UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ADRIANO DE FIGUEIREDO MARÇAL

OBTENÇÃO DE AÇÚCARES ATRAVÉS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS CACHOS SEM FRUTOS (*EFB – Empty Fruit Bunch*) DA INDÚSTRIA DO DENDÊ

BELÉM
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ADRIANO DE FIGUEIREDO MARÇAL

OBTENÇÃO DE AÇÚCARES ATRAVÉS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS CACHOS SEM FRUTOS (*EFB – Empty Fruit Bunch*) DA INDÚSTRIA DO DENDÊ

Dissertação apresentada ao Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa

BELÉM
2015

ADRIANO DE FIGUEIREDO MARÇAL

OBTENÇÃO DE AÇÚCARES ATRAVÉS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DOS CACHOS SEM FRUTOS (*EFB – Empty Fruit Bunch*) DA INDÚSTRIA DO DENDÊ

Dissertação apresentada ao Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Data de Avaliação: ____/____/____

Nota: _____ Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA:

_____
Profa. Dra. Nadia Cristina Fernandes Corrêa
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Orientadora)

_____
Prof. Dr. Jesus Nazareno Silva de Souza
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro)

_____
Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(PPEQ/ITEC/UFPA – Membro Externo)

_____
Profa. Dra. Alessandra Santos Lopes
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro Suplente)

Dedico este trabalho ao Senhor Deus e à minha querida Família: Mãe, Pai, Cyntia, Herculano e Ray.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente quero agradecer a Deus pelo dom da vida, por ter me permitido seguir mais essa caminhada com muita Saúde e Fé. Tens minha vida, Senhor!

Agradeço também a Deus por ter me dado a Família que eu tenho. Agradeço aos meus pais Maria Vilma e Francisco Herculano pelo amor e dedicação que me deram ao longo de todos os anos, agradeço pela Educação que me foi proporcionado e pelos valores que me foram passados, tenho certeza que sem o apoio incondicional de vocês eu não teria, sequer, dado o primeiro passo dessa caminhada. Muito obrigado, amo vocês!

Quero agradecer aos meus queridos irmãos Cyntia Marçal e Herculano Marçal por serem meus maiores exemplos. Saibam que tenho muito orgulho de vocês dois, meus heróis. Amo vocês! Também agradeço a minha Tia Ray pelo carinho e paciência dedicados a mim. Muito obrigado e também te amo.

Agradeço aos meus queridos Orientadores Nadia Corrêa e Luiz de França por sempre terem acreditado em mim ao longo desses quase 7 anos de orientação. Muito obrigado e saibam que vocês são um grande exemplo para mim.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos concedida a mim e à BIOPALMA pelo suporte financeiro.

Quero agradecer a TODA GALERA GDL (Galera do LAOS) pelo apoio e suporte, infalível, no desenvolvimento do meu trabalho, em especial agradeço a minha querida Amiga Jaqueline Cabral por todos esses quase 7 anos de parceria, amizade e aprendizado.

Quero agradecer à minha querida Família e aos Amigos por terem feito, e continuarem fazendo, meus dias mais felizes. Agradeço em especial à: Carol Piani (minha Best), Flávia Pires (pega crl), Mayara Martins (Xexé), Fernanda Wariss (e suas mãozinhas), Orquídea Vasconcelos (e seus sapatos), César Mesquita (Codó), Murilo Souza (Mico), Thiago Oliveira (psicólogo particular), Rodrigo Figueiredo (Arroz e Trigo) e a todos aqueles que torcem por mim, direta ou indiretamente, meu MUITO OBRIGADO!!!

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina. ”

Cora Coralina

"Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."

Issac Newton

RESUMO

MARÇAL, A. F.; CORREA, N. C. F.; FRANÇA, L. F. Obtenção de açúcares redutores através de tratamento hidrotérmico dos cachos sem frutos (EFB – Empty Fruit Bunch) da indústria do dendê. Belém, Universidade Federal do Pará, março. 2015.

O dendê (*Elaeis guineensis*) vem recebendo grande destaque internacional por ser uma excelente fonte de óleo vegetal, o qual pode-se direcionar o uso desse produto tanto para a indústria alimentícia quanto para a indústria energética. Dessa forma, a geração de resíduos, oriundo dessa cadeia produtiva, vem aumentando cada vez mais e, contrariamente, as alternativas tecnológicas para o destino racional dos mesmos não vem acompanhando tal crescimento, permitindo, assim, um gradativo avanço no impacto ambiental ocasionado por esta cadeia produtiva. Neste contexto, a presente dissertação tem como intuito a utilização dos cachos de frutos vazio (EFB – Empty Fruit Bunches), resíduos oriundos da indústria do dendê, para a produção de açúcares redutores, por meio de hidrotermólise em altas pressões e temperaturas. Foi feita a secagem e a cominuição do EFB para a obtenção de três tipos diferente de granulometrias: fina (>60mesh), média (28-60mesh) e grossa (<28 mesh). Posteriormente foram feitas análises físico-químicas das mesmas, onde verificou-se que as amostras média e grossa são semelhantes e a fina diferente de ambas. Para o tratamento hidrotérmico seguiu-se um planejamento fatorial completo 2^5, em triplicata, onde as variáveis eram: granulometria (fração fina e média), razão sólido/líquido (1/13,33 e 1/20), temperatura (130 e 170°C), pressão do CO_2 (150 e 200bar) e tempo (10 e 20 minutos). Para ambas amostras as condições de ensaio que forneceram maior rendimento, de açúcares redutores, foram razão 1/20, 170°C, 200bar e 20 minutos. Os rendimentos foram de 17,48% e 57,89% para a amostra fina e média, respectivamente. Avaliou-se o teor de fibra das amostras antes e após o tratamento hidrotérmico e verificou-se que a fração mais consumida, em ambas amostras, foi a celulose. Verificou-se também a influência do pré-tratamento em autoclave para o rendimento do melhor ensaio da amostra média, obteve-se um percentual de rendimento de 60,83%, o qual é estatisticamente igual ao rendimento sem pré-tratamento. Realizou-se análise estatística dos ensaios e observou-se que os principais fatores para tratamento hidrotérmico são o tempo e a temperatura, sendo estes diretamente proporcionais ao rendimento do processo, nas condições estudadas.

Palavras chaves: cacho de dendê, hidrotermólise, açúcares redutores.

ABSTRACT

MARÇAL, A. F.; CORREA, N. C. F.; FRANÇA, L. F. Obtaining reducing sugars by hydrothermal treatment of empty fruit bunches (EFB) from oil palm industry. Belém, Universidade Federal do Pará. 2015.

Palm oil (Elaeis guineensis) has received much international attention for being an excellent source of vegetable oil, which can be directly used by the food and energy industries. Thereby, the generation of waste, arising from this production chain, is increasing and, conversely, the technological alternatives for rational destination thereof not keeping up with this growth, thus allowing a gradual advance in environmental impact caused by this production chain. In this context, the present work has the intention to use the empty fruit bunches, residues originating from palm oil industry, for production of reducing sugars by hydrothermal treatments at high pressures and high temperatures. The EFB was dried and milled in order to obtain three different types of grain sizes: fine (> 60 mesh), medium (28-60 mesh) and thick (<28 mesh). It was then made a physicochemical analysis from the material that was obtained and the results shown that medium and thick samples are similar and the fine sample is different from both. The hydrolysis followed a full factorial design 2^5, made in triplicate, where the variables were: particle size (thick and medium samples), solid/liquid proportion (1/13,33 and 1/20), temperature (130 and 170 °C), CO2 pressure (150 and 200 bar) and time (10 and 20 minutes). For both samples the test conditions which provide higher yields of reducing sugars were 1/20 proportion, 170 ° C, 200 bar and 20 minutes. Yields were 17.48% and 57.89% for thick and medium sample, respectively. Was evaluated the fiber consumption of the samples before and after hydrolysis and it was found that the most consumed fraction, in both samples, is cellulose. Was assessed the influence of the autoclave treatment for the best medium sample hydrolysis test and as result was obtained 60.83% yield which is statistically equal to the without pre-treatment result. The statistical analysis of the tests was performed and observed that major effects on the hydrolysis process are the time and temperature, which are directly proportional to the yield of the process, under the studied conditions.

Keywords: palm oil, hydrothermal treatment, reducing sugars.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVO GERAL 5
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5
3 REVISÃO DE LITERATURA 6
3.1 O DENDÊ (Elaeis guineensis Sp.) 6
3.2 BIOMASSA 8
3.2.1 Celulose 10
3.2.2 Hemicelulose 11
3.2.3 Lignina 12
3.3 PRÉ-TRATAMENTO da matéria-prima 14
3.4 Tratamento hidrotérmico (HIDROTERMÓLISE) 15
3.4.1 Água 15
3.4.2 Dióxido de carbono (CO_2) 17
3.5 AÇÚCARES REDUTORES 18
4 MATERIAIS E MÉTODOS 20
4.1 MATERIAIS 20
4.1.1 Matéria-prima 20
4.1.2 Dióxido de carbono (CO_2) 20
4.1.3 Equipamentos 21
4.2 MÉTODOS 22
4.2.1 Etapas para o procedimento experimental 22
4.2.2 Características físicas e químicas 24
4.2.3 Planejamento do processo hidrotérmico 25
4.2.4 Cálculo do rendimento do tratamento hidrotérmico 27
4.2.5 Tratamento estatístico 27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 28
5.1 AVALIAÇÃO DA SECAGEM E COMINUIÇÃO DOS CACHOS VAZIOS DE FRUTOS (efb) 28
5.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DO CACHO 30
5.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO 32
5.3.1 Efeitos estatísticos dos parâmetros do tratamento hidrotérmico da fração fina 36
5.3.2 Efeitos estatísticos dos parâmetros do tratamento hidrotérmico da fração média 39

5.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO 42
6 CONCLUSÃO 47
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Quantidade de produção, importação e consumo doméstico de óleo de palma no mundo 6
Figura 2. Constituição interna do fruto de dendê..... 8
Figura 3. Principais componentes formadores da biomassa 9
Figura 4. Arranjo físico de uma material lignocelulósico..... 10
Figura 5. Estrutura química de uma molécula de celulose 11
Figura 6. Estrutura química de uma molécula de hemicelulose 12
Figura 7. Estrutura química de uma molécula de lignina..... 13
Figura 8. Glicose com cadeia fechada e com cadeia aberta 19
Figura 9. Cacho de frutos vazios de dendê com desestruturação parcial em sua biometria 20
Figura 10. Desenho esquemático do reator utilizado no tratamento hidrotérmico.. 21
Figura 11. Fluxograma de obtenção e quantificação dos açúcares a partir do tratamento hidrotérmico das frações dos cachos de frutos vazios de dendê 23
Figura 12. EFB classificado como fração fina (prato de fundo, >60 mesh) 28
Figura 13. EFB classificado como fração média (>28 e ≤60 mesh) 29
Figura 14. EFB classificado como fração grossa (≤28 mesh) 29
Figura 15. Gráfico de Pareto para os resultados do tratamento hidrotérmico da fração fina 37
Figura 16. Superfície de resposta do rendimento do tratamento hidrotérmico da fração fina 38
Figura 17. Gráfico de Pareto para os resultados do tratamento hidrotérmico da fração média 40
Figura 18. Superfície de resposta do rendimento do tratamento hidrotérmico da fração média 41
Figura 19. Cacho de fruto vazio de dendê da fração média aumentada 600 vezes 43
Figura 20. Cacho de fruto vazio de dendê da fração fina aumentada 600 vezes.... 43
Figura 21. Cacho de fruto vazio de dendê da fração média, após o tratamento hidrotérmico, aumentada 600 vezes 44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água em diferentes temperaturas e pressões..... 16
Tabela 2. Condições operacionais do tratamento hidrotérmico..... 26
Tabela 3. Características químicas das frações fina, média e grossa dos cachos de frutos vazios de dendê..... 30
Tabela 4. Rendimento do tratamento hidrotérmico para a fração fina..... 33
Tabela 5. Rendimento do tratamento hidrotérmico da fração média..... 35
Tabela 6. Análise de variância dos ensaios do tratamento hidrotérmico referente a fração fina..... 37
Tabela 7. Análise de variância dos ensaios do tratamento hidrotérmico referente a fração média..... 39
Tabela 8. Teores de celulose, hemicelulose e lignina das frações fina e média antes e após o tratamento hidrotérmico..... 42
Tabela 9. Influência do pré-tratamento no rendimento do experimento 16 (amostra média)..... 45

1 INTRODUÇÃO

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) recebe grande destaque na área econômica por apresentar elevada demanda por meio da indústria alimentícia e farmacêutica visando seu óleo vegetal (BOARI, 2008) bem como seu potencial de produção de biocombustível, como fonte de energias alternativas e renováveis, o que desperta grande interesse devido às preocupações com o meio ambiente e às previsões de que os combustíveis fósseis derivados do petróleo estão se extinguindo (GHASSAN et al., 2003).

A cultura de produção tem como característica a obtenção de dois tipos de óleo: o óleo de palma ou azeite de dendê (extraído do mesocarpo) e o óleo de palmiste (extraído do endosperma). No Brasil, além do uso alimentar, o óleo de palma encontra aplicação industrial em siderurgia, laminação de chapas de aço, banho de estanhagem, nas indústrias de tintas e vernizes, fábricas de sabões, sabonetes, detergentes, velas, produtos farmacêuticos e cosméticos, produtos de confeitaria, entre outros (BARCELOS et al., 1995). Além disso, recentemente, amplia-se o interesse pela produção de biocombustível a partir do óleo dessa espécie.

O dendê, cultivado no Brasil no sul da Bahia e no Pará, tem como principal aplicação a obtenção de óleo para uso alimentício. No entanto, o seu potencial de produção de óleo tem despertado o interesse para o desenvolvimento de combustíveis limpos. O Governo Federal lançou no ano de 2010 o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil onde prevê o plantio de dendezeiros em áreas desmatadas da Amazônia para a produção de biodiesel, desta forma a geração de resíduos será aumentada substancialmente, alavancando pesquisas para o aproveitamento dos resíduos em produtos economicamente competitivos. Em seu processamento são gerados subprodutos como fibra, casca, amêndoa, tortas, cachos e efluentes (BRASIL, 2011).

A cadeia produtiva do dendê produz inúmeros subprodutos, sendo alguns aproveitáveis diretamente e outros dependentes de tratamento, o que resulta no investimento de recursos, tanto para uso posterior quanto para deles se desfazer. Um desses subprodutos são os cachos de frutos vazios (EFB), os quais são utilizados, muitas das vezes, como energia extra em caldeiras das plantas extratoras de óleo de palma. Considerando o enorme volume produzido, o manejo desse subproduto implica em custos e cuidados com a poluição. O estreitamento da legislação

ambiental e a necessidade das empresas em reduzir a zero o desperdício, têm forçado as indústrias de óleo de palma, em parceria com instituições de pesquisa, a buscarem alternativas viáveis na utilização dos cachos e outros subprodutos (FURLAN JÚNIOR et al. 2003).

Materiais lignocelulósicos são fontes renováveis de grande interesse para a produção de materiais, insumos e produtos como o etanol de segunda geração, produzido não a partir do caldo de cana de açúcar e sim de resíduos agroindustriais, e oligossacarídeos. Entretanto algumas dessas aplicações são limitadas pela associação entre os três principais componentes desses materiais que são a lignina, a hemicelulose e a celulose. Por exemplo, a produção de etanol a partir de materiais lignocelulosídico requer três processos: 1) pré-tratamento necessário para alterar a estrutura celulósica da biomassa deixando mais acessível à celulose para a hidrólise. 2) ação de celulases durante a hidrólise da celulose a açúcares fermentáveis e 3) fermentação (SUN & CHENG, 2002; RAMOS, 2003).

Basicamente, a biomassa celulósica é composta de cadeias de celulose (polissacarídeo formado por moléculas de glicose ligadas através de ligações β-1,4-glicosídicas) unidas entre si por ligações de hidrogênio. Essas longas fibras celulósicas são, por sua vez, recobertas por hemiceluloses (polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico) e ligninas (redes poliméricas tridimensionais formadas por unidades fenilpropano interligadas) (WYMAN et al., 2005). As porções celulósicas e hemicelulósicas da biomassa, representando em torno de 40-50 e 20-30% do peso seco das plantas, respectivamente, são polissacarídeos que podem ser hidrolisados a açúcares e fermentados. As ligninas, quando degradadas a frações de massas molares menores, podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretanas, resinas fenólicas e epóxi, como fontes de fenol e etileno (LORA et al., 2002), e podem ser convertidas em fibras de carbono (KADLA et al., 2002).

Em geral, os materiais lignocelulósicos apresentam uma estrutura complexa e compacta sendo necessário submeter esta biomassa à pré-tratamentos físicos e/ou químicos antes da realização de hidrólises. Esta etapa é responsável pela remoção de lignina e hemicelulose, redução da cristalinidade da celulose e aumento da porosidade do material, de maneira a tornar a celulose susceptível à hidrólise (MOREIRA NETO et al., 2011).

Visto que a produção de resíduos de dendê provavelmente será elevada e será ampliada com o aumento do consumo de biodiesel e redução de combustíveis fósseis, haverá grande quantidade de resíduos de fibras facilmente disponíveis para aplicações de maior valor agregado. A determinação do ponto ótimo de utilização e a prospecção de novos usos desses recursos ainda devem ser pesquisadas mais profundamente. Há ainda amplo espaço para tecnologias que agreguem maior valor aos resíduos da dendeicultura e uma fonte de central interesse é a fibra de prensagem do mesocarpo, que já sai da usina de biodiesel em estágio consideravelmente avançado de processamento mecânico (as fibras já se encontram bastante soltas e moídas) e químico (ROSA et al. 2010).

Diversos processos são desenvolvidos para utilização desses materiais como fonte de carbono em bioprocessos, transformando-os em compostos químicos e produtos com alto valor agregado como álcool, enzimas, proteínas, ácidos orgânicos, aminoácidos, compostos de aroma, entre outros. A utilização destes resíduos agroindustriais é uma alternativa racional para produção de substratos, além de ajudar a solucionar o problema da poluição ambiental (PANDEY *et al*., 2000; PRIMO-YÚFERA et al., 1995).

Dentre inúmeros processos para o reaproveitamento dos resíduos lignocelulósicos destaca-se a hidrotermólise, o qual é um procedimento que tem como principal característica a não utilização de solventes ou ácidos durante a hidrólise, haja vista que os processos hidrolíticos mais comuns utilizam diferentes tipos de reagentes orgânicos ou ácidos extremamente fortes e poluidores. A hidrotermólise ocorre em um reator, o qual encontra-se a uma elevada temperatura e pressão, e o principal meio reacional é a água. Devido a essa constituição ausente de qualquer substância tóxica a hidrotermólise vem se tornando uma alternativa ecologicamente correta aliada à elaboração de reaproveitamento de resíduos (PINKOWSKA, et al. 2011). A hidrólise de resíduos lignocelulósicos tem como o intuito a formação de açúcares redutores, os quais são açúcares cujo o carbono da carbonila não está envolvido em uma ligação glicosídica e, portanto, pode sofrer oxidação, sendo esse tipo de açúcar com tamanho de cadeia reduzido é um substrato fermentativo (MORESCHI, 2004)

Assim, a produção industrial e agroindustrial planejada, vem demonstrando a busca em diminuir a liberação de resíduos no meio ambiente de forma desordenada utilizando forma economicamente viável. Além disso, permite criar novas

oportunidades para o estabelecimento de parcerias e de soluções entre a indústria e a agropecuária, que implicam na redução do potencial de surgimento de novos passivos ambientais. (ABREU. 2006, p.12).

Apesar de todo o incremento no setor, o grande desafio, em relação a tecnologias de reaproveitamento de resíduos, é desenvolver e fomentar, na região amazônica, os processos produtivos de modo a fortalecer e desenvolver o conhecimento tecnológico na área, a qual, atualmente, está concentrada no estado de São Paulo. Nesse sentido, estão sendo realizadas pesquisas para adaptar a utilização desses resíduos lignocelulósicos à realidade da região amazônica, seja utilizando resíduos oriundo do processo produtivo do dendê ou de qualquer outro resíduo agroindustrial, aplicável à técnica.

2 OBJETIVO GERAL

Desta forma, o objetivo do trabalho é produzir açúcares através de tratamentos e pré-tratamentos hidrolíticos em altas pressões e temperaturas, de modo a avaliar a influência das principais variáveis envolvidas no rendimento final do produto.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características físicas e químicas dos cachos vazios sem frutos (EFB) oriundos do sistema de produção do óleo de dendê.
- Avaliar a influência das variáveis e do pré-tratamento em autoclave para o rendimento de açúcares a partir da matéria-prima;
- Avaliar as alterações físicas ocorridas nas fibras a partir das condições do tratamento hidrotérmico;
- Avaliar estatisticamente os resultados obtidos, evidenciando as variáveis mais relevantes para o experimento, bem como as suas interações.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O DENDÊ (ELAEIS GUINEENSIS SP.)

A palma de óleo, ou dendê, é uma palmeira nativa do continente africano que, no presente, existe na forma selvagem e semisselvagem e é cultivada em três principais áreas do Trópico Equatorial: África, Sudeste da Ásia e América (Central e Sul). Atualmente, o Sudeste Asiático, representado pela Malásia e Indonésia, é responsável por mais de 17 milhões de toneladas no cenário da sua produção mundial, como mostra a Figura 1 (FAOSTAT, 2010).

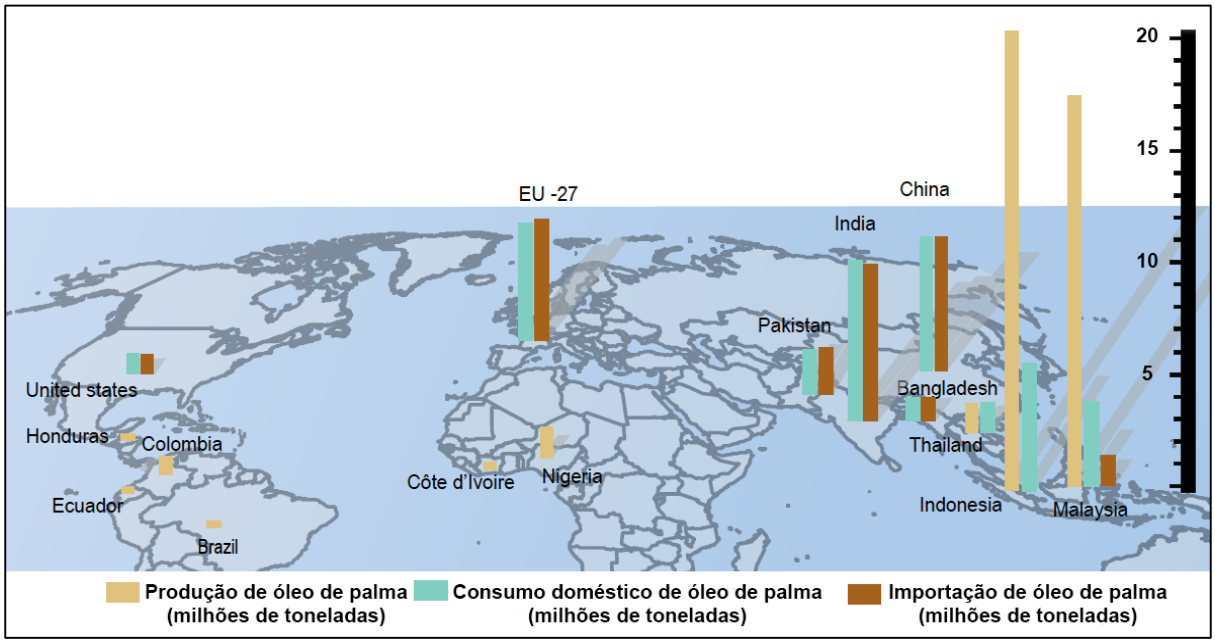

Figura 1. Quantidade de produção, importação e consumo doméstico de óleo de palma no mundo

Adaptado de: UNEP, 2011.

Pertencente à família das *Arecaceae*, é uma planta perene de grande porte, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. A produção do dendê inicia-se com três anos após o plantio e sua produção é distribuída ao longo do ano, por mais de 25 anos consecutivos, sendo considerada como excelente atividade para a geração de emprego permanente (CRUVINEL, 2004).

O dendezeiro possui grande importância econômica mundial devido ao óleo extraído de seu fruto. Dois tipos de óleos podem ser extraídos, o óleo de palma extraído industrialmente do mesocarpo do fruto e o óleo de palmiste extraído da amêndoa (BOARI, 2008; KONAN et al., 2005). Comercialmente, estes dois tipos de óleos, são utilizados em várias áreas da indústria. O óleo de palma possui ampla utilização na alimentação humana, na fabricação de margarinas, panificação, biscoito, massas, tortas entre outros. Já o óleo de palmiste é valorizado nas indústrias farmacêutica, cosmética e de perfumaria (BOARI, 2008; FURLAN JÚNIOR et al., 2003; KONAN et al., 2005).

Atualmente o óleo de dendê vem sendo foco econômico para fonte de energia renovável (URQUIAGA et al. 2005) como o biocombustível. Isso ocorreu graças ao declínio das reservas naturais de petróleo e gás natural além de fatores relacionados ao aquecimento global que abriram novas perspectivas para o óleo de palma (ANUÁRIO, 2008). O dendê é considerado uma das oleaginosas mais produtivas entre as culturas comerciais, pois rende em média, 4 mil kg de óleo por hectare (SUFRAMA, 2003).

Na Amazônia pode ser encontrado o dendê nativo da espécie *Elaeis oleifera*, chamado de caiaué. A espécie amazônica é menos produtiva em óleo, mas, apresenta este produto com melhor qualidade, 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).

A planta produz seus frutos em cachos, que variam em peso de 10-40 kg, os frutos individuais variando de 6 a 20 g, que são constituídos (Figura 2) por uma pele exterior (exocarpo), polpa (mesocarpo) que é uma matriz fibrosa; um anel central constituído de uma casca (endocarpo), e a amêndoa, endosperma (POKU, 2002).

O crescimento acelerado e expressivo do cultivo dessa palmácea gerará um bom número de subprodutos orgânicos e resíduos, tanto no campo quanto na usina. O processamento dos frutos do dendezeiro fornece, em média, os seguintes produtos e subprodutos: óleo de palma bruto, 20%; óleo de palmiste, 1,5%; torta de palmiste, 3,5%; cachos vazios sem frutos, 22%; fibras, 12%; cascas, 5%; e efluentes líquidos, 50%. Esses materiais podem ser reciclados nas plantações como fontes de nutrientes, como fontes de energia em processos da usina ou para a manufatura de uma série de produtos para a agricultura ou outras indústrias. Daí a importância a ser

dada para a solução de problemas que certamente advirão. Essa solução deverá ser encarada sob os aspectos sanitário, ambiental, econômico e social (FURLAN JÚNIOR, 2006).

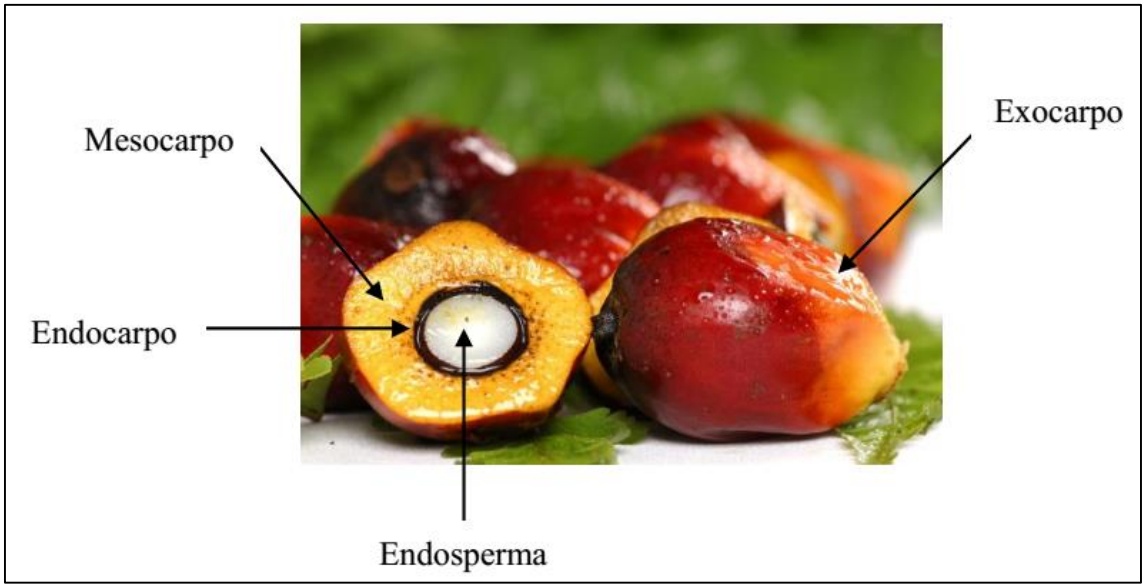

Figura 2. Constituição interna do fruto de dendê

Adaptado de: POKU, 2002.

Segundo Singh et al. (1989), Annual. (1998), Furlan Júnior et al. (2000), Ferreira et al. (1998) existe uma enorme variação no conteúdo de nutrientes nos cachos vazios. O Pará é o maior produtor de óleo de palma no Brasil. O Estado tem uma área plantada que chega a 140 mil hectares e já é responsável por 90% da produção de dendê no Brasil. O Estado produz, por ano, 770 mil toneladas de óleo de palma, que é extraído do fruto do dendê. A maior parte da produção é usada nas indústrias de alimentos e cosméticos e biodiesel (AGENCIAPARÁ, 2014). Cada tonelada de óleo produzida corresponde a, aproximadamente, uma tonelada de cachos vazios sem frutos.

3.2 BIOMASSA

Deve-se considerar que a Amazônia é uma fantástica produtora de biomassa, sendo, potencialmente, a maior fonte produtora de energia renovável do planeta, podendo produzir, via cadeias agrícolas, se não toda a energia necessária para o seu desenvolvimento, mas uma quantidade apreciável. Dentre as culturas produtoras de

biomassa, e muito mais de agora em diante, em virtude do programa de agroenergia, destaca-se na Amazônia, o dendezeiro. Essa palmeira possui uma capacidade tremenda de imobilizar o carbono atmosférico, que permanecerá, por aproximadamente 25 anos, grande parte dessa imobilização, podendo reflorestar áreas alteradas, ser cultivada em solos ácidos e pobres, restaurar o balanço hídrico e liberar oxigênio (FURLAN JÚNIOR; MÜLLER, 2003).

O termo biomassa descreve os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis, incluindo assim toda matéria orgânica existente num determinado momento na terra como: madeira, resíduos florestais, agrícolas e industriais, resíduos humanos ou animais (MESA, 2004; BRIDGWATER et al., 2002), podendo ser utilizada para gerar calor, eletricidade ou combustíveis líquidos economicamente viáveis (MARTINI, 2009).

A utilização de biomassa como matéria-prima de conversão depende de seus constituintes químicos e de suas propriedades físicas. A biomassa vegetal varia principalmente quanto ao seu teor de celulose, hemicelulose e lignina (MARTINI, 2009). Tais frações, juntas, perfazem mais de 90% da massa seca total (HARMSEN et al., 2010).

Na Figura 3 encontra-se um esquema geral da composição dos componentes lignocelulósicos em biomassas.

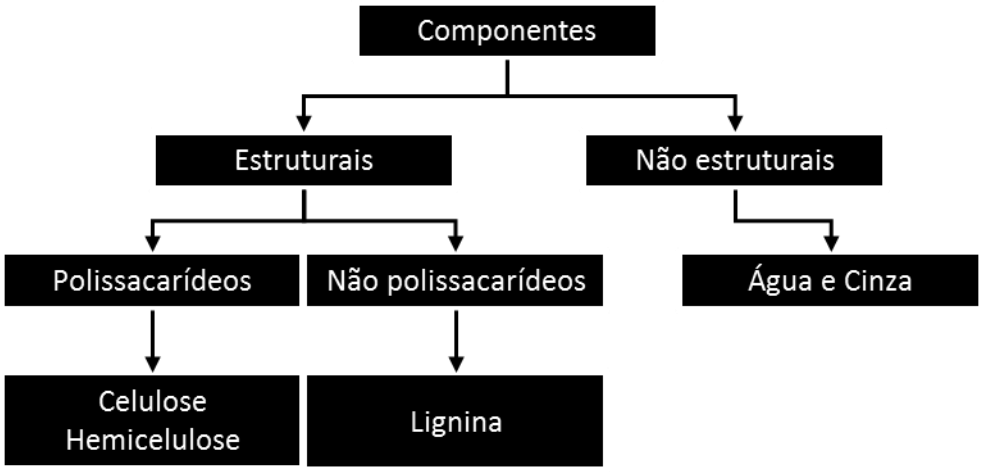

Figura 3. Principais componentes formadores da biomassa

A biomassa lignocelulósica é composta por celulose que é uma matriz amorfa que age como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas,

sendo esta, basicamente, um esqueleto que é circundado pela hemicelulose e pela lignina que dá certa rigidez, estando todos intimamente associadas entre si, conforme indicado na Figura 4. A participação desses constituintes na biomassa varia muito de uma espécie vegetal para outra, ou até mesmo, dentro da mesma espécie. Este fato é observado quando são analisadas partes diferentes do vegetal (MILEO, 2011).

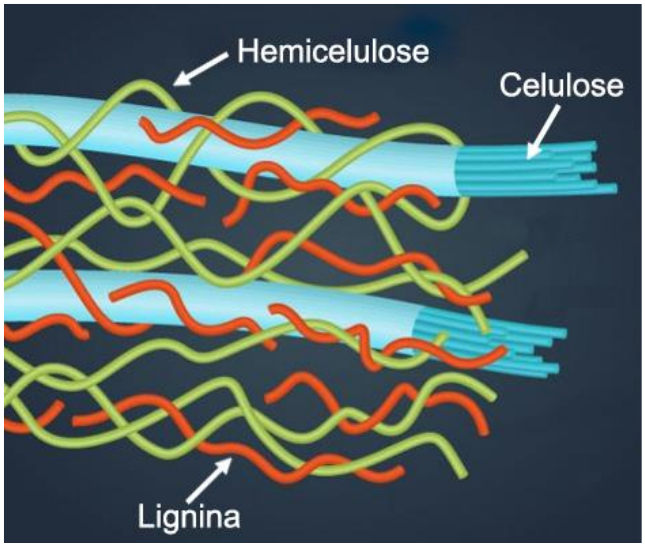

Figura 4. Arranjo físico de uma material lignocelulósico

Adaptado de: TETHYS RESEARCH, 2012.

3.2.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Consiste em um polímero formado de unidades de glicose, unidas por ligações químicas (β 1,6) envolvendo átomos de oxigênio (DINIZ, 2005). Aparece normalmente sob a forma de fibras e em alguns materiais pode atingir valores superiores a 40% - daí constituir o composto orgânico mais abundante da natureza- exceto quanto ao grau de polimerização. A celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa (MESA, 2004).

A celulose é estabilizada por interações de hidrogênios intra e intermoleculares, sendo estas interações realizadas pela hidroxila ligada ao carbono três e o oxigênio do anel piranosídico do monossacarídeo adjacente (Figura 5). Essas ligações atribuem alta rigidez e ordenação à estrutura, criando as denominadas regiões cristalinas, responsáveis pela insolubilidade e pouca reatividade da molécula, que constituem uma das maiores barreiras para o aproveitamento biotecnológico da

fração (RIBEIRO, 2004). Farinas (2011) reportou que há diferentes graus de ordenação que ocorrem desde regiões cristalinas altamente ordenadas até regiões menos ordenadas ou amorfas. Mencionou ainda, que as regiões de elevada cristalinidade são pouco acessíveis por solventes e reagentes e que em contrapartida, as regiões relativamente mais desordenadas (amorfas) são mais acessíveis e mais susceptíveis a reagentes químicos.

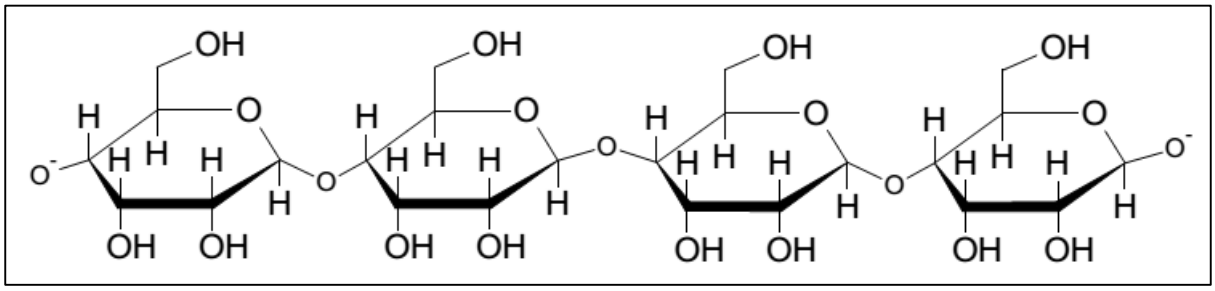

Figura 5. Estrutura química de uma molécula de celulose

Adaptado de: AGUIAR, 2010.

As fibras de celulose, quando colocadas em contato com água e certos solventes orgânicos, sofrem intumescimento, que pode ser intercristalino ou intracristalino. No primeiro caso o agente intumescedor penetra nas regiões amorfas da microfibrila da celulose e nos espaços entre elas causando inchamento das fibrilas. O caso mais comum de intumescimento intercristalino é o intumescimento da celulose em água. No segundo caso o agente intumescedor penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas sendo este efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (FIDALE, 2010). A celulose quando hidrolisada origina polímeros menores, oligossacarídeos, que, após hidrólises mais extensas, origina celobiose e monômeros de glicose (BETANCUR, 2005).

3.2.2 Hemicelulose

O termo hemicelulose é aplicado aos polissacarídeos compostos por diferentes unidades de açúcares formando cadeias lineares e altamente ramificadas. Podem ser constituídas por unidades de: xilose, manose, glicose, galactose, arabinose, alguns ácidos urônicos, e outros que são encontrados na parede celular de plantas. A hemicelulose (Figura 6) tem diferentes composições e estruturas dependendo da sua

fonte e do método de extração. O tipo mais comum de polímeros que pertence à família da hemicelulose é a xilana, sua molécula possui estrutura linear constituída de D-xilopiranose unidas por ligações β (1-4) com ramificações arabinosil e/ou acetil, dependo da espécie vegetal em que se encontra (BRUICE, 2006).

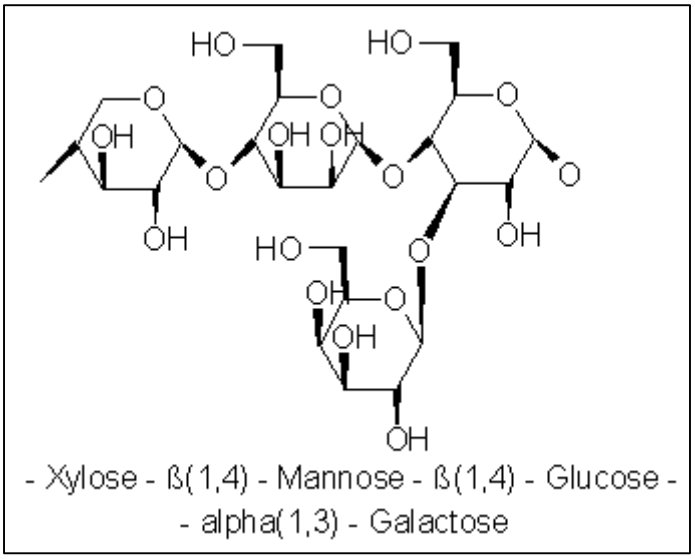

Figura 6. Estrutura química de uma molécula de hemicelulose

Disponível em: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/69/Hemicellulose.png

Um aspecto importante da estrutura e composição das hemiceluloses é a falta de regiões cristalinas, decorrentes, principalmente da presença de estrutura altamente ramificada, e de grupos acetil, ligados à cadeia do polímero. Embora não haja evidências de que a celulose e as hemiceluloses estejam ligadas quimicamente, as ligações de hidrogênio e a interpretação física existente entre elas tornam a sua separação quantitativa difícil. A presença de hemicelulose junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento da flexibilidade destas (FIDALE, 2010).

3.2.3 Lignina

A lignina é o composto fundamental no tecido da planta e se encontra em parte, depositada na parede celular e em parte nos tecidos intermoleculares (DINIZ, 2005). É o principal ligante para a aglomeração de componentes fibrosos de celulose e ao mesmo tempo fornece proteção contra a rápida destruição microbiana ou fúngica das

fibras celulósicas (MOHAN et al., 2006). Formado por monômeros de fenilpropanóides denominadas C6C3, ou simplesmente C9, repetidas de forma irregular, que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (SALIBA et al., 2001). A Figura 7 representa a estrutura de uma lignina.

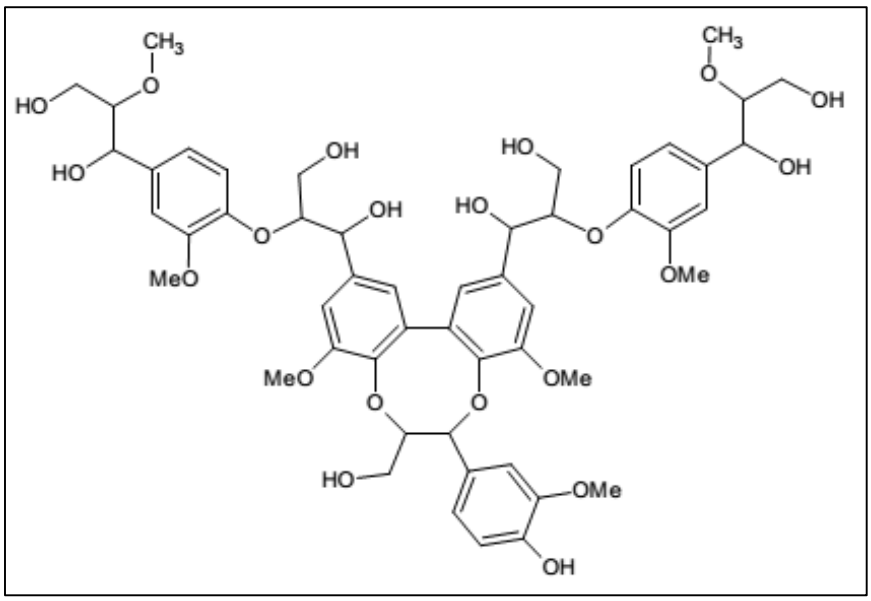

Figura 7. Estrutura química de uma molécula de lignina

Adaptado de: XU e ETCHEVERRY, 2008.

Esta macromolécula polifenólica, apresenta uma conformação tridimensional e amorfa, associada à parede vegetal, conferindo à planta resistência a ataques microbiológicos e mecânicos, além de rigidez e impermeabilidade (PACHECO, 2011). A lignina possui uma elevada massa molecular, e é formada a partir da junção de vários ácidos e alcoóis fenilpropílicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico) (JIMÉNEZ, 2009).

O grau de solubilidade da lignina varia em função do tipo de material lignocelulósico e das condições hidrolíticas empregadas. A interação entre lignina, celulose e hemicelulose, determina a estrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos. A íntima associação entre as três frações citadas é tal que impõe dificuldades para a recuperação dos açúcares constituintes na forma de monômeros com elevado grau de pureza (SUN e CHENG, 2002).

3.3 PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

O objetivo, também, do pré-tratamento é expor a hemicelulose e a lignina, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade dos materiais; além disso, evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de subprodutos que possam inibir os micro-organismos fermentadores. Uma alternativa de baixo custo como pré-tratamento é o uso de autoclaves (SILVA, 2010; PEJÓ, 2010).

Os relacionamentos entre os fatores estruturais e composicionais refletem a complexidade dos materiais lignocelulósicos. A variabilidade nestas características explica a digestibilidade variando entre fontes diferentes de biomassa. No princípio, um pré-tratamento eficaz causa o rompimento destas barreiras de modo que os tratamentos hidrolíticos possam penetrar e causar a hidrólise minimizando também a degradação, evitando a perda do açúcar. O efeito do pré-tratamento na transformação da biomassa, onde se pode observar, é a alteração da estrutura lignocelulósica e o aumento da área superficial, que facilita a acessibilidade dos componentes hidrolíticos (químico ou enzimático). (LADISCH et al., 1983; LYND et al., 1991; HOLTZAPPLE, 1993; MOSIER et al., 1999).

Na parede celular dos vegetais, a celulose é envolvida por uma camada composta de uma combinação de lignina e hemicelulose, portanto, para a obtenção de substratos fermentescíveis, tornou-se imprescindível estudos que visem melhorar a eficiência do processo de hidrólise através de pré-tratamentos pertinentes, que apresentem características de alta eficiência, baixo custo, utilizando reagentes facilmente recuperáveis, e que sejam aplicáveis a diversos substratos (DOMÍNGUEZ, 2003).

O pré-tratamento, dependendo do método, é visto como uma das etapas mais caras do processo hidrólise da biomassa em açúcares fermentescíveis e, por isso, apresenta um grande potencial para melhorar a eficiência e baixar o custo no processamento (LEE et al., 1994; LYND et al., 1996; MOSIER et al., 2003a, b).

Os processos hidrolíticos não são triviais devido às complexas interações entre hemicelulose e celulose presentes nas paredes celulares dos vegetais e entre estes polissacarídeos e ligninas; à natureza cristalina da celulose; e, à barreira física formada por ligninas ao redor das fibras celulósicas (OGEDA e PETRI, 2010).

3.4 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (HIDROTERMÓLISE)

As hidrólises ocorrem à altas pressões, pois é necessário manter a mesma em estado líquido apesar das temperaturas elevadas, ou seja, a água líquida à altas pressões e temperaturas entram em contato diretos com o material lignocelulósico a ser hidrolisado. Este tipo de processo foi denominado como hidrotermólise, também conhecido como: fracionamento aquoso ou vapor/aquoso, solvólise catalisada e AquaSolv (MOSIER et al. 2005).

A hidrotermólise é um processo que pode ocorrer em meio sub ou supercrítico utilizando água aquecida como meio reacional, dessa forma as propriedades da água tornam-se totalmente diferentes das propriedades da água com condições normais de temperatura e pressão, sendo este processo muito promissor para o tratamento de biomassa lignocelulósica (PINKOWSKA, 2011).

Várias tentativas de descrever um mecanismo geral para a degradação da glicose e outros monossacarídeos foram feitas e, embora os modelos variam em detalhe, o padrão sobretudo é semelhante (TOOR et al., 2011). Além da glicose, a hidrólise gera a celobiose (um dímero de glicose). Por outro lado, a hidrólise de ligninas e hemicelulose geram açúcares e subprodutos (principalmente, difenóis, derivados de fenilpropano, cetonas, furfural e ácido acético), que muitas vezes inibem a fermentação microbiana. Portanto é muito importante o controle das condições hidrolíticas, pois assim os produtos obtidos serão de melhor qualidade (OGEDA e PETRI, 2010).

O sistema CO_2-H_2O tem três componentes, C, H, O, e contém numerosas espécies: CO_2, H_2O, CO, O_2, H_2, CH_4, H_2CO_3, hidrocarbonetos complexos, e as fases condensadas grafite, diamante e hidratos de clatratos. Apesar da existência de numerosas espécies é possível fazer uma abordagem estequiométrica para a junção binária H_2O-CO_2, a qual considera apenas duas espécies, CO_2 e H_2O (MADER, 1991).

3.4.1 Água

A conversão da biomassa utilizando-se água é mais rápida, se comparado com outros métodos, como a biodegradação utilizando microrganismos. Tal como para a

distribuição do produto, um alto nível de seletividade pode ser conseguido apenas através do ajuste de temperatura e pressão do processo (MORESCHI et al., 2004).

O uso de água sub e supercrítica vêm ganhando cada vez mais atenção como solvente ambientalmente amigável e um meio de reação atraente para uma variedade de aplicações. É barato, não-tóxico, não-inflamável, não explosivo e oferece vantagens essenciais em relação a outras substâncias, particularmente no campo da "química verde " (ROGALINSKI et al., 2008).

A Tabela 1 lista algumas propriedades da água sub e supercrítica (TOOR et al., 2011).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água em diferentes temperaturas e pressões

Parâmetros	Água normal	Água subcrítica		Água supercrítica	
Temperatura (°C)	25	250	350	400	400
Pressão (Mpa)	0,1	5	25	25	50
Densidade, ρ (g cm^{-3})	1	0,80	0,6	0,17	0,58
Constante dielétrica, e (F m^{-1})	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Produto Iônico, Pk_w	14,0	11,2	12	19,4	11,9
Capacidade calorífica C_p (kJ $kg^{-1}K^{-1}$)	4,22	4,86	10,1	13,0	6,8
Viscosidade dinâmica, η (mPas)	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Adaptado de: TOOR et al., 2011.

Água, próximo do seu ponto crítico (374° C e 221 bar), tem propriedades tais como densidade e constantes dielétricas que sejam semelhantes aos de solventes orgânicos não polares (à temperatura ambiente). Isto faz com que seja um solvente viável nas reações, com a vantagem adicional de dispensar as etapas de neutralização e de recuperação de solvente. O aumento da temperatura provoca um aumento da constante de dissociação, tornando a água um ácido forte ou uma base forte. Em tais reações químicas, a água desempenha papéis de catalisador, reagente e de solvente (MORESCHI et al., 2004).

Neste processo a água quente permanece em contato com a biomassa em temperaturas de 200-230 ºC. Entre 40% e 60% do total da biomassa é dissolvido no processo, com 4-22% de celulose, 35-60% de lignina e de toda a hemicelulose pode ser removida. Mais de 90% da hemicelulose é recuperado na forma de açúcares monoméricos. A variabilidade nos resultados está relacionada com o tipo de biomassa

utilizada e com a alta solubilização da lignina, que impede a recuperação de açúcares da hemicelulose (MOSIER et al., 2005).

O valor de pH diminui em 3 unidades, proporcionando muito mais íons hidrônio para catálises em reações ácidas. Logo abaixo da temperatura crítica, o produto iônico muda enormemente, tornando a água da região crítica e supercrítica um composto muito menos polar do que a água ambiente. A reatividade de água aumenta perto da região do ponto crítico, agindo como um catalisador (BRUNNER, 2009).

Dentre outros motivos que induzem a escolha da água subcrítica ao invés supercrítica é que a hidrólise da celulose em água supercrítica pode produzir um elevado rendimento de oligossacarídeos, mas ao mesmo tempo um elevado rendimento de produtos de fragmentação de glicose, que são inibidores de fermentação. Isto pode ser atribuído ao facto de que a glucose produzida a partir de celulose decompõe-se rapidamente, sendo convertido em eritrose, furfural e outros produtos não fermentáveis. Neste sentido, a tecnologia de conversão de lignocelulose supercrítico não pode resultar num rendimento satisfatório de açúcares fermentáveis (YAN ZHAO et al., 2009).

3.4.2 Dióxido de carbono (CO_2)

É considerado um dos constituintes mais importantes para promover o processo de hidrólise. O dióxido de carbono reage na água para a formação do ácido carbônico: $CO_2+H_2O\leftrightarrow H_2CO_3$. A primeira constante de dissociação (*pK1*) do ácido carbônico na reação $H_2CO_3\leftrightarrow H^++HCO_3^-$, é 6,35 e a segunda (*pk2*), na reação $HCO_3^- \leftrightarrow H^++CO_3^{2-}$, é 10,33 (STERNER & BODNAR, 1991).

Assim como os outros gases, o dióxido de carbono tende a escapar da fase líquida se nenhuma força externa for exercida sobre ele. A pressão é um fator importante para o controle da reação, por indicar a tendência do gás em permanecer em meio aquoso. Assim, quanto maior a pressão exercida pelo próprio sistema, mais retido estará o gás na fase líquida. A temperatura atinge diretamente a velocidade de escape do gás por ser definidora do grau de atividade das moléculas. Sendo assim, quanto maior a temperatura maior será a atividade das moléculas gasosas e com mais força elas forçarão o filme líquido (SEITZ, et al. 1999).

Logo, a temperatura e a pressão necessitam ser trabalhadas em conjunto para que o gás tenha a menor pressão parcial e temperatura possíveis sem que seja liquefeito (retorne a fase líquida) (SEITZ, et al. 1999).

$$CO_{2\,(g)} \leftrightarrow CO_{2\,(l)})$$
$$CO_{2\,(l)} + H_2O_{\,(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3\,(l)}$$
$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

O reator, quando carregado com a mistura água e CO_2, em uma determinada composição global, possivelmente se iniciam as reações citadas acima, levando à formação do ácido carbônico e consequentemente, dos íons bicarbonato e carbonato, como mostrado nas reações acima. À medida que pressurizações e despressurizações forem realizadas, a composição global do sistema tende-se a ser continuamente alterada (SILVA, 2011).

3.5 AÇÚCARES REDUTORES

Os monossacarídeos são açúcares redutores por apresentarem grupo carbonílico ou cetônico livre, capaz de ser oxidado na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas. Os oligo e polissacarídeos, que não possuem essa característica sem sofrerem hidrólise da ligação glicosídica, são denominados de açúcares não redutores (SILVA et al., 2003).

A glicose, frutose e sacarose, açúcares solúveis que fazem parte de um grande número de alimentos, apresentam características estruturais que possibilitam a sua determinação qualitativa e quantitativa. Glicose e frutose por apresentam uma função aldeídica e uma cetona livre, respectivamente, estão capacitados a reduzirem cátions como cobre e prata transformando-se simultaneamente em produtos mais oxidados (INSTITUTO ADOLFO LUTZS, 2007),

Na natureza os mono e dissacarídeos aparecem na forma estável que é a forma de anel, porém, são potencialmente ativos. Se rompermos a ligação hemiacetálica por efeito de um álcali, por exemplo, o anel se rompe e a molécula fica aberta e com um grupamento redutor (reativo) (OETTERER, et al. 2006) como mostra a Figura 8.

Assim, a glicose é passível de reagir, ou capaz de ser oxidada. Ela tem propriedades químicas e reações de um aldeído. A glicose em alimentos alcalinos tem o anel rompido e reage, participando, por exemplo, das reações de escurecimento não enzimático. A galactose também é redutora com um grupamento aldeídico no C1, e a frutose é redutora com um grupamento cetônico no C2. São açucares redutores, ainda, a maltose e a lactose, ambas no C1. Porém, a sacarose não tem caráter de açúcar redutor porque os grupamentos aldeídicos do C1 da glicose e cetônico do C2 da frutose estão bloqueados pela ligação glicosídica alfa-1,2 (ligação nos dois carbonos anoméricos). É necessário, portanto, que a sacarose seja hidrolisada para se tornar redutora (OETTERER, et al. 2006).

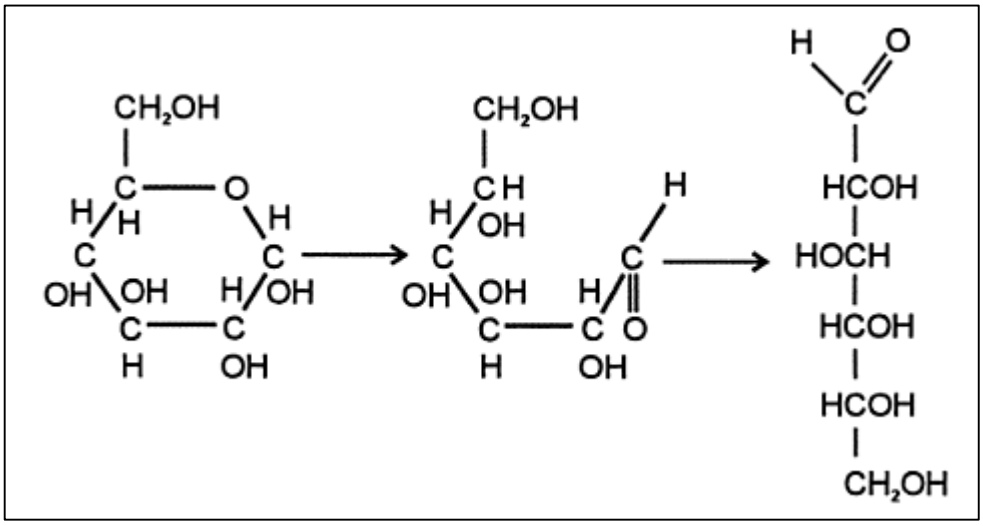

Figura 8. Glicose com cadeia fechada e com cadeia aberta

As propriedades de um açúcar na forma redutora são diferentes das do açúcar na forma não redutora, o que faz com que a utilização desses açúcares nos alimentos seja feita em função dessas propriedades (OETTERER, et al. 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Matéria-prima

Utilizou-se cachos de dendê sem frutos fornecidos pela empresa produtora de óleo de dendê BIOPALMA, situada na cidade de Moju/PA. As árvores, das quais foram retirados os cachos, possuem, em média, de 4 a 5 anos de idade.

O cacho de dendê fresco sofre um processo de esterilização e debulha com o intuito de retirar os frutos presentes para a posterior prensagem. Devido a esse processamento o cacho de dendê apresenta uma parcial alteração em sua biometria, ou seja, não apresentam a conformação de cacho pré-processado, como mostra a Figura 9. O material recebido no laboratório não apresentou nenhum tipo de componente estranho à sua composição natural.

Figura 9. Cacho de frutos vazios de dendê com desestruturação parcial em sua biometria

4.1.2 Dióxido de carbono (CO_2)

O dióxido de carbono utilizado no experimento foi fornecido pela empresa White Martins Gases Industriais Norte S/A – Belém/Pará, o qual possui 99,9% de pureza.

4.1.3 Equipamentos

Para permitir que as condições operacionais estabelecidas fossem alcançadas desenvolveu-se um aparato específico para o experimento. A Figura 10 mostra o esquema básico do reator utilizado, o qual encontra-se no Laboratório de Operações de Separação (LAOS) do Instituto de Tecnologia (ITEC) da Universidade Federal do Pará (UFPA). O equipamento apresenta um volume interno de 100 ml e consegue atingir as condições máximas proposta neste experimento (pressão de 200 bar e temperatura de 170 °C). O aquecimento do sistema obtido a partir de uma fita de aquecimento (marca FISATOM, modelo 5 Standard - Classe 300: 1,3cm largura, 120cm comprimento) acoplado a um regulador de potência eletrônico (modelo 407 da marca FISATOM).

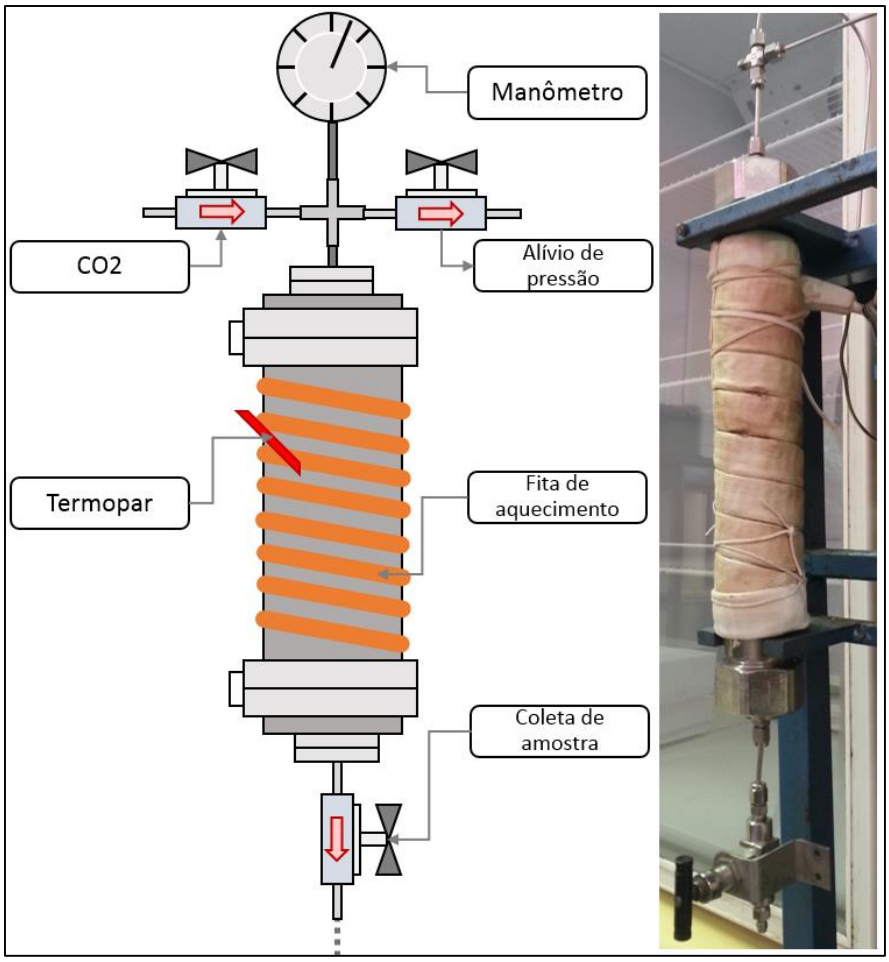

Figura 10. Desenho esquemático do reator utilizado no tratamento hidrotérmico

O sistema foi construído utilizando válvulas de retenção, que permitem o fluxo em apenas um único sentido, dessa forma conseguiu-se maior estabilidade das variáveis do sistema. Uma válvula de alívio de pressão foi acoplada na parte superior do reator permitindo, assim, o controle da pressão no interior do mesmo sem que, para isso, perca-se a amostra do sistema, bem como o experimento, haja visto que a outra válvula de saída existente encontra-se na parte inferior do aparato. A pressurização do CO_2 no sistema foi feita utilizando um compressor de membrana da marca Hofer Mülheim (Modelo MKZ 120-40).

Uma autoclave sem industrial (TECVET, modelo PHOENIX), com capacidade de 30 L, foi utilizada para promover o pré-tratamento da matéria-prima do melhor ensaio. Um moinho de facas Tipo Willye da marca TECNAL, modelo TE-650, foi utilizado para fragmentar o cacho vazio, permitindo, assim, a padronização granulométrica das amostras a partir de um Agitador Eletromagnético da marca Bertel (BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda. - Caieiras/SP).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Etapas para o procedimento experimental

A Figura 11 mostra as etapas do procedimento experimental, descritas a seguir:

- *Recepção dos Cachos de Frutos Vazios (EFB):* Foram recebidos como descrito no item 3.1.1;
- *Secagem, Cominuição e separação granulométrica:* Realizou-se a secagem do material para prevenir a degradação da matéria-prima por conta de ação de microrganismos, principalmente a ação de fungos. Realizou-se a cominuição para obter as diferentes frações granulométricas dos cachos de frutos vazios de dendê. Essa separação foi feita com intuito de verificar o efeito do tamanho da partícula no rendimento do produto final a partir do tratamento hidrotérmico;
- *Análises físico-químicas:* foram realizadas como descritas no tópico 4.2.2;
- *Pré-tratamento em autoclave:* Estudos mostram que uma etapa de aquecimento à vapor, a pressões moderadas, no material que será hidrolisado, favorece que as

matrizes lignocelulósicas sejam expostas, desse modo, permitindo que os agentes hidrolíticos tenham maior acessibilidade aos componentes internos da matéria-prima, haja visto que uma das maiores dificuldades para o tratamento hidrotérmico é interação física entre a lignina, celulose e hemicelulose. Portanto, essa etapa foi realizada somente no ensaio que obteve maior rendimento de produto. As condições utilizadas no pré-tratamento foram de 124 °C e 1,3 bar, durante 40 minutos;

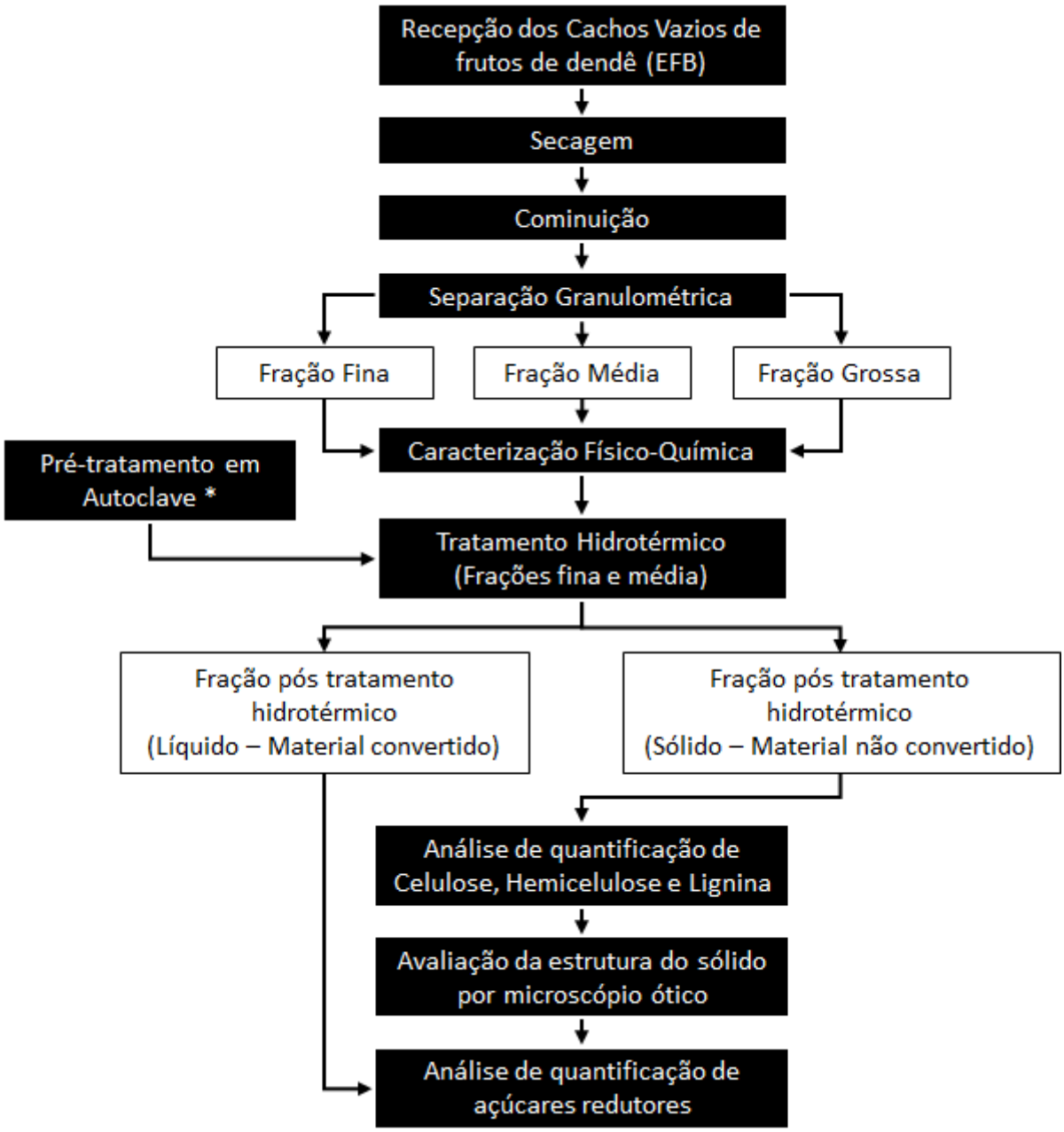

Figura 11. Fluxograma de obtenção e quantificação dos açúcares a partir do tratamento hidrotérmico das frações dos cachos de frutos vazios de dendê

- *Material tratado em autoclave:* Com o intuito de avaliar a quantidade de açúcares redutores inicial, após o pré-tratamento, realizou-se previamente a análise de DNS;
- *Material após o tratamento hidrotérmico:* Verificou-se a quantidade de açúcares produzidos após tratamento hidrotérmico por meio do método DNS, comparou-se o resultado obtido com os valores da análise realizada anterior a esta etapa;
- *Material não hidrolisado:* Foi feita a análise de fibras para avaliar o percentual de fibras que não foram hidrolisadas;
- *Microscopia ótica:* Verificou-se, por microscopia ótica, como a estrutura lignocelulósica comportou-se ante e após o tratamento hidrotérmico, justificando o resultado obtido por DNS com a imagem da matéria-prima (se a estrutura sofreu deformação).

4.2.2 Características físicas e químicas

Realizou-se a cominuição do material para facilitar as posteriores análises, bem como promover a homogeneidade do material a ser analisado. Foram realizadas, na amostra fragmentadas, as seguintes análises básicas, em triplicata.

- *Teor de água do material:* Seguiu-se a metodologia AOAC 968.11 (AOAC, 2000);
- *Teor de lipídios:* Seguiu-se a metodologia AOAC 963.15 (AOAC, 2000);
- *Teor de cinzas:* AOAC 942.05 (AOAC, 2000), utilizando um forno mufla (QUIMIS Q-318 M 24).
- *Determinação das frações de fibra por Detergente Ácido (FDA) e Detergente Neutro (FDN):* Foram quantificadas pelo método de Van Soest – FDA (1963) e Van Soest e Wine – FDN (1967) para a obtenção dos valores de lignina, celulose e hemicelulose.
- *Poder calorífico:* Utilizou-se uma bomba calorimétrica (PAAR Instrument, modelo 6200, Estados Unidos);
- *Análise granulométrica:* Foi realizada uma prévia cominuição do material utilizando os equipamentos descritos no tópico 4.1.3;
- *Açúcares redutores:* realizou-se através do método DNS proposto por Miller (1959).

4.2.3 Planejamento do processo hidrotérmico

O planejamento experimental 2^5 foi parcialmente baseado em Moreschi et al., (2004) sobre a hidrólise do bagaço de gengibre. Como mostra a Tabela 2, as variáveis operacionais são: granulometria (fração fina codificada como F e fração média codificada como M), razão sólido/líquido, temperatura, pressão e tempo. A variável de resposta será o Rendimento em termos de gramas de açúcar redutor. Em todos os ensaios utilizou-se cerca de 3g de amostra, bem como os ensaios foram realizados em triplicata.

As escolhas das variáveis consistem nas seguintes justificativas:

- *Granulometria:* avaliar se a superfície de contato da amostra é uma variável significativa para a produção de açúcares;
- *Razão:* o volume de água adicionado está diretamente relacionado com a quantidade de CO_2 que estará disponível para a reação, bem como a quantidade de água que estará em contato com a amostra. A variável em questão também é importante para avaliar se o volume de água influencia na formação do ácido carbônico, bem como se altera a produção de açúcares;
- *Temperatura:* será avaliado se ao passo de seu aumento o tratamento hidrotérmico se tornará mais eficiente ou não;
- *Pressão:* O aumento da pressão devido a compressão do CO_2 favorecerá a formação do Ácido Carbônico no sistema, assim elevando a pressão do sistema favorecendo o aumento da temperatura da água sem que altere seu estado físico de líquido para vapor.
- *Tempo:* será possível verificar o comportamento hidrolítico, se está acorrendo a produção ou degradação dos açúcares.

Antes de começar o tratamento hidrotérmico é realizado um pré-aquecimento do reator à 90 °C, não sendo superior a esse valor para evitar que a água, quando adicionada, entre em ebulição. Posteriormente, era adicionada, no interior do reator, a matéria-prima juntamente com a água, seguida de uma homogeneização destes constituintes por meio de uma haste de aço inoxidável, a fim de que o material fique durante todo o tempo reacional em contato efetivo com a água para, assim, ocorrer a conversão das frações de maneira homogênea. Em continuidade, efetuou-se a

pressurização do sistema, de acordo com o planejamento, utilizando o CO2. Após esta etapa ocorrerá o aquecimento do sistema até a temperatura desejada. Devido ao aquecimento o sistema sofrerá uma nova elevação de pressão, portanto deverá ser realizado um controle mais rigoroso da pressão para que o sistema fique estável, não permitindo significativas variações. Alcançado a temperatura pré-definida ocorrerá a contagem do tempo do experimento

Tabela 2. Condições operacionais do tratamento hidrotérmico

Ensaio	Granulometria	Razão (Sólido/Líquido)	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	Tempo (min)
1	F	1/13,33	130	150	10
2	F	1/20	130	150	10
3	M	1/13,33	130	150	10
4	M	1/20	130	150	10
5	F	1/13,33	170	150	10
6	F	1/20	170	150	10
7	M	1/13,33	170	150	10
8	M	1/20	170	150	10
9	F	1/13,33	130	200	10
10	F	1/20	130	200	10
11	M	1/13,33	130	200	10
12	M	1/20	130	200	10
13	F	1/13,33	170	200	10
14	F	1/20	170	200	10
15	M	1/13,33	170	200	10
16	M	1/20	170	200	10
17	F	1/13,33	130	150	20
18	F	1/20	130	150	20
19	M	1/13,33	130	150	20
20	M	1/20	130	150	20
21	F	1/13,33	170	150	20
22	F	1/20	170	150	20
23	M	1/13,33	170	150	20
24	M	1/20	170	150	20
25	F	1/13,33	130	200	20
26	F	1/20	130	200	20
27	M	1/13,33	130	200	20
28	M	1/20	130	200	20
29	F	1/13,33	170	200	20
30	F	1/20	170	200	20
31	M	1/13,33	170	200	20
32	M	1/20	170	200	20

Ao final do processo, a coleta da fração líquida convertida era feita em tubos de ensaios estéreis para posterior quantificação dos açúcares redutores produzidos pelo processo.

4.2.4 Cálculo do rendimento do tratamento hidrotérmico

A metodologia proposta por Miller (1956) utiliza como reagente o ácido 3,5-dinitro salicílico (DNS) para a quantificação dos açúcares redutores e os valores obtidos são expressos em grama de açúcar dissolvidos em 1 litro de solução (g/L), haja visto que a metodologia requer que a amostra esteja solúvel em água, por conta da análise ser espectrofotométrica.

Como foi mostrado no planejamento os experimentos apresentam variações quanto ao volume de água utilizado em cada ensaio, sendo que utilizou-se 3g de amostra em todos os ensaios, assim, possivelmente, os resultados seriam sub ou superestimados, por conta da alteração do volume de água.

Logo, o rendimento (R%) do processo hidrotérmico será expresso em massa de açúcar convertido por massa de amostra inicial de material lignocelulósico.

4.2.5 Tratamento estatístico

Os resultados obtidos foram tratados utilizando o software STATISTICA 7.0 (Stat Soft.Inc, USA) e, por meio deste, foram geradas superfícies de resposta e análises de variância (ANOVA), a fim de verificar qual ensaio apresentou maior produção de açúcares redutores, ou seja, maior quantidade de material hidrolisado nas condições estudadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DA SECAGEM E COMINUIÇÃO DOS CACHOS VAZIOS DE FRUTOS (EFB)

Inicialmente avaliou-se o teor de água do cacho de dendê obtendo-se o resultado de 7,2%, valor similar ao encontrado por Abdullah et al. (2011) que foi de 7,95%. Para evitar a proliferação de fungos no material, realizou-se a secagem do mesmo em uma estufa de recirculação de ar durante 72 horas à 75°C, ao final obtendo-se o teor de água de 4,2%.

Para a realização das análises efetuou-se a cominuição dos cachos de frutos vazios de dendê, a fim de se obter um material com diferentes granulometrias. Como resultado obteve-se um material com 3 diferentes granulometrias, as quais foram classificadas como FINA (prato de fundo, >60 mesh), MÉDIA (>28 e ≤60 mesh) e GROSSA (≤28 mesh).

Apesar da classificação da fibra ter sido realizada por meio granulométrico o equipamento utilizado separou o material cominuido de acordo com o comprimento das fibras, ou seja, quanto mais comprida é a fibra maior é sua dificuldade em passar pela trama da peneira de maior mesh. Obteve-se 25,16% de amostra fina, 38,93% de amostra média e 35,9% de amostra grossa.

Observou-se que a fibra retida no prato de fundo (>60 mesh), apresentou uma coloração escura, como mostra a Figura 12, evidenciando que a mesma é proveniente da parte mais interna do cacho de dendê.

Figura 12. EFB classificado como fração fina (prato de fundo, >60 mesh)

A Figura 13 mostra a fração do EFB com granulometria de 28 mesh. Observa-se que a coloração dessa amostra apresenta um amarelo característico de fibra lignocelulósica. Verifica-se que as fibras possuem um comprimento médio menores que 1 cm, porém bem maiores do que as fibras presentes na amostra fina.

Figura 13. EFB classificado como fração média (>28 e ≤60 mesh)

A fração grossa apresentou a mesma coloração da fração média, porém apresentou maior comprimento, como mostra a Figura 14.

Figura 14. EFB classificado como fração grossa (≤28 mesh)

5.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DO CACHO

As análises foram realizadas nas frações fina, média e grossa e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Características químicas das frações fina, média e grossa dos cachos de frutos vazios de dendê

Análises	Amostra Fina ± DP	Amostra Média ± DP	Amostra Grossa ± DP
Teor de Água (%)	6,3667 [b] ±0,1026	5,2330 [a] ±0,0404	5,3167 [a] ±0,0208
Teor de Lipídios (%)	0,5233 [b] ±0,0503	0,9833 [a] ±0,0411	0,9967 [a] ±0,0416
Teor de Cinzas (%)	8,3462 [b] ±0,0447	3,8172 [a] ±0,0016	3,8148 [a] ±0,0127
Poder Calorífico (kcal/kg)	4162,3[a] ±0,5	4613,9 [b] ±0,4	4623,1 [c] ±0,4
Celulose (%)	18,3700 [b] ±0,0452	42,3967 [a] ±0,0972	41,7467 [a] ±0,0255
Hemicelulose (%)	13,2800 [b] ±0,0551	18,2633 [a] ±0,0013	17,7767 [a] ±0,0945
Lignina (%)	38,1867 [b] ±0,0572	13,7033 [a] ±0,0893	13,4167 [a] ±0,0704
Açúcar (g/L)	0,0167 [b] ±0,0015	0,0122 [a] ±0,0005	0,0113 [a] ±0,0005

As análises acima estão expressas em base seca, com exceção da análise de teor de água; Todas as análises foram realizadas em triplicata; as médias das amostras acompanhadas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

Não foi encontrado na literatura trabalhos que analisaram quimicamente o EFB a partir das frações obtidas após cominuição.

Verifica-se que as frações média e grossa apresentaram resultados estatisticamente iguais para 5% de significância, mostrando assim que possuem a mesma constituição química. Devido a esta característica achou-se pertinente a execução do tratamento hidrotérmico sem a adição da amostra “grossa” no planejamento experimental.

Os teores de água obtidos estão dentro da faixa encontrada na literatura, os quais foram próximo aos encontrados por Abdullah et al. (2011) e Yang et al. (2004) que obtiveram 7,95%. Mohammed et al. (2012) obteve o valor de 5,18% e Ma e Yousof (2005) obtiveram 8,75%.

Não foi encontrado na literatura valores referentes à análise de lipídios para o cacho de dendê. No entanto, os baixos valores encontrados condizem com a natureza do material.

Os valores para cinzas foram similares para as frações média e grossa, contudo a amostra fina apresentou valor duas vezes maior que as outras amostras. Não foi encontrado na literatura estudos informando valores de cinzas para EFB quanto a sua granulometria. Mohammed et al. (2012), Ma e Yusof (2005) e Abdullah et al. (2011) obtiveram valores de 3,45, 3,02, 3,1%, respectivamente, ou seja, foram valores similares aos das amostras média e grossa.

Ma e Yusof (2005) obtiveram o valor de 4528,52kcal/kg para a análise de poder calorífico, valor próximo ao encontrado para as frações média e grossa. Não foi encontrado na literatura estudos que quantificaram o poder calorífico quanto a granulometria. A fração fina apresentou o valor de 4162,34kcal/kg, resultado similar ao encontrado por Yang et al. (2004) e Mohammed (2012), que foram de 4065,15 e 4079,48kcal/kg, porém não informaram em qual fração de EFB foi realizada a análise.

Para a celulose obteve-se os valores de 18,38, 43,23 e 41,73% para as amostras fina, média e grossa, respectivamente. Nos estudos de Mohammed (2012), Law et al. (2007) e Kelly-Yong (2007) et al. apresentaram os valores de 22,24, 38,1 e 63%, respectivamente, evidenciando que as amostras podem variar bastante devido as palmeiras de dendê serem de localidades diferentes.

Quanto a hemicelulose os resultados obtidos foram de 13,53, 18,11 e17,47%, valores próximos aos encontrados por Mohammed (2012) e Law et al (2007), que foram de 20,58 e 20,1%, mas o estudo de Kelly-Yong (2007) et al. obteve 35,3%.

O teor de lignina da fração fina foi de 38,28%, valor similar ao encontrado por Mohammed (2012) e Abdulah e Gerhauser (2008), que foram de 30,25 e 36,6%, respectivamente.

De modo geral os resultados obtidos a partir da análise de fibras ficaram dentro das faixas encontradas na literatura, apesar de não ter sido encontrado valores de referência quanto a faixas granulométricas do EFB, ou seja, possivelmente, o material era apenas fragmentado e analisado, excluindo-se a etapa de separação granulometria.

Com o intuito de avaliar o teor de açúcares redutores na matéria-prima inicial, antes do tratamento hidrotérmico, realizou-se a quantificação de açúcares redutores pelo método DNS. A caracterização da amostra basicamente foi feita a partir de um

extrato aquoso obtido da seguinte forma: adicionou-se 40ml de água em 3,0023g ±0,0012 de amostra (razão sólido/líquido igual a 1/13,33) durante 20 minutos sob agitação, em seguida efetuou-se uma centrifugação a fim de separar a fração sólida da liquida, por fim realizou-se o método DNS na fração líquida obtida. O valor obtido foi de 0,0167g/L, 0,0122g/L e 0,0113g/L de açúcares para as amostras fina, média e grossa, respectivamente. O percentual de açúcar foi considerado baixo, mas esperado haja visto que é um material não convertido e rico em fibras, por esse motivo os artigos não informam valores sobre a quantidade inicial de açúcares redutores nas frações de EFB.

Através do teste de Tukey mostrou que a fração grossa apresentou a mesma constituição química da fração média (apresentam a mesma letra ‘a’ nos índices dos resultados das análises química), pois apenas foram diferentes entre si na análise de poder calorífico, sendo que essa pequena diferença apresentada pode ter sido influenciada pela granulometria e o modo como a combustão ocorreu.

A amostra fina foi estatisticamente diferente, em todas as análises realizadas, das frações média e grossa. Dessa forma é possível inferir que a granulometria obtida, a partir da cominuição do cacho de dendê, proporcionou forte influência para a diferenciação da fração fina em comparação as frações média e grossa, pois cada constituinte físico presente no EFB apresenta diferentes resistências à força de corte aplicada durante a cominuição. Como foi mostrado na Figura 12 a coloração da fração fina diferencia-se das outras amostras, pois a coloração mais escura é característica da parte mais interna do EFB e que, segundo as análises, é constituída, em sua maioria, por lignina além de apresentar níveis de cinzas e minerais maior que as outras amostras, ou seja, a parte mais interna do cacho está mais susceptível a quebra por força mecânica.

5.3 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

Devido ao fato das frações média e grossa apresentarem a mesma composição química optou-se por realizar o experimento apenas utilizando a fração média em detrimento da grossa, pois a mesma possui maior superfície de contato, além de permitir sua melhor acomodação no interior do reator, garantindo que o material esteja sempre em total contato com a água.

Os resultados do tratamento hidrotérmico para as frações fina e média encontram-se na Tabela 4 e 5, respectivamente, sendo os valores de rendimento expressos em percentual.

Tabela 4. Rendimento do tratamento hidrotérmico para a fração fina

Ensaio	Razão (Sól/Líq)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	1/13,33	130	150	10	2,30 ^{a} ±0,70
2	1/20	130	150	10	3,01 ^{ab} ±0,12
3	1/13,33	170	150	10	8,73 ^{de} ±0,60
4	1/20	170	150	10	8,21 ^{de} ±0,24
5	1/13,33	130	200	10	4,25 ^{b} ±0,43
6	1/20	130	200	10	3,32 ^{ab} ±0,31
7	1/13,33	170	200	10	10,65 ^{f} ±0,42
8	1/20	170	200	10	9,84 ^{f} ±0,52
9	1/13,33	130	150	20	6,20 ^{c} ±1,19
10	1/20	130	150	20	7,88 ^{cd} ±0,34
11	1/13,33	170	150	20	16,23 ^{g} ±0,42
12	1/20	170	150	20	16,10 ^{g} ±0,24
13	1/13,33	130	200	20	8,14 ^{de} ±0,34
14	1/20	130	200	20	8,72 ^{de} ±0,67
15	1/13,33	170	200	20	17,29 ^{g} ±0,87
16	1/20	170	200	20	17,48 ^{g} ±0,9

Todas as análises foram realizadas em triplicata; As médias das frações que apresentam a mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

A partir dos resultados da fração fina é possível verificar que o experimento 7 apresentou maior rendimento, na faixa de tempo de 10 minutos, o qual foi de 10,65% e para o tempo de 20 minutos foi o experimento 16 com 17,48%.

Comparativamente os tratamentos ocorridos nos experimentos 8 e 16, da fração fina, apresentaram um aumento percentual produtivo de 77,64% (passando de 9,84% para 17,48%) evidenciando novamente a forte influência do fator tempo para o rendimento do tratamento hidrotérmico, haja visto que o experimento 16 é de 20 minutos e o experimento 8 é de 10 minutos.

Através do teste de Tukey é possível verificar que as reações ocorridas durante 10 minutos com temperaturas de 130°C e razão 1/20, foram estatisticamente semelhantes, apesar da alteração de pressão, sendo representadas pelas

codificações AB, porem os ensaios realizados nessas mesmas condições, mas com razão 1/13,33, foram estatisticamente diferentes entre si, como é possível verificar pelas letras A e B, ou seja, infere-se que, em razões 1/13,33, maiores pressões promovem maiores rendimento para a amostra fina à 130°C.

Outro comportamento que merece destaque é quanto a interação da temperatura com ao tempo de reação, verifica-se que as reações com temperaturas de 170°C e 10 minutos são estatisticamente semelhantes aos experimentos ocorridos à 130°C durante 20 minutos, ou seja, acontece uma compensação da intensidade dos efeitos sobre o rendimento do experimento, independentemente do volume de água utilizado, é possível verificar esse comportamento através das codificações DE.

Para os experimentos ocorridos com duração de 20 minutos e temperatura de 170°C nota-se que a pressão não exerce efeito significativo já que, apesar de ter ocorrido a variação de pressão de 150 para 200bar, os resultados mostraram-se estatisticamente semelhantes, representados pela letra G.

De modo geral é possível afirmar que para experimentos ocorridos no tempo de 10 minutos obtém-se maiores rendimentos quando realizados em temperaturas mais elevadas, tais ensaios afetados pela pressão do sistema, pois os rendimentos obtidos à 150bar foram estatisticamente diferentes dos rendimentos obtidos nos ensaios ocorridos à 200bar, sendo estes representados pelas letras DE e F, respectivamente, e para experimentos ocorridos em 20 minutos a temperatura é o fator de maior influência, sendo os experimentos estatisticamente iguais mesmo alterando a quantidade de água e a pressão do sistema.

Para o tratamento hidrotérmico da fração média obteve-se resultados de rendimento bastante diferentes, em comparação com a amostra fina, porém os ensaios que apresentaram maior rendimento ocorreram nas mesmas condições, como mostrado na Tabela 5. O experimento com maior rendimento foi o de número 8, obtendo 40,48%, e o 16, obtendo 57,89%, ambos os resultados nas condições mais intensas do tratamento hidrotérmico. Novamente verifica-se que existe a possibilidade do processo reacional ainda ocorrer em intervalos de tempo superiores a 20 minutos, mas em uma intensidade regressiva, pois ao passo que foi dobrado o tempo de reação a produção de açúcar não sofreu duplicação, mas apresentou um significativo aumento.

Relacionando os experimentos 8 e 16, da amostra média, obteve-se um aumento produtivo menor, se comparado com a amostra fina, sendo de 43%

(passando de 40,48% para 57,89%). Contudo se a referência comparativa for a quantidade bruta de rendimento de açúcar, a partir do cacho de dendê, pode-se afirmar que a amostra média foi 228,84% mais eficiente, em produzir açúcares, do que a amostra fina, já que nos melhores ensaios (experimento 16 de ambas amostras) o percentual de rendimento foi de 17,48%, da amostra fina, contra 57,89%, da amostra média.

Tabela 5. Rendimento do tratamento hidrotérmico da fração média

Ensaio	Razão (Sól/Líq)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	1/13,33	130	150	10	1,03 2[a] ±0,27
2	1/20	130	150	10	0,79 [a] ±0,20
3	1/13,33	170	150	10	30,12 [c] ±0,80
4	1/20	170	150	10	33,43 [c] ±1,93
5	1/13,33	130	200	10	1,03 [a] ±0,08
6	1/20	130	200	10	1,28 [a] ±0,15
7	1/13,33	170	200	10	39,43 [d] ±0,98
8	1/20	170	200	10	40,48 [d] ±2,06
9	1/13,33	130	150	20	3,26 [b] ±0,18
10	1/20	130	150	20	5,23 [b] ±0,50
11	1/13,33	170	150	20	50,49 [e] ±0,84
12	1/20	170	150	20	52,89 [e] ±2,32
13	1/13,33	130	200	20	4,23 [b] ±0,24
14	1/20	130	200	20	5,23 [b] ±0,97
15	1/13,33	170	200	20	54,95 [f] ±1,98
16	1/20	170	200	20	57,89 [f] ±2,13

Todas as análises foram realizadas em triplicata; as médias das frações que apresentam a mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

O teste de Tukey evidencia que as reações ocorridas à 130°C no tempo de 10 minutos não são influenciados pela variação de água e pressão, assim apresentando rendimentos estatisticamente iguais, os quais são representados pela letra A. O mesmo comportamento de rendimento ocorre para as reações realizadas em 20 minutos, nas mesmas condições, os quais são mostrados na tabela pela letra B.

Para as reações que aconteceram à 170°C e 150bar durante 10 minutos, verifica-se que o rendimento não é alterado com a variação de volume de água

utilizado para o tratamento hidrotérmico, os quais são mostrados na tabela pela letra C, bem como os experimentos realizados à 170°C e 200bar, no mesmo tempo, não são afetados pelo volume de água, representados pela letra D.

Quando as reações ocorrem no tempo de 20 minutos, 170°C e 150bar nota-se que o volume de água não influencia no rendimento do experimento, bem como não influencia em ensaio ocorridos à 170°C e 200 bar, durante 20 minutos. Esse comportamento é evidenciado pela existência das letras E e F na tabela, ou seja, a influência da pressão gera efeitos diferentes, mas o volume de água utilizado não fornece efeito quando a temperatura é 170°C durante 20 minutos.

Comparativamente, observa-se que a diferença de resultados, entre as duas granulometrias, relaciona-se mais com a composição química das mesmas do que a granulometria em si, pois, como mostrado no item 5.2, as amostras apresentam evidentes diferenças químicas, apesar de serem oriundas da mesma matéria-prima.

Os experimento realizados à 130°C, e que utilizaram a fração fina, foram os que apresentaram maior rendimento, possivelmente pelo fato da lignina (a qual está em maior quantidade nessa amostra) estar mais o ligada, de maneira uniforme, a celulose e a hemicelulose presente na amostra, desse modo os agente hidrolítico possuem acesso mais fácil para promover, mais rapidamente, a reação inicial na amostra fina, contudo a mesma não apresenta grandes quantidades de material a ser hidrolisado, por isso apresentando baixo rendimento mesmo em condições mais intensas de hidrolise.

5.3.1 Efeitos estatísticos dos parâmetros do tratamento hidrotérmico da fração fina

Para avaliar a significância das variáveis, bem como suas interações, do tratamento hidrotérmico realizou-se a análise de variância (ANOVA) e os resultado encontram-se na Tabela 6.

Os resultados obtidos mostraram que somente a variável razão sólido/líquido não foi significativa, ou seja, a quantidade de água, nas condições estudadas, não influencia diretamente a produção de açúcares, porém as interações água x temperatura e água x tempo mostraram-se significativas,

Tabela 6. Análise de variância dos ensaios do tratamento hidrotérmico referente a fração fina

Factor	ANOVA; Var.:% Convertido; R-sqr=,98816; Adj:,98496 (Planilha - Fino (%)) 2**(4-0) design; MS Pure Error=,3639352 DV: % Convertido				
	SS	df	MS	F	p
(1)Água (ml)	0,108	1	0,1081	0,297	0,589555
(2)Temperatura (°C)	691,175	1	691,1750	1899,171	0,000000
(3)Pressão (bar)	22,845	1	22,8450	62,772	0,000000
(4)Tempo (min)	427,250	1	427,2495	1173,971	0,000000
1 by 2	2,049	1	2,0490	5,630	0,023830
1 by 3	1,384	1	1,3835	3,802	0,060011
1 by 4	2,796	1	2,7964	7,684	0,009209
2 by 3	0,167	1	0,1671	0,459	0,502839
2 by 4	25,337	1	25,3368	69,619	0,000000
3 by 4	0,065	1	0,0647	0,178	0,676097
Lack of Fit	2,410	5	0,4819	1,324	0,278932
Pure Error	11,646	32	0,3639		
Total SS	1187,231	47			

Realizou-se também o Gráfico de Pareto para mostrar qual a variável mais significativa ao nível de 95% de confiança, o resultado encontra-se na Figura 15.

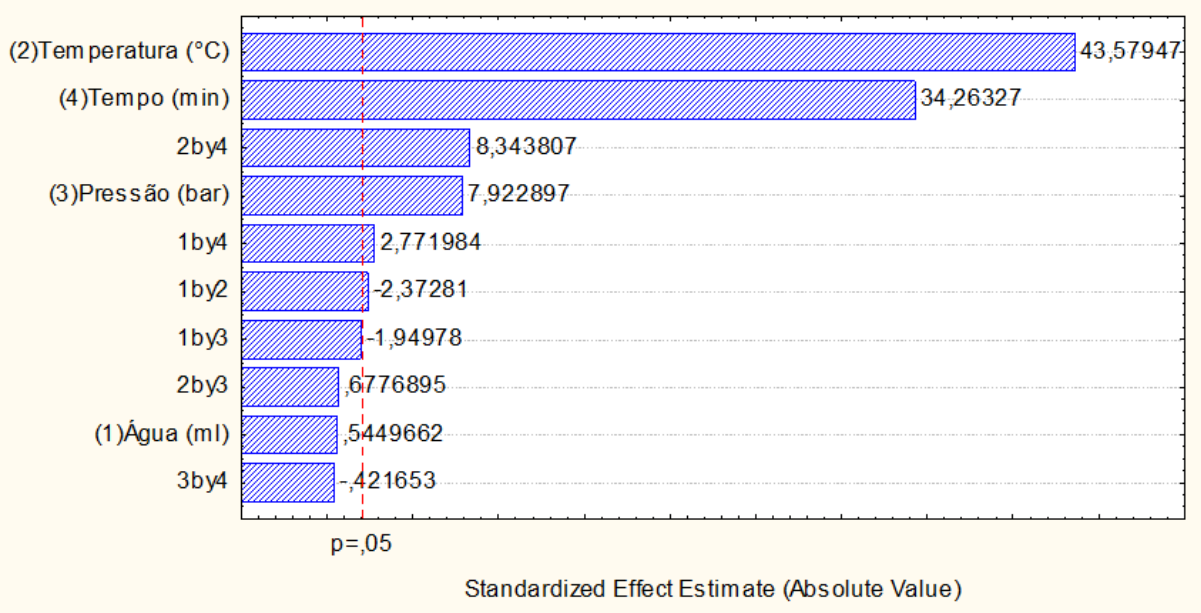

Figura 15. Gráfico de Pareto para os resultados do tratamento hidrotérmico da fração fina

Verifica-se que as variáveis tempo e temperatura possuem quase o mesmo nível de significância para a tratamento hidrotérmico, bem como a interação entre

ambos, mostrando que, basicamente, essas duas variáveis são responsáveis pelas reações do experimento. A pressão mostrou-se significante quando avaliada sem interações, muito provavelmente devido ao fato da pressão ser um precursor do ácido carbônico, ou seja, a quantidade de CO_2 presente na pressão de 150 bar foi suficiente para a formação de um meio ácido suficiente para favorecer a conversão da matéria-prima em açúcar redutor. Desse modo, a pressão em si não possui relação direta com o tratamento hidrotérmico, apesar dela, indiretamente, permitir que a água atinja elevadas temperaturas.

A formação desse sistema pressurizado permite que a água mantenha-se em estado líquido, com isso a mesma entra em contato de forma homogênea com o material, permitindo, assim, transmissão de calor de forma mais efetiva. Ratifica-se a baixa influência da água, quando interagindo com as variáveis tempo e temperatura, para a alteração do rendimento do tratamento hidrotérmico.

A partir do gráfico de Pareto observou-se que as variáveis com mais efeito foram tempo e temperatura, desse modo gerou-se uma superfície de resposta levando em consideração tais variáveis, a qual é mostrada na Figura 16.

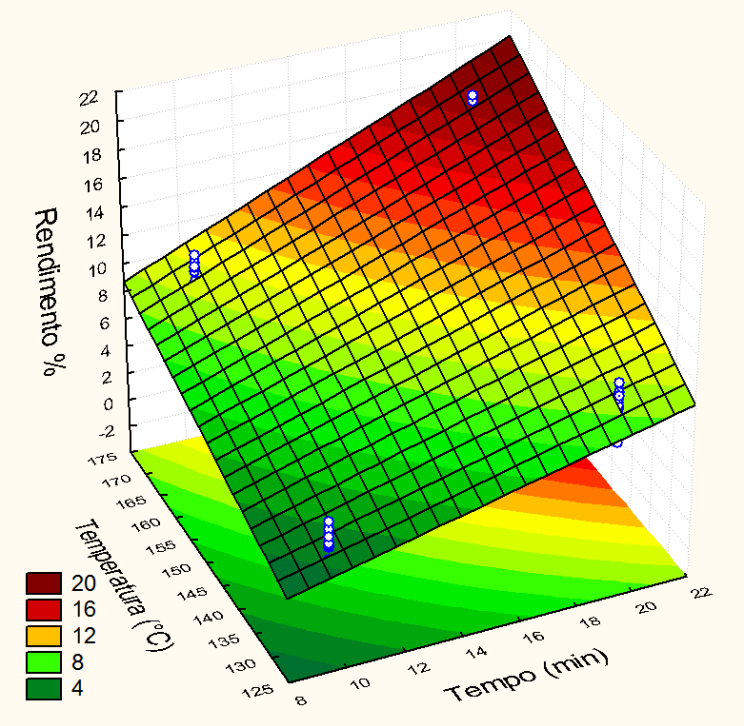

Figura 16. Superfície de resposta do rendimento do tratamento hidrotérmico da fração fina

O gráfico ratifica os resultados anteriores, mostrando que as condições mais intensas do experimento fornecem maior rendimento de açúcar redutor ao passar do tempo com o aumento de temperatura.

5.3.2 Efeitos estatísticos dos parâmetros do tratamento hidrotérmico da fração média

Para avaliar a significância das interações das variáveis do tratamento hidrotérmico foi realizado a análise de variância (ANOVA) e os resultado encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Análise de variância dos ensaios do tratamento hidrotérmico referente a fração média

	ANOVA; Var.:%Convertido;R-sqr=,99721;Adj:,99646 (%Convertido) 2**(4-0) design; MS Pure Error=1,603839 DV: % Convertido				
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Água (ml)	30,16	1	30,16	18,80	0,000135
(2)Temperatura (°C)	21369,51	1	21369,51	13323,97	0,000000
(3)Pressão (bar)	139,35	1	139,35	86,89	0,000000
(4)Tempo (min)	1405,49	1	1405,49	876,33	0,000000
1 by 2	8,51	1	8,51	5,30	0,027917
1 by 3	0,92	1	0,92	0,57	0,453998
1 by 4	2,90	1	2,90	1,81	0,188202
2 by 3	111,48	1	111,48	69,51	0,000000
2 by 4	650,84	1	650,84	405,80	0,000000
3 by 4	7,74	1	7,74	4,82	0,035414
Lack of Fit	14,98	5	3,00	1,87	0,127657
Pure Error	51,32	32	1,60		
Total SS	23793,20	47			

Relacionando as variáveis de forma independente verifica-se que todas as variáveis são significativas. As interações não significativas foram água x pressão e água x tempo.

A relação água x pressão não é significativa devido ao fato de ser uma condição termodinâmicas que tem pouca influência em líquidos, assim não apresentam nenhuma variação física quantificável pela análise estatística empregada, ou mesmo devido à falta de outras variáveis e condições no planejamento do experimento. De maneira independe, a água torna-se significativa pelo fato da quantidade de água utilizada no ensaio mínimo (razão 1/13,33) já ter sido

um volume suficiente para promover a conversão do material, por isso, baseando no planejamento utilizando, o aumento de sua quantidade não oferece mudança significativa para a produção de açúcares redutores.

O tempo mostrou-se bastante significativo na interação tempo x temperatura, pois o aumento do período a qual a matéria-prima fica exposta à temperatura do sistema favorece a reação e, consequentemente, maior rendimento de açúcar redutor, haja visto que a temperatura é a variável de maior importância do experimento.

Realizou-se também o Gráfico de Pareto para mostrar qual a variável mais significativa ao nível de 95% de confiança, o resultado encontra-se na Figura 17.

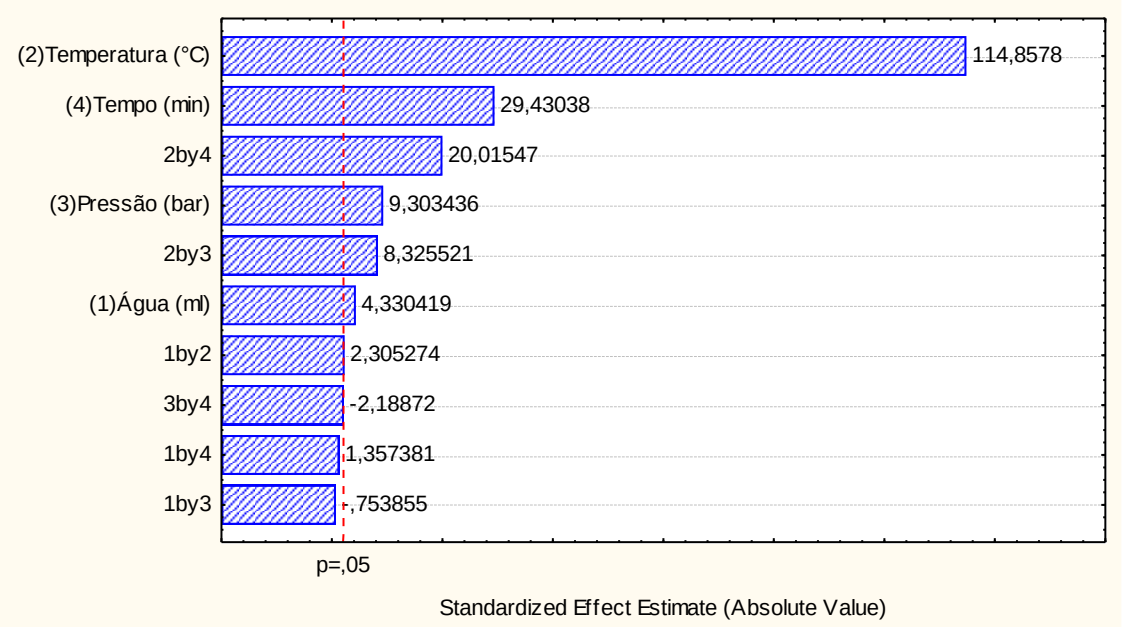

Figura 17. Gráfico de Pareto para os resultados do tratamento hidrotérmico da fração média

O comportamento observado pelo processo de hidrolise da amostra fina repetiu-se para a amostra média, ou seja, as máximas condições do tratamento hidrotérmico resultam em altos rendimentos de açúcares redutores, contudo, como já dito anteriormente, os valores comparativos finais de produção de açúcares superam em 228% os valores obtidos no tratamento hidrotérmico da fração fina, haja visto que são materiais quimicamente diferentes.

Novamente as variáveis tempo e temperatura mostraram-se mais importante para a conversão da fração média em açúcar redutor, bem como a interação entre

ambas, assim como ocorreu para a amostra fina, porém, diferentemente como o ocorrido na amostra fina, a variável pressão mostrou-se com uma importância menor.

Utilizando as variáveis mais importantes gerou-se uma superfície de resposta para a conversão da fração média. O gráfico encontra-se na Figura 18.

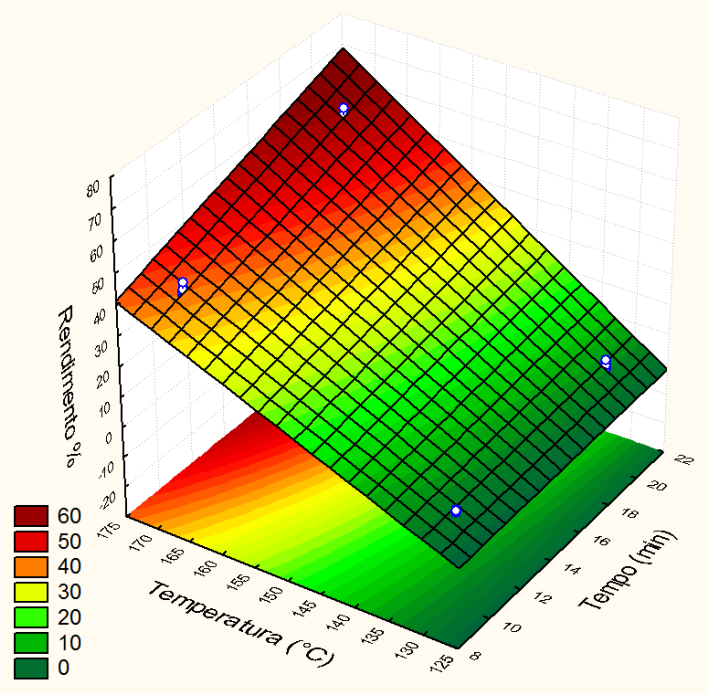

Figura 18. Superfície de resposta do rendimento do tratamento hidrotérmico da fração média

Por meio da superfície de resposta é possível visualizar o comportamento da reação, onde as curvas de nível projetadas no eixo XY do gráfico indicam que cada faixa de cor não se dispões de modo paralelo às outras interações, ou seja, as variáveis em questão apresentam influência entre si, onde o aumento de valor de uma variável eleva a o rendimento do processo, mesmo mantendo-se inalterada a outra variável.

Verifica-se também que a superfície de resposta revela a possibilidade em obter elevadas quantidade de açucares em tempos inferiores a 10 minutos, porém será necessário a utilização de temperaturas mais intensas do que aquelas utilizadas neste experimento.

Nota-se também que o gráfico informa que a temperatura mínima (125°C) não produção açúcar com o passar do tempo, mesmo em tempos superiores a 20 minutos, sendo essa temperatura a mesma utilizada no pré-tratamento em autoclave, o qual,

em analises já discutidas anteriormente, verificou-se que esta etapa não produz açúcares redutores.

5.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Com o intuito de acompanhar o modo como a frações de celulose, hemicelulose e lignina foram consumidas, realizou-se novamente a análise de fibras no material sólido oriundo do experimento 16, o qual foi de maior rendimento, de ambas amostras. O resultado encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8. Teores de celulose, hemicelulose e lignina das frações fina e média antes e após o tratamento hidrotérmico

Fibra (%)	Fração fina ATH	Fração fina DTH	Fração média ATH	Fração média DTH
Celulose	18,38	14,28	43,23	14,72
Hemicelulose	13,53	12,01	18,11	5,92
Lignina	38,28	36,92	13,92	9,79

Todas as análises foram realizadas em triplicata; As médias das amostras acompanhadas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância; ATH – Antes do Tratamento Hidrotérmico; DTH – Depois do Tratamento Hidrotérmico.

Entende-se que o material hidrolisado é um material que teve sua estrutura fortemente alterada, ou seja, outros constituintes, que não são focos desse estudos, podem ter sido produzido ou mesmo degradados, haja visto que as frações de fibra não correspondem à 100% da massa do material, contudo, em termo comparativos, verifica-se que o consumo das frações de fibras, durante a reação, ocorreram de maneira diferente nos ensaios, é possível visualizar este comportamento pelo teste de Tukey que confirma que as amostras apresentaram significativas mudanças após o tratamento hidrotérmico, porém as reações ocorreram de maneira semelhante no sentido de que tanto a fração média como a fração fina tiveram como principal fração consumida a celulose. Infere-se que a celulose é o material mais degradado independe da sua concentração, ou seja, a celulose é a fração de fibra mais susceptível a conversão.

Avaliou-se visualmente o aspecto que as fibras apresentaram antes e após o tratamento hidrotérmico, a fim de verificar se ocorre a exposição da matriz interna da

fibra ou se o rendimento do tratamento está diretamente ligado somente a granulometria das amostras.

As Figuras 19 e 20 mostram imagens das fibras aumentadas 600 vezes via microscópio ótico. Utilizou-se a técnica fotográfica “Focus Stacking” para a obtenção da imagem, a qual consiste da captura de várias imagens, com diferentes profundidades de focos, para a posterior junção das mesmas utilizando um editor de imagens avançado.

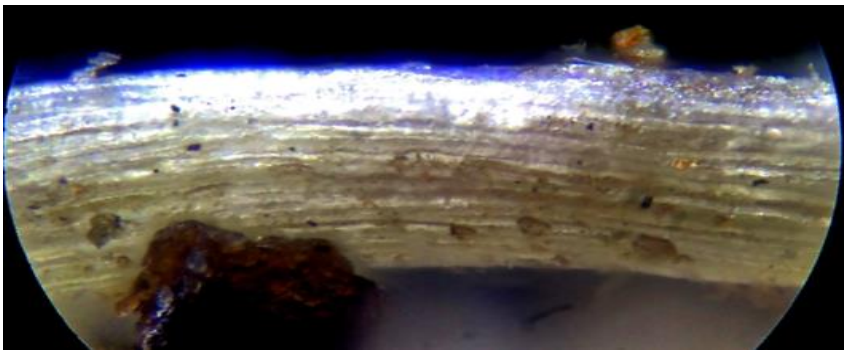

Figura 19. Cacho de fruto vazio de dendê da fração média aumentada 600 vezes

Nota-se que a fibra da amostra média é bastante coesa e não apresenta qualquer quebra em sua estrutura ou mesmo fibras soltas, evidenciando que a mesma está intacta. É possível verificar que uma única fibra é composta de várias outras fibras. A conformação apresentada dificulta o processo de conversão, pois bloqueia o acesso dos agentes hidrolítico nas camadas mais profundas da matriz estrutural.

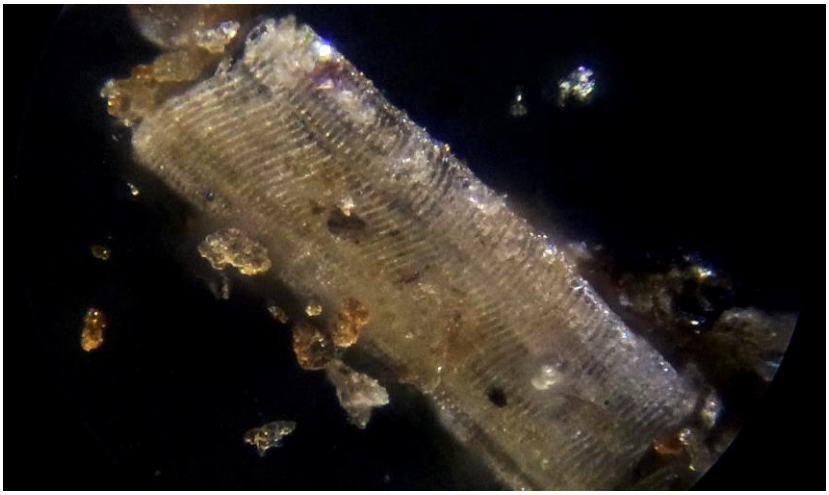

Figura 20. Cacho de fruto vazio de dendê da fração fina aumentada 600 vezes

A amostra fina apresenta, em sua grande maioria, estruturas diferentes de feixes de fibras, evidenciando que grande parte de sua composição não é constituídas de estruturas ricas em celulose e hemicelulose, por isso apresentando baixo rendimento de material hidrolisado, haja visto que celulose e hemicelulose são os principais precursores para a produção de açúcares redutores.

Não foi possível avaliar, através do microscópio ótico, o estado físico da amostra fina após o tratamento hidrotérmico, pois grande parte do material se perdia no momento da coleta da amostra líquida, pois a solubilidade da mesma é muito superior ao da amostra média, principalmente após a reação. Contudo, foi possível avaliar o estado da fração média após o tratamento hidrotérmico, como mostra a Figuras 21.

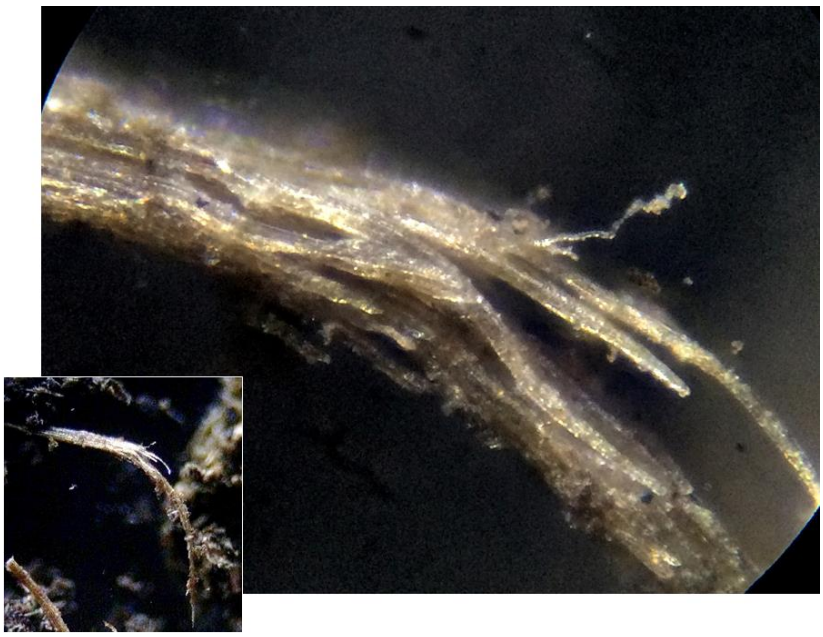

Figura 21. Cacho de fruto vazio de dendê da fração média, após o tratamento hidrotérmico, aumentada 600 vezes

Evidencia-se que a estrutura coesa da fibra, apresentada anteriormente, é fortemente afetada pelas condições de hidrolise, fazendo com que as fibras, antes unidas e uniformes, tornem-se separadas e quebradas. Quando a matriz interna da fibra é exposta as substâncias hidrolíticas, bem como as condições reacionais, podem atingir de maneira mais eficiente a matriz interna da matéria-prima, aumentando, assim, a eficiência do processo.

Por meio dos resultados é possível avaliar que amostras muito fragmentadas não influenciam diretamente o rendimento do processo, pois as condições extremas do experimento são suficientes para fragmentar as amostras e aumentar a superfície de contato das mesmas.

Para avaliar se a exposição prévia da matriz lignocelulósica favorece o rendimento do experimento realizou-se um aquecimento em autoclave, nas amostras, antes do tratamento hidrotérmico. Em seguida, efetuou-se a quantificação dos açúcares redutores após o aquecimento em autoclave e após o tratamento hidrotérmico. Utilizou-se as condições do experimento 16 e a fração média. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Influência do pré-tratamento no rendimento do experimento 16 (amostra média)

Amostra	Rendimento (%)	Desvio padrão
Fração média *in natura*	0,0121 [a]	±0,0038
Fração média (autoclave)	0,0264 [a]	±0,0042
Fração média (autoclave+ tratamento hidrotérmico)	60,83 [b]	±2,3781
Fração média (tratamento hidrotérmico)	57,89 [b]	±2,1343

As análises foram realizadas em triplicata; As médias das amostras quem apresentam a mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

Os resultados demonstram que a etapa de autoclavagem não promove significativo aumento no rendimento do tratamento hidrotérmico, bem como, possivelmente, não acorre consumo das fibras constituintes da amostra, porém, após o tratamento hidrotérmico, a amostra pré-tratada permitiu um rendimento 5,07% maior do que o melhor ensaio sem a etapa de autoclave (experimento 16, 56,89% de rendimento). Portanto, é possível afirmar que o pré-tratamento expõe as fibras mais internas da amostra, facilitando posteriormente a tratamento hidrotérmico. Porem deve-se avaliar a sua viabilidade pelo fato de não produzir uma quantidade expressiva de açúcares a realização desta etapa pode representar mais custo de que um efetivo rendimento produtivo. O teste de Tukey evidencia que, levando em consideração o rendimento do processo, o pré-tratamento não aumenta significativamente o

rendimento, como pode-se observar que os ensaio com e sem tratamento foram iguais, representados pela codificação B.

Segundo Furlan Júnior (2006) um cacho fresco de dendê apresenta, em média, 25% de seu peso bruto em fibras, portando, de forma análoga, pode-se afirmar que uma produção de 1 toneladas de cachos de dendê gerará cachos de frutos vazios na escala de 250kg, desse modo, utilizando o planejamento hidrolítico proposto, poderá ser possível a produção de até 150kg de açúcares redutores.

6 CONCLUSÃO

A cominuição permitiu a obtenção de diferentes granulometrias do cacho de dendê, as quais foram definidas como Fina, Média e Grossa, sendo as frações média e grossa quimicamente semelhantes, entre si, e a fração fina diferente de ambas. A degradação das frações de fibras (lignina, celulose e hemicelulose) ocorreram de maneira proporcional para as amostras fina e média, sendo que as frações de celulose e hemicelulose foram as mais consumidas, ou seja, através da análise de fibras observou-se que a concentração de lignina, após o tratamento hidrotérmico, teve uma pequena redução, em comparação com as outras frações, evidenciando a baixa tendência em ser hidrolisada.

O pré-tratamento em autoclave permitiu apenas um pequeno aumento nos valores de rendimentos de açúcar redutor, desse modo, com base nos valores obtidos, não é interessante a aplicação desta etapa, pois o resultado não é expressivo.

As análises físico-químicas evidenciaram que as amostras média e grossa apresentam a mesma composição, sendo a amostra fina totalmente diferente de ambas.

A amostra média obteve os melhores valores de rendimento. Os ensaios mais longos (20 minutos) e com maior temperatura (170°C) foram os que apresentaram maior percentual de rendimento ao final do experimento, ou seja, maior produção de açúcar.

Por meio da avalição microscópica é possível verificar que a amostra de cacho de dendê sofre profundas alterações estruturais por conta das condições hidrolíticas.

Os testes estatísticos provaram que as variáveis de maior importância, para o tratamento hidrotérmico, são o tempo e a temperatura, nas condições estudadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N., GERHAUSER, H. Bio-oil derived from empty fruit bunches. **Fuel**, 87, 2606-2613. (2008).

ABREU, E. F. **Novo paradigma na gestão ambiental: Produzir sem degradar!** Artigo da Secretaria de Meio Ambiente de Mato Grosso 2006. Disponível em: < http://www.mt.gov.br/imprime.php?cid=22798&sid=151>, acessado em: 10/02/2014.

AGÊNCIAPARÁ - Diretoria de Comunicação Institucional da Secretaria de Estado de Comunicação - Governo do Pará. **Pará e Malásia firmam parceria para extração e produção de óleo de palma.** Belém, 2014.

AGRIANUAL: Anuário da Agricultura Brasileira São Paulo: FNP, 2006 504p

AGUIAR, C. M. de. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo Aspergillus Níger**. Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, PR, Brasil, 2010.

ANUÁRIO DA AGRICULTURA BRASILEIRA. São Paulo: FNP, 2008 502 p

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17. ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2000.

BARCELOS, E ; AMBLARD, P ; BERTHAUD, J ; SEGUIN, M Genetic diversity and relationship in American and African oil palm as revealed by RFLP and AFLP molecular markers **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v 37, n 8, p 1105-1114, 2002

BETANCUR, G. J. V. **Avanços em Biotecnologia de Hemicelulose para Produção de Etanol por Pichia stipitis**. 2005. 123p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químico e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BOARI, A de J **Estudos realizados sobre o amarelecimento fatal do dendezeiro (*Elaeis guineensis Jacq*)** Belém: EMBRAPA, 2008 62 p (Documentos, 348)

BONN, G., CONCIN, R., Bobleter O., Hydrothermolysis—a new process for the utilization of biomass, **Wood Sci. Technol**. 17 (1983) 195–202

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento Agrário Disponível: <http://comunidades mda gov br/portal/saf/noticias/item?item_id=4105712> Acessado em: 31/03/2014

BRIDGWATER, A. V.; CZERNI, S.; PISKORZ, J. The Status of Biomass Fast Pyrolysis **Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook** [S l :] A Bridwater Editor, IEA Bioenergy, 2002 v 2 p 1-22

BRUICE, P Y. **Química Orgânica Volume 2**, 4º ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processe. **The Journal of Supercritical Fluids** 47. 2009. p373–38

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

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria – UFSA, Santa Maria, RS, Brasil, 2005.

DOMÍNGUEZ, J.M.O., 2003. **Efecto de los productos de degradación originados en la explosíon por vapor de biomasa de chopo sobre *Kluyveromyces marxianus***. Tese de Doutorado. Universidad Complutense de Madrid.

FAOSTAT – Production/Crops 2010 Disponível em: <http://faostat fao org/site/567/DesktopDefault aspx?PageID=567#ancor>

FARINAS, C.S. **Embrapa Instrumentação**. Documentos, ISSN: 1518-7179; 54. São Carlos, 13 p, 2011.

FERREIRA, W DE A ; BOTELHO, S M ; VILAR, R R L **Composição química dos subprodutos da agroindústria do dendê** Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 1998 Documentos, 119

FIDALE, L. C. **Biopolímeros Modificados: Aspectos da derivatização da celulose sob condições homogêneas de reação**. 2010. 248p. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Química Universidade São Paulo, São Paulo, 2010.

FURLAN JÚNIOR, J ; MÜLLER, A. A. **A agricultura familiar e a dendeicultura na Amazônia** Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2003

FURLAN JÚNIOR, J ; TEIXEIRA, L B ; OLIVEIRA, R F de; DANTAS, R. **Compostagem de engaços de dendê em processo natural** Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental: Palmasa, 2004.

FURLAN JÚNIOR, J **Dendê: Manejo e Uso dos Subprodutos e dos Resíduos** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) – Amazônia Oriental Belém, 2006

HARMSEN, P. F.H.; HUIJGEN, W.J.J.; BERMÚDEZ, L. M.; BAKKER, R.R.C. **Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic**. Biosynergy,Energy Research Centre of the Netherlands, 2010

HOLTZAPPLE, M.T. CELLULOSE, HEMICELLULOSE, AND LIGNIN. IN: MACRAE, R., ROBINSON, R.K., SADDLER, J.M. (Eds.), Encyclopedia of Food Science, **Food Technology, and Nutrition**. Academic Press, London, 1993, pp. 758–767, 2324–2334, 2731–2738.

INSTITUTO ADOLFO LUTZS. Normas analíticas. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. São Paulo: IAL, 2007.

JIMÉNEZ, S.C. **Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos**. Tese (Doutorado). Universidad de Huelva, Huelva, 2009.

KADLA, J K ; KUBO, S ; VENDITTI, R A ; GILBERT, R D ; COMPERE, A L ; GRIFFITH, W ; **Carbon** 2002, 40, 2913

KELLY-YONG, T. L., LEE, K. T., MOHAMED, A. R., BHATIA, S. 2007. Potential of hydrogen from oil palm biomass as a source of renewable energy worldwide. **Energy Policy**, 35, 5692-5701.

KONAN, E E et al A modeling approach of the in vitro conversion of oil palm (*Elaeis guineensis*) somatic embryos **Plant Cell, Tissue and Organ Culture, Dordrecht**, v 84, p 99-112, Aug 2005

LADISCH, M.R., LIN, K.W., VOLOCH, M., TSAO, G.T. Process considerations in enzymatic hydrolysis of biomass. Enzyme and Microbial Technology, 1983, 5, 82–102.

LAW, K.N.; WAN ROSLI, W.D.; GHAZALI, A. Oil palm empty fruit bunch. **BioResources 2** (3), 351-362. 2007.

LEE, H. Y., FAN, L T , BEARDMORE. D H Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: effects of major structure features of cellulose on enzymatic hydrolysis **Biotechnol Bioeneg** 22, suppl 1, 27-48, 1980

LORA, J S ; GLASSER, W G ; **J Polym Environ** 2002, 10, 39

LYND, L R , ELANDER, R T AND WYMAN, C E Likely features and costs of mature biomass ethanol technology **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v 57/58, p 741–761, 1996

LYND, L.R., WYMAN, C.E., GERNGROSS, T.U., Biocommodity engineering. **Biotechnology Progress** 15 (5), 1999. 777–793.

MA, A., YUSOF B. Biomass Energy from the Palm oil industry in Malaysia. **The Ingenieur, Vol. 27** September – November, 2005 pp. 18 – 25

MADER, URS K. H_2O-CO_2 mixtures: a review of p-v-t-x data and an assessment from a phase-eouilibrium point of view. **Canadian Mineralogist.** Vol. 29. 1991.

MARTINI, Paulo R R **, Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos** Tese de Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, 2009

MESA, J. Critérios **para a otimização e "scale-up"da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado** 2004 Tese (Doutorado) - Unicamp, 2004

MILEO P. C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açucar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (Ricinus communis L.).** 2011. 107

p. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo, mai. 2011.

MILLER, G. L; “Use of dinitrosalicylle acid for determination of reducing sugar”, **Anal. Chem. 11**, 426-428, 1959.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA) **Agricultura Sustentável** Brasília: MMA, 2000, 57p

MOHAMMED, M.A.A.; A. SALMIATON; W.A.K.G. WAN AZLINA; M.S. MOHAMAD AMRAN. Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study. **Bioresource Technology 110** (2012) 628–636

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; **Energy & Fuels**, 2006,v. 20, p. 848-889.

MOREIRA NETO, J. **Modelagem matemática do processo de hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar submetido a diferentes pré-tratamentos.** Universidade do estado de Campinas São Paulo 2011

MORESCHI, S. R. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of Ginger Bagasse Starch in Subcritical Water and Carbon Dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2004. 52, 1753-1758

MOSIER, N S , HENDRICKSON, R , WELCH, G , et al Corn fiber pretreatment scale up and evaluation in an industrial corn to ethanol facility. Paper 6A-04, **25th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, Breckenridge, CO, 2003b

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology 96**, 2005. 673–686

MOSIER, N.S., HALL, P., LADISCH, C.M., LADISCH, M.R. Reaction kinetics, molecular action, and mechanisms of cellulolytic proteins. Advances in **Biochemical Engineering**,1999. 65, 24–40

MÜLLER, A ; FURLAN JR , J ; CELESTINO FILHO, P **A Embrapa Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará** Documentos Embrapa Amazônia Oriental, 257, 67p , 2006

OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M.; Fundamentos de Ciência E Tecnologia de Alimentos. **Editora Manole**. 2006.

OGEDA, T L ; PETRI, D F S Hidrólise Enzimática de Biomassa **Química Nova** [online] 2010, vol 33, n 7, pp 1549-1558 ISSN 0100-4042

PACHECO T. F**, Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração**. Circular Técnica 04. EMBRAPA, Brasília, DF . Abril, 2011.

PANDEY, A ; SOCCOL, C R ; NIGAM, P ; SOCCOL, V T; VANDENBERGHE, L P S ; MOHAN, R Biotechnological potential of agro-industrial residues II: cassava bagasse **Bioresouce Technology**, Amsterdam, v 74, p 81-87, 2000

PEJÓ, M.E.T. **Bioetanol de Paja de Trigo: estrategias de integración de las etapas del processo**. Tese (Doutorado). Universidade Complutense de Madrid, MAdrid, 2010.

PINKOWSKA, H.; WOLAK, P.; ZIOCINSKA, A. Hydrothermal decomposition of xylan as a model substance for plant biomass waste e Hydrothermolysis in subcritical water. **Biomass and Bioenergy** 35, 2011. p 3902-3912.

POKU, K. Small-Scale Palm Oil Processing in África **Boletimtécnico Food and Agriculture Organization (FAO)**, 2002,148, p 59

PRIMO-YÚFERA, E ; GIL-TORTOSA, C I ; GARCÍA-BREIJO, F J Hydrolysis of corn-cob lignocellulosic residue from pentose preparation **Bioresource Technology**, Amsterdam, v 52, p 1-4, 1995

RAMOS, L P The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials **Química Nova**, São Paulo, v 26, n 6, p 863-871, 2003

RIBEIRO, E. P. **Química de Alimentos.** Ed. Blucher: Instituto Mauá de Tecnologia, 1ª ed. 2004.

ROGALINSKI T, LIU K, ALBRECHT T, BRUNNER G. Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids,** 2008;46:335–41

ROSA, M F , MEDEIROS, E S , MALMONGE, J A , GREGORSKI, K S , WOOD, D F, MATTOSO, L H C , GLENN, G , ORTS, W J , & IMAM, S H Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior **Carbohydrate Polymers**, 81, 83-92, 2010

ROSA, M F ; SOUZA FILHO, M S M ; FIGUEIREDO, M C B ; MORAIS, J P S ; SANTAELLA, S T ; LEITÃO, R C**. Valorização de Resíduos da Agroindústria Em: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**. Foz do Iguaçu, 2011

SALIBA, E. de O.S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. de; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Cienc. Rural** [online]. 2001, vol.31, n.5 [cited 2012-02-07], pp. 917-928

SEITZ, J.C., BLENCOE, J.G., 1999. The CO_2 –H_2O system: I. Experimental determination of volumetric properties at 400 degrees C, 10–100 MPa. **Geochim. Cosmochim**. Acta 63, 1559–1569

SILVA ,N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de bioassa residual da indústria de celulose**. Dissertação (Mestrado Programa de Pós - graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, J. N. C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

SILVA, R. N.; MONTEIRO, V. N.; ALCANFOR, J. A. X.; ASSIS, E. M.; ASQUIERI, E. R. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel**. Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 23, n. 3, p. 337-341, Sept./Dec. 2003.

SINGH, G ; MANOHARAN, S ; SAN, T T Unitedplantations' approach to palm oilmill by-product management and utilization In: **Porim international palm oil development conference**, 1989 Proceedings [s 1: s n], 1989, p 225-234

STERNER, S.M; BODNER, R.J.: Synthetic fluid inclusions. X. Experimental determination of P-V-T-X properties in the CO2-H2O system to 6 kb and 700"C. **Am. J. Sci**. 29l, l-54. 1991.

SUN Y., CHENG J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresurce Technology**. v. 83, p.1-11, 2002.

SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS - SUFRAMA. **Potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica: Dendê.** 2003. 12 p

Tethys Research LLC. Disponível em: http://tethysresearch.com/enzymes-in-development/hle-overview/.

Toor, S. S.; Rosendahl, L.; Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomassa: a review of subcritical water technologies. **Energy**. (2011). 36:2328-2342.

United Nations Environment Programme (UNEP); Global Environmental Alert Service (GEAS).' **UNEP**. (2011) Retrieved from http://www.grid.unep.ch/products/3_Reports/Dec_11_Palm_Plantations.pdf

URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M. Produção de biocombustíveis A questão do balanço energético **Revista de Política Agrícola**, Brasília, v 14, n 1, p 42-46, jan /mar 2005

VAN SOEST, P.J. Use of detergents in the analyses of fibrous feeds. 2. A rapid method for the determination of fiber and lignin. **J. Assoc. Off. Anal. Chem**., 46:829-35, 1963.

VAN SOEST, P.J.; WINE, R.H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. 4. Determination of plant cell wall constituents. **J. Assoc. Off. Anal. Chem**., 50:50-5, 1967.

WYMAN, C E ; DECKER, S R ; HIMMEL, M E ; BRADY, J W ; SKOPEC, C E ; VIIKARI, L Em **Polysaccharides: Strutural Diversity and Functional Versatility**; Dumitriu, S , ed ; Dekker: New York, 2005, cap 43

XU, C.; ETCHEVERRY, T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. **Fuel**, 2008, v. 87, p. 335-345.

YANG, H., YAN, R., CHIN, T., DAVID, T. L., CHEN, H. & ZHENG, C. Thermogravimetric analysis - fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. **Energy Fuels**, 18, (2004). 1814–1821.