revolvimento mecanizado. *Comunicado técnico Embrapa Amazônia Oriental*, 156, 3p., 2006.
- FURLAN JÚNIOR, J. Dendê: manejo e uso dos subprodutos e dos resíduos. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. 40 p. il. (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 246).
- GAO, Shi-An; XIAN, Ai-Ping; CAO, Li-Hua; XIE, Rong-Cai; SHANG, Jian-Ku. Influence of calcining temperature on photoresponse of TiO₂ film under nitrogen and oxygen in room temperature. *Sensors and Actuators B*, v. 134, p. 718–726, 2008.
- GALVÃO, A. C.; FRANCESCONI, A. Z. Solubility of methane and carbon dioxide in ethylene glycol at pressures up to 14 MPa and temperatures ranging from 303 to 423 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 684-688, 2010.
- GARCÍA, A.; ALRIOLS, M.; G.; LABIDI, J. Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. *Industrial Crops and Products*, v. 53, p. 102–110, 2014.
- GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from Wood. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 74, p. 1101-1109, 1999.
- GARROTE, G.; CRUZ, J. M. DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Non-isothermal autohydrolysis of barley husks: Product distribution and antioxidant activity of ethyl acetate soluble fractions. *Journal of Food Engineering*, v. 84, p. 544–552, 2008.
- GAYUBO, A. G.; VALLE, B.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol Biotechnol*, v. 85, p. 132–44, 2010.
- HASSAN, O.; LING, T. P.; MASKAT, M. Y.; ILLIAS, R. Md.; BADRI, K.; JAHIM, J.; MAHADI, Nor M. Optimization of pretreatments for the hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber (EFBF) using enzyme mixtures. *Biomass and Bioenergy*, v. 56, p. 137-146, 2013.

HEWSON, W. B.; MCCARTHY, J. L.; HIBBERT, H. Studies on lignin and related compounds, LVIII, the mechanism of the ethanolysis of maple wood at high temperatures. *J. Am Chem Soc*, v. 63, p.3045-3048, 1941.

HILTEN, R. N. BIBENS, B. P. KASTNER, J. R. DAS, K. C. In-line esterification of pyrolysis vapor with ethanol improves bio-oil quality. *Energy Fuels*, v. 24, p. 673–682, 2010.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 4044–98, 2006.

IHEOZOR-EJIOFOR, P.; DEY, E. S. Extraction of rosavin from *Rhodiolarosea* root using supercritical carbon dioxide with water. *J. of Supercritical Fluids*, v. 50, p. 29–32, 2009.

Inczedy, J.; Lengyel, T.; Ure, A. M.; *Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1997*, "The Orange Book", 3rd ed., Blackwell Science: Oxford, 1998.

JESUS, A. A.; ALMEIDA, L. C.; SILVA, E. A.; CARDOSO FILHO, L.; EGUES, S. M. S.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; ARAUJO, J.; SOUSA, E. M. B. D.; DARIVA, C. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 81, p. 245-253, 2013.

JIA, Q.; LUA, A.C., Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 83, p. 175–179, 2008.

JU, Y. H. HUYANH, L. H.; KASIM, N. S.; GUO, T. J.; WANG, A. E. F. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 591-599, 2011.

KLEINERT, T. N. Ethanol-water delignification of sizable pieces of wood, disintegration into stringlike fiber bundles. *Holzforschung*, v. 29, p. 107-109, 1975.

KIM, J.; KIM, S.; JUNG, S. Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 9294–9300, 2010.

KING, M. B.; MUBARAK, A.; KIM, J.D.; BOTT, T. R. The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 5, p. 296-302, 1992.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Water –A magic solvent for biomass conversion. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 96, p. 36–45, 2015.

KUDAKASSERIL KURIAN, J. K.; NAIR, G. R.; HUSSAIN, A.; RAGHAVAN, G. S. V. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic

- biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 25, p. 205–219, 2013.
- LAFRAD, F.; IDRISSE, A.; TASSAING, T. What is the state of aggregation of ethanol molecules in ethanol–supercritical carbon dioxide mixtures? An FTIR investigation in the full molar fraction range. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 94, p. 65–70, 2014.
- LEÃO, R. M. Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço de polipropileno. *Disertação de Mestrado*, Universidade de Brasília - Faculdade de tecnologia, Distrito Federal, 2012.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. III. Series. TS933. L5M47 1992 661'.802-dc20 92-6677 Springer Science & Business Media, 578 páginas, 1992.
- LIU, Z.; QUEK, A.; HOEKMANKENT, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, v. 103 p. 943–949, 2013.
- LOHITHARN, N. SHANKS, B. H. Upgrading of bio-oil: Effect of light aldehydes on acetic acid removal via esterification. *Catalysis Communications*, v. 11, p. 96–99, 2009.
- LORESTANI, A. A. Z.; MOHAMED, A. R.; MASHITAH, M. D.; ABDULLAH, A. Z.; HASNAIN ISA, M. Effects of organic loading rate on palm oil mill effluent treatment in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor. *Environ. Engin. Management J.*, v. 5, p. 337–350, 2006.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHI KULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 986-997, 2008.
- MACHADO, C. M^a. M. M. Agroenergia a partir de biomassa. *AgroFauna*, n^o 11, jul. 2011. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/896427>. Acessado em: 31/01/2013.
- MACHIDA, H.; TAKESUE, M.; SMITH Jr., R. L. Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy. *J. of Supercritical Fluids*, v. 60, p. 2–15, 2011.
- MARTÍN, A. COCERO, M. J. Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, p. 339–350, 2008.
- MAUL, A. A. Fluidos supercríticos. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, ano II, n^o 11, p. 42-46, Novembro/Dezembro 1999.
- MAZAHERI, H. LEE, K. T. BHATIA, S. MOHAMED, A. R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7641–7647, 2010.

- MIALON, L.; PEMBA, A. G.; MILLER, S. A. Biorenewable polyethylene terephthalate mimics derived from lignin and acetic acid. *Green Chem.*, v. 12, p. 1704-1706, 2010.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.
- MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 77–93, 2013.
- MORAIS, A. R. C.; MATA, A. C.; BOGEL-LUKASIK, R. Integrated conversion of agroindustrial residue with high pressure CO₂ within the biorefinery concept. *Green Chem.*, v. 16, p. 4312–4322, 2014.
- MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa*. Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v. 29, n.3, p. 461-470, 2005.
- MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol*, v. 96, p. 673-686, 2005.
- MOK, W.; Shu-Lai, ANTAL Jr., M. J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 31, p. 1157-1161, 1992.
- MÜHLEN, C. von. Índices de retenção em cromatografia gasosa bidimensional abrangente. *Scientia Chromatographica*, v. 1, n. 3, p. 21-19, 2009
- MÜLLER, A.; FURLAN JR., J.; CELESTINO FILHO, P. A Embrapa Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará. *Documentos Embrapa Amazônia Oriental*, 257, 67 p, 2006.
- MURGA, R.; RUIZ, R.; BELTRAN, S.; CABEZAS, J. L. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. *J. Agriculture and Food Chemistry*, v. 48, p. 3408–3412, 2000,
- NG, Y. S.; JAYAKUMAR, N. S.; HASHIM, M. A., Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization. *Desalination*, v. 278, p. 250–258, 2011.
- NORDIN, N. I. A. A.; ARIFFIN, H.; ANDOU, Y.; HASSAN, M. A.; SHIRAI, Y.; NISHIDA, H.; YUNUS, W. Md Z. W.; KARUPPUCHAMY, S.; IBRAHIM, N. A. Modification of oil palm mesocarp fiber characteristics using superheated steam treatment. *Molecules*, v. 18, p. 9132-9146, 2013.

OLIVEIRA, A. L. P. C. Termoconversão da fibra de dendê (*Elaeissp.*) empregando etanol supercrítico. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju – SE, Brasil, 2012.

PATEL, R. N.; BANDYOPADHYAY, S.; GANESH, A. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*, v. 36(3), p. 1535-1542, 2011.

PICÓ, Y. *Análise química de alimentos Técnicas*. Editora: CAMPUS – Grupo ELSEVIER, 1ª ed., 368 p. 2014.

POPA, V. I.; SPIRIDON, I. Hemicellulose: **Structure and Properties. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. Cap. 18, p. 475-489, 2005.

QUÍMICA, disponível em:
<http://www.quimica.com.br/revista/qd434/atualidades6.htm>, acessado em 12/02/2013.

RAHMAN, S. H. A.; CHOUDHURY, J. P.; AHMAD, A. L.; KAMARUDDIN, A. H. Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 554–559, 2007.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova*, v. 26, p. 863-871, 2003.

RAZUAN, R.; FINNEY, K. N.; CHEN, Q.; SHARIFI, V. N.; SWITENBANK, J.; Pelletised fuel production from palm kernel cake. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 609–615, 2011.

RIANSA-NGAWONG, W.; PRASERTSAN, P. Optimization of furfural production from hemicellulose extracted from delignified palm pressed fiber using a two-stage process. *Carbohydrate Research*, v. 346, p. 103–110, 2011.

Rivas, S.; GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; VILA, C.; SANTOS, V.; PARAJÓ, J. C. Manufacture of Levulinic Acid from Pine Wood Hemicelluloses: A Kinetic Assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 52, p. 3951–3957, 2013.

ROCHA, J. D. Artigo: A Plataforma Termoquímica Aplicada à Biorrefinaria. Disponível em:
<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/927552/1/ArtigoAPlataformaTermoquimicaAplicadaaBiorrefinariaGrupoCultivar.pdf>. Acessado em: 28/01/2013.

ROCHA, J. D. O bio-óleo e as rotas termoquímicas de produção de agroenergia. *Revista Opiniões*, Jun-Ago, 2008. Disponível em:
<http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=239>. Acessado em: 10/07/2013.

- SALIBA, E. O. S., RODRIGUEZ, N. M., MORAIS, S. A. L., PILÓ-VELOSO, D., Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, v.31, n.5, Santa Maria, MG, 2001.
- SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C. Monitoring and control of polymerization reactors using NIRS, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 44, p. 1–61, 2005.
- SCHACHT, C.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *J. of Supercritical Fluids*, v. 46, p. 299–321, 2008.
- SCHULTZ, E. L.; DAMASO, M. C. T. Artigo: A Engenharia de Processos no Contexto de uma Biorrefinaria. Disponível em: <http://www.cnpae.embrapa.br/imprensa/noticias/artigo-a-engenharia-de-processos-no-contexto-de-uma-biorrefinaria/>. Acessado em: 03/072013.
- SEABRA, I. J.; BRAGA, M. E. M.; BATISTA, M. T.; SOUSA, H. C. Effect of solvent (CO₂/ethanol/H₂O) on the fractionated enhanced solvent extraction of anthocyanins from elderberry pomace. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 54, p. 145–152, 2010
- SEAGRI. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/Dende.htm>. Acessado em: 21/02/2011.
- SEIFRIED, B.; TEMELLI, F. Density of Carbon Dioxide Expanded Ethanol at (313.2, 328.2, and 343.2) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 2410–2415, 2010.
- SHINOJ, S.; VISVANATHANB, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABUA, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 7–22, 2011.
- SILVA, S. P. M.; Morais, A. R. C.; BOGEL-LUKASIK, R. The CO₂-assisted autohydrolysis of wheat straw. *Green Chem.*, v. 16, p. 238–246, 2014.
- SOUSA, L. da C.; CHUNDAWAT, S. P. S.; BALAN, V.; DALE, B. E. ‘Cradle-to-grave’ assessment of existing lignocelluloses pretreatment technologies. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 20, p. 339–347, 2009.
- SOUZA, G.; NOGUEIRA, A. R. A.; SUMI, L. M.; BATISTA, L. A. R. Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 1999. 21p.; 21 cm. --(Embrapa Pecuária Sudeste Boletim de Pesquisa, 4).
- SOUZA, N. F.; SOUSA, Men de Sá M.; ROSA; M. F.; MORAIS, J. P. S.; NASCIMENTO, D. M.; NORÕES, A. K. M. Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê para posterior utilização em nanomateriais. In: **V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Iocação**, Maceió - AL, Nov. 2010.

- STEWART, D. Lignin as a base materials applications: chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*, v. 27, n. 2, p. 202-207, 2008.
- SUDIYANIA, Y.; STYARINI, D.; TRIWAHYUNI, E.; SUDIYARMANTO; SEMBIRING, K. C.; ARISTIAWAN, Y.; ABIMANYU, H.; HAN, M. H. Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production using pilot – scale unit. *Energy Procedia*, v. 32, p. 31 - 38, 2013.
- SULAIMAN, F.; ABDULLAH, N.; GERHAUSER, H. SHARIFF, A. An outlook of Malaysian energy, oil palm industry and its utilization of wastes as useful resources. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3775-378, 2011.
- SUNDFELD E.; MACHADO, C. Ações para o desenvolvimento de processos industriais para conversão de biomassa em biocombustíveis. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/acoes-para-o-desenvolvimento-de-processos-industriais-para-conversao-de-biomassa-em-biocombustiveis/>. Acessado em: 24/04/2013.
- TAHERZADEH M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *Int J MolSci*, v. 9, p. 1621–51, 2008.
- TASSAING, T.; OPARIN, R.; DANTEN, Y.; Besnard, M. Water-carbon dioxide mixtures at high temperatures and pressures as studied by infrared and Raman spectroscopies. **14th International Conference on the Properties of Water and Steam**. Kyoto – Japão, p. 166-175, 2004.
- THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. RAGHAVAN, P.; KESSLER, M. Progress in green polymer composites from multifunctional applications: a review. *Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 5, p. 1072-1092, 2014.
- TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, v. 36, p. 2328-2342, 2011.
- VALADARES, L. Pesquisa estuda aplicações para resíduos de dendê. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2012/abril/4a-semana/pesquisa-estuda-aplicacoes-para-residuos-de-dende/#>. Acessado em: 21/08/2013.
- VAZ Jr, S. O potencial dos co-produtos e dos resíduos da biomassa na química renovável. **Informativo CRQ-IV**, 118, p. 12-13, 2012.
- van den DOOL, H.; KRATZ, P. D. Generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *J. Chromatogr.* v. 11, p. 463–471, 1963.
- van WALSUM, G. P. Severity function describing the hydrolysis of xylan using carbonic acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 91–93, p. 317-329, 2001.
- van WALSUM, G. P.; SHI, H. Carbonic acid enhancement of hydrolysis in aqueous pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*, v. 93, p. 217–226, 2004.

- VENTURIERI, A. Evolução da área plantada com palma de óleo no Brasil, com ênfase no estado do Pará. **Agroenergia em Revista**, Brasília, DF, v. 2, n. 2, p. 18, 2011.
- WYMAN, C. E. Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics and opportunities. *Biores. Technol.* v. 50, p. 3–16, 1994.
- XU, C.; ETCHEVERRY, T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel*, v. 87, p. 335-345, 2008.
- YANG, H.; YAN, R.; CHIN, T.; LIANG, D. T.; CHEN, H.; ZHENG, C. Thermogravimetric Analysis Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 1814-1821, 2004.
- YOON, C. J.; KIM, K. W. Anatomical descriptions of silicified woods from Madagascar and Indonesia by scanning electron microscopy. *Micron*, v. 39, p. 815-31, 2008.
- ZAKARIA, M. R.; HIRATA, S.; HASSAN, M. A. Combined pretreatment using alkaline hydrothermal and ball milling to enhance enzymatic hydrolysis of oil palm mesocarp fiber. *Bioresource Technology*, v. 169, p. 236–243, 2014.
- ZAKARIA, M. R.; NORRAHIM, M. N. F.; HIRATA, S.; HASSAN, M. A. Hydrothermal and wet disk milling pretreatment for high conversion of biosugars from oil palm mesocarp fiber. *Bioresource Technology*, v.181, p. 263–269, 2015.
- ZHANG, L.; XU, C. C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 969–982, 2010.

ANEXOS

Anexo 1. Compostos identificados no bio-óleo obtido a partir do engajo de dendê por liquefação.

	TR	Composto	LPTRI	Area %	Ident.	delta RI
ALCOÓIS	14.95	1-Hexanol	867	0.89	RI, MS	-1
	21.48	1-Hexanol, 2-etil-	1029	1.03	RI, MS	-1
	21.89	Benzil alcool	1039	8.58	RI, MS	2
	23.14	1-Octanol	1071	1.44	RI, MS	0
	23.37	2-fenil-1-isopropanol	1076	1.59	RI, MS	-4
	25.87	Benzenometanol, 4-metil-	1141	7.60	RI, MS	6
	26.25	Benzenometanol, metil-	1151	8.42	MS	N.E.
	29.36	Benzenometanol, C2	1234	4.14	MS	N.E.
	29.54	3-fenilpropanol	1239	6.57	RI, MS	4
	33.12	fenil-butanol	1342	5.92	MS	N.E.
	34.36	Benzenoetanol, metil-	1378	1.53	MS	N.E.
	34.76	Benzenopentanol	1390	1.66	MS	N.E.
	36.80	Benzenopentanol	1453	1.58	MS	N.E.
ALDEÍDOS	23.93	Benzaldeído, 4-metil-	1090	0.86	RI, MS	11
	27.03	Benzenopropanal	1171	0.76	RI, MS	-7
	27.10	Benzaldeído, 4-etil-	1173	0.55	RI, MS	-7
ÉSTERES	27.30	ácido benzóico, etil ester	1178	0.80	RI, MS	-2
	27.98	ácido benzóico, etil ester	1196	1.18	RI, MS	-1
	34.92	ácido decanóico, etil ester	1395	0.49	RI, MS	0
ÉTERES	23.58	Furano, tetrahidro-(metoximetil)-	1082	1.10	MS	N.E.
	32.27	Benzeno, metoxi-C4	1316	1.67	MS	N.E.
	36.88	Tolueno, trimetoxi	1456	0.90	MS	N.E.
	38.38	Benzeno, metoxi-C4	1503	0.99	MS	N.E.
	39.38	Tolueno, 2,3,5-trimetoxi	1536	1.82	RI, MS	9
FENÓIS	19.52	fenol	980	1.46	RI, MS	1
	22.57	fenol, 2-metil-	1056	0.69	RI, MS	4
	24.15	fenol, 2-metoxi-	1096	0.94	RI, MS	0
	26.94	fenol, 4-etil-	1169	0.62	RI, MS	3
	27.45	fenol, 3-etil-	1182	0.76	RI, MS	-2
	27.80	fenol, 2,3-dimetil-	1191	1.03	RI, MS	0
	29.63	fenol, 2,3,6-trimetil-	1242	1.10	RI, MS	0
	30.44	fenol, 4-propil-	1264	1.69	RI, MS	4
	31.28	fenol, 4-etil-2-metoxi-	1288	0.97	RI, MS	1
	31.55	4-tert-butilfenol	1295	0.78	RI, MS	-1
	32.37	fenol, 2,3,5,6-tetrametil-	1319	1.29	RI, MS	0
	32.55	fenol, 2-metil-6-propil-	1325	0.64	RI, MS	5
	32.64	fenol, 3-metil-4-(1-metiletil)-	1327	0.72	RI, MS	-7
	33.47	2-tert-Butil-4-Metilfenol	1352	1.45	RI, MS	-1
	33.75	fenol, 2,6-dimetoxi-	1360	2.88	RI, MS	-7

	33.96	6-tert-Butil-3-metilfenol	1366	1.40	RI, MS	0
	34.08	C5-fenol	1370	2.17	MS	N.E.
	35.93	C6-fenol	1426	2.02	MS	N.E.
	26.79	Benzeno, pentil	1165	0.83	RI, MS	2
	28.13	Naftaleno	1200	1.56	RI, MS	1
	30.57	Benzeno, hexil-	1268	0.95	RI, MS	2
	32.16	Naftaleno, 1-metil-	1313	0.78	RI, MS	-14
	32.81	Naftaleno, 2-metil-	1332	1.28	RI, MS	5
	35.00	Bifenil	1397	0.60	RI, MS	0
	35.55	Naftaleno, 1,3-dimetil-	1414	0.92	RI, MS	-3
	35.63	Bifenil, 2-metil-	1417	1.00	RI, MS	13
HC	36.42	Naftaleno, 1,5-dimetil-	1441	0.83	RI, MS	1
	37.52	Benzeno, octil-	1476	0.73	RI, MS	-2
	37.99	Benzeno, C8	1491	0.80	MS	N.E.
	38.71	Bifenil, 4-metil-	1514	1.11	RI, MS	13
	39.07	Bifenil, C2	1526	1.37	MS	N.E.
	41.63	Benzeno, C9	1611	1.22	MS	N.E.
	42.27	Fluoreno, metil-	1634	0.74	MS	N.E.
	44.55	Bifenil, C4	1715	0.87	MS	N.E.
	45.04	Bifenil, C4	1733	0.64	MS	N.E.

Anexo 2.. Compostos identificados no bio-óleo obtido a partir do engaço de dendê por liquefação no processo sequencial.

	TR	Composto	LPTRI	Area %	Ident.	delta RI
ÁCIDOS	54.19	9,12-ácido Octadecadienoico	2100	1.43	MS, IR	-1
	37.86	levoglucosan (beta-D-glucopiranoose, 1,6-anidro)	1487	4.00	RI, MS	-4
	34.92	ácido decanóico, etil ester	1395	2.19	RI, MS	0
	41.11	Etil tridecanoate	1594	2.39	RI, MS	1
AÇÚCARES	41.88	ácido Hexadienedióico, dietil-, dimetil ester,	1620	4.90	MS	N.E.
	50.06	ácido Hexadecanoico, metil ester	1927	1.53	RI, MS	0
	51.70	eter hexadecanoato	1994	0.97	RI, MS	-5
	54.30	9-ácido octadecenóico-, metil ester	2105	5.45	RI, MS	-4
	55.79	Etil oleato	2172	1.90	RI, MS	1
ÉTERES	35.92	Benzeno, butil-metoxi-	1426	2.065	MS	N.E.
	36.88	Tolueno, trimetoxi	1456	10.754	MS	-30
	39.38	Tolueno, 2,3,5-trimetoxi	1536	7.807	RI, MS	9
	27.03	fenol, 4-etil-	1171	1.41	RI, MS	5
	28.00	fenol, 2,3-dimetil-	1197	0.99	RI, MS	6
	29.23	3-Isopropilfenol	1231	1.26	VF-5MS	2
	29.37	fenol, C3	1235	1.79	MS	N.E.
	29.64	fenol, 2,3,6-trimetil-	1242	1.66	VF-5MS	0
	29.81	fenol, C4	1247	1.00	MS	N.E.
	30.37	fenol, 4-propil-	1262	2.97	RI, MS	2
	30.92	2-tert-Butilfenol	1278	2.40	RI, MS	5
	31.28	fenol, 4-etil-2-metoxi-	1288	1.27	RI, MS	1
FENÓIS	31.53	4-tert-Butilfenol	1295	2.45	RI, MS	-1
	32.63	fenol, C4	1327	2.47	MS	27
	32.96	fenol, 3-metil-4-(1-metiletil)-	1337	1.94	RI, MS	3
	33.45	2-tert-Butil-4-metilfenol	1351	4.06	RI, MS	-2
	33.74	fenol, 2,6-dimetoxi-	1360	15.70	RI, MS	-7
	34.08	C5-fenol	1370	2.51	MS	N.E.
	34.34	fenol, metoxi-propil	1377	2.55	RI, MS	0
	35.63	fenol, C5	1416	1.24	RI, MS	11
	37.08	fenol, metoxi propenil	1462	4.35	MS	N.E.
	41.67	fenol, dimetoxi-(propenil)-	1613	2.58	RI, MS	-2