

Área: Sustentabilidade | Tema: Produção Sustentável

**USO DE UNIDADE MULTIPROPÓSITO PARA EXTRAÇÃO E HIDRÓLISE DE BIOMASSAS VISANDO
OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO**

**USE OF MULTIPROPOSE UNIT FOR BIOMASS EXTRACTION AND HYDROLYSIS AIMING THE
OBTAINMENT OF HIGHER VALUE PRODUCTS**

Crisleine Perinazzo Draszewski, Ederson Rossi Abaide, Tássia Carla Confortin, Marcus Vinícius Tres ,

Marcio Antonio Mazutti e Giovani Leone Zabot

RESUMO

Devido ao aumento na produção de resíduos agroindustriais no estado do Rio Grande do Sul, surge a necessidade de tecnologias que sejam utilizadas para o processamento dessas biomassas. Algumas dessas biomassas podem ser aproveitadas através da extração de compostos de interesse e hidrólise para obtenção de açúcares fermentescíveis. Tecnologias vem sendo empregadas, mas essas necessitam de equipamentos distintos para cumprir com tais objetivos. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter óleo de Canola (*Brassica napus* L.) e açúcares fermentescíveis da casca de arroz utilizando a mesma unidade de extração/hidrólise, mostrando a versatilidade do sistema projetado. A unidade multipropósito consegue trabalhar individualmente com água no estado subcrítico e também com dióxido de carbono na forma supercrítica através do adequado projeto das tubulações, válvulas e bombas. Para demonstrar a versatilidade dessa unidade foram determinados os perfis cinéticos de hidrólise e o rendimento em açúcares fermentescíveis para a razão de solvente/sólido (7,5 e 15) e temperatura de processo (180, 220 e 260 °C) para a casca de arroz. Ainda foi realizado um ensaio de extração do óleo de Canola com CO₂ supercrítico em na Temperatura de 40°C e na pressão de 350 Bar.

Palavras-Chave: Biomassa, Sub-Supercrítica, Extração, Hidrólise.

ABSTRACT

Due to the increase in agroindustrial waste production in the state of Rio Grande do Sul, there is a need for technologies that are used to process these biomass. Some of these biomass can be harnessed by extracting compounds of interest and hydrolysis to obtain fermentable sugars. Technologies have been employed, but these need different equipment to meet these objectives. In this way the objective of this work was to evaluate the capacity of obtaining Canola (*Brassica napus* L.) oil and fermentable sugars from the rice husk using the same extraction / hydrolysis unit, showing the versatility of the designed system. The multi-purpose unit can work individually with water in the subcritical state and also with supercritical carbon dioxide through the proper design of pipes, valves and pumps. To demonstrate the versatility of this unit, the kinetic hydrolysis profiles and fermentable sugars yield for solvent / solid ratio (7.5 and 15) and process temperature (180, 220 and 260 °C) for the rice husk. Still one assay of Canola oil extraction with supercritical CO₂ at 40°C and pressure of 350 Bar was performed. (180, 220 and 260 °C) and Pressure (wingasasas) were carried out.

Keywords: Biomass. Sub-Supercritical. Extraction. Hydrolysis

Eixo Temático: Produção Sustentável

USO DE UNIDADE MULTIPROPÓSITO PARA EXTRAÇÃO E HIDRÓLISE DE BIOMASSAS VISANDO OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO

USE OF MULTIPROPOSE UNIT FOR BIOMASS EXTRACTION AND HYDROLYSIS AIMING THE OBTAINMENT OF HIGHER VALUE PRODUCTS

RESUMO

Devido ao aumento na produção de resíduos agroindustriais no estado do Rio Grande do Sul, surge a necessidade de tecnologias que sejam utilizadas para o processamento dessas biomassas. Algumas dessas biomassas podem ser aproveitadas através da extração de compostos de interesse e hidrólise para obtenção de açúcares fermentescíveis. Tecnologias vem sendo empregadas, mas essas necessitam de equipamentos distintos para cumprir com tais objetivos. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de se obter óleo de Canola (*Brassica napus* L.) e açúcares fermentescíveis da casca de arroz utilizando a mesma unidade de extração/hidrólise, mostrando a versatilidade do sistema projetado. A unidade multipropósito consegue trabalhar individualmente com água no estado subcrítico e também com dióxido de carbono na forma supercrítica através do adequado projeto das tubulações, válvulas e bombas. Para demonstrar a versatilidade dessa unidade foram determinados os perfis cinéticos de hidrólise e o rendimento em açúcares fermentescíveis para a razão de solvente/sólido (7,5 e 15) e temperatura de processo (180, 220 e 260 °C) para a casca de arroz. Ainda foi realizado um ensaio de extração do óleo de Canola com CO₂ supercrítico em na Temperatura de 40°C e na pressão de 350 Bar.

Palavras-chave: Biomassa, Unidade, Sub-Supercrítica, Extração, Hidrólise.

ABSTRACT

Due to the increase in agroindustrial waste production in the state of Rio Grande do Sul, there is a need for technologies that are used to process these biomass. Some of these biomass can be harnessed by extracting compounds of interest and hydrolysis to obtain fermentable sugars. Technologies have been employed, but these need different equipment to meet these objectives. In this way the objective of this work was to evaluate the capacity of obtaining Canola (*Brassica napus* L.) oil and fermentable sugars from the rice husk using the same extraction / hydrolysis unit, showing the versatility of the designed system. The multi-purpose unit can work individually with water in the subcritical state and also with supercritical carbon dioxide through the proper design of pipes, valves and pumps. To demonstrate the versatility of this unit, the kinetic hydrolysis profiles and fermentable sugars yield for solvent / solid ratio (7.5 and 15) and process temperature (180, 220 and 260 ° C) for the rice husk. Still one assay of Canola oil extraction with supercritical CO₂ at 40°C and pressure of 350 Bar was performed. (180, 220 and 260 ° C) and Pressure (wingasas) were carried out.

Keywords: Biomass. Unit. Sub-Supercritical. Extraction. Hydrolysis.

1 INTRODUÇÃO

As tendências atuais sinalizam no sentido do uso cada vez maior e mais completo de fontes vegetais disponíveis na natureza, seja para o fornecimento de alimentos, para a obtenção de bioprodutos, para a produção de materiais ou para a geração de energia.

O grande desafio da civilização moderna é se tornar uma sociedade mais sustentável, baseada no uso racional dos recursos naturais. Nesse contexto, surgiu o conceito de biorrefinaria, que prevê a conversão da biomassa em biocombustíveis, biomateriais, bioquímicos e bioenergia com baixo desperdício e mínimas emissões (JONG *et al.*, 2012).

No que diz respeito à produção de biomassas, o Brasil é considerado uma referência mundial pela sua avançada tecnologia agrícola e florestal, vasta disponibilidade de terra arável e condições edafoclimáticas favoráveis em comparação com outras partes do mundo. Nesse cenário, o estado do Rio Grande do Sul (RS) é considerado um grande centro para o desenvolvimento, aperfeiçoamento e implementação de tecnologias que visem converter a biomassa lignocelulósica em produtos através da biorrefinaria (CONAB, 2016).

Nessa expectativa algumas tecnologias vêm sendo estudadas e implementadas para obtenção de produtos de interesse dessas biomassas através do aproveitamento dos resíduos provenientes de diversas safras como as do arroz, milho, trigo, aveia, canola e demais culturas (FARIAS *et al.*, 2016).

Portanto, alternativas precisam ser propostas para aumentar a valorização dessas biomassas e tornar sua utilização sustentável. Uma das alternativas é integrar tecnologias de processamento para possibilitar a obtenção de biocombustíveis a partir da hidrólise da celulose e da hemicelulose, e ainda extração de óleo para as indústrias de alimentos e farmacêuticas. Com isso, este trabalho expõe uma revisão da literatura acerca da tecnologia de hidrólise subcrítica implementada para obtenção de açúcares fermentescíveis para posterior produção de etanol e ainda da tecnologia de extração supercrítica utilizada para a obtenção de óleo da biomassa. A partir dessa revisão, aparece como objetivo a avaliação do uso da unidade multipróposito para hidrólise subcrítica da casca de arroz e a extração supercrítica do óleo de canola. Com relação a hidrólise a principal resposta a ser estudada é o rendimento de açúcares redutores e a composição de açúcares fermentescíveis do hidrolisado. Para a extração com CO₂ supercrítica do óleo de canola a principal resposta a ser avaliada é o rendimento mássico de óleo e o tempo de extração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos fatores-chave na produção de biocombustíveis e produtos de valor agregado de biomassas, tanto do cultivo como também de resíduos agroindustriais é a seleção da tecnologia apropriada para o processamento da biomassa lignocelulósica. No entanto, existem várias características necessárias para o processamento da biomassa a serem consideradas industrialmente. Em geral, a tecnologia de processamento deve ser conduzida com degradação mínima e com recuperação máxima de componentes. Além disso, deve ter uma baixa demanda de energia ou ser realizada de forma que a energia possa ser reutilizada em outra etapa do processo (SINGH *et al.*, 2016).

Estudos publicados pela literatura que tratam de tecnologias para o processamento de diferentes resíduos agroindustriais são descritos em termos de mecanismos envolvidos e vantagens/desvantagens. As tecnologias são implementadas através de rotas biológicas, químicas e termoquímicas e através de possíveis combinações delas. Esforços e investimentos para produzir biocombustíveis e produtos de valor agregado a partir da biomassa estão crescendo rapidamente. Ao analisar o cenário agroindustrial neste campo, as perspectivas

recentes e as tendências próximas ao futuro, é possível ganhar mais conhecimento sobre as principais tecnologias de processamento (JONG *et al.*, 2012).

Considerando as tecnologias de processamento para obter energia, combustíveis, produtos de valor agregado e outros derivados de diferentes biomassas, é possível destacar a extração e hidrólise (vias químicas), pirólise, combustão, gaseificação e processamento com água no estado subcrítico (caminhos termoquímicos), e enzimática e microbiologia (vias biológicas) (MENON e RAO, 2012). Assim uma descrição da tecnologia de extração supercrítica e de hidrólise subcrítica é realizada nas seções da sequência.

2.1 Processos de extração supercrítica

Diversos processos extrativos são realizados para a obtenção de óleo de diferentes matrizes vegetais. Há, no entanto, diversas pesquisas buscando maneiras alternativas aos processos convencionais. Outro fator importante a ser apontado com relação à extração é a otimização desses métodos e busca por novas alternativas tendo como objetivo o aumento da viabilidade técnica e econômica (ZABOT *et al.*, 2018).

O óleo de diferentes matrizes vegetais é extraído por diversos processos, sendo a extração com solvente orgânico e a prensagem mecânica os mais utilizados pela indústria. A extração por solvente tem vários inconvenientes, como custo de capital e equipamentos de altas despesas operacionais, além da produção de solventes residuais (PETROVIC *et al.*, 2004). Processos mais eficientes e com menor impacto ambiental vem sendo estudados como os utilizados por Abaide *et al.* (2017), Soares *et al.* (2016) e Sallet *et al.* (2017) que utilizaram extração supercrítica utilizando dióxido de carbono (ESC-CO₂) para obter óleo da polpa de abacate, do farelo de arroz e de micro-organismos, respectivamente.

A ESC-CO₂ é considerada ideal para extração de óleos e alternativa ambientalmente segura quando comparada aos métodos tradicionais, sendo ainda vantajosa, pois há o aumento da seletividade e da automaticidade, tendo como resultados extratos livres de solventes residuais (WANG *et al.*, 2008; ISMAIL, *et al.*, 2010; ROSEIRO, *et al.*, 2013). O CO₂ é o solvente mais utilizado na ESC, pois permite ser operado em condições supercríticas a pressões relativamente baixas e temperaturas próximas a ambiente ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$; $P_c = 73,8 \text{ bar}$). Além disso, o CO₂ é reconhecido como seguro (MANTELL *et al.*, 2013), é inerte, não tóxico e não inflamável, e está facilmente disponível com elevada pureza e baixo custo (POULIOT, *et al.*, 2014; BRUNNER, 2005).

Atualmente, a extração com fluido supercrítico tem sido industrialmente utilizada na obtenção de diferentes produtos como, por exemplo, na obtenção de extratos de plantas para fins cosméticos, pela empresa Agrisana na Itália, na extração de óleos essenciais de plantas, pela empresa The Herbarie nos Estados Unidos, e na produção de tabaco sem nicotina, pela empresa Philip Morris nos Estados Unidos (MANTELL *et al.*, 2013).

A solubilidade de extratos no fluido supercrítico é função da densidade do solvente e da pressão de vapor do soluto, que está relacionada ao poder de solvatação. Para pressões supercríticas mais baixas, próximas ao ponto crítico, a solubilidade dos compostos diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a densidade do fluido diminui. No entanto, em pressões mais elevadas a mudança da densidade com a temperatura é mais moderada, sendo a pressão de vapor do soluto o fator dominante. Assim, o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do soluto, resultando no aumento da solubilidade dos compostos (BRUNNER, 2005).

Em comparação com os solventes líquidos, utilizados no processo de extração convencional, o fluido supercrítico apresenta baixa viscosidade, difundindo-se facilmente na matriz sólida, e baixa tensão superficial, permitindo penetração rápida do solvente no sólido e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da extração (POULIOT *et al.*, 2014).

2.2 Hidrólise com água subcrítica

As tecnologias hidrotérmicas são consideradas ambientalmente corretas porque utilizam água para conversão de biomassa em insumos de interesse industrial, reduzindo a utilização de solventes orgânicos (XU *et al.*, 2015). Água com condições próximas do seu ponto crítico ($T_c = 374^\circ\text{C}$ e $P_c = 22 \text{ MPa}$) é um solvente alternativo para hidrólise da biomassa. Nas condições de alta pressão e alta temperatura, há maior facilidade de penetração da água na estrutura complexa de matrizes lignocelulósicas devido a sua baixa viscosidade e alta difusividade. Ainda, há o aumento da constante de dissociação, tornando a água um ácido ou uma base forte, agindo como reagente, solvente e catalisador (COCERO *et al.*, 2018; MORESCHI *et al.*, 2004).

Na hidrólise com água subcrítica, os compostos da biomassa passam por reações tendo como produtos moléculas solúveis em água, como glicose, frutose, galactose, manose, xilose e arabinose (PRADO, FOSTER-CARNEIRO *et al.*, 2014). Durante este processo, o oxigênio presente na biomassa é removido por desidratação sob a forma de água e pela descarboxilação sob a forma de dióxido de carbono (REDDY *et al.*, 2014). O processo de hidrólise subcrítica ocorre de forma rápida, alcança temperaturas elevadas ($150 - 374^\circ\text{C}$) em pequeno intervalo de tempo, apresenta menor risco de corrosão (exceto para biomassas que tenham muitos minerais) e mínima geração de resíduos, não utiliza solventes tóxicos e não requer desintoxicação e neutralização após o tratamento (ZHU *et al.*, 2016). A água é definida em estado subcrítico quando se encontra na faixa de 100 a 374°C e com pressões acima da pressão de vapor (MATSUMURA *et al.*, 2005).

Conforme mencionado, tendo o conhecimento da composição do resíduo agroindustrial a ser hidrolisado, é possível controlar o processo com intuito de se obter os produtos desejados. Assim, alguns trabalhos foram reportados com o foco de se obter produtos de maior valor agregado através do processo de hidrólise com água subcrítica. A hidrólise de água subcrítica foi utilizada no trabalho de Prado *et al.* (2014), onde os autores avaliaram a obtenção de AR, com relação ao rendimento e cinética do processo, utilizando como biomassa a casca de coco, resíduo proveniente da indústria de alimentos. O processo foi conduzido a 208°C e 257°C por 30 min, com vazão de água de 33 mL/min sob 20 MPa . O rendimento de AR máximo foi de $11,7\%$ (em base mássica).

Outro trabalho que utilizou da hidrólise com água subcrítica para obtenção de AR foi o realizado por Lin *et al.* (2015). Na pesquisa referenciada, foi utilizada água subcrítica em reator batelada para hidrolisar a palha de arroz, tendo como melhor resultado (nas condições ótimas, 280°C e 20 MPa) rendimento de $34,6\%$ (g de AR/100 g de palha). A hidrólise com água subcrítica também foi utilizada para obtenção de açúcares fermentescíveis da casca de arroz em sistema batelada. O procedimento experimental foi realizado através da hidrólise a 10 MPa em duas etapas distintas: uma primeira hidrólise com temperatura de 230°C e uma segunda etapa à temperatura de 270°C . O tempo de reação para a primeira etapa foi de 15 minutos e para a segunda etapa foi de 30 minutos (PHAIBOONSILPA *et al.*, 2013).

2.3 Casca de arroz e Canola como fonte de produtos de valor agregado

A produção de arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo, com uma produção anual estimada em cerca de 480 milhões de toneladas, sendo a terceira “commodity” agrícola mais produzida do mundo, atrás apenas de cana-de-açúcar e milho (USDA, 2015). Em um contexto global, o Brasil é o maior produtor de arroz fora do continente asiático. Na safra de 2015 e 2016 no Brasil a área plantada com arroz era de aproximadamente 2 milhões de hectares, e a produção foi de cerca de 12 milhões de toneladas. Embora a produção esteja distribuída por todo o país, a maioria está concentrada na região

centro-sul e, para esta região, estima-se que sejam colhidas cerca de 10 milhões de toneladas (CONAB, 2016).

De acordo com Zalengera *et al.* (2014), quantidades significativas de casca de arroz são produzidas anualmente em fazendas e indústrias de transformação do arroz, mas são economicamente subutilizadas. As cascas de arroz que sobram no local de cultivo e nas unidades de processamento de arroz, respectivamente, passam por um processo gradual de biodegradação que libera metano (CH₄). Sendo que as emissões de CH₄ da cultura do arroz contribuem para 69% para o potencial de aquecimento global (BRODT *et al.*, 2014).

No cultivo e no processamento do arroz é gerado enorme volume de materiais lignocelulósicos como co-produtos. Parte das cascas são usadas pelas próprias famílias para cozinhar e aquecer água, e em grandes quantidades são queimadas caldeiras para geração de energia (SHAFIE *et al.*, 2013).

A casca de arroz é um material lignocelulósico composto principalmente de celulose, hemicelulose e lignina sendo que a composição química da casca de arroz depende da variedade do grão e da época. As fibras de celulose da casca de arroz são incorporadas numa matriz de outros biopolímeros estruturais, principalmente hemicelulose e lignina. A cristalinidade da celulose, a superfície inacessível, devido à proteção pela lignina, e o caráter heterogêneo das partículas de biomassa contribuem para a recalcitrância deste tipo de biomassa (ZABED *et al.*, 2016).

Uma alternativa para as cascas de arroz que são queimados em campos abertos é usá-los como briquetes compactos de biomassa para geração de energia. O carbono residual contido nas cinzas das cascas de arroz pode ser utilizado e o volume de cinzas gerado no processamento do arroz pode ser reduzido (YANK *et al.*, 2016).

Desde o final de 1960, pesquisas têm sido realizadas sobre a utilização de cinza de casca de arroz em concreto de cimento como um substituto parcial ao cimento Portland comum e / ou agregados finos (PODE, 2016).

Aliado ao crescente problema na produção de biomassa residual da manufatura de arroz juntamente com a necessidade de produção de energias renováveis é possível buscar como alternativa o uso da casca de arroz para produção de açúcares fermentescíveis e posterior produção de etanol (CASTRO *et al.*, 2016).

Já quando se avalia o potencial uso da canola para obtenção de óleo é importante compreender o quanto ela representa na produção mundial. A canola (*Brassica napus* L.) ocupa o terceiro lugar entre as oleaginosas mais produzidas no mundo, sendo destinada para produção de grãos, óleo e farelo para a ração. Outra característica relevante é o seu emprego como espécie promotora da quebra de ciclos de pragas e doenças que atacam outras culturas, como soja, trigo e milho. A espécie apresenta produtividade média de 1600 kg/ha e teor de óleo de 38% (CONAB, 2016).

A canola possui importância na alimentação humana, por ser alimento funcional, rica em ácidos graxos ômega 3 e 6, indicados por médicos e nutricionistas. A espécie, devido ao seu óleo traz diversos benefícios para a saúde humana, auxiliando no metabolismo do corpo, protege a pele, prevenção de câncer e diabetes, considerando por especialistas um óleo nobre (FDA, 2008).

A cultura de canola, segundo CONAB. (2017), apresentou estimativa preliminar de manutenção da mesma área da safra passada, ou seja, 47,5 mil hectares nos dois estados produtores de canola. Na participação dos estados produtores na safra 2017, com destaque para o Rio Grande do Sul, com participação de 87,1% e 86,7% na produção e área plantada, respectivamente. Em seguida vem o Paraná com participação na produção de 12,9% e 13,3% de área plantada no país.

2.4 Considerações acerca do caráter inédito desta proposta

É importante destacar que a partir do que foi exposto muitas pesquisas são realizadas para obtenção de maior valor agregado para produtos obtidos de matrizes vegetais e biomassas residuais que restam do processamento agroindustrial. Quando se avaliou a extração de óleo e a hidrólise da biomassa para obtenção de açúcares fermentescíveis e bioprodutos foi possível notar que essas pesquisas utilizam equipamentos independentes que possuem características de projetos específicas. Assim o presente trabalho buscou a partir do uso da unidade multipropósito projetada no laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE), mostrar que é possível a partir de uma unidade adequadamente projetada realizar ensaios para pesquisa tanto para estudos de extração supercrítica quanto para estudos de hidrólise subcrítica. A casca de arroz e a canola foram selecionadas devido à grande produção dessas biomassas no Rio Grande do Sul.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção e preparo de amostra para a casca de arroz e a canola

As amostras de casca de arroz foram provenientes de indústrias e de lavouras da região de Santa Maria, Rio Grande do Sul, da safra de 2016/2017. As biomassas foram secas em estufa por 24 h em 60°C. Após, foram moídas em moinhos de facas tipo *Willey* (SL 30, Solab, Sorocaba, Brasil), com grade de separação granulométrica de 20 mesh, disponível no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE). As amostras foram congeladas, mantendo a temperatura abaixo de -5°C para evitar a degradação das mesmas. Todos os ensaios experimentais foram realizados com matéria-prima da mesma safra, para evitar o uso de diferentes lotes devido a diferentes condições de cultura.

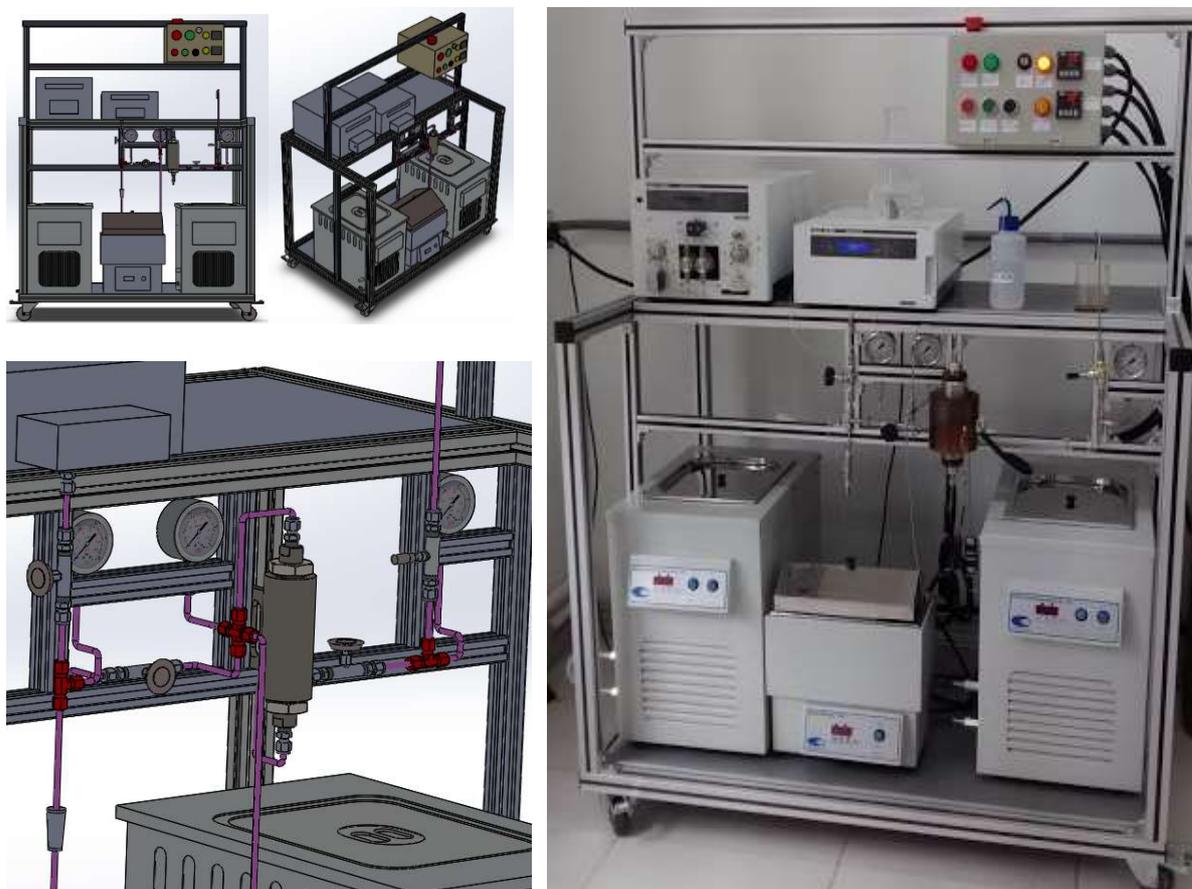
Já as amostras de Canola foram obtidas da estação agrônômica da UERGS, em Cachoeira do Sul. Antes da extração as amostras foram maceradas com pistilo e gral.

3.2 Unidade multipropósito para extração supercrítica e hidrólise subcrítica

A unidade multipropósito para hidrólise subcrítica e extração com CO₂ supercrítico é mostrada na Figura 1. O equipamento pode operar com temperaturas na faixa entre 50 e 400°C e pressões na faixa de 10 a 50 MPa (restrições dadas pelo diâmetro das tubulações e entupimento). O sistema é composto por uma bomba de alta pressão (PU4087, Jasco, Japão) para o bombeamento de água, um banho termostático (SL-152, Solab, Piracicaba) com faixa de temperatura de -10 a 120°C, para o pré-aquecimento da água, uma válvula de impedimento de retorno de fluxo, reatores de aço inoxidável 316L e Inconel com volumes de 20 a 500 mL (Figura 1; para este estudo foi usado o de 50 mL), uma jaqueta de material cerâmico equipada com termopar para medição da temperatura em seu interior e com resistência elétrica (1500 W) para o aquecimento do reator, tubulações de aço inox 316L de ¼ in e uma válvula reguladora de pressão micrométrica (3125GY, Hoke, USA). O equipamento também possui um painel de controle de temperatura para o controle das medições dos termopares, e três medidores de pressão (manômetros) localizados na saída da bomba, na entrada do reator e na saída do reator.

A maneira como será utilizado o sistema para que seja possível realizar a extração e em determinados momentos a hidrólise com água subcrítica é descrita e pode ser melhor visualizada através do esquema do aparato experimental exposto na Figura 2.

Figura 1. Unidade projetada com equipamentos e materiais para realização de hidrólise subcrítica e extração supercrítica.

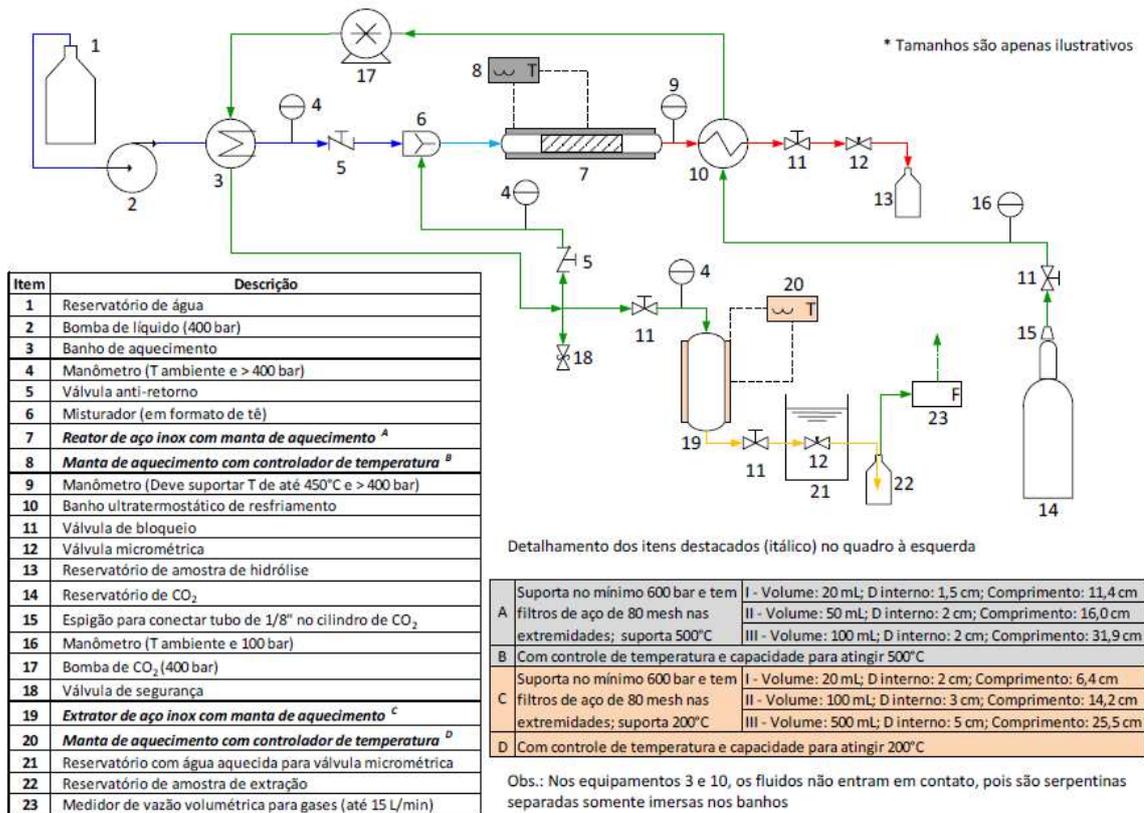


A unidade multipropósito de extração e hidrólise (está em fase de montagem) tem a configuração mostrada na Fig. 2. As linhas em verde representam as correntes de CO_2 . As linhas em azul representam a circulação de água. As linhas em amarelo representam as correntes de CO_2 + extrato e as linhas em vermelho representam as correntes do meio hidrolisado aquoso. Esta unidade é chamada de unidade multipropósito porque tem a funcionalidade de realizar a extração de óleo de matrizes vegetais a partir da tecnologia supercrítica e a hidrólise subcrítica de diferentes biomassas lignocelulósicas.

Para a realização da hidrólise com água subcrítica as amostras de casca de arroz com massas conhecidas para cada ensaio (30 g de casca) foram introduzidas (individualmente, para cada corrida) no interior do reator de hidrólise. O processo se iniciou com o bombeamento da água com vazão constante de 10 mL/min para o reator de hidrólise, sendo que a válvula micrométrica e a válvula de bloqueio estavam abertas no primeiro momento. Uma vez que o sistema foi preenchido com água (tubulações e o reator), a bomba foi desligada e fechou-se a válvula micrométrica. Então foi ligado o sistema de aquecimento da jaqueta térmica com o intuito de aumentar a temperatura e, conseqüentemente, a pressão até o valor de 25 MPa (totalmente pressurizado). O tempo inicial de bombeamento da água no reator foi de aproximadamente 5 minutos para cada ensaio.

Após se ter alcançado a pressão, a temperatura de trabalho (teste inicial foi de 260°C) foi fixada no controlador. Enquanto a temperatura aumentava até chegar o valor fixado, a válvula micrométrica foi ajustada para manter a pressão no valor de 25 MPa. Quando alcançada a temperatura, a válvula micrométrica foi parcialmente aberta e a bomba foi ligada novamente.

Figura 2. Diagrama da unidade multipropósito para a execução de extração supercrítica e hidrólise subcrítica; T: temperatura; D: diâmetro.



Para o processo, a vazão foi definida em 15 e 30 mL/min para satisfazer as razões mássicas água/sólidos para casca de arroz. Na sequência, alíquotas da solução hidrolisada foram coletadas em intervalos de tempo de 0,5 minutos (primeiros 2 minutos) e posteriormente em intervalos de 1 minuto, até o tempo de 10 minutos. Após os 10 minutos foi colocado um frasco, que ficou coletando amostra até o tempo total de 15 minutos (5 minutos de intervalo). Os frascos foram armazenados sob refrigeração por 1 h para determinação dos açúcares redutores. Os intervalos de tempo de coleta e o tempo máximo de corrida foram estipulados com base em trabalhos reportados na literatura científica (Prado, Foster-Carneiro, *et al.*, 2014; Cardenas-toro *et al.*, 2014). As variáveis estudadas no processo de hidrólise com água subcrítica da casca de arroz foram a Temperatura (180, 220 e 260°C) e razão água/sólido de 7,5 e 15.

Para a realização do ensaio de extração foi utilizada uma vazão de 4 g/min de CO₂, a Temperatura de 40°C e pressão de 350 bar. A quantidade de canola que foi colocada dentro do extrator foi de 18 g, mantendo-se assim uma razão solvente/sólido de 80. Foram realizadas coletas nos intervalos de tempo de 180, 210, 240, 300 e 360 minutos para a construção da cinética de extração.

3.3 Determinações analíticas

3.3.1 Determinação do teor de açúcar dos hidrolisados

Os hidrolisados obtidos no processo de hidrólise em água subcrítica foram analisados utilizando o método colorimétrico de Miller. (1959). O reagente DNS foi preparado de acordo com a metodologia de EMBRAPA (2013). Foram pesadas 10,6 g ácido 3,5-dinitrosalicílico, 8,3 g de metabissulfito de sódio e medido o volume de 7,6 mL de fenol. Na sequência, esses reagentes foram colocados em um béquer com 1416 mL de água destilada.

Na etapa seguinte, uma curva de calibração foi construída. Soluções com diferentes concentrações de glicose, que variaram de 0,1 a 1 g/L, foram preparadas. Uma alíquota de 1 mL de cada solução de glicose foi colocada em tubo de ensaio com 1 mL da solução de DNS previamente preparada. As amostras foram aquecidas em banho com água a temperatura próxima de 100°C durante 5 minutos. Após, as amostras foram colocadas em banho de gelo por 5 minutos. Na sequência, foram adicionados 16 mL de solução 15,1 g/L de tartarato de sódio e potássio. Com os tubos de ensaio já submetidos à reação, esses foram submetidos à leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-VIS (UV 2600, Shimadzu, Japão) para se obter a curva de calibração. Assim, as amostras que foram submetidas aos ensaios de hidrólise subcrítica foram quantificadas seguindo a mesma metodologia descrita acima, utilizando a curva de calibração e, quando necessário, foram realizadas diluições das mesmas.

3.3.2 Determinação da quantidade de óleo extraído

Para avaliar o processo de extração supercrítica do óleo de Canola foi determinado o rendimento global de extrato exposto pela Eq.(1)

$$y_o = \frac{m_e}{m_c} \quad (1)$$

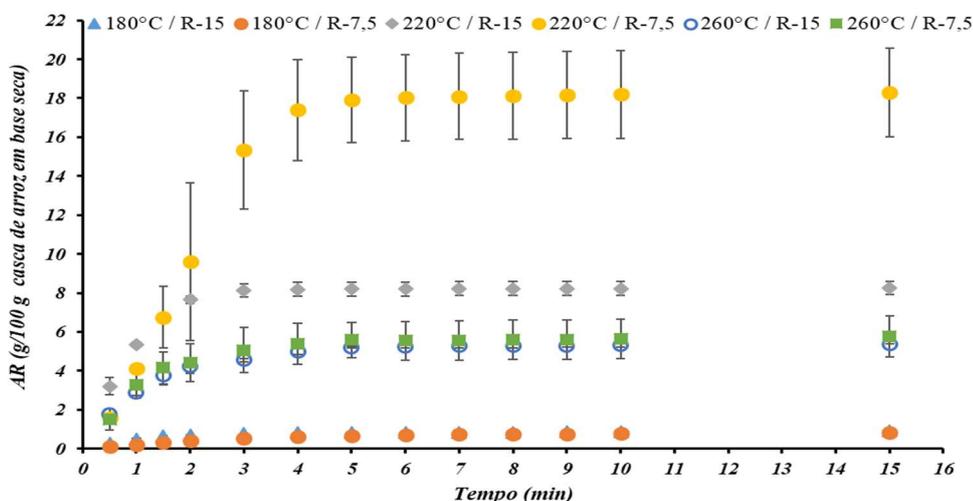
sendo: y_o é o rendimento em g de óleo/100 g de Canola; m_e é a massa de óleo extraída e m_c é a massa de canola alimentada no extrator no início do procedimento.

Para a determinação da massa foi realizada a pesagem em balança analítica do modelo (Marte, AY-220).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados na sequência referem-se à cinética de hidrólise de açúcares redutores da casca de arroz para os diferentes ensaios e a extração do óleo de canola para a condição avaliada. Os resultados da determinação do rendimento de AR equivalentes em glicose obtidos da hidrólise subcrítica da casca do arroz para as condições experimentais a 25 MPa em função do tempo são apresentados na Figuras 3.

Figura 3. Perfil cinético de AR nos meios hidrolisados de casca de arroz a 25 MPa nas diferentes condições experimentais.



* R – 7,5, representa a razão água/sólido de 7,5; R – 15, representa a razão água/sólido de 15.

Pode se observar a partir da visualização da Figura 3 que para ambas as condições o rendimento de hidrólise é máximo nos primeiros 4 minutos, sendo que para a condição experimental a temperatura de 220°C e razão água/sólido de 7,5.

Com relação a estudos reportados na literatura, não se tem informação sobre perfis cinéticos de AR de cascas de arroz em hidrólise subcrítica. No entanto, é possível expor alguns trabalhos que avaliaram o perfil cinético para AR em outras biomassas. No trabalho realizado por Prado *et al.* (2014), foram avaliados os perfis cinéticos dos hidrolisados da semente de uva desengordurada, fibra de palmeira prensada e casca de coco, sendo ambos submetidos à hidrólise com água subcrítica. Para ambos os perfis cinéticos, os rendimentos em AR continuaram aumentando em tempos superiores a 15 minutos. Isso demonstra que as taxas de degradação da casca e palha de arroz foram superiores às taxas de degradação para a semente de uva desengordurada, fibra de palmeira prensada e casca de coco, uma vez que a razão entre as massas e as vazões foram semelhantes. No trabalho em questão, Prado *et al.* (2014) utilizaram 34 g de biomassa frente à vazão de 33 mL/min. Neste trabalho de tese (presente pesquisa), foram utilizadas 30 g de casca de arroz seca frente a 30 mL/min e 20 g de palha de arroz seca frente a 20 mL/min.

Ainda avaliando o perfil cinético para hidrólise com água subcrítica, pode-se citar o trabalho de Mayanga-Torres *et al.* (2017). Os autores avaliaram a hidrólise de resíduo da indústria de café e utilizaram 5 g de biomassa com água em vazão de 10 mL/min. Nas pressões de 22,5 e 30 MPa, com o aumento da temperatura de 150 para 250°C, a taxa de degradação da biomassa para obtenção de açúcares foi menor. Após 24 minutos de processo, o rendimento se manteve constante (não havendo mais hidrólise a partir desse tempo).

Para melhor visualização do rendimento final para cada condição experimental é apresentado na Tabela 1 os resultados para o rendimento final em açúcares redutores.

Tabela 1. Rendimento acumulado de AR após 15 minutos (final do processo) de hidrólise da palha e da casca de arroz em regime permanente.

Razão mássica água/sólidos (R)	Temperatura (°C)	AR (g/100 g)
7,5	180	0,8 ± 0,1
15	180	0,9 ± 0,1
7,5	220	18,2 ± 2,2
15	220	8,2 ± 0,3
7,5	260	5,7 ± 1,0
15	260	5,3 ± 0,1

Para a casca de arroz, observa-se que a melhor condição para obtenção de açúcares a partir da hidrólise subcrítica é a mesma obtida para a palha, embora com rendimento de 18,3 ± 2,3 g/100 g.

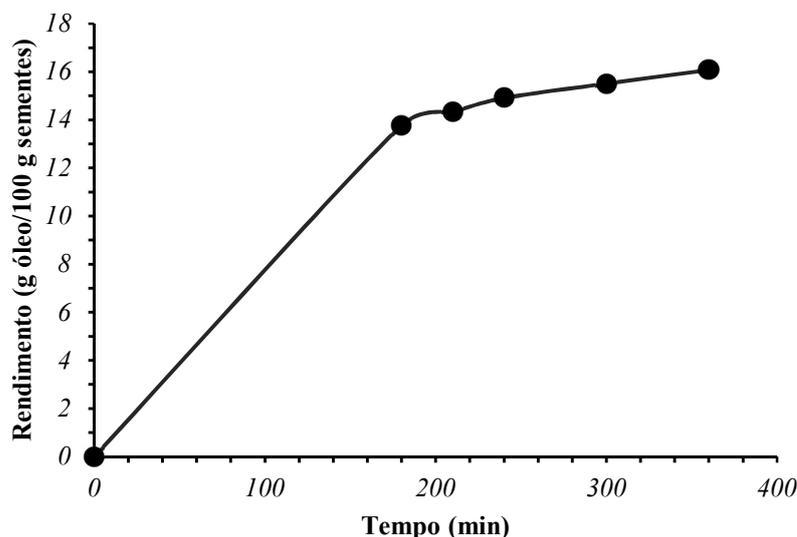
É interessante também notar que a temperatura de 180°C os rendimentos em AR são baixos, tanto para a palha quanto para a casca de arroz. Isso também foi verificado por Abdelmoez *et al.* (2014), que utilizou água subcrítica para obter açúcares fermentescíveis da palha de trigo. Segundo os autores, o rendimento em açúcares para a temperatura de 180°C ficou aproximadamente em 4%. Com o aumento da temperatura para 200°C, o rendimento aumentou para aproximadamente 16%.

Próximos da temperatura de 220°C os rendimentos são mais elevados para outros trabalhos encontrados na literatura. Lacho-Perez *et al.* (2017) realizaram a hidrólise com água subcrítica da palha de cana-de-açúcar e obtiveram rendimento de 32% para açúcares utilizando a temperatura de 200°C e pressão de 10 MPa. Já Prado, *et al.* (2014), que hidrolisaram o bagaço

de cana-de-açúcar com água no estado subcrítico obtiveram maior rendimento de açúcares (16 %) utilizando a temperatura de 213 °C e pressão de 20 MPa.

Abaixo segue na Figura 4 a cinética de extração para o óleo de canola.

Figura 4. Perfil cinético de extração do óleo de canola extraído a 40°C, 350 bar e com vazão de 4g/min de CO₂.



A partir do gráfico exposto na Figura 4 é possível observar que o rendimento de óleo de canola fica na ordem de 16,07 % e como pode ser observado pelo gráfico que a curva mostra uma tendência ao crescimento, mostrando que possivelmente para maiores tempos de extração o rendimento seria maior.

Tendo em vista que o teor de óleo em média fica ao redor de 38 % (CONAB, 2016), e que esse valor pode variar de acordo com a região de cultivo esse rendimento mostra-se satisfatório uma vez que o óleo extraído a partir da tecnologia com CO₂ supercrítico não necessita de etapas posteriores de purificação.

Esse resultado é superior ao encontrado por BURDO *et al.* (2017) que avaliou a extração do óleo de canola utilizando álcool e hexano como solventes e sistema micro-ondas para auxiliar no processo de extração. Os autores obtiveram um resultado de 3 e 2,25% utilizando hexano e álcool, respectivamente como solventes. Já quando utilizaram o sistema micro-ondas para auxiliar na extração utilizando uma potência de 1 MW, obtiveram 6 e 3,75% utilizando hexano e álcool, respectivamente como solventes.

Isso demonstra que a tecnologia supercrítica tem como principal vantagem a obtenção de rendimentos maiores e o uso de um solvente mais limpo.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o projeto adequado de uma unidade multipropósito para extração supercrítica e hidrólise subcrítica se mostra uma alternativa interessante quando se pretende viabilizar o processamento de diferentes biomassas.

A partir dos resultados de hidrólise da casca de arroz utilizando água no estado subcrítico foi possível expor o potencial desta unidade para a obtenção de açúcares fermentescíveis. O rendimento par açúcares redutores (fermentescíveis) foi obtido em intervalo de tempos pequenos, mostrando a eficiência desta tecnologia

Com relação ao perfil cinético de extração do óleo de canola, pode se explicitar que o a extração com CO₂ supercrítico tem capacidade de obter rendimentos satisfatórios quando se analisa o teor máximo de óleo de canola (em médio 38%). Ainda, comparando com outro trabalho da literatura foi possível notar que a tecnologia com CO₂ supercrítico tem maior potencial para extração do óleo de canola com rendimento de 2,6 vezes maior.

5 AGRADECIMENTOS

A FAPERGS - Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS - pelo apoio financeiro. Ao projeto do Edital 01/2017 – ARD, processo 17/2551-0000893-6 e ao projeto do EDITAL 04/2016 - PROGRAMA DE NUCLEAÇÃO DE GRUPOS DE PESQUISA, processo 16/2551-0000522-2.

6 REFERÊNCIAS

- ABAIDE, E. R.; ZABOT, G. L.; TRES, M. V.; MARTINS, R. F.; FAGUNDEZ, J. L.; NUNES, L. F.; DRUZIAN, S.; SOARES, J. F.; DALPRÁ, V.; SILVA, J. R. F.; KUHN, R. C.; MAZUTTI, M. A. Yield, composition, and antioxidant activity of avocado pulp oil extracted by pressurized fluids. *Food and Bioproducts Processing*, v. 102, p. 289-298, 2017.
- ABDELMOEZ, W.; NAGE, S. M.; BASTAWESS, A.; IHAB, A.; YOSHIDA, H. Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products. *Journal of Cleaner Production*, v. 70, p. 68-77, 2014.
- Applications. Second ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2014. p. 33–60.
- BRODT, S.; KENDALL, A.; MOHAMMADI, Y.; ARSLAN, A.; YUAN, J.; LEE, I. S.; LINQUIST, B. Life cycle greenhouse gas emissions in california rice production. *Field Crops Research*, v. 169, p. 89-98, 2014.
- BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 21-33, 2005.
- BURDO, O.; BANDURA, B.; KOLIANOVSKA, L.; DUKULIS, I. EXPERIMENTAL RESEARCH OF OIL EXTRACTION FROM CANOLA BY USING MICROWAVE TECHNOLOGY 16th International Scientific Conference Engineering for Rural 2017.
- CARDENAS-TORO, F. P.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; PETENATE, A. J.; FILHO, F. M.; MEIRELES, M. A. A. Integrated supercritical extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 42-48, 2014.
- Chemistry.378 ed.p.549-562.2004.
- COCERO, M. J.; CABEZA, A.; ABAD, N.; ADAMOVIC, T.; VAQUERIZO, L.; MARTÍNEZ, C. M.; PAZO-CEPEDA, M. V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 133, p. 550-565, 2018.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Conjuntura mensal. 2017 – Acesso em junho de 2018. Disponível em:
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_02_20_14_43_57_canola_-_conjuntura_mensal-_janeiro_2017.pdf
- CONAB. Follow-up of brazilian safra 2015/2016 - grains - eleventh survey. National supply company, v. 11, p. 1-176, 2016. ISSN 2318-6852.
- disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A
- EMBRAPA. Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS 2013.

FARIAS, D.; MACHADO, G.; EICHLER, P.; BONEBERG, B.; RAYE, F.; VILARES, M.; GOMES, L.; SANTOS, F. Cenários e perspectivas das principais culturas do Rio Grande do Sul em processos de biorrefinaria. *Revista Eletrônica Científica da UERGS*, v. 2, p. 1-16, 2016.

FDA. U.S FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. USA, 2008. Acesso em: 15 de junho. fraction regulates the expression of antioxidant and oxidative stress related genes in stressed rat's liver. *Nutrition & Metabolism*, v. 7, n. 23, p. 1-13, 2010.

HALL M, BANSSL P, LEE J.H, REALFF, M.J, BOMMARIUS A.S, Biological pretreatment of cellulose: Enhancing enzymatic hydrolysis rate using cellulose-binding domains from cellulases. *Bior Techn.* v.102, p. 2910-2915, 2011.

ISMAIL, M.; AL-NAQEEB, G.; MAMAT, W. A. A.; AHMAD, Z. Gamma-oryzanol rich JONG, E. D.; HIGSON, A.; WALSH, P.; WELLISCH, M. Bio-based Chemicals: Value Added Products from Biorefineries. IEA Bioenergy, Task 42 Biorefinery. 2012

LACHO-PEREZ, D.; TOMPETT, G. A.; GUERRA, P.; TIMKO, M. T.; ROSTAGNO, M. A.; MARTÍNEZ, J.; FOSTER-CARNEIRO, T. Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. *Bioresource technology*, v. 243, p. 1069-1077, 2017.

LIN, R.; CHENG, J.; DING, J.; SONG, W.; QI, F.; ZHOU, J.; CEN, K. Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis. *Bioresource Technol.* 186: 8-14 p. 2015.

MANTELL, C. et al. Supercritical fluid extraction. In: RAMASWAMY, S.; HUANG, H.-J.; RAMARAO., B. V. Separation and Purification Technologies in Biorefineries. First ed. John Wiley & Sons V p. 79-100, 2013.

MATSUMURA, Y.; MINOWA, T.; POTIC, B.; KERSTEN, S. R. A.; PRINS, W.; VANSWAAIJ, W. P. M.; BELD, B. V.; ELLIOT, D. C.; NEUENSCHWANDER, G. G.; KRUSE, A.; ANTALJR, M. J. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, v. 29, n. 4, p. 269-292, 2005.

MAYANGA-TORRES, P. C.; LACHO-PEREZ, D.; REZENDE, C. A.; PRADO, J. M.; MA, Z.; TOMPETT, G. T.; TIMKO, M. T.; FOSTER-CARNEIRO, T. Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: recovery of sugars and phenolic compounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, n. 1, p. 75-85, 2017.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 522-550, 2012.

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*, v. 52, p. 1753-1758, 2004.

PETROVIC, M., ELJARRAT, E., LOPEZ DE ALDA, M.J. & BARCELÓ, D. Endocrine PHAIBOONSILPA, N.; OGURA, M.; YAMAUCHI, K.; RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Two-step hydrolysis of rice (*Oryza sativa*) husk as treated by semi-flow hot-compressed water. *Industrial Crops and Products*, v. 49, p. 484-491, 2013.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1468-1485, 2016.

POULIOT, Y.; CONWAY, V.; LECLERC, P. Separation and Concentration Technologies in Food Processing. In: CLARK, S.; JUNG, S.; LAMSAL, B. Food Processing: Principles and PRADO, J. M.; FOLLEGATI-ROMERO, L. A.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; MAUGERI-FILHO, F.; MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 86, p. 15-22, 2014.

PRADO, J. M.; FOSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; FOLEGATTI-ROMERO, L. A.; MAUGERI-FILHO, F.; MEIRELES, M. A. A. Obtaining sugars from coconut husk,

defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 89, p. 89-98, 2014.

R.C.A. Castro, B.G. Fonseca, H.T.L. Santos, I.S. Ferreira, S.I. Mussato, I.C. Roberto, Alkaline deacetylation as a strategy to improve sugars recovery and ethanol production from rice straw hemicellulose and cellulose, *Industrial Crops and Products* In Press (2016).

RABELO S.C, ANDRADE R.R, MACIEL FILHO R, COSTA A.C, Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. *Fuel*. v.136, p. 349-357, 2014.

REDDY, H. K.; MUPPANENI, T.; SUN, Y.; LI, Y.; PONNUSAMY, S.; PATIL, P. D.; DAILEY, P.; T.SCHAUB; HOLGUIN, F. O.; DUNGAN, B.; COOKE, P.; LAMMERS, P.; VOORHIES, W.; LU, X.; DENG, S. Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production. *Fuel*, v. 133, n. 1, p. 73-81, 2014.

ROSEIRO, L. B.; DUARTE, L. C.; OLIVEIRA, D. L.; ROQUE, R.; BERNARDO-GIL, M. G.; MARTINS, A. I.; SEPÚLVEDA, C.; ALMEIDA, J.; MEIRELES, M.; GÍRIO, F. M.; RAUTER, A. P. Supercritical, ultrasound and conventional extracts from carob (*Ceratonia siliqua* L.) biomass: Effect on the phenolic profile and antiproliferative activity. *Industrial Crops and Products*, v. 47, p. 132–138, 2013.

SALLET, D.; ABAIDE, E.; MARCUZ, C.; ARIOTTI, G.; PRÁ, V. D.; UGALDE, G.; ZABOT, G. L.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C. Obtaining fatty acids from *Mortierella isabellina* using supercritical carbon dioxide and compressed liquefied petroleum gas. *J. Supercrit. Fluids*, v. 122, p. 79-87, 2017.

SHAFIE, S. M.; IMAHLIA, T. M.; MASJUKI, H. H. Life cycle assesment of rice straw co-firing with coal power generation in Malaysia. *Energy*, v. 57, p. 284-294, 2013.

SINGH, R.; KRISHNA, B. B.; MISHRA, G.; KUMAR, J. Strategies for selection of thermo-chemical process for the valorisation of biomass. *Renewable energy*, v. 98, p. 1226-237, 2016.

SOARES, J. F.; PRÁ, V. D.; SOUZA, M.; LUNELLI, F. C.; ABAIDE, E.; SILVA, J. R. F.; KUHN, R. C.; MARTÍNEZ, J.; MAZUTTI, M. A. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. *J. Food Eng.*, v. 170, p. 58-63, 2016.

survey on new monitoring strategies and occurrence. *Analytical and Bioanalytical*

USDA. Food Price policy in an era of market instability. Colorado, United States: 2015.

WANG, C.; CHEN, C.; WU, J.; WANG, L.; CHANG, C. J.; HO, W. Designing supercritical carbon dioxide extraction of rice bran oil that contain oryzanols using response surface methodology. *Journal of Separation Science*, v. 31, p. 1399-1407, 2008.

XU, H.; WANG, W.; LIU, X.; YUAN, F.; GAO, Y. Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 946-954, 2015.

YANK, A.; NGADI, M.; KOK, R. Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressura densification for rural applications. *Biomass and Bioenergy*, v. 84, p. 22-30, 2016.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable energy Reviews*, v. 66, p. 751-774, 2016.

ZABOT, G. L.; BITENCOURTE, I. P.; TRES, M. V.; MEIRELES, M. A. A. Process intensification for producing powdered extracts rich in bioactive compounds: An economic approach. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 119, p. 261-273, 2018.

ZALENGERA, C.; BLANCHARD, R. E.; EAMES, P. C.; JUMA, A. M.; CHITAWO, M. L.; GONDWE, K. T. Overview of the Malawi energy situation and a pestle analysis for

sustainable development of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 38, p. 335-347, 2014.

ZHU, Z.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; LI, B.; LU, H.; DUAN, N.; SI, B.; SHEN, R.; LU, J.

Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 220-227, 2016.