

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

MARCO ANTÔNIO DA FONSECA SOBRINHO

**NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDÚSTRIAS: O POTENCIAL
DO CAROÇO DE AZEITONA**

Bagé

2024

MARCO ANTÔNIO DA FONSECA SOBRINHO

**NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDÚSTRIAS: O POTENCIAL
DO CAROÇO DE AZEITONA**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado
ao Curso de Engenharia Química da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da
Rosa

Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de
Almeida

Coorientadora: MSc. Tereza Longaray
Rodrigues

Bagé

2024

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

F676n Fonseca Sobrinho, Marco Antônio da
Nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais: o
potencial do caroço de azeitona / Marco Antônio da Fonseca
Sobrinho. 82 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2024.

"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Resíduo lignocelulósico. 2. nanomaterial. 3.
olivicultura. 4. eco-friendly. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

MARCO ANTONIO DA FONSECA SOBRINHO

**NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: OPOTENCIAL DO CAROÇO
DE AZEITONA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 09 de julho de 2024.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa

Orientadora

UNIPAMPA

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientador

UNIPAMPA

Ma. Tereza Longaray Rodrigues

Coorientadora

Prof. Dr. Marcilio Machado Moraes

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/07/2024, às 08:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Tereza Longaray Rodrigues, Usuário Externo**, em 18/07/2024, às 09:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/07/2024, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/07/2024, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1494722** e o código CRC **5CD6FBA2**.

Referência: Processo nº 23100.011900/2024-35 SEI nº 1494722

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela sabedoria e direção concedidas durante toda a jornada.

À minha família, pelo amor incondicional, apoio constante e compreensão nos momentos desafiadores ao longo desta jornada. Sem o encorajamento de vocês, não teria sido possível alcançar este marco em minha vida. À Tereza, por todo apoio, amor e compreensão mesmo nos momentos mais difíceis e desafiadores.

Aos meus orientadores, prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa, prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida e MSc. Tereza Longaray Rodrigues pelo suporte, orientação e pela constante inspiração. Suas contribuições foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional, e sou grato por ter tido a oportunidade de aprender com suas experiências e conhecimentos. Também expresso minha gratidão a todos os professores pelo valioso aprendizado proporcionado.

Agradeço aos amigos que fiz na faculdade pela companhia, apoio mútuo e momentos compartilhados, em especial ao Julio Henrique e o Julio Chilanti, por estarem ao meu lado desde o início desta jornada.

Ao grupo de pesquisa GPEPSP, em especial aos companheiros da nanocelulose Tereza, Paula, Deyvid, Tainá, Isabela, André e Márcio por toda ajuda nos laboratórios, nas pesquisas e pelos momentos compartilhados. Minha gratidão também ao Nicolas e o Julio Chilanti pela ajuda em diversos momentos da pesquisa.

Aos técnicos dos laboratórios da Engenharia Química e Engenharia de Alimentos pelo auxílio e disposição.

Aos professores Dr. Wladimir Hernandez Flores e Dr. André Gündel pelas análises de caracterização.

“Resplandecente é a sabedoria, e sua beleza é inalterável: os que a amam, descobrem-na facilmente”.

Sabedoria 6,12

RESUMO

A olivicultura (cujo fruto é a azeitona) apresenta uma profunda importância histórica, cultural e econômica em diversos países. No Brasil, é uma cultura que vem crescendo, devido a programas de incentivo de produção nacional, o que ocasionou em um aumento produtivo, que se supera ano após ano, e o Rio Grande do Sul é o maior produtor, representando 75% da área total plantada de oliveiras do país. Com a crescente produção de azeite, há também uma crescente produção de resíduos oriundos desse processo. O presente trabalho tem como objetivo estudar o reaproveitamento do caroço da azeitona como matéria-prima para produção de nanocelulose. Para isso, foram avaliados três pré-tratamentos distintos (alcalino, hidrotérmico e *acetosolv*), sendo que os materiais pré-tratados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e difração de Raios-X (DRX), a fim de identificar a metodologia com menor teor de lignina e hemicelulose e com maior índice de cristalinidade. A análise termogravimétrica confirmou que, para os três métodos, houve redução de lignina e hemicelulose, no entanto, o pré-tratamento *acetosolv* apresentou os melhores resultados, no que se refere à remoção dos compostos amorfos. A análise do índice de cristalinidade (*IC*) demonstrou que as três metodologias promoveram um aumento na cristalinidade, em decorrência da remoção de compostos não-celulósicos. As metodologias alcalina e hidrotérmica, obtiveram um *IC* de 68,61% e 72,18%, respectivamente. Já o método *acetosolv* apresentou um *IC* de 82,31%, sendo, portanto, o pré-tratamento mais adequado para o caroço de azeitona. Com o emprego do ultrassonicador de alta intensidade (HIUS), a morfologia da nanopartícula de celulose obtida foi analisada em microscopia de força atômica (AFM), a qual apresentou diâmetro na faixa de 24 a 80 nm, sendo classificada como celulose nanofibrilada (CNF). A análise termogravimétrica da nanocelulose demonstrou uma queda na estabilidade térmica do material, devido a maior presença de regiões amorfas com o emprego do HIUS, sendo comprovado pela análise em DRX, que apresentou uma queda da cristalinidade de 82,31% (pré-tratamento selecionado) para 32,08%. Por fim, foi possível concluir que o emprego do caroço de azeitona para produção de celulose, e posterior de nanocelulose, consiste em uma alternativa promissora para o reaproveitamento do resíduo oleícola. Essa abordagem pode abrir caminhos para futuras aplicações tecnológicas, oferecendo soluções inovadoras e contribuindo para o desenvolvimento na região do Pampa gaúcho.

Palavras-chave: Resíduo lignocelulósico; nanomaterial; olivicultura; *eco-friendly*.

ABSTRACT

Olive cultivation (whose fruit is the olive) holds significant historical, cultural, and economic importance in various countries. In Brazil, it is a crop that has been growing due to national production incentive programs, resulting in increasing productivity year after year. Rio Grande do Sul is the largest producer, accounting for 75% of the total area planted with olive trees in the country. With the increasing production of olive oil comes a corresponding increase in waste generated from this process. This study aims to investigate the reuse of olive stone as a raw material to produce nanocellulose. To achieve this, three distinct pre-treatments (alkaline, hydrothermal, and *acetosolv*) were evaluated, and the materials obtained were characterized using thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD) in order to identify the methodology with the lowest lignin and hemicellulose content and the highest crystallinity index. Thermogravimetric analysis confirmed that all three methods resulted in reduced lignin and hemicellulose content; however, *acetosolv* pretreatment yielded the best results in terms of removing amorphous compounds. Crystallinity index (*CrI*) analysis demonstrated that all three methodologies increased crystallinity due to the removal of non-cellulosic compounds. Alkaline and hydrothermal methods achieved *CrI* values of 68.61% and 72.18%, respectively. The *acetosolv* method exhibited a *CrI* of 82.31%, thus proving to be the most suitable pretreatment for olive stone. Using high-intensity ultrasonic treatment (HIUS), the morphology of the obtained cellulose nanoparticle was analyzed using atomic force microscopy (AFM), revealing diameters ranging from 24 to 80 nm, classified as nanofibrillated cellulose (NFC). Thermogravimetric analysis of the nanocellulose indicated a decrease in thermal stability due to increased presence of amorphous regions induced by HIUS, as confirmed by X-ray diffraction (XRD), which showed a reduction in crystallinity from 82.31% (for the selected pretreatment) to 32.08%. Ultimately, it was concluded that employing olive stone for cellulose production, and subsequently for nanocellulose, represents a promising alternative for reusing oleic residue. This approach can create opportunities for future technological applications, providing innovative solutions and contributing to development in the Pampa region of Rio Grande do Sul.

Keywords: Lignocellulosic residue; nanomaterial; oliviculture; eco-friendly.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corte transversal da azeitona.	16
Figura 2 – Mapa da produção de azeitona no Brasil em 2022 (em toneladas).....	17
Figura 3 – Produção de azeitona no Brasil e Rio Grande do Sul (em toneladas).....	18
Figura 4 – Diagrama da obtenção do azeite de oliva.....	19
Figura 5 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.	21
Figura 6- Monômeros da hemicelulose.	23
Figura 7 - Fenilpropanóide elementar da lignina.....	23
Figura 8 – Estrutura química da celulose.	24
Figura 9 – Etapas de produção da nanocelulose a partir de biomassas.	27
Figura 10 – Esquema da purificação da celulose.	28
Figura 11 – Tipos de pré-tratamentos.....	28
Figura 12 – Métodos de síntese de nanocelulose.	30
Figura 13 – Meio de ação da hidrólise ácida na celulose.	32
Figura 14 – Meios de ação do HIUS na celulose.	32

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes biomassas.	21
Quadro 2 – Nomenclaturas da nanocelulose.	25
Quadro 3 – Vantagens e desvantagens dos principais tipos de pré-tratamento.....	29
Quadro 4 – Tipos de polpação organosolv.	30
Quadro 5 – Vantagens e desvantagens dos principais métodos de obtenção de nanocelulose.	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Olivicultura	16
3.1.1 Olivicultura no Brasil.....	17
3.1.2 Resíduos da indústria do azeite	18
3.2 Biomassa lignocelulósica	20
3.2.1 Hemicelulose	22
3.2.2 Lignina.....	23
3.2.3 Celulose.....	24
3.3 Nanocelulose.....	25
3.3.1 Extração e purificação da celulose	27
3.3.2 Síntese da nanocelulose	30
4 ARTIGOS.....	34
4.1 Artigo 1 (III WENDEQ 2023)	35
4.2 Artigo 2 (Congrega Urcamp 23).....	41
4.3 Artigo 3 (III MultiMAT).....	53
4.4 Artigo 4 (41° ENEMP).....	60
5 CONCLUSÕES.....	70
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europea* L.) é a única árvore da família Oleaceae que apresenta frutos comestíveis, além de ser uma das árvores cultivadas mais antigas do mundo (Kostelenos e Kiritsakis, 2017a; Rodrigues e Correia, 2009). O surgimento da árvore, como é conhecida hoje, é datada de 4000-3000 anos a.C., na região da Palestina e Síria, correspondente à antiga região da Mesopotâmia e Pérsia (Giovacchino, Di, 2000; Rodrigues e Correia, 2009). A azeitona, fruto da oliveira, apresenta grande importância comercial até os dias atuais, sendo extensivamente utilizada como matéria-prima na produção de azeite e na forma de conserva (Bianchi, 2003; Brake *et al.*, 2014; Luchetti, 2000).

O Rio Grande do Sul se destaca na produção de azeite e azeitona no país, com cerca de 75% da área total plantada e com produção de quase 450 mil litros no ano de 2022 (Ambrosini *et al.*, 2022; IBGE, 2023). No entanto, a produção de azeite gera elevada quantidade de resíduo. Entre eles as folhas e o bagaço de azeitona, composto por polpa e caroço de azeitona que é comumente utilizado como biomassa na geração de energia (Fernández-Bolaños *et al.*, 1999; García Martín *et al.*, 2020; Rodríguez *et al.*, 2008). Com essa elevada produção de resíduos, diversos estudos vêm sendo realizados visando reaproveitar tais recursos, como a extração de compostos fenólicos, aplicação em curativos e embalagens alimentícias à base de biopolímeros (Martiny *et al.*, 2021; Paulino, 2022; Pereira, 2019; Rosa *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2023), produção de carvão ativado (Kiełbasa *et al.*, 2022; Raupp *et al.*, 2021) e obtenção de lignina (Almeida, 2022).

O caroço da azeitona presente no bagaço de azeitona apresenta composição dada majoritariamente por lignina e holocelulose (hemicelulose e celulose), sendo considerado, portanto, uma biomassa lignocelulósica (Baruah *et al.*, 2018; Fernández-Bolaños *et al.*, 1999; Lee, Hamid e Zain, 2014). Devido a essas características, o caroço vem sendo estudado na produção de biocombustíveis (García Martín *et al.*, 2020; Mata-Sánchez *et al.*, 2014), biossorvente e carvão ativado (Agarwal *et al.*, 2022; Al-Ghouti e Dib, 2020; Biron, 2016; Corral-Bobadilla *et al.*, 2021), obtenção de acetato de celulose (Hamed *et al.*, 2015; Rodrigues, 2021), na produção de celulose microcristalina e nanocristalina (Hasanin, Kassem e Hassan, 2023; Hassan *et al.*, 2014), com a finalidade de se agregar valor ao resíduo.

A celulose tem despertado interesse em diversos pesquisadores, uma vez que é o polímero natural mais abundantes do planeta, sendo encontrada em resíduos agroindustriais, plantas e árvores, algas e fungos (Barton, 1988; Baruah *et al.*, 2018; Heinze, 2015). Tendo em vista a abundância desses materiais, diversas pesquisas têm sido realizadas visando a extração da celulose e posterior redução à sua estrutura nanométrica, a qual é denominada nanocelulose (Hassan *et al.*, 2014; Phanthong *et al.*, 2015; Rodrigues, 2023). A nanocelulose, por sua vez, pode ser utilizada em várias aplicações tecnológicas, tais como reforço mecânico em materiais compósitos, embalagens alimentícias, filmes, tratamento de água, sensores eletrônicos e na área da biomedicina (Grishkewich *et al.*, 2017a; Tahir *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2021).

Desde 2014 o Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (GPEPSP), da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), vem desenvolvendo pesquisas para o reaproveitamento de biomassas na Região do Pampa Gaúcho e, juntamente com o Laboratório dos Olivais, pesquisas para o reaproveitamento dos resíduos da indústria da olivicultura da região (Martiny *et al.*, 2021; Paulino, 2022; Pereira, 2019; Rosa *et al.*, 2020). Como exemplo, os trabalhos realizados por Rodrigues (2021) e Almeida (2022), onde os autores estudaram a obtenção de acetato de celulose e lignina a partir do caroço de azeitona. Com isso, o presente trabalho se justifica no sentido de propor a continuidade das pesquisas para o reaproveitamento de resíduos provenientes da olivicultura com a finalidade de se valorizar tais subprodutos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve como finalidade reaproveitar o caroço presente no bagaço de azeitona como fonte de celulose para posterior obtenção de nanocelulose.

2.2. Objetivos específicos

- Obter uma fração rica em caroço de azeitona (CAz) proveniente do bagaço de azeitona (BAz) através da separação em leite de jorro;
- Obter o comportamento fluidodinâmico do bagaço (BAz) em leite de jorro;
- Caracterizar o caroço (CAz) através das análises termogravimétrica (TGA), granulométrica e difração de raios-X (DRX);
- Produzir celulose purificada (CP) através das metodologias: alcalina (Metodologia 1); hidrotérmico (Metodologia 2); e *acetosolv* (Metodologia 3);
- Caracterizar a celulose purificada (CP) obtida pelas três metodologias, através das análises termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X (DRX);
- Realizar a síntese da nanocelulose a partir da celulose purificada (CP) através do método de ultrassom de alta intensidade (HIUS);
- Realizar a caracterização do material obtido após o emprego do HIUS, através das análises TGA, AFM e DRX.

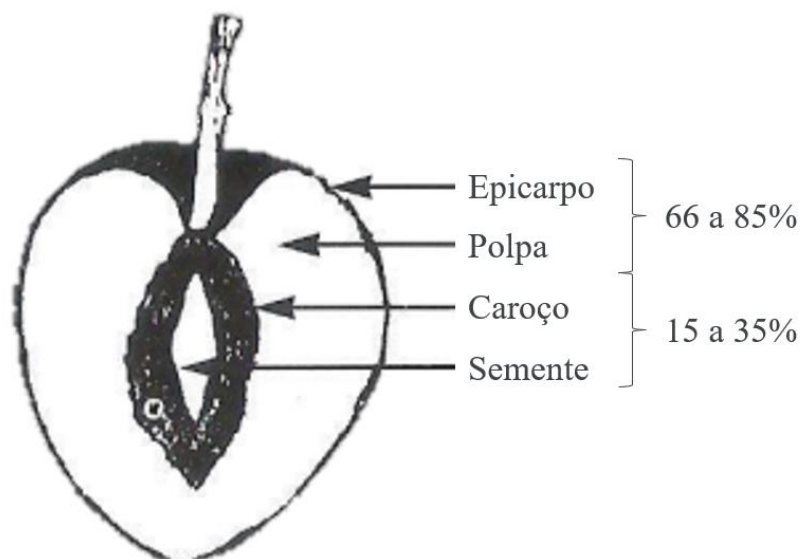
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Olivicultura

A oliveira (*Olea europea* L.) é uma árvore cultivada há milênios e acredita-se que seu surgimento, como conhecida hoje, se deu na região da Palestina e Síria, correspondente à antiga Mesopotâmia e Pérsia, sendo sua origem datada de 4000-3000 anos a.C. (Giovacchino, Di, 2000; Rodrigues e Correia, 2009). A oliveira é a única planta da família Oleaceae que apresenta frutos comestíveis, os quais apresentam grande importância comercial até os dias atuais, sendo largamente utilizados como matéria-prima para a produção de azeite de oliva ou comercializados na forma de conserva (Bianchi, 2003; Brake *et al.*, 2014; Luchetti, 2000).

Do ponto de vista botânico o fruto da oliveira, é considerado uma drupa ovoide, que apresenta 3 estruturas distintas: exocarpo (epicarpo), mesocarpo (polpa) e endocarpo (caroço). A semente, presente na parte interna do caroço, junto com o caroço, representa cerca de 15 a 35% da massa total da fruta, enquanto a polpa e a epiderme equivalem a cerca de 66 a 85% da massa total (Bianchi, 2003; Paiva-Martins e Kiritsakis, 2017; Rodrigues e Correia, 2009), como representado na Figura 1.

Figura 1 – Corte transversal da azeitona.



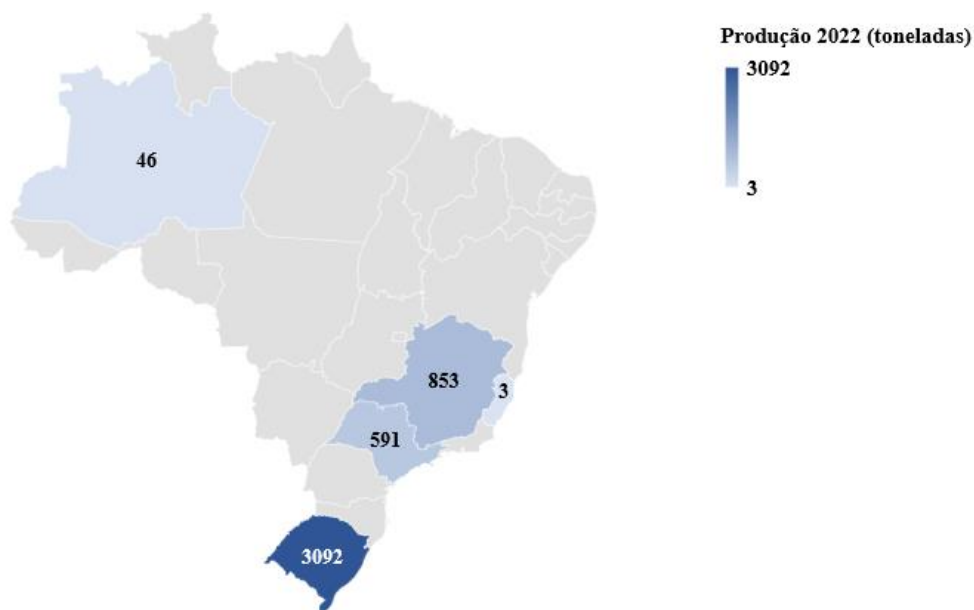
Fonte: Adaptado de Ramalheiro (2009)

3.1.1. Olivicultura no Brasil

O Brasil é considerado um dos maiores importadores no mundo, tendo importado e consumido cerca de 100 mil toneladas de azeite e 125,5 mil toneladas do fruto em conserva no ano de 2022, o que representa próximo de 8% e 18,2% da importação mundial do azeite e da azeitona em conserva, respectivamente (International Olive Council, 2023).

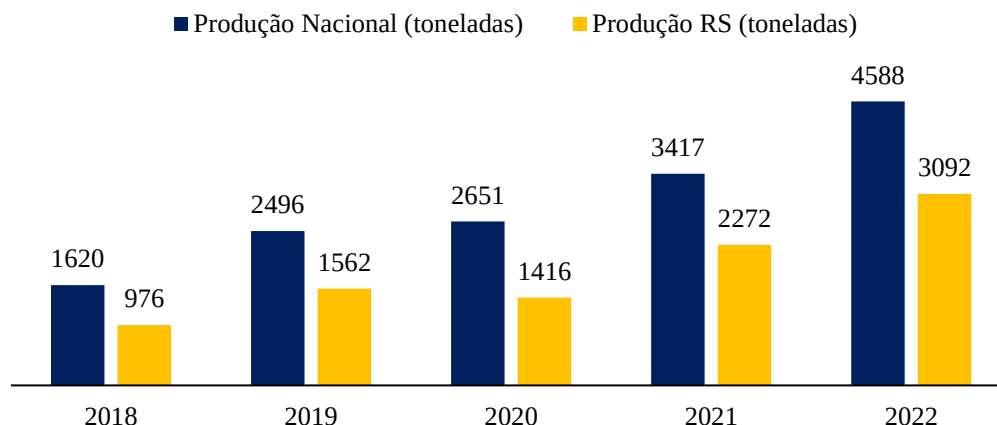
No ano de 2022, o Brasil apresentou recorde na sua produção de azeitona, que é dada majoritariamente pelo Estado do Rio Grande do Sul, que representa cerca de 75% da área destinada à colheita de azeitonas no país, sendo responsável por aproximadamente 67,4% da produção nacional de azeitonas (IBGE, 2023), como demonstrado na Figura 2. A Figura 3 representa o aumento da produção de azeitona no país entre os anos de 2018 e 2022, em relação à produção no Estado do Rio Grande do Sul.

Figura 2 – Mapa da produção de azeitona no Brasil em 2022 (em toneladas).



Fonte: Adaptado de IBGE (2023)

Figura 3 – Produção de azeitona no Brasil e Rio Grande do Sul (em toneladas).



Fonte: Adaptado de IBGE (2023)

3.1.2. Resíduos da indústria do azeite

Há cerca de 5000 anos atrás para se extrair o óleo da azeitona era utilizado um método hoje conhecido como “prensagem”, onde as olivas primeiramente deveriam ser moídas em um tipo de almofariz de pedra, e a pasta resultante desse processo era alocada em uma placa de pedra com ranhuras e prensadas, para liberar o óleo e a água vegetal do fruto. Essa água com óleo era separada naturalmente pela ação da gravidade, através da decantação (Giovacchino, Di, 2000; Kapellakis, Tsagarakis e Crowther, 2008).

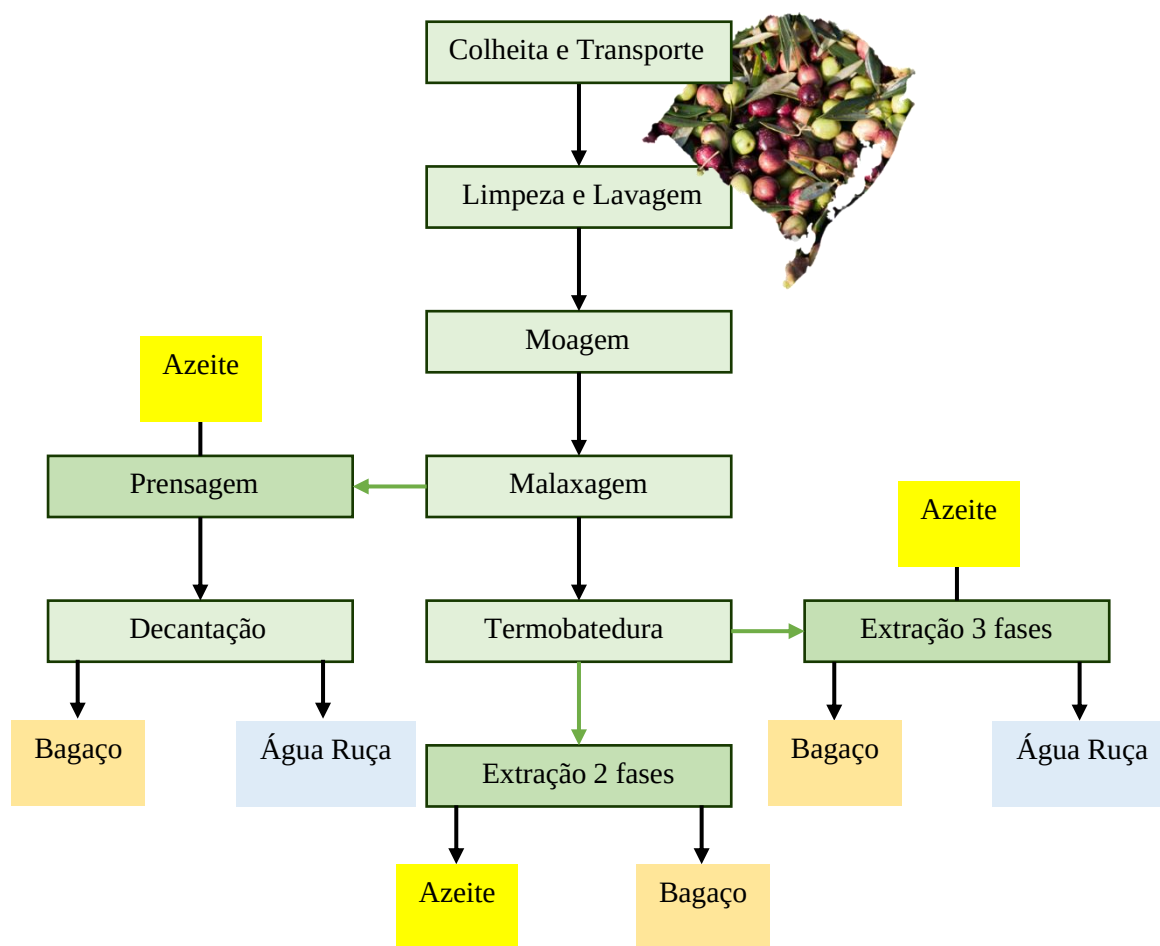
Atualmente, graças ao avanço tecnológico, o método de prensagem foi aprimorado, e uma nova técnica para se obter o azeite de oliva surgiu, o método da extração, que pode ocorrer em duas ou três fases (Böhmer, 2018; Fernández-Bolaños *et al.*, 2004; Medeiros *et al.*, 2016; Rodrigues, 2021). O método de prensagem, apesar de ser o mais antigo, é menos eficiente quando comparado ao método de extração, tanto de duas fases quanto de três fases (Moura-Rodeghiero, 2016). Além disso, na tentativa de se obter um maior rendimento, também é feita a extração do bagaço da azeitona através de solventes apolares, como o hexano, obtendo o “azeite de bagaço” (Cuevas, Sánchez e García, 2015; García Martín *et al.*, 2020; Medeiros *et al.*, 2016).

A vantagem da extração em duas fases, é a não necessidade de adição de água durante o processo, uma vez que é feita a separação através de centrífugas, o que evita a formação de água ruça, tendo apenas o bagaço úmido como resíduo, também chamado de “alpeorujo” ou

“alperujo”, que é formado por bagaço e água do próprio vegetal (Alburquerque *et al.*, 2006; Fernández-Bolaños *et al.*, 2004; Medeiros *et al.*, 2016; Rodrigues, 2021).

A extração em três fases era o método mais utilizado até a década de 1990, onde, assim como no método de prensagem, é necessário se adicionar uma quantidade considerável de água à pasta formada após a moagem da azeitona, tendo um sistema de 3 fases (azeite, água ruça e bagaço) (Böhmer, 2018; Rodrigues, 2021). A Figura 4 mostra as rotas de produção de azeite de oliva e de bagaço.

Figura 4 – Diagrama da obtenção do azeite de oliva.



Fonte: Adaptado de Di Giovacchino (2000)

A água ruça, de acordo com Martins (2016), é formada por água (83 a 94%), sais minerais (0,4 a 2,5%) e matéria orgânica (lipídios, açúcares, polialcoóis, polifenóis, pectinas e ácidos voláteis) (4 a 18%). O bagaço, no entanto, é formado por partes do endocarpo, epicarpo

e mesocarpo triturados, além de azeite residual e água. O uso de solventes possibilita realizar a extração do óleo residual presente no bagaço (Fernández-Bolaños *et al.*, 1999; García Martín *et al.*, 2020; Medeiros *et al.*, 2016; Rodríguez *et al.*, 2008).

Segundo a literatura, o bagaço de azeitona gerado durante a produção de azeite é classificado como uma biomassa lignocelulósica. Essa biomassa é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que são componentes essenciais na estrutura celular das plantas (FERNÁNDEZ-BOLAÑOS *et al.*; 2004; HEREDIA-MORENO *et al.*, 1987; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014).

3.2. Biomassa Lignocelulósica

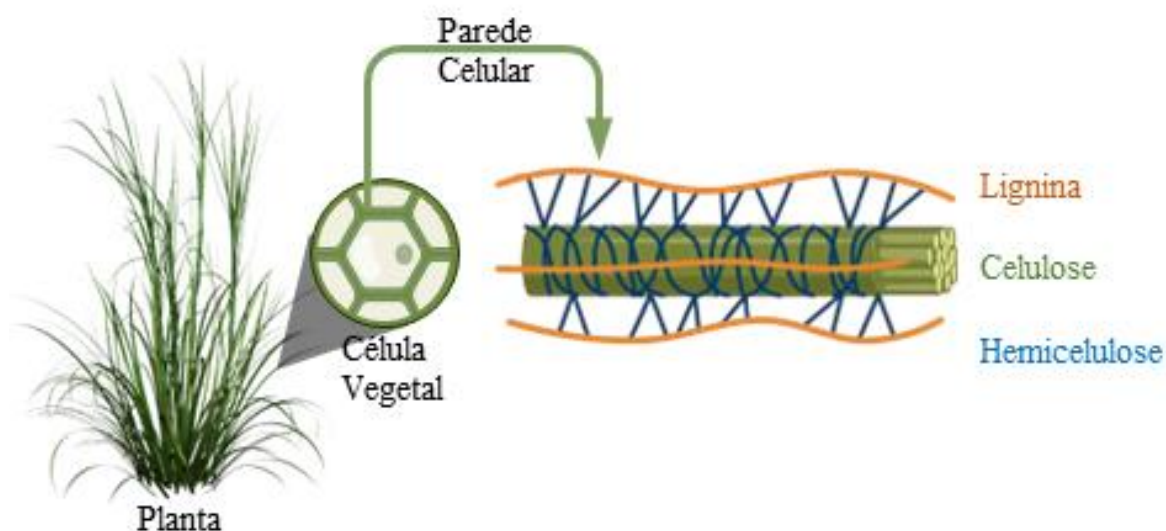
O agronegócio é uma das bases econômicas no Brasil, sendo um setor estratégico que vem crescendo no país. Em 2022, a exportação de commodities agrícolas e pecuários fechou em mais de US\$ 159 bilhões (MAPA, 2023), contribuindo, nesse ano, com cerca de 25% do PIB nacional, sendo desse valor total, aproximadamente 70% foram apenas do ramo agrícola (CEPEA e CNA, 2023). De acordo com Vaz Júnior (2020), a agroindústria está relacionada a atividade socioeconômicas fundamentais à sociedade, tais como a produção de alimentos, fibras, energia (etanol, biodiesel e biogás), insumos (fertilizantes, surfactantes, ésteres e ácidos orgânicos) e materiais (polímeros e resinas). No entanto, com o aumento na produção agrícola, diversos resíduos são gerados, seja na forma sólida, líquida ou gasosa (Siqueira *et al.*, 2017; Vaz Júnior, 2020).

As biomassas lignocelulósicas consistem em materiais orgânicos de fonte renovável, tais como produtos e resíduos agrícolas, árvores, plantas, fungos, algas, alguns tipos de animais marinhos e bactérias (Blomqvist *et al.*, 2007; Chen, 2014; Heinze, 2015; Vaz Júnior, 2020). A lignocelulose é considerada o material natural mais abundante na Terra, sendo composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, os polímeros naturais mais abundantes no planeta (Blomqvist *et al.*, 2007; Chen, 2014; Heinze, 2015).

As plantas, diferente dos animais, apresentam suas células envoltas por uma rígida parede celular, composta por matéria lignocelulósica (Tarchevsky e Marchenko, 1991). A celulose é um polímero linear, que fica envolta por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, as quais garantem as características físico-químicas da biomassa (Barton, 1988; Baruah *et al.*, 2018; Blomqvist *et al.*, 2007; Duff e Murray, 1996; Harada e Goto, 1982; Lee, Hamid e

Zain, 2014). Tal estrutura pode ser vista no esquema apresentado na Figura 5. Alguns exemplos de biomassas e sua composição química estão identificados no Quadro 1.

Figura 5 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Heinze (2015)

Quadro 1 – Composição de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes biomassas.

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Caroço de Azeitona	39,6 – 43,1	27,4 – 30,5	27,8 – 32,1	HEREDIA-MORENO <i>et al.</i> (1987)
Polpa de Azeitona	7,47 – 9,90	7,89 – 9,68	26,29 – 30,22	FERNÁNDEZ-BOLAÑOS <i>et al.</i> (2004)
Palha de Cana de Açúcar	36,6 – 43,0	30,3 – 36,3	19,2 – 24,0	MARIÑO; CYPRIANO; TASIC (2021)
Bagaço de Laranja	14,2 – 19,6	15,6 – 19,6	4,2 – 4,6	
Resíduo do Café	37,3 – 39,3	28,9 – 31,5	14,2 – 15,8	
Palha de Mostarda	36,0 – 37,0	16,8 – 176	24,1 – 25,1	SINGH; SINHA; KUNDU (2021)

Fonte: Autor (2024)

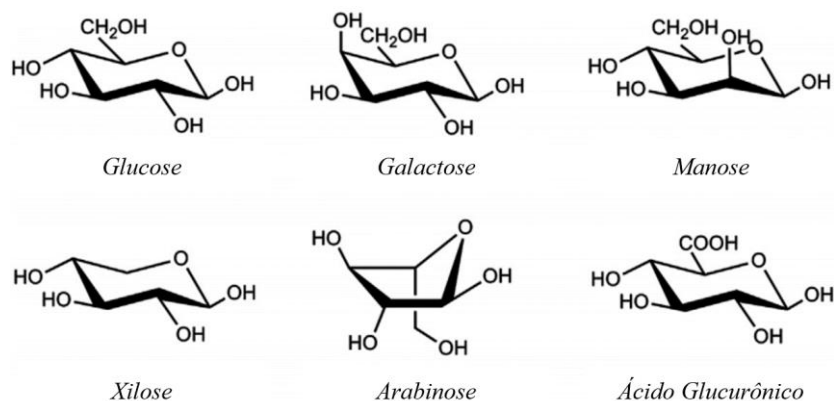
É importante destacar que as biomassas lignocelulósicas constituem parte da parede celular das plantas, interligadas em uma rede complexa, na qual as microfibrilas de celulose são rodeadas por hemicelulose e lignina. Essa complexidade estrutural, aliada à presença de lignina, que confere rigidez à parede celular, está associada à recalcitrância da biomassa, ou seja, à resistência da biomassa à degradação (AKHTAR *et al.*, 2016; GAO; YANG; HAN, 2021; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014).

Conforme ilustra o Quadro 1, é possível se identificar que a composição de lignina, hemicelulose e celulose são diretamente afetadas pela biomassa analisada. De acordo com (Nogueira, 2012), fatores como o cultivar, regime de irrigação, condições edafoclimáticas, estado de desenvolvimento do fruto, dentre outros fatores, influenciam a composição de cada composto na biomassa. É importante destacar que, conforme a literatura, o caroço da azeitona apresenta uma proporção significativamente maior de celulose, quando comparado com a polpa da azeitona, o que o torna uma fonte mais propícia à produção de celulose e nanocelulose (Fernández-Bolaños *et al.*, 2004; Heredia-Moreno *et al.*, 1987).

3.2.1.Hemicelulose

A hemicelulose é um dos principais componentes presente na biomassa lignocelulósica, sendo um polímero amorfo e heterogêneo, que envolve as fibras de celulose, e pode penetrar a mesma através dos seus poros. Quando comparada à celulose, a hemicelulose apresenta cadeias menos longas e de menor cristalinidade, devido à presença de ramificações, o que confere ao polímero uma elevada solubilidade em água e em meios alcalinos, além de baixa resistência física. A composição da hemicelulose é diferente, dependendo da fonte do material, sendo formado majoritariamente por 6 glicosídeos: xilose, arabinose, manose, glicose, ácido glucurônico e galactose (Bonechi *et al.*, 2017; Chen, 2014; Duff e Murray, 1996; Li *et al.*, 2013). A Figura 6 mostra os principais glicosídeos presentes na hemicelulose.

Figura 6- Monômeros da hemicelulose.

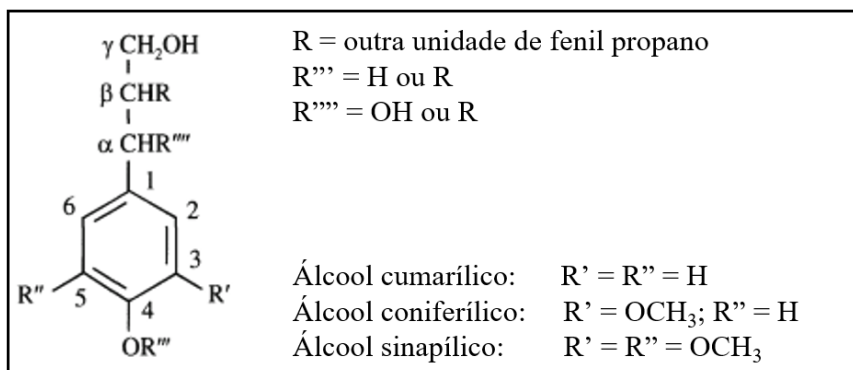


Fonte: Adaptado de LI et al. (2013)

3.2.2. Lignina

A lignina é um polímero fenilpropanóide, amorfo e altamente ramificado, sendo o segundo biopolímero mais abundante no planeta, seguido da celulose. Lignina é o nome dado a um conjunto de substâncias que circundam a celulose e hemicelulose na parede celular, sendo a responsável pela rigidez da estrutura lignocelulósica. É formada por unidades de fenolpropano não lineares e ligadas de maneira aleatória, em que os três principais monômeros são o álcool cumarílico (4-(3-Hidroxi-1-enil)fenol), álcool coniferílico (4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol) e álcool sinapílico (4-(3-hydroxyprop-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenol) (Adler, 1977; Argyropoulos e Menachem, 1998; Barton, 1988; Chen, 2014; Dence e Lin, 1992; Duff e Murray, 1996). A Figura 7 ilustra a molécula fenilpropanóide elementar para a formação dos compostos da lignina.

Figura 7 - Fenilpropanóide elementar da lignina.

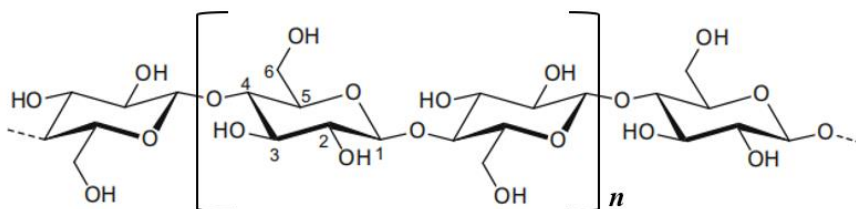


Fonte: Adaptado de Argyropoulos; Menachem (1998)

3.2.3.Celulose

A celulose (Figura 8) é um dos principais componentes presente nas células vegetais, a qual é naturalmente sintetizada através da “poli condensação”, e o polímero mais abundante no planeta (Barton, 1988; Baruah *et al.*, 2018; Heinze, 2015; Thomas *et al.*, 2011; Zugenmaier, 2008). Este polímero é naturalmente descrito na forma de micro fibrilas lineares que apresentam forma majoritariamente cristalina, que interagem entre si através de ligações de hidrogênio, tanto *intra* quanto *inter* molecularmente (Blomqvist *et al.*, 2007; Chen, 2014; Gilbert e Kadla, 1998; Klemm *et al.*, 2005; Zugenmaier, 2001, 2008). De acordo com Tarchevsky e Marchenko (1991), a celulose é o polissacarídeo com maior peso molecular, o 1,4-β-D-glucano, que tem fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que o grau de polimerização (n), depende da fonte do material (Chen, 2014; Zugenmaier, 2008).

Figura 8 – Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de Heinze (2015)

A celulose, em sua forma pura, existe em diversos polimorfos cristalinos, com diferentes arranjos (celulose *I*, celulose *II*, celulose *III* e celulose *IV*), as quais apresentam diferentes propriedades e aplicações. A celulose nativa (celulose *I*) se apresenta em duas formas distintas, na forma I_α e I_β , as quais são as formas predominantes na natureza, sendo que a I_α é encontrada majoritariamente em organismos primitivos, como algas e bactérias, enquanto a I_β é encontrada em plantas, como árvores e algodão (Gilbert e Kadla, 1998; Klemm *et al.*, 2005; Kroon-Batenburg, Bouma e Kroon, 1996; Pérez e Samain, 2010; Qi, 2017; Zugenmaier, 2001, 2008).

A celulose compreende um grande espectro de aplicações, sendo utilizado na produção de emulsificantes naturais, compósitos para reforço mecânico, embalagens alimentícias, filmes, tratamento de água, sensores eletrônicos e na área da biomedicina (Costa *et al.*, 2021a; Tahir *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2021).

3.3. Nanocelulose

A nanocelulose é um material proveniente da celulose, que se apresenta na escala nanométrica, o qual vêm despertando grande interesse por suas características, tais como baixa densidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, elevada área superficial, elevada cristalinidade, elevada razão de aspecto, hidrofiliabilidade, superfície reativa, transparência óptica e propriedades mecânicas elevadas (Khalid *et al.*, 2021; Mishra, Sabu e Tiwari, 2018; Tahir *et al.*, 2022; Trache *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2021).

Para que seja denominada de nanocelulose a celulose deve apresentar ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, ou seja, ao menos uma de suas dimensões deve ser inferior a 100 nm e, então, pode ser classificada como celulose nanocristalina (CNC), celulose nanofibrilada (CNF), ou ainda nanocelulose bacteriana (BNC) (Gupta e Shukla, 2020; Khalid *et al.*, 2021; Trache *et al.*, 2020). A fonte e a rota de produção influenciam fortemente no tipo de nanocelulose obtida, como apresentado por Trache *et al.* (2020), onde os autores apresentaram diversas fontes de matéria-prima e a influência de diversos tratamentos na obtenção da nanocelulose. O Quadro 2 apresenta as diferentes nomenclaturas encontradas pela literatura para a nanocelulose.

Quadro 2 – Nomenclaturas da nanocelulose.

Tipo	Sigla	Nomes
Nanofibrilas de celulose	MFC	Celulose microfibrilada/ microfibras/ microfibrilas
	NFC	Celulose nanofibrilada/ celulose nanofibrilar, nanofibras, nanofibrilas
	CNF	Nanofibrilas de celulose / nanofibras de celulose
Celulose nanocristalina	NCC	Celulose nanocristalina
	MCC	Celulose microcristalina
	CNC	Nanocristais de celulose
	CMC	Microcristais de celulose
	CNW	Nanobastões de celulose
Nanocelulose bacteriana	BC	Celulose bacteriana
		Celulose microbiana
		Biocelulose

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2023)

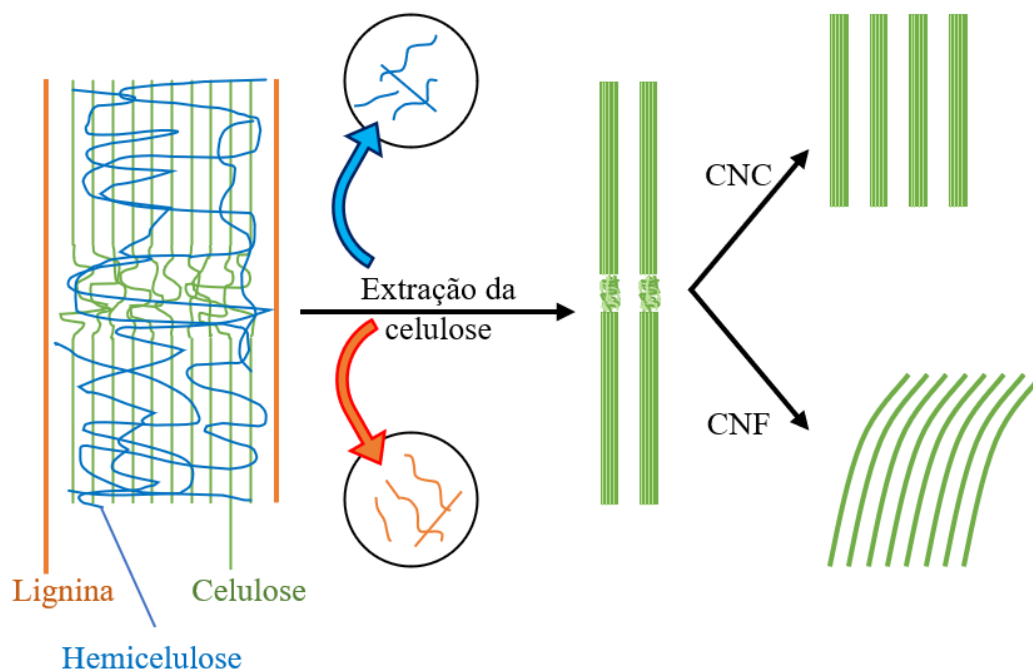
Como ilustra o Quadro 1, a nanocelulose pode se apresentar em diferentes formas, em que fatores como a fonte lignocelulósica utilizada, os pré-tratamentos e a metodologia empregados para a síntese da nanocelulose, influenciam no tipo da nanocelulose obtida (Trache *et al.*, 2020). Dependendo da fonte, a celulose pode apresentar maior ou menor grau de cristalinidade, dado em função das porções cristalinas e amorfas. Biomassas que apresentam celulose com alto grau de cristalinidade tendem a formar nanocristais (George e Sabapathi, 2015). Porém, dependendo do método empregado, pode ser formado ou nanocristais ou nanofibrilas. A hidrólise ácida, por exemplo, age de maneira seletiva, diretamente nas regiões amorfas, o que torna o método mais suscetível à sintetização de celulose nanocristalina (CNC). No entanto fatores como a concentração e o tipo de ácido empregados podem afetar diretamente no tipo de nanocelulose obtida (Lee, Hamid e Zain, 2014; Martins *et al.*, 2015; Taflick *et al.*, 2017; Tahir *et al.*, 2022). Métodos mecânicos, como o ultrassonicador de alta intensidade (HIUS), são métodos não seletivos, que quebram as porções amorfas e cristalinas de celulose, fazendo com que sintetizem as nanofibrilas de celulose (NFC) (Tahir *et al.*, 2022; Trache *et al.*, 2020). A nanocelulose bacteriana (BNC) é obtida apenas quando a fonte da celulose é uma bactéria, onde a grande vantagem desse método é a inexistência de compostos amorfos, como a lignina, hemicelulose e pectina (Tahir *et al.*, 2022).

A nanocelulose apresenta ampla aplicabilidade, podendo ser utilizada em diversos setores e áreas diferentes, tais como na produção de aerogéis, xerogéis, criogéis e hidrogéis (Buchtová e Budtova, 2016; Mohammed *et al.*, 2015; Sescousse, Gavillon e Budtova, 2011; Tang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019), produção de adsorventes e no tratamento de água (Batmaz *et al.*, 2014; Grishkewich *et al.*, 2017b; Mohammed, Grishkewich e Tam, 2018; Peng *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2020, 2019), produção de biofilmes, filmes inteligentes, embalagem alimentícia, compósitos e nanocompósitos (AMORIM *et al.*, 2020; DEMILECAMPS *et al.*, 2014, 2015; DIXIT; YADAV, 2021; GRISHKEWICH *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2020; PENG *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2017; VERMA; JOSHI; SINGH, 2021; ZHAO *et al.*, 2017), utilização em baterias, sensores e capacitores (Demilecamps *et al.*, 2015; Grishkewich *et al.*, 2017b; Pang *et al.*, 2015; Peng *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2014), utilizado com emulsificador (COSTA *et al.*, 2021; GRISHKEWICH *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2018, 2014, 2017), além de ser amplamente estudado nas áreas da biomedicina,

farmacologia e cosmetologia (Akhlaghi, Berry e Tam, 2013; Amorim, de *et al.*, 2020; Grishkewich *et al.*, 2017b; Peng *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2018)

A produção da nanocelulose consiste em purificar a biomassa, removendo as impurezas e os compostos amorfos, deixando apenas cadeias de celulose. Após obtenção da celulose, esta é reduzida à estrutura nanométrica (Tahir *et al.*, 2022; Trache *et al.*, 2020). A extração da celulose ocorre por meio dos pré-tratamentos, que são classificados como químicos, físicos, biológicos ou físico-químicos (Baruah *et al.*, 2018). Já a sintetização da nanocelulose ocorre através da quebra das ligações de celulose, que pode ocorrer através de forças mecânicas, métodos químicos ou através do emprego de microrganismos (Khalid *et al.*, 2021). O esquema de produção de nanocelulose a partir de biomassa está retratado na Figura 9.

Figura 9 – Etapas de produção da nanocelulose a partir de biomassas.



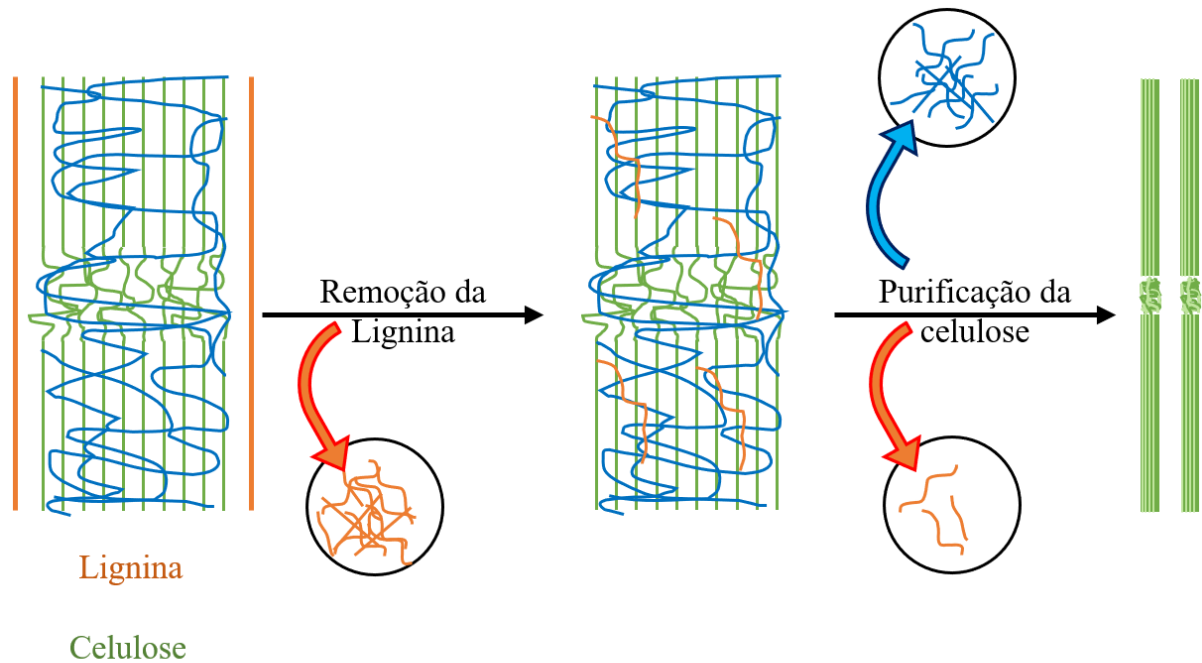
Fonte: Autor (2023)

3.3.1. Extração e purificação da celulose

O pré-tratamento é uma etapa fundamental para a obtenção da nanocelulose, uma vez que estes são incumbidos a remover a hemicelulose, lignina e demais compostos amorfos, purificando a biomassa e obtendo a celulose, como demonstra a Figura 10. No entanto, há diversos fatores que influenciam a sua obtenção, dentre eles estão a quantidade e distribuição

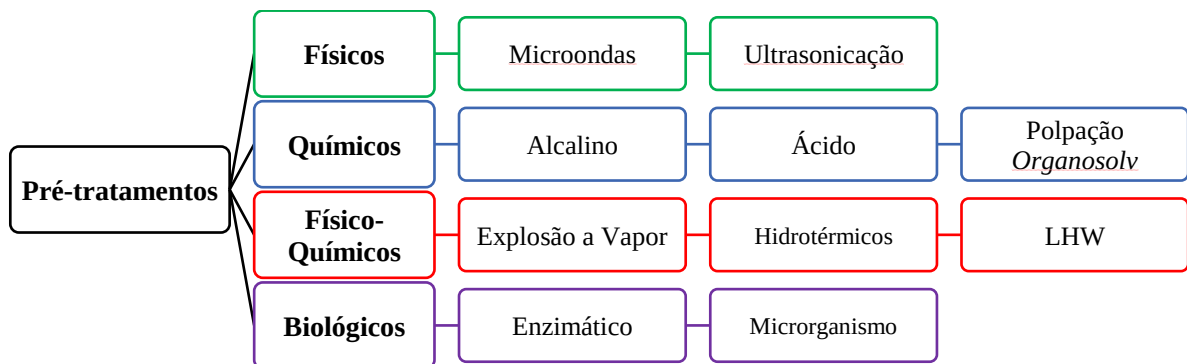
de hemicelulose e lignina, porosidade e área superficial, porosidade do material, dentre outros fatores (Alvira *et al.*, 2010; Baruah *et al.*, 2018; Lee, Hamid e Zain, 2014; Trache *et al.*, 2020). Existem diversos tipos de pré-tratamentos, os quais são classificados como químicos, físicos, físico-químicos ou biológicos (Baruah *et al.*, 2018), conforme apresentado na Figura 11.

Figura 10 – Esquema da purificação da celulose.



Hemicelulose
Fonte: Autor (2023)

Figura 11 – Tipos de pré-tratamentos.



Fonte: Adaptado de Baruah et al. (2018)

Cada tipo de pré-tratamento apresenta seus prós e contras. Os pré-tratamentos ácidos, por exemplo, têm grande capacidade de degradação da hemicelulose, no entanto degradam a celulose e são métodos que podem gerar grande quantidade de resíduos, o que o torna menos ambientalmente amigável, além de ser um material corrosivo, dificultando a ampliação de escala de produção por este método (Alvira *et al.*, 2010; Trache *et al.*, 2020). Nesse sentido, no Quadro 3 são apresentados diferentes vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de pré-tratamento.

Quadro 3 – Vantagens e desvantagens dos principais tipos de pré-tratamento.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ácido	- Degradação da hemicelulose; - Não precisa operar em altas temperaturas.	- Corrosão de equipamentos; - Degradação da celulose; - Formação de inibidores com aumento da temperatura.
<i>Organosolv</i>	- Pré-tratamento seletivo; - Baixo ponto de bolha; - Aumenta área superficial; - Rompe a estrutura da lignina.	Formação de inibidores durante deslignificação.
Alcalino	- Rompe a estrutura da lignina; - Remove grupos acetil da hemicelulose; - Condição de reação branda.	- Requer neutralização; - Longo tempo de residência.
LHW (<i>Liquid Hot Water</i>)	- Rompe a estrutura da lignina e hemicelulose; - Baixo custo de produtos; - Baixo tempo de residência	- Degradação da celulose; - Requer elevada pressão; - Elevado custo energético
Explosão a Vapor	- Pode ser adaptado para uso comercial; - Rompe a estrutura da lignina e da hemicelulose; - Baixo custo energético; - Alto custo-benefício.	- Degradação da celulose; - Requer elevada pressão; - Geração de inibidores, que podem afetar o pós-tratamento; - Ruptura incompleta da matriz lignina-carboidrato.

Fonte: Adaptado de Trache et al. (2020)

O método denominado de polpação *organosolv* é o nome dado para a metodologia que utiliza de solventes orgânicos, podendo receber nomes diferentes, quando diferentes solventes

são utilizados (Alvira *et al.*, 2010; Rodrigues, 2023; Singh, Sinha e Kundu, 2022; Souza, 2018), os quais alguns estão apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Tipos de polpação *organosolv*.

Processo	Características
<i>Acetosolv</i>	Polpação com ácido acético/HCl
ASAM	Método a base de sulfito, antraquinona e metanol em meio alcalino
Avidel	Polpação com ácido acético e ácido fórmico
Etanosolv	Polpação com etanol/NaOH
Kraft	Polpação em meio alcalino a elevada temperatura
Lignol	Polpação a base de etanol e água

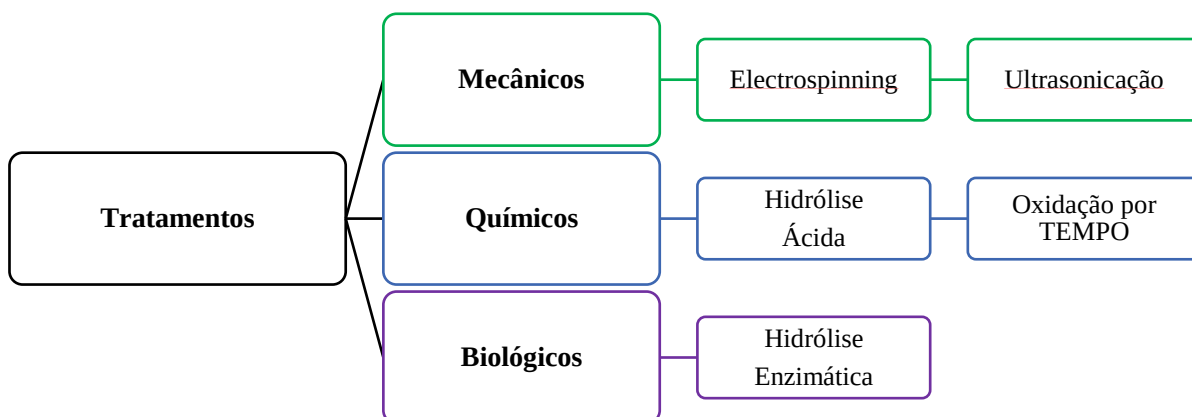
Fonte: Souza (2018)

Após a obtenção da celulose purificada, também denominada celulose branqueada, é possível se obter a nanocelulose.

3.3.2. Síntese da nanocelulose

A sintetização da nanocelulose através da celulose pode se dar por diferentes métodos, os quais podem ser classificados como físicos (ou mecânicos), químicos ou biológicos (Khalid *et al.*, 2021; Trache *et al.*, 2020), mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Métodos de síntese de nanocelulose.



Fonte: Adaptado de Khalid et al. (2021)

A função dos tratamentos utilizados para a síntese de nanocelulose é quebrar as cadeias da celulose, reduzindo seu tamanho para a escala nanométrica. Vale ressaltar que cada tipo de

tratamento vai agir de uma forma na cadeia da celulose, resultando em materiais com diferentes propriedades, como sua cristalinidade, grau de polimerização, estabilidade térmica, potencial Zeta, dentre outros fatores que podem alterar a classificação da nanocelulose, podendo ser obtida CNC (celulose nanocristalina) ou CNF (celulose nanofibrilada) (Chen *et al.*, 2018; Khalid *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2016; Mariño, M. A., Cypriano e Tasic, 2021; Phanthong *et al.*, 2015; Rodrigues, 2023; Trache *et al.*, 2020).

As vantagens e desvantagens de alguns métodos são demonstrados no Quadro 5.

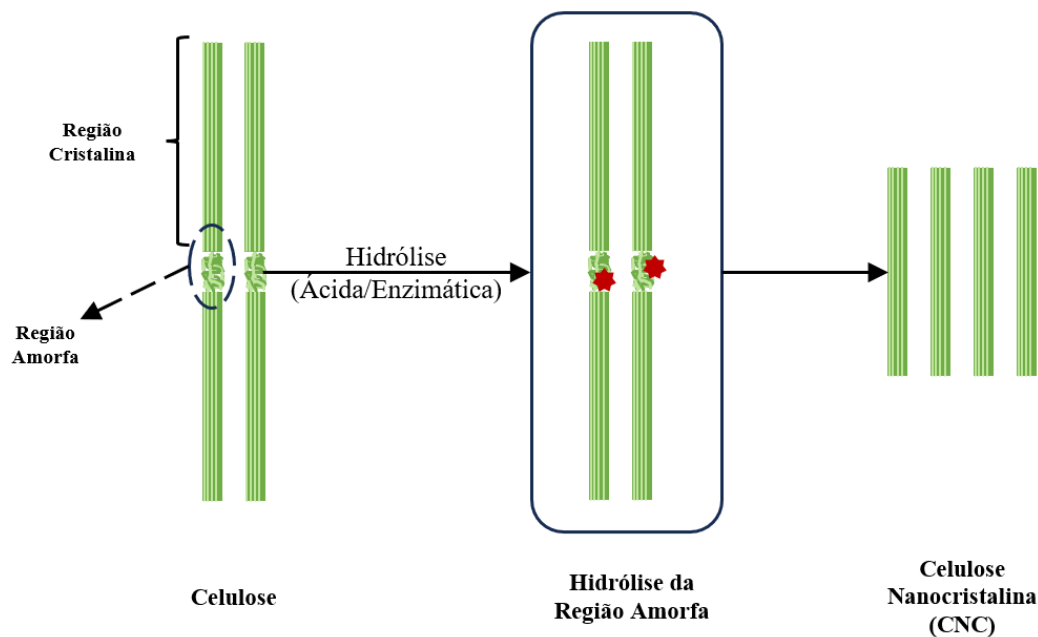
Quadro 5 – Vantagens e desvantagens dos principais métodos de obtenção de nanocelulose.

Metodologia	Vantagens	Desvantagens	Referências
Hidrólise Ácida	- Pouco ou nenhum gasto energético; - Ataca as regiões amorfas da celulose (Síntese de CNC); - Hidrólise de componentes amorfos residuais.	- Utilização de ácidos concentrados; - Reagentes corrosivos; - Elevado custo capital; - Produção elevada de resíduos; - Reagentes de alto valor.	CHAN et al. (2012); HASANIN; KASSEM; HASSAN (2023)
Ultrassonicador (HIUS)	- Não requer reagentes; - Ataca regiões amorfas e cristalinas (síntese de CNF); - Pode ser combinado com outros métodos.	- Difícil escalabilidade; - Consumo energético elevado; - Quebra de componentes amorfos residuais.	CHENG; WANG; HAN (2010); HOO et al. (2022); SZYMAŃSKA-CHARGOT et al. (2022)
Hidrólise Enzimática	- Pouco ou nenhum gasto energético; - Ataca as regiões amorfas da celulose (Síntese de CNC); - Hidrólise de componentes amorfos residuais; - Baixo custo capital.	Baixo rendimento;	RIBEIRO et al. (2019)

Fonte: Autor (2023)

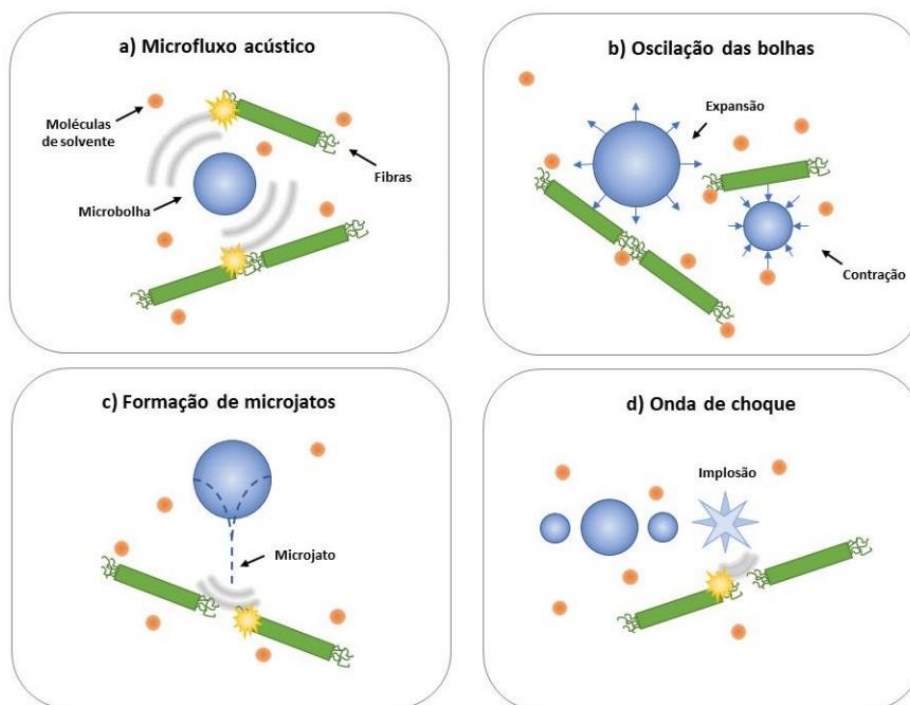
As Figuras 13 e 14 ilustram, respectivamente, a ação da hidrólise ácida na celulose para a formação da nanocelulose e os meios de ação do ultrassonicador de alta intensidade (HIUS) na nanocelulose.

Figura 13 – Meio de ação da hidrólise ácida na celulose.



Fonte: Adaptado de Lee, Hamid, Zain (2014)

Figura 14 – Meios de ação do HIUS na celulose.



Fonte: Rodrigues (2023)

A celulose apresenta porções cristalinas e amorfas, que são distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia. A hidrólise ácida (Figura 13) é o método mais utilizado na obtenção de

nanocelulose, que utiliza normalmente ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl) em elevada concentração. O ácido tem a função de quebrar as ligações glicosídicas β -1,4 da celulose. A baixa densidade da região amorfa, a torna mais acessível aos ácidos, tornando-as mais suscetíveis aos ataques dos ácidos, em relação à região cristalina, o que tende a formar nanocristais de celulose (CNC) (FLAUZINO NETO, *et al.*, 2013; LEE; HAMID; ZAIN, 2014; MARTINS *et al.*, 2015; TAHIR *et al.*, 2022).

O ultrassom de alta intensidade (Figura 14) é um método mecânico, que se utiliza de uma elevada potência e baixa frequência, as quais acarretam a formação de microbolhas e sua implosão, o que provoca a quebra das cadeias de celulose. Este, por não ser um método seletivo, causa a quebra das regiões amorfa e cristalina, tornando o método mais suscetível à formação de nanofibrilas de celulose (CNF) (DILAMIAN; NOROOZI, 2019; TRACHE *et al.*, 2020; PRADHAN; JAISWAL; JAISWAL, 2022; TAHIR *et al.*, 2022; HOO *et al.*, 2022).

Neste contexto, é possível perceber o potencial promissor dos resíduos oriundos da olivicultura na produção de nanopartículas de celulose, bem como as possibilidades e aplicações tecnológicas resultantes destes estudos, justificando o desenvolvimento de pesquisas a respeito deste tema.

4. ARTIGOS

O trabalho foi estruturado em quatro artigos distintos, todos já submetidos e aprovados. O primeiro artigo, no III WENDEQ (Web Encontro Nacional de Engenharia Química), é um estudo focado no comportamento da fluidodinâmica e na separação do caroço presente no bagaço de azeitona em leite de jorro. O segundo artigo, no Congrega URCAMP 2023, foca na caracterização do bagaço e do caroço de azeitona, bem como na obtenção de fração rica em caroço de azeitona para trabalhos futuros.

O terceiro artigo, no III MultiMAT (III Encontro Multidisciplinar em Ciência e Engenharia dos Materiais), avalia o potencial de obtenção de celulose por meio de três metodologias distintas (alcalina, hidrotérmica e *acetosolv*), caracterizando as amostras através das análises termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X (DRX). O quarto artigo, no 41º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP, aborda a produção de nanocelulose através do ultrassom de alta intensidade (HIUS), com o objetivo de se avaliar a aplicabilidade do método na produção de celulose nanofibrilada, onde os materiais obtidos foram caracterizados através das análises termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM).

4.1. Artigo 1 (III WENDEQ 2023)

Anais do III WENDEQ - Trabalho Completo
III Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 17 e 21 de julho de 2023



ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DO BAGAÇO DE AZEITONA EM LEITO DE JORRO

A. L. Gonçalves¹, M. A. Fonseca Sobrinho², T. L. Rodrigues²,
M. M. Morais², G. S. Rosa², A. R. F. Almeida²

¹Universidade Federal do Pampa, Bagé, Brasil (andregoncalves.aluno@unipampa.edu.br)

²Universidade Federal do Pampa, Bagé, Brasil

O presente estudo teve como objetivo avaliar a separação do caroço, presente no bagaço de azeitona, através do equipamento leito de jorro, bem como avaliar seus parâmetros fluidodinâmicos. Observou-se que aspectos como massa específica, carga mássica e homogeneidade do material apresentam influência nos parâmetros fluidodinâmicos. Verificou-se que é possível separar o caroço do bagaço em leito de jorro, obtendo U_{jm} e U_a , respectivamente, 0,33 e 0,55 m/s para 500 g e 0,20 e 0,51 m/s para 700 g.

Palavras-chave: Caroço; Resíduo; Biomassa.

INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europea* L.) é uma planta cujos frutos são comumente utilizados na produção de azeite ou vendidos em conserva (Brake, 2014; Alves, 2015). Segundo Rodrigues e Correia (2009), a azeitona é uma drupa ovóide sendo composta por 3 estruturas: endocarpo (caroço), mesocarpo (polpa) e exocarpo (epiderme). De acordo com o Anuário Brasileiro das Oliveiras (2019), o Brasil produziu aproximadamente 260 mil litros de azeite, sendo cerca de 200 mil litros produzidos no Rio Grande do Sul. O seu processo de produção envolve a geração de elevada quantidade de biomassa composta por caroço e polpa de azeitona (Fernández-Bolaños *et al.*, 1998).

Várias pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de propor maneiras de aproveitar o bagaço de azeitona, tais como extração de compostos fenólicos (Pereira, 2019), produção de bioetanol e biodiesel (Martín *et al.*, 2020), produção de celulose microcristalina (Fernández-Bolaños *et al.*, 1998; Hasanin, 2021), entre outras. Mais recentemente, o caroço presente no bagaço de azeitona tem despertado interesse em diversas pesquisas devido à sua composição dada majoritariamente por celulose, hemicelulose e

lignina (Fernández-Bolaños *et al.*, 1998). Alguns exemplos de aplicações do caroço de azeitona consistem na produção de materiais adsorventes (Biron, 2016; Nieto *et al.*, 2010), geração de energia (Vera *et al.*, 2013) e produção de acetato de celulose (Hamed *et al.*, 2014).

Apesar das possibilidades de aplicação do caroço de azeitona como matéria-prima em diversos processos, o processo de separação do mesmo a partir do bagaço de azeitona consiste em um desafio. O leito de jorro é um equipamento o qual promove um contato entre fluido e partícula desenvolvido por Marthur e Gishler (Santos, 2008; Bezerra, 2019). Suas principais aplicações envolvem secagem, granulação, polimerização catalítica, tratamento de resíduos e no revestimento de vários materiais (Duarte, 2006). O princípio de funcionamento da experiência deste presente trabalho é baseado na diferença de massa específica entre fluido e partículas, em que as partículas mais leves são arrastadas para o ciclone.

A partir disso, objetivou-se neste trabalho promover a separação do caroço presente no bagaço de azeitona se utilizando do leito de jorro e determinar os parâmetros fluidodinâmicos do

processo.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O bagaço de azeitona utilizado no presente trabalho foi doado pela empresa Terra Pampa, localizada no município de Bagé/RS. O material foi armazenado a -20°C até ser utilizado.

Caracterização do bagaço de azeitona

A determinação da massa específica real (ρ_{real}) foi realizada em um picnômetro gasoso com gás hélio (Ultrapyc 1200e, marca Quantachrome). A massa específica aparente ($\rho_{aparente}$) foi calculada a partir da relação entre massa e volume aparente, conforme indicado na Equação 1, onde m e V correspondem à massa e ao volume aparente da amostra na proveta, respectivamente. Com relação à porosidade do leito de partículas, esta foi determinada a partir da relação entre a massa específica real e a massa específica aparente, conforme descrito através da Equação 2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (2)$$

O ângulo de repouso (AR) foi determinado a partir do cone formado em uma superfície com altura conhecida e diâmetro conhecido, como descreve a Equação 3, relacionando o cone com um triângulo retângulo, sendo h a altura (m) e R o raio da circunferência formada pelo cone (m).

$$AR = \tan^{-1}\left(\frac{h}{R}\right) \quad (3)$$

Realizou-se uma análise granulométrica do bagaço de azeitona por meio da técnica de peneiramento, em que se utilizou peneiras de 9, 16, 32, 60 e 115 mesh. O diâmetro de partícula médio (d_p) foi calculado de acordo com a definição de Sauter descrito na Equação 4, onde x_i é a fração mássica e d_i é o diâmetro médio da abertura entre duas peneiras (mm).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \quad (4)$$

Separação do bagaço de azeitona

Inicialmente o bagaço de azeitona foi seco em uma estufa com convecção forçada a 60°C por 48h. Após, o material foi macerado, a fim de reduzir os aglomerados presentes no mesmo, e então encaminhado para separação da polpa do caroço em um leito de jorro. Esta operação foi conduzida em um módulo (Figura 1)

composto por A) soprador centrífugo, B) manômetros de tubo em “U” conectados a placa de orifício e ao leito de jorro a fim de determinar a vazão de ar e a pressão do leito, respectivamente, e C) ciclone do tipo *lapple* para coleta da polpa.



Figura 1. Leito de jorro

Visando a elaboração das curvas fluidodinâmicas, inicialmente realizou-se a determinação da perda de carga do equipamento vazio através da construção da curva do branco. Através dos dados coletados, construiu-se um gráfico dado por U ($m.s^{-1}$) x ΔP (Pa), sendo este ajustado pela Equação 5.

$$\Delta P = 35,7287 e^{0,1501*U} \quad (5)$$

Após a realização do branco, o leito de jorro foi alimentado com o bagaço de azeitona seco através de um orifício no topo do mesmo, realizando ensaios com 500 e 750 g. Uma vez preenchido, realizou-se o aumento gradual no fornecimento de ar e em seguida a diminuição da mesma, coletando os dados de altura manométrica indicados pelos manômetros. A vazão do ar fornecido foi determinada através da Equação 6 concedida pelo fabricante da placa de orifício, onde a altura manométrica (Δh) é dada em mmCA. Os valores de perda de carga foram determinados pela Equação 7 onde ρ , g e Δh correspondem respectivamente à massa específica da água e ar ($kg.m^{-3}$), aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$) e altura manométrica (m).

$$Q = 0,0029\sqrt{\Delta h} - 0,0026 \quad (6)$$

$$\Delta P = (\rho_{água} - \rho_{ar})g \Delta h \quad (7)$$

De posse das curvas fluidodinâmicas realizou-se a determinação dos principais parâmetros fluidodinâmicos dados pela queda de pressão máxima ($\Delta P_{máx}$), queda de pressão de jorro mínimo (ΔP_{jm}),

queda de pressão de jorro estável (ΔP_{jest}) velocidade de jorro mínimo (U_{jm}) e velocidade de arraste ($U_{arraste}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos através da etapa de caracterização do bagaço de azeitona. Observa-se que a massa específica real foi semelhante ao indicado por Al-Ghouti e Dib (2020) ao analisarem bagaço de azeitona, onde os mesmos autores obtiveram valor de $1,428 \text{ g.cm}^{-3}$. Com relação à massa específica aparente, o valor obtido foi de $0,3986 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo esse inferior ao apresentado por Mata-Sánchez *et al.* (2014),

Cuevas *et al.* (2019) e Al-Ghouti e Dib (2020), $0,693$ e $0,968 \text{ g.cm}^{-3}$ ao analisar bagaço de azeitona.

Vale ressaltar que a diferença entre os valores apresentados pela literatura e o presente trabalho pode ser associada a aspectos tais como a ampla faixa granulométrica do bagaço de azeitona (Farias, 2012), bem como à proporção de caroço e polpa de azeitonas contidos no mesmo, os quais conferem um aspecto heterogêneo ao material. De acordo com Martín *et al.* (2020) e Rodríguez *et al.* (2020), o bagaço de azeitona apresenta cerca de 20% de caroço, confirmando a sua heterogeneidade.

Tabela 1. Caracterização do bagaço de azeitona.

$\rho_{\text{real}} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho_{\text{aparente}} (\text{g.cm}^{-3})$	ϵ	AR (graus)
$1,3766 \pm 0,0006$	$0,3986 \pm 0,0089$	$0,710 \pm 0,009$	$54,2 \pm 2,1$

A respeito da porosidade do leito de partículas, observou-se um valor superior ao indicado por Al-Ghouti e Dib (2020) ao avaliarem bagaço de azeitona. A elevada porosidade pode ser relacionada a uma redução no nível de empacotamento do leito, o que sugere a presença de canais de escoamento de ar para o processo de jorro (Farias, 2012).

Com relação ao ângulo de repouso, este foi correspondente a $54,2^\circ$ estando de acordo com o observado por Farias (2012) ao analisar caixeta (*Tabebuia cassiniades* Lam.) e jequitibá rosa (*Cariniana legalis*). De acordo com o mesmo autor, este parâmetro está diretamente relacionado com a dimensão das partículas, em que o emprego de partículas menores promove um aumento no ângulo de repouso. O valor observado no presente estudo sugere uma dificuldade moderada na escoabilidade das partículas, podendo estar associada a fatores como umidade, forma irregular e heterogeneidade do material (Medeiros *et al.*, 2001).

A Figura 2 ilustra a análise granulométrica do bagaço de azeitona, o qual foi obtido a partir do ensaio de peneiramento. Foi possível, ainda, determinar o diâmetro médio de Sauter sendo este correspondente a $0,791 \text{ mm}$.

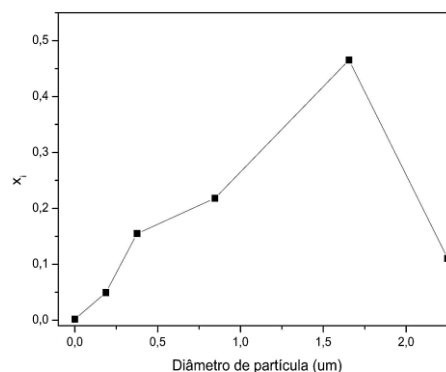


Figura 2. Distribuição granulométrica do bagaço

A Figura 3 ilustra as curvas fluidodinâmicas obtidas para o bagaço de azeitona em ensaios com duas massas (a) 500 g e (b) 7502 g.

Mesmo com as semelhanças das curvas fluidodinâmicas há diferenças quantitativas entre elas ocasionadas pelo aumento de massa da amostra no leito de jorro, sendo este comportamento também observado por Arem *et al.* (2022), Barros *et al.* (2022) e Genaro *et al.* (2017). Tais diferenças devem ser exploradas, e é possível obtê-la a partir dos principais parâmetros fluidodinâmicos apresentados pelo próprio comportamento da curva (Barros, Freire e Freire, 2022).

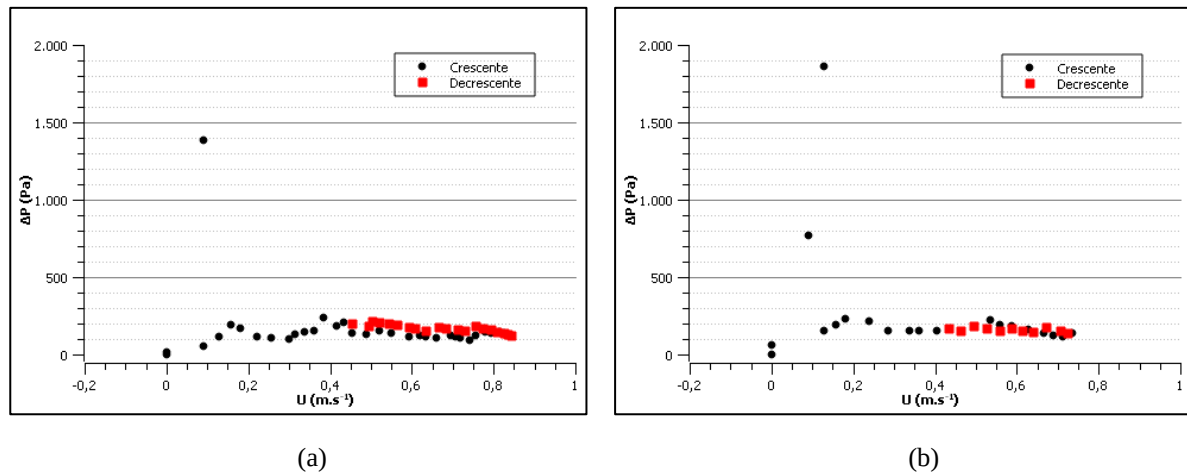


Figura 3. Curvas fluidodinâmicas

Esses parâmetros incluem a queda de pressão máxima ($\Delta P_{máx}$), queda de pressão de jorro mínimo (ΔP_{jm}), queda de pressão de jorro estável (ΔP_{jest}) e mínima velocidade de jorro (U_{jm}). Os valores obtidos dos parâmetros para cada experimento, estão descritos na **Tabela 2.** Parâmetros obtidos experimentalmente

Carga mássica (g)	$\Delta P_{máx}$ (Pa)	ΔP_{jest} (Pa)	ΔP_{jm} (Pa)	U_{jm} (m.s ⁻¹)	U_a (m.s ⁻¹)
500	1385,74	137,01	179,65	0,41	0,55
750	1861,74	157,03	147,23	0,29	0,51

Os valores observados para queda de pressão máxima ($\Delta P_{máx}$) foram próximos ao indicado por Braz *et al.* (2017) e Pailahueque *et al.* (2021) ao empregarem diferentes biomassas e serragem em um leito de jorro, respectivamente. A diferença entre os resultados obtidos e apresentados pela literatura pode ser relacionada a fatores como diâmetro de partícula, porosidade do leito, carga mássica, entre outros (Pailahueque *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2018). A respeito da queda de pressão de jorro estável (ΔP_{jest}), os baixos valores observados podem ser associados à baixa concentração de partículas na região central do jorro, o que, de acordo com Braz *et al.* (2017), faz com que o leito ofereça menor resistência ao fluxo de ar ascendente. Com relação à velocidade de arraste do caroço, observou-se que esta foi correspondente a cerca de 0,5 m.s⁻¹, não apresentando alterações mesmo com o aumento na carga mássica, permitindo a obtenção de uma fração rica em caroços de azeitona.

Tabela 2. É possível perceber uma queda brusca na queda de pressão logo no início do experimento, a qual pode ser relacionada com o rompimento do leito e formação do jorro (Barros *et al.*, 2022).

CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho foi possível perceber que o leito de jorro pode ser empregado na separação do caroço presente no bagaço da azeitona. Os parâmetros fluidodinâmicos indicaram que a separação do caroço de azeitona presente no bagaço ocorre pelo emprego de uma velocidade de escoamento inferior a 0,5 m.s⁻¹.

AGRADECIMENTOS

À Unipampa pela infraestrutura, e às agências CAPES, CPNq e FAPERGS pelo fomento financeiro

REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, Mouhammad A.; DIB, Samah S. Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**. [S. L.], v. 18, p. 63-77, Jan. 2020.

- ALVES, R. C. *et al.* **Análise do efeito antimicrobiano de extrato de folhas de Oliveira (*Olea europea* L.) e aplicação em biofilmes para proteção de alimentos.** Orientador: Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, [S. l.], 2015.
- Anuário brasileiro das oliveiras.** [S. l.]: Editora Gazeta, 2019. 60 p.
- AREM, Y. G. *et al.* Secagem de extrato de *Camelia sinensis* em leito de jorro: desempenho do processo e qualidade do produto. **XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [S. L.], Out. 2022.
- BARROS, João P. A. A. *et al.* Fluid dynamic analysis of a modified mechanical stirring spouted bed: effect of particle properties and stirring rotation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. L.], 2020.
- BARROS, João P. A. A.; Freire, Fábio B.; Freire, José T. Leito de jorro com diferentes agitadores mecânicos: fluidodinâmica, secagem de pasta e distribuição granulométrica do produto. **XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [S.L.], Out. 2022
- BEZERRA, H. B.; Morais, J. N. S.; Santos, D. A. Influência da mistura de partículas de diferentes densidades sobre a fluidodinâmica no interior de um leito. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, [S.L.], Jul. 2019.
- BIRON, C. **Caroço de azeitona (*Olea europea* L.): preparação, caracterização e sua aplicação como bioissorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa.** Orientador: Prof. Dr. Flávio André Pavan. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal do Pampa, [S. l.], 2016.
- BRAKE, Mohammed *et al.* Characterization of Jordaniano live cultivars (*Olea europea* L.) using RAPD and ISSR molecular markers. **Scientia Horticulturae**, v. 176, p. 282-289, Jul. 2014.
- BRAZ, B. H.; Maia, G. D.; Freire, J. T. Efeito da forma da partícula nos parâmetros fluidodinâmicos de um leito de jorro semicilíndrico. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [S.L.], Out. 2017.
- CUEVAS, Manuel; MARTÍNEZ-CARTAS, María Lourdes; PÉREZ-VILLAREJO, Luis; HERNÁNDEZ, Lucía; GARCÍA-MARTÍN, Juan Francisco; SÁNCHEZ, Sebastián. Drying kinetics and effective water diffusivities in olive stone and olive-tree pruning. **Renewable Energy**, [S. L.], v. 132, p. 911-920. Mar. 2019.
- DUARTE, Claudio Roberto. **Estudo experimental e de simulação fluidodinâmica e recobrimento em leito de jorro.** Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2006.
- ECHEVARRIA, E. R. *et al.* Influência das condições operacionais no recobrimento de sementes de cornichão (*Lotus corniculatus* L.) utilizando leito de jorro. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [S. l.], Out. 2017.
- FARIAS, F. O. M. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. *et al.* Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 68, p. 121-132, Jul. 1998.
- GENARO, L. B. *et al.* Estudo da fluidodinâmica de um leito de jorro para a secagem de soja. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [S. l.], Out. 2017.
- Hamed *et al.*, 2014
- HASANIN, M. S.; KASSEM, N.; HASSAN, M. L. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021
- MARTÍN, Juan Francisco García; CUEVAS, Manuel; FENG, Chao-Hui; MATEOS, Paloma Álvarez; GARCÍA, Miguel Torres; SÁNCHEZ, Sebastián. Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. **Processes**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 1-38, 2020.
- MATA-SÁNCHEZ, J. *et al.* Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 66, p. 251-256, Jan. 2014.
- MEDEIROS, Maria de Fátima; ALSINA, Odelsia L. S.; ROCHA, Sandra C.; JERÔNIMO, Carlos; MATA, Ana; MEDEIROS, Uliana; FURTUNATO, Andréa.

- Escoabilidade de leitos de partículas inertes com polpa de frutas tropicais. Efeitos na secagem em leito de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [S. L.], v. 5, n. 3, p. 475-480, 2001.
- NIETO, L. M. *et al.* Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Production*, [S.l.], v. 32, p. 467-471, 2010.
- PAILAHUEQUE, N. *et al.* Fluid dynamic analysis and residence time distribution determination for rectangular based spouted beds. **Powder Technology**, [S.l.], v. 380, p. 385-393, 2021.
- PEREIRA, P. S. **Otimização da extração de compostos fenólicos provenientes do bagaço de oliveira (*Olea europea* L.) para aplicação em biofilme ativo**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.
- PINTO, G. H. A. Fluidodinâmica do bagaço da laranja pré-tratado em leito de jorro convencional. **XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. Out. 2022
- RODRIGUES, M. G.; CORREIA, C. M. Manual da safra e contra safra do olival. Instituto Politécnico de Bragança, ISBN 978-972-745-103-6, 2009
- RODRÍGUEZ, Guillermo; LAMA, Antonio; RODRÍGUEZ, Rocío; JIMÉNEZ, Ana; GUILLÉN, Rafael; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, Juan. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. **Bioresource Technology**, [S. L.], v. 99, p. 5261-5269, 2008.
- da ROSA, G. S; ROCHA, S. C. S. Effect of process conditions on particle growth for spouted bed coating of urea. **Chemical Engineering and Processes: Process Intensification**, [S.l.], v. 49, p. 836-842. Jun. 2010.
- SANTOS, K. G. **Estudo da fluidodinâmica do leito de jorro por CFD com malhas tridimensionais**. Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2008.
- SILVA, B. R. S. *et al.* Estudo experimental da fluidodinâmica em leito de jorro de misturas binárias de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e inertes. **Scientia Plena**, [S. l.], v. 14, n. 6, 2018.
- VERA, D. *et al.* Study of a downdraft gasifier and gas engine fueled with olive oil industry wastes. **Applied Thermal Engineering**, [S. L.], v. 51, p. 119-129. Mar. 2013.
- ZARNOTT, M. S.; BRESOLIN, S.; BORBA, L. B.; CAGLIARI, A.; ALMEIDA, A. R. F. Caracterização física e fluidodinâmica de grãos de cevado (*Hordeum vulgare* L.) em leito de jorro. In: Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão da Unipampa, 9., 2017, Santana do Livramento. Anais [...]. Santana de Livramento: Unipampa, 2017. Disponível em: https://guri.unipampa.edu.br/uploads/evt/arq_trabalho/s/13588/seer_13588.pdf. Acesso em: 06 maio 2023.

4.2. Artigo 2 (Congrega Urcamp 23)



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA OLIVICULTURA COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM POTENCIAL TECNOLÓGICO

**Tereza Longaray Rodrigues¹, Marco Antônio da Fonseca Sobrinho²,
Isabela Vilanova Barcellos², Marcilio Machado Moraes²,
André Ricardo Felkl de Almeida^{1,2} e Gabriela Silveira da Rosa^{1,2}**

1*- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA

2*- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA,
andrealmeida@unipampa.edu.br

EMPLOYMENT OF OLIVE RESIDUES AS RAW MATERIAL FOR TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

Resumo: A azeitona é amplamente utilizada como matéria-prima para produção de azeite de oliva, em que no Brasil essa produção ocorre majoritariamente no Rio Grande do Sul, sendo responsável por elevados volumes de resíduos. O principal resíduo formado é o bagaço de azeitona (BAz), sendo composto por caroço (CAz) e polpa de azeitona (PAz). O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de uma fração rica em caroço de azeitona, a partir dos resíduos do bagaço de azeitona da indústria do azeite de oliva, visando o emprego como matéria-prima na obtenção de celulose, e posterior aplicação na produção de outros materiais. Para isso, realizou-se emprego do separador do tipo leito de jorro, obtendo uma fração rica em polpa (PAz) e outra em caroço de azeitona (CAz). Os materiais, antes e após a separação (bagaço e caroço de azeitona), foram caracterizados por meio das técnicas de análise granulométrica, massa específica real e *bulk*, porosidade do leito de partículas e análise termogravimétrica, sendo esta última apenas para o caroço de azeitona. Após a separação do caroço da polpa, foi possível observar através da análise granulométrica aumento no tamanho médio das partículas de 0,753 mm para 1,376 mm, sendo este comportamento associado ao arraste de partículas menores pelo fluxo ascendente de ar no leito de jorro. Também se observou aumento nas massas específicas real ($\rho_{real,BAz} = 1376,6 \text{ kg.m}^{-3}$; e $\rho_{real,CAz} = 1399,2 \text{ kg.m}^{-3}$) e *bulk* ($\rho_{bulk,BAz} = 398,60 \text{ kg.m}^{-3}$; e $\rho_{bulk,CAz} = 701,42 \text{ kg.m}^{-3}$) e redução da porosidade do leito ($\epsilon_{BAz} = 0,7116$; e $\epsilon_{CAz} = 0,4987$), podendo ser associado com a remoção da polpa. Foi possível observar através da análise termogravimétrica (TGA) da fração rica em caroço de azeitona, que ocorreram picos característicos pela presença de lignina, hemicelulose e celulose, conforme abordado pela literatura. Portanto, os resultados se mostraram satisfatórios, concluindo que a separação realizada no leito de jorro ocasionou

diferença nas características físicas das amostras. Além disso, foi possível se confirmar que o CAZ é uma biomassa lignocelulósica, como demonstra a literatura.

Palavras-chave: Biomassa; Lignocelulose; Celulose; Leito de jorro

Abstract: Olive is widely used as raw material for olive oil production, which is concentrated in the Southern Brazil, being responsible for several volumes of residues. The primary residue produced is the olive pomace (OPo), consisting of olive stones (OS) and olive Pulp (OPu). The present paper aimed to obtain and characterize a fraction rich in olive stones from olive pomace waste in the olive oil industry, for use as a raw material in cellulose production and subsequent application in the production of other materials. To achieve this, a spouted bed separator was used to obtain a fraction rich in olive stones (OS) and another in olive pulp (OPu). The material, before and after the separation (pomace and olive stones), were characterized using techniques such as particle size analysis, real and bulk densities, particle bed porosity and thermogravimetric analysis, the latter specifically for olive stones. After the separation of the stones from the pulp, an increase in the average particles size from 0.753 mm to 1.376 mm was observed through particle size analysis, attributed to the entrainment of smaller particles by the upward air flow promoted by the spouted bed. An increase in real density ($\rho_{real, OPo} = 1376,6 \text{ kg.m}^{-3}$; and $\rho_{real, OS} = 1399,2 \text{ kg.m}^{-3}$) and bulk density ($\rho_{bulk, OPo} = 398,60 \text{ kg.m}^{-3}$; and $\rho_{bulk, OS} = 701,42 \text{ kg.m}^{-3}$) was also noted, along with a reduction in bed porosity ($\epsilon_{OPo} = 0,7116$; and $\epsilon_{OS} = 0,4987$), which may be related to olive pulp removal. Thermogravimetric analysis (TGA) of olive stones-rich fraction revealed characteristic peaks attributed to the presence of lignin, hemicellulose and cellulose, as supported by existing literature. Therefore, the results were satisfactory, confirming that the separation promoted by the spouted bed led to differences in physical characteristics of the samples. Furthermore, it was established that olive stones (OS) is a lignocellulosic biomass, consistent with literature findings.

Keyword: Biomass; Lignocellulose; Cellulose; Spouted bed.

INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europea* L.) é uma árvore pertencente à família Oleaceae, sendo originária na região da Palestina e Síria, há cerca de 5000 anos a. C. (Hardwood e Aparicio, 2000; Kapellakis *et al.*, 2008). A *Olea europea* L. apresenta grande importância comercial até os dias atuais, tendo seu fruto extensivamente comercializado tanto na forma de conserva como servindo de matéria-prima para produção de azeite de oliva (Brake *et al.*, 2014).

De acordo com Rodrigues e Correia (2009), a azeitona é composta por endocarpo, mesocarpo e exocarpo, comumente conhecidos como caroço, polpa e epiderme, respectivamente. Conforme publicado pelo Anuário brasileiro das oliveiras 2019, o Brasil produziu aproximadamente 260 mil litros de azeite, sendo aproximadamente 77% dessa produção no Estado do Rio Grande do Sul. Vale ressaltar que o seu processo de produção envolve a geração de elevada quantidade de resíduo, composta por caroço e polpa de azeitona (FernándezBolaños *et al.*, 1999).

Diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de explorar o potencial reaproveitamento do bagaço da azeitona em diversas áreas de atuação diferentes, tais como extração de compostos fenólicos (Martiny *et al.*, 2020), avaliação antioxidante e antimicrobiana (Zhao *et al.*, 2023), produção de bio adsorvente de CO₂ (Kielbasa *et al.*, 2022) e uso como fertilizante (Innangi *et al.*, 2017). Recentemente, o caroço presente no bagaço da azeitona, tem despertado interesse devido à sua composição, a qual é dada majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo considerado um material lignocelulósico (Fernández-Bolaños *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2014; Baruah *et al.*, 2018). Vários estudos a respeito do seu emprego na forma de matéria-prima na produção de combustíveis, acetato de celulose, carvão ativado, além de obtenção de celulose microcristalina e nanocelulose e remoção de metais em soluções aquosas (Fernández-Bolaños *et al.*, 1999; Mata-Sánchez *et al.*, 2014; Corral-Bobadilla *et al.*, 2021; Hasanin *et al.*, 2021; Agarwal *et al.*, 2022).

Assim, o presente estudo propõe separar o caroço, presente no bagaço de azeitona, utilizando-se o separador tipo leite de jorro, além de caracterizar o bagaço e a fração rica em caroço, obtida após a separação, visando o seu emprego na obtenção de celulose, e posterior aplicação na produção de outros materiais.

METODOLOGIA

O bagaço de azeitona (BAz) utilizado no presente trabalho foi doado pela empresa Azeites do Pampa, localizada no município de Bagé, Rio Grande do Sul. O material foi seco em estufa com convecção forçada a 60°C por 48 h. A amostra foi então macerada com a finalidade de reduzir os aglomerados presentes na mesma. Uma vez seco, o material foi processado em um separador do tipo leite de jorro, para

que o caroço pudesse ser separado da polpa (PAz), visando a obtenção de uma fração rica em caroços de azeitona (CAz), seguindo a metodologia proposta por Rodrigues (2021) e Almeida (2022).

A Figura 1 apresenta o leito de jorro utilizado no processo de separação do caroço. O módulo é composto por (A) Soprador centrífugo; (B) Manômetros de tubo em “U”, conectados a uma placa de orifício e ao leito de jorro, para medir a velocidade do ar e a queda de pressão, respectivamente; (C) Ciclone tipo *Lapple* para coleta da polpa.



Figura 1: Módulo de leito de jorro

O bagaço e o caroço foram caracterizados através da determinação da massa específica real (ρ_{real}) por picnometria com gás hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome), massa específica *bulk* (ρ_{bulk}) pela relação entre massa e volume aparente usando o método da proveta.

A porosidade (ε) do BAz e do CAz foi determinada através da relação entre a massa específica real (ρ_{real}) e *bulk* (ρ_{bulk}), como descrito na Equação 1.

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_{bulk}}{\rho_{real}} \right) \right] * 100\% \quad (1)$$

A caracterização granulométrica foi conduzida por meio do processo de peneiramento com agitação mecânica utilizando um conjunto de peneiras do tipo

mesh (Bertel). Essa análise teve como finalidade a determinação do diâmetro médio de partículas (d_p), conforme definido por *Sauter* e descrito por Cremasco (2012).

A análise termogravimétrica foi realizada através do Analisador Térmico (TGA-50, SHIMADZU). Inicialmente utilizou-se entre 4,5 e 5,0 mg de caroço moído em atmosfera inerte de nitrogênio. Com o objetivo de remover a umidade presente no material, foi mantida uma temperatura de 100°C por cerca de 30 minutos. Ao final desse tempo, ocorreu o aumento gradativo da temperatura, a uma taxa de aproximadamente 15°C.min⁻¹, até atingir a temperatura de 650°C, a qual se manteve por cerca de 30 minutos. A perda de massa (TGA) e a derivada da perda de massa (DrTGA) foram fornecidos pelo equipamento durante análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 representa a o bagaço da azeitona (BAz) seco e a fração rica em caroço de azeitona (CAz), obtida após o processamento do bagaço no separador leito de jorro.



Figura 2: (A) Bagaço de azeitona (BAz) seco; (B) Fração rica em caroço de azeitona (CAz)

A Figura 3 mostra as curvas das análises granulométricas realizadas para o bagaço (BAz) e caroço (CAz).

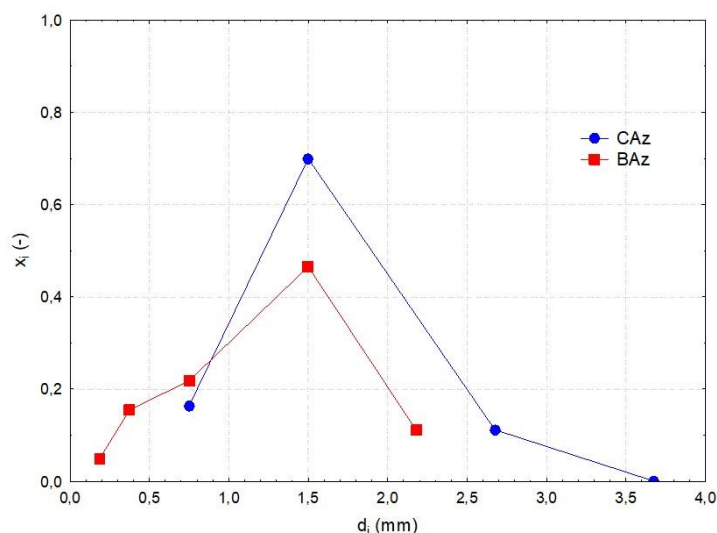


Figura 3: Distribuição granulométrica do CAz (azul) e BAZ (Vermelho)

Através da análise granulométrica (Figura 3), percebe-se que o BAZ apresenta uma faixa granulométrica maior quando comparado ao CAz. O comportamento apresentado pelo bagaço pode ser justificado pelo processo de produção do azeite de oliva envolver o emprego de diversas etapas, entre elas a prensagem das azeitonas, ocasião em que ocorre a extração do azeite, bem como a quebra dos caroços de azeitona (Romaniello *et al.*, 2017). Desta forma, o bagaço gerado apresenta um aspecto bastante heterogêneo, sendo composto por partículas com diferentes tamanhos, em que, de acordo com García Martín *et al.* (2020) e Rodríguez *et al.* (2008), 20% do mesmo é dado por fragmentos de caroço.

Observa-se que o emprego do separador do tipo leito de jorro, na obtenção de uma fração rica em caroço, promoveu um aumento no diâmetro médio de *Sauter* (Tabela 1). Esse aumento pode ser justificado pelo modo como o separador do leito de jorro opera. Quando a velocidade do ar promovida pelo soprador foi suficiente para romper o leito contendo bagaço (BAZ), foi formado uma fonte de caroço (CAz) e polpa (PAz). Conforme a velocidade do ar aumentava, era provocado um aumento no tamanho dessa fonte, onde a polpa e pequenos caroços puderam ser separadas dos caroços maiores e mais pesados (Mathur e Epstein, 1974; Cremasco, 2012), formando a fração rica em caroços de azeitona (Figura 2) e ocasionando o aumento do diâmetro médio das partículas. A Figura 3 demonstra o efeito da separação, onde nos diâmetros maiores ocorreu uma maior retenção das partículas no CAz quando comparados ao

BAz, especialmente nas regiões com diâmetro superiores a 1 mm. Segundo Mathur e Epstein (1974), esse resultado se justifica pelo fato de o leito de jorro ser mais funcional quando as partículas apresentam diâmetros acima de 1 mm. No entanto, é possível perceber que o caroço de azeitona mantém uma ampla faixa granulométrica, conforme também observado por Castells *et al.* (2023), os quais indicaram que este comportamento é característico do caroço de azeitona proveniente da indústria de azeites.

Tabela 1: Caracterização física do BAz e CAz

Amostra	d_p (mm)	ρ_{real} (kg.m⁻³)	ρ_{bulk} (kg.m⁻³)	ε (-)
BAz	0,753	1376,6±0,6	398,60±15	0,712±0,012
CAz	1,376	1399,2±2,8	701,42±12	0,499±0,009

Fonte: Autores (2023)

Os resultados obtidos por Al-Ghouti e Dib (2020) para a massa específica real (ρ_{real}) do caroço de azeitona demonstram grande proximidade com o valor apresentado na Tabela 1. Os valores encontrados pelos referidos autores foram de 1428 kg.m⁻³ e 1250 kg.m⁻³ para caroços de azeitona verde e preta, respectivamente. Valor próximo foi observado por Soares (2021), que obteve o valor de 1329,5 kg.m⁻³.

A análise dos resultados presentes na Tabela 1 revela coerência entre a massa específica *bulk* (ρ_{bulk}) do caroço (CAz) em relação aos valores observados por outros autores. Os achados de Mata-Sánchez *et al.* (2014) e Cuevas *et al.* (2019), reportaram valores de 693,0±54,9 kg.m⁻³ e 721,6±12,7 kg.m⁻³, respectivamente, os quais corroboram com os valores obtidos no presente estudo. Outro estudo que corrobora esse resultado, é o apresentado por Soares (2021), que reportou massa específica *bulk* de 649,9 kg.m⁻³ para o caroço de azeitona. Soares (2021) também apresentou a porosidade de seu material sendo de 0,511, valor próximo ao apresentado no presente estudo (Tabela 1).

A massa específica *bulk* (ρ_{bulk}) do bagaço (BAz) analisada é inferior se comparada com o caroço, enquanto a porosidade do leito foi maior. Essa diferença é esperada, uma vez que o bagaço é uma mistura heterogênea entre o caroço e a polpa (Romaniello *et al.*, 2017; García Martín *et al.*, 2020), com uma faixa ampla de tamanho

de partículas (Figura 3). Efeito semelhante foi observado por Silva *et al.* (2018) ao analisar mistura entre bagaço de cana-de-açúcar (BCA) (menor ρ_{bulk}) e polipropileno (PP) (maior ρ_{bulk}), em diferentes proporções e tamanhos de partícula de PP. Os referidos autores observaram que quanto maior a quantidade de BCA, mais diminuía sua massa específica *bulk* e maior era a porosidade, efeito também observado no presente estudo (Tabela 1), pois uma vez que as massas específicas real e *bulk* foram maiores para a fração rica em caroço (CAz) em comparação com os valores do bagaço (BAz), significa que as massas específicas real e *bulk* da polpa (PAz) são inferiores ao do caroço, onde Silva (2021) reportou uma massa específica real para o caroço de azeitona de 1266 kg.m^{-3} , o que corrobora o aumento das massas específicas real e *bulk* do caroço (CAz) no presente trabalho (Tabela 1).

A Figura 4 representa a derivada da perda de massa (DrTGA) realizada com o caroço (CAz).

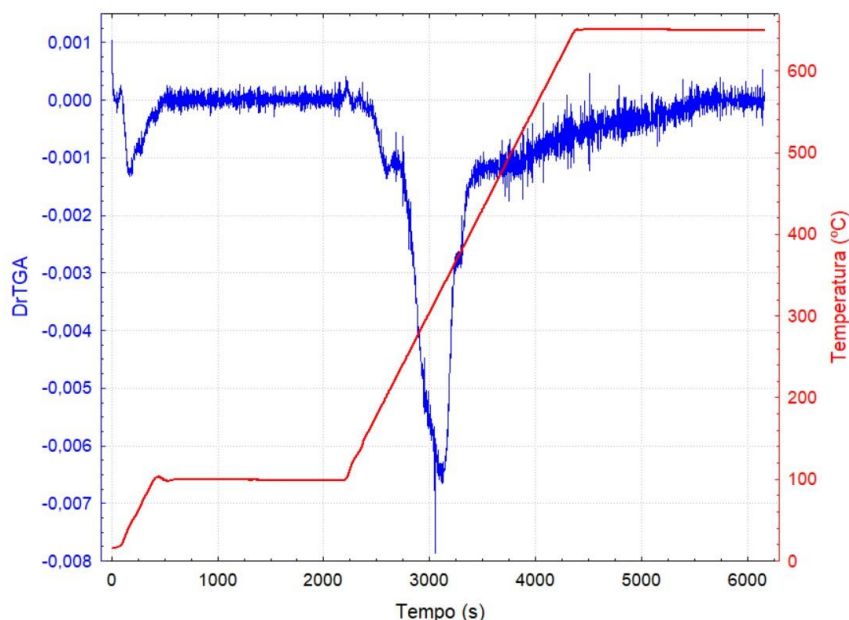


Figura 4: Análise térmica do caroço de azeitona (CAz)

O perfil de degradação dos compostos presentes no caroço de azeitona está de acordo com o observado por outros autores, tais como Rodrigues *et al.* (2021a) e Asimakidou e Chrissafis (2022). O caroço de azeitona consiste em um material lignocelulósico, sendo composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A presença de três picos de decomposição característicos também foi observada por

outros autores (Sanginés *et al.*, 2015; García Martín *et al.*, 2020; Castells *et al.*, 2023; El-Sheikh e Newman, 2023). Observa-se uma perda de massa abaixo de 100°C, inferior a 10%, atribuída à umidade e volatilização de compostos com baixa massa molecular (Biron, 2016; Rovani *et al.*, 2016). Em cerca de 280°C há um pico associado à degradação de hemicelulose, sendo este também observado por Sanginés *et al.* (2015), Biron (2016) e El-Sheikh e Newman (2023), ao analisar o mesmo material. Com relação ao pico localizado em cerca de 350°C, este pode ser associado à presença de celulose. Acima de 400°C é possível observar a perda de massa relativa à presença de lignina, a qual persiste até cerca de 600°C (Sanginés *et al.*, 2015).

CONCLUSÃO

Ao fim do presente trabalho foi possível obter uma fração rica em caroço de azeitona (CAz) a partir do bagaço (BAz) por meio do separador do tipo leito de jorro. Observou-se que, após a separação da fração rica em caroço, ocorreu um aumento no diâmetro médio de *Sauter* de 0,753 para 1,376 mm, além de um aumento nas massas específicas real e *bulk*, podendo ser associado à remoção de partículas menores pelo fluxo ascendente de ar do leito de jorro. A respeito da porosidade do leito de partículas ocorreu uma redução deste parâmetro após o emprego do leito de jorro, podendo ser atribuída à remoção das partículas de polpa, presente no bagaço. A respeito da análise termogravimétrica, foi possível identificar a presença de picos característicos de biomassa lignocelulósica, sendo este comportamento esperado tendo em vista a natureza do material. Uma vez comprovado que a biomassa apresenta compostos lignocelulósicos em sua composição, é possível considerar o seu emprego na sintetização de nanocelulose a fim de aplicá-la como reforço mecânico de matrizes poliméricas.

AGRADECIMENTOS

Às instituições CNPq, FAPERGS e CAPES pelo aporte financeiro, à UNIPAMPA pela infraestrutura e ao Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (GPEPSP) pela oportunidade.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. *et al.* Simulation studies of Cu(II) removal from aqueous solution using olive stone. **Cleaner Materials**, v. 5, 1 set. 2022.
- AL-GHOUTI, M. A.; DIB, S. S. Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. 2020.
- ALMEIDA, M. S. F. DE. **Obtenção de lignina a partir do caroço do bagaço da azeitona oriundo da extração do azeite**. Trabalho de Conclusão de Curso—Bagé: Universidade Federal do Pampa, 16 mar. 2022.
- Anuário brasileiro das oliveiras 2019. 2019**Santa Cruz do SulEditora Gazeta, 2019. Disponível em: <www.editoragazeta.com.br>
- ASIMAKIDOU, T.; CHRISAFIS, K. Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 16, p. 9045–9054, 22 ago. 2022.
- BARUAH, J. *et al.* Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. **Frontiers in Energy Research** Frontiers Media S.A., 18 dez. 2018.
- BIRON, C. **Caroço de azeitona (*Olea europaea* L.): Preparação, caracterização e sua aplicação como bio-sorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa**. Mestrado—Bagé: UNIPAMPA, 21 dez. 2016.
- BRAKE, M. *et al.* Characterization of Jordanian olive cultivars (*Olea europaea* L.) using RAPD and ISSR molecular markers. **Scientia Horticulturae**, v. 176, p. 282–289, 11 set. 2014.
- CASTELLS, B. *et al.* Ignition and explosion characteristics of olive-derived biomasses. **Powder Technology**, v. 420, p. 118386, abr. 2023.
- CORRAL-BOBADILLA, M. *et al.* Effective use of activated carbon from olive stone waste in the biosorption removal of Fe(III) ions from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, 20 abr. 2021.
- CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos**. 5. ed. São Paulo: Blücher, 2012.
- CUEVAS, M. *et al.* Drying kinetics and effective water diffusivities in olive stone and olive-tree pruning. **Renewable Energy**, v. 132, p. 911–920, 1 mar. 2019.
- EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P. Partially pyrolyzed-non-activated olive stones: Characterization and utilization of olive stones partially-pyrolyzed at various

temperatures for 2-chlorophenol removal from water. **Emerging Contaminants**, v. 9, n. 2, p. 100209, 1 jun. 2023.

FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. *et al.* Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 2, p. 121–132, maio 1999.

GARCÍA MARTÍN, J. F. *et al.* Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 511, 26 abr. 2020.

HARWOOD, J.; APARICIO, R. **Handbook of olive oil: analysis and properties**. Boston, MA: Springer US, 2000.

HASANIN, M. S.; KASSEM, N.; HASSAN, M. L. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 6, p. 5015–5022, 11 abr. 2021.

INNANGI, M. *et al.* Effects of olive pomace amendment on soil enzyme activities. **Applied Soil Ecology**, v. 119, p. 242–249, 1 out. 2017.

KAPELLAKIS, I. E.; TSAGARAKIS, K. P.; CROWTHER, J. C. Olive oil history, production and by-product management. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 1, p. 1–26, 17 jan. 2008.

KIEŁBASA, K. *et al.* Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass - olive pomace - into activated biocarbon for CO₂ adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 187, 1 nov. 2022.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

MARTINY, T. R. *et al.* A novel biodegradable film based on κ-carrageenan activated with olive leaves extract. **Food Science and Nutrition**, v. 8, n. 7, p. 3147–3156, 1 jul. 2020.

MATA-SÁNCHEZ, J. *et al.* Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. **Renewable Energy**, v. 66, p. 251–256, jun. 2014a.

MATA-SÁNCHEZ, J. *et al.* Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. **Renewable Energy**, v. 66, p. 251–256, jun. 2014b.

MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Spouted beds**. [s.l.] Academic Press, 1974.

RODRIGUES, M. A. R.; CORREIA, C. M. **Manual da safra e contra safra do olival**. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança, 2009.

RODRIGUES, T. L. *et al.* Avaliação do pré-tratamento da casca de acácia-negra e caroço de azeitona via polpação *acetoso/v* e branqueamento. **Congrega Urcamp**, v. 17, p. 17, 2021.

RODRIGUES, T. L. **Acetilação de compostos lignocelulósicos oriundos do reaproveitamento de resíduo da olivicultura**. Trabalho de Conclusão de Curso—Bagé: Universidade Federal do Pampa, 13 maio 2021.

RODRÍGUEZ, G. *et al.* **Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds**. **Bioresource Technology**, set. 2008.

ROMANIELLO, R.; LEONE, A.; TAMBORRINO, A. Specification of a new destoner machine: evaluation of machining effects on olive paste's rheology and olive oil yield and quality. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 1, p. 115–121, 15 jan. 2017.

ROVANI, S. *et al.* Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste - Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2128–2137, 1 jun. 2016.

SANGINÉS, P. *et al.* Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 4, 1 jul. 2015.

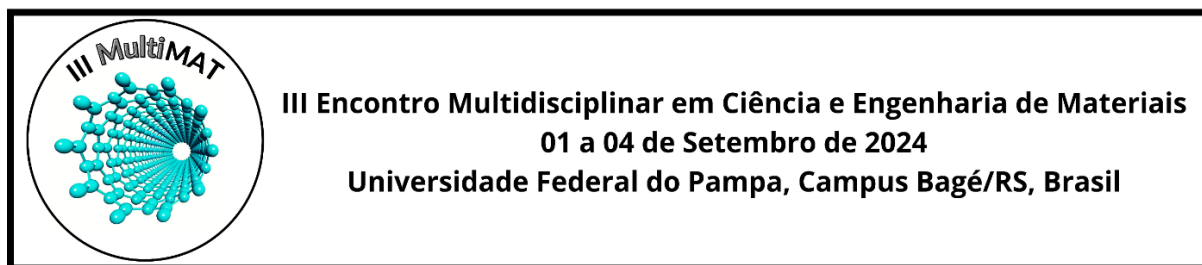
SILVA, B. R. DOS S. *et al.* Estudo experimental da fluidodinâmica em leito de jorro de misturas binárias de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e de inertes. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, 23 jul. 2018.

SILVA, L. H. DA. **Secagem do bagaço de azeitona (*Olea europea* L.) para obtenção e caracterização de farinha**. Trabalho de Conclusão de Curso—Bagé: Universidade Federal do Pampa, 7 out. 2021.

SOARES, G. M. L. **Reaproveitamento e integração do bagaço de azeitona na produção de sabonete com potencial para esfoliação do tipo física**. Trabalho de Conclusão de Curso—Bagé: Universidade Federal do Pampa, 5 out. 2021.

ZHAO, H. *et al.* Characterization of California olive pomace fractions and their in vitro antioxidant and antimicrobial activities. **LWT**, v. 180, 15 abr. 2023.

4.3. Artigo 3 (III MultiMAT)



EXPLORANDO O POTENCIAL DO CAROÇO DE AZEITONA NA PRODUÇÃO DE CELULOSE

MA da FONSECA SOBRINHO¹, TL RODRIGUES², ARF de ALMEIDA¹³, GS da ROSA¹³

¹Universidade Federal do Pampa, Curso de Engenharia Química

²Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

³Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais

E-mail para contato: marcosobrinho.aluno@unipampa.edu.br

RESUMO – O azeite apresenta uma grande importância histórica, cultural e econômica, e no Brasil, devido a programas de incentivo como o Pró-Oliva, este produto vem sendo mais produzido nacionalmente. Com isso, cresce a preocupação com a gestão sustentável dos resíduos dessa indústria, como o bagaço de azeitona. Este estudo propôs o reaproveitamento desse resíduo para a produção de celulose através de três diferentes métodos: alcalino, hidrotérmico e *acetosolv*. As amostras foram analisadas por termogravimetria (TGA) e difração de raios-X (DRX) para determinar o método mais eficaz de produção da celulose. Os resultados da TGA revelaram que as frações de bagaço, caroço e polpa são biomassas lignocelulósicas compostas por hemicelulose, celulose e lignina. A análise termogravimétrica indicou que o pré-tratamento *acetosolv* resultou na obtenção de celulose com maior pureza. Observou-se, ainda, que a metodologia *acetosolv* permitiu alcançar o maior índice de cristalinidade (82,31%), seguido por hidrotérmico (72%) e alcalino (68%), confirmando sua superioridade para o caroço de azeitona.

1 INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europea* L.) é uma das plantas cultivadas mais antigas do mundo, e possui grande valor histórico, cultural e econômico, em especial por sua fruta ser utilizada na produção de azeite de oliva e azeitonas de mesa (Bianchi, 2003; Kostelenos; Kiritsakis, 2017). Rica em ácidos graxos, compostos fenólicos e aromáticos, é conhecida por seus benefícios à saúde (Bianchi, 2003; Ghanbari *et al.*, 2012).

Durante o processo de produção do azeite, é gerado uma grande quantidade de bagaço, o qual é formado por caroço e polpa de azeitona. Com um aumento na produção nacional de azeite, cresce também a preocupação com a gestão e o reaproveitamento sustentável desses resíduos, visando mitigar danos ambientais e explorar oportunidades para sua valorização em outros setores industriais (García Martín *et al.*, 2020; IBGE, 2023). O caroço da azeitona é considerado uma biomassa lignocelulósica, a qual é composta majoritariamente de celulose, lignina e hemicelulose (Rodríguez *et al.*, 2008). A literatura reporta diversos estudos, que tem como principal objetivo reduzir o impacto ambiental e agregar valor a este resíduo, tais como a produção de furfural (Montané, 2002), etanol e xilitol (Saleh *et al.*, 2014) e celulose nano e microcristalina (Hasanin *et al.*, 2023; Hassan *et al.*, 2014). Para a produção de celulose, a literatura indica o uso de pré-tratamentos que removam a lignina e hemicelulose, tais como alcalina (Freitas *et al.*, 2021), *acetosolv* (Nascimento, 2014) e hidrotérmico (Basak *et al.*, 2022).

Tendo em vista a ampla aplicabilidade dos resíduos lignocelulósicos, o presente trabalho tem como finalidade o reaproveitamento do caroço de azeitona, oriundo da indústria oleícola, como fonte de produção de celulose, através de três abordagens distintas: alcalina, hidrotérmica e *acetosolv*.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

O bagaço de azeitona (BAz), do cultivar koroneiki, foi cedido pela empresa Azeites do Pampa (Bagé, RS). O material foi seco em estufa com convecção forçada a uma temperatura de 60°C por um período de 48 h. Uma vez seco, utilizou-se separador do tipo leito de jorro a fim de obter uma fração rica em caroço (CAz) e outra rica em polpa (PAz). O caroço foi moído empregando-se um moedor do tipo analítico e padronizado através de um jogo de peneiras. A remoção de extrativos ocorreu em *Soxhlet* com solução de hexano: etanol 2:1 (v/v), sendo então obtido o caroço de azeitona sem extrativos (CAzSE). A obtenção da celulose purificada foi conduzida através dos pré-tratamentos: alcalino, hidrotérmico e *acetosolv*.

2.2 Obtenção de celulose

A metodologia alcalina foi realizada conforme descrito por Rodrigues *et al.* (2023). O processo de deslignificação ocorreu utilizando-se uma solução aquosa de NaOH 1,5 M (6% m/v) a 65°C por 2,5 h em banho aquecido e agitado, mantendo a proporção de amostra/ solução de 3:100 (g/mL), obtendo-se o caroço de azeitona deslignificado (CAzDes). A etapa de branqueamento foi realizada empregando uma solução, de igual proporção, composta por tampão acetato e solução aquosa de NaClO₂ 0,19M (1,7% m/v) a 80°C e por 4 h em banho aquecido e agitado, com a razão de amostra/ solução de 1:100 (g/mL), obtendo-se o caroço de azeitona branqueado (CAzBr).

A metodologia hidrotérmica foi adaptada de Almeida (2022). O processo de autoclavagem foi conduzido em autoclave vertical (STERMAX), a uma temperatura de 121 °C por 30 min, mantendo a razão de amostra/ água de 1:20 (g/mL). Os procedimentos de obtenção do caroço deslignificado (CAzAut-Des) e branqueado (CAzAut-Br) do material autoclavado, seguiram de acordo com a metodologia descrita anteriormente.

O pré-tratamento *acetosolv* foi adaptado de Nascimento (2014). O processo de deslignificação foi conduzido utilizando uma solução composta por 96% de ácido acético

glacial e 0,3% de HCl sob refluxo em bloco digestor (Quimis) por um período de 3 horas, mantendo a proporção de amostra/solução de 3:100 (g/mL), obtendo-se o caroço deslignificado (CAzPA-Des). O processo de branqueamento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, uma solução de igual proporção contendo H₂O₂ 5% v/v e NaOH 1M (4% m/v) foi utilizada a 50°C por 1,5 h em banho termostático agitado, com uma proporção de amostra/solução de 1:100 (g/mL). Na segunda etapa, a amostra residual da etapa anterior foi filtrada e encaminhada ao bloco digestor, utilizando-se 100 mL de uma solução aquosa de KOH 1,1M (6% m/v) a 115°C por 2 h, resultando na obtenção do caroço branqueado (CAzPA-Br).

2.3 Caracterização das amostras

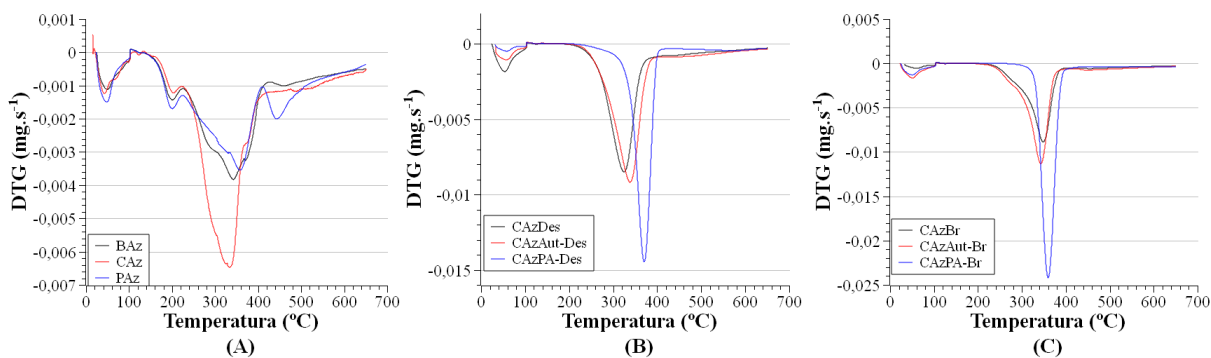
Com a finalidade de determinar o pré-tratamento mais eficaz entre os avaliados, as amostras deslignificadas, branqueadas e com extrativos foram analisadas através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e difratometria de raios-X (DRX). A TGA foi realizada em um Analisador Térmico (TGA-50, SHIMADZU) para avaliar a presença de material lignocelulósico nas biomassas iniciais, bem como nos materiais deslignificados e branqueados. Para isso, entre 5 e 7 mg de amostra foram aquecidas até 650°C, em uma célula de platina sob atmosfera de nitrogênio inerte a uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹ (Rodrigues *et al.*, 2023).

A análise de DRX (DRX, Rigaku, modelo ULTIMA IV, Japão) foi realizada nas amostras CAzSE, CAzBr, CAzAut-Br e CAzPA-Br, com o intuito de identificar os planos cristalinos presentes nas mesmas, bem como quantificar o índice de cristalinidade, *ICr* (%) conforme metodologia descrita por Segal *et al.* (1959).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 demonstra os resultados decorrentes das análises realizadas em TGA, representando as derivativas das amostras antes da remoção de extrativos (A), deslignificadas (B) e branqueadas (C).

Figura 1: Análise termogravimétrica das amostras antes da remoção de extrativos (A); deslignificadas (B); e branqueadas (C).



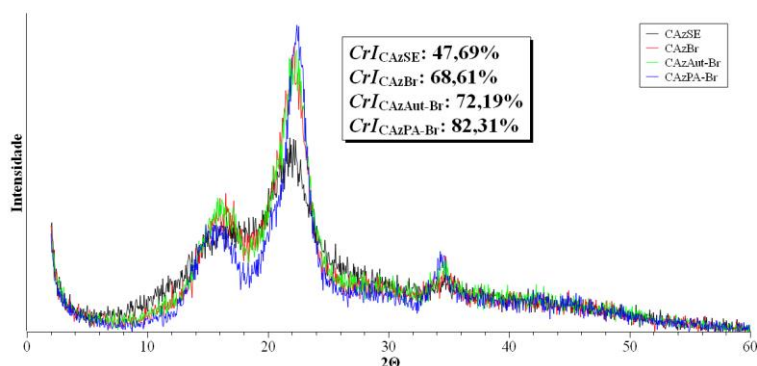
O primeiro pico observado (Figura 1) ocorre até a temperatura de 107°C, e coincide com a evaporação da umidade e extrativos residuais (compostos orgânicos altamente voláteis) (Asimakidou; Chrissafis, 2022; Sanginés *et al.*, 2015). O segundo pico (Figura 1A) se apresenta a uma faixa de até 200°C, e está ligado com a degradação de ácidos graxos e tocoferóis, que estão associados ao óleo remanescente do processo de extração do azeite (Kmieciak *et al.*, 2023).

Os terceiro, quarto e quinto picos (Figura 1) são descritos pela literatura como picos de degradação da matéria lignocelulósica, onde as faixas de temperatura de 260 a 320°C e 330 e 380°C são ligadas à degradação da hemicelulose e da celulose, respectivamente. A lignina, por sua vez, demonstra uma faixa mais ampla de degradação térmica, iniciando quase simultaneamente com a hemicelulose e podendo se estender até aproximadamente 800°C, no entanto apresenta uma maior taxa de perda de massa na faixa de 400 a 500°C (Asimakidou; Chrissafis, 2022; Castells *et al.*, 2023; Sanginés *et al.*, 2015).

As amostras do caroço (CAz), bagaço (BAz) e polpa (PAz) apresentaram um comportamento típico de biomassas lignocelulósicas, sendo majoritariamente compostas por celulose, lignina e hemicelulose (Baruah *et al.*, 2018; Rodrigues *et al.*, 2023). A presença destes compostos foi identificada nas faixas de degradação discutidas anteriormente, indo de encontro com o indicado pela literatura.

Foi possível observar que após a etapa de deslignificação (Figura 1A) houve uma acentuação no pico de degradação da celulose em especial no método *acetosolv*, que apresentou um pico mais prolongado e acentuado, indicando a obtenção de fração de celulose mais pura livre de compostos amorfos como lignina e hemicelulose (Burhenne *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2023). Com relação à etapa de branqueamento, observou-se uma intensificação no pico característico da celulose para os três métodos analisados. No entanto, para as metodologias alcalina e hidrotérmica, ainda é possível visualizar a presença de hemicelulose, enquanto pela metodologia *acetosolv*, não se consegue averiguar a presença de compostos amorfos. Tal diferença pode ser associada com as diferentes condições experimentais, e a compatibilidade entre os pré-tratamentos e a biomassa (Rodrigues *et al.*, 2023).

Figura 2: Análise da cristalinidade.



A análise de difratometria de raios-X (Figura 2) permitiu identificar os planos cristalinos (110) e (200) característicos da celulose nativa (celulose I), cristalinos localizados em torno de $2\theta = 16^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$, respectivamente (Zugenmaier, 2001). Observou-se, ainda, que após a etapa de branqueamento houve um aumento no índice de cristalinidade (ICr) em todas as metodologias, o que pode ser relacionado à estrutura predominantemente cristalina da celulose, indicando que houve a remoção de compostos amorfos presente no endocarpo de azeitona, tais como hemicelulose e lignina, além da degradação das regiões de celulose amorfa, conforme indicado pelas derivadas da perda de massa (Figura 1) (Chan *et al.*, 2012).

A literatura reporta um ICr para a celulose proveniente do caroço de azeitona que varia entre 81 e 85,6%. O índice de cristalinidade obtido através da metodologia *acetosolv* está dentro da faixa documentada pela literatura, o que comprova os valores abordados pela análise termogravimétrica, comprovando que este pré-tratamento foi adequado para as amostras de caroço de azeitona (Hasanin *et al.*, 2023; Hassan *et al.*, 2014).

4 CONCLUSÃO

O presente estudo comprovou que é possível obter celulose purificada a partir do resíduo da olivicultura, utilizando análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X (DRX). Os resultados indicaram que o pré-tratamento *acetosolv* seguido do branqueamento é o mais eficaz para a remoção de lignina e hemicelulose da biomassa. A análise de DRX revelou índices de cristalinidade de 68,61%, 72,19% e 81,31% para os pré-tratamentos alcalino, hidrotérmico e *acetosolv*, respectivamente, corroborando a eficácia do método *acetosolv* para a amostra estudada.

5 AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pela infraestrutura e às agências CAPES, CNPq e FAPERGS pelo fomento financeiro.

6 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. S. F. DE. **Obtenção de lignina a partir do caroço do bagaço da azeitona oriundo da extração do azeite**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.
- ASIMAKIDOU, T.; CHRISAFIS, K. Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 16, p. 9045–9054, 22 ago. 2022.
- BARUAH, J.; NATH, B. K.; SHARMA, R.; KUMAR, S.; DEKA, R. C.; BARUAH, D. C.; KALITA, E. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. DEC, 18 dez. 2018.
- BASAK, B.; PATIL, S.; KUMAR, R.; HA, G.-S.; PARK, Y.-K.; ALI KHAN, M.; KUMAR YADAV, K.; FALLATAH, A. M.; JEON, B.-H. Integrated hydrothermal and deep eutectic solvent-mediated fractionation of lignocellulosic biocomponents for enhanced accessibility and efficient conversion in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127034, maio 2022.
- BIANCHI, G. Lipids and phenols in table olives. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 5, p. 229–242, 6 maio 2003.
- BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, maio 2013.

- CASTELLS, B.; VARELA, A.; CASTILLO-RUIZ, F. J.; CALVO, L. F.; MEDIC, L.; TASCÓN, A. Ignition and explosion characteristics of olive-derived biomasses. **Powder Technology**, v. 420, p. 118386, abr. 2023.
- CHAN, H. C.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Production and Characterisation of Cellulose and Nano-Crystalline Cellulose from Kenaf Core Wood. **BioResources**, v. 8, n. 1, 19 dez. 2012.
- FREITAS, R. R. M. DE; CARMO, K. P. DO; SOUZA RODRIGUES, J. DE; LIMA, V. H. DE; SILVA, J. O. DA; BOTARO, V. R. Influence of alkaline treatment on sisal fibre applied as reinforcement agent in composites of corn starch and cellulose acetate matrices. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 50, n. 1, p. 9–17, 2 jan. 2021.
- GARCÍA MARTÍN, J. F.; CUEVAS, M.; FENG, C.-H.; ÁLVAREZ MATEOS, P.; TORRES GARCÍA, M.; SÁNCHEZ, S. Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 511, 26 abr. 2020.
- GHANBARI, R.; ANWAR, F.; ALKHARFY, K. M.; GILANI, A.-H.; SAARI, N. Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.)—A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 3, p. 3291–3340, 12 mar. 2012.
- HASANIN, M. S.; KASSEM, N.; HASSAN, M. L. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 6, p. 5015–5022, 1 abr. 2023.
- HASSAN, M. L.; ZEID, R. E. A.; FADEL, S. M.; SAKHAWY, M. EL; KHIARI, R. Cellulose nanocrystals and carboxymethyl cellulose from olive stones and their use to improve paper sheets properties. **International Journal of Nanoparticles**, v. 7, n. 3/4, p. 261, ago. 2014.
- IBGE. **Produção agrícola municipal 2022**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11863>>. Acesso em: 9 out. 2023.
- KMIECIK, D.; FEDKO, M.; MAŁECKA, J.; SIGER, A.; KOWALCZEWSKI, P. Ł. Effect of Heating Temperature of High-Quality Arbequina, Picual, Manzanilla and Cornicabra Olive Oils on Changes in Nutritional Indices of Lipid, Tocopherol Content and Triacylglycerol Polymerization Process. **Molecules**, v. 28, n. 10, p. 4247, 22 maio 2023.
- KOSTELENOS, G.; KIRITSAKIS, A. Olive Tree History and Evolution. *Em: Olives and Olive Oil as Functional Foods*. [s.l.] Wiley, 2017. p. 1–12.
- MONTANÉ, D. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 4, p. 295–304, abr. 2002.
- NASCIMENTO, D. M. DO. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas de fibra de coco**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2014.
- RODRIGUES, T. L.; PEDROSO, P. DA C.; FREITAS, J. H. C. DE; CARVALHO, A. C. P.; FLORES, W. H.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S. DA; ALMEIDA, A. R. F. DE. Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues. **Environmental Science and Pollution Research**, 17 out. 2023.

- RODRÍGUEZ, G.; LAMA, A.; RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ, A.; GUILLÉN, R.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. **Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds** *Bioresource Technology*, set. 2008.
- SALEH, M.; CUEVAS, M.; GARCÍA, J. F.; SÁNCHEZ, S. Valorization of olive stones for xylitol and ethanol production from dilute acid pretreatment via enzymatic hydrolysis and fermentation by *Pachysolen tannophilus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 90, p. 286–293, 15 set. 2014.
- SANGINÉS, P.; DOMÍNGUEZ, M. P.; SÁNCHEZ, F.; SAN MIGUEL, G. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 4, 1 jul. 2015.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.
- ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1341–1417, nov. 2001.

4.4. Artigo 4 (41° ENEMP)



EXPLORANDO O POTENCIAL DO ENDOCARPO DE AZEITONA NA PRODUÇÃO DE CELULOSE E NANOCELULOSE

FONSECA SOBRINHO, Marco Antônio^{*1}; RODRIGUES, Tereza Longaray²³;
ALMEIDA, André Ricardo Felkl¹³; ROSA, Gabriela Silveira¹³

¹ Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)

² Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

³ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PPCEM)

* Autor de correspondência. E-mail: marcosobrinho.aluno@unipampa.edu.br

Resumo: O presente artigo propôs investigar o potencial da produção de nanocelulose a partir do endocarpo presente no bagaço de azeitona oriundo da produção de azeite de oliva. Utilizou-se três metodologias de pré-tratamento (alcalina, hidrotérmica e *acetosolv*), a fim de verificar a metodologia mais adequada – com base no grau de cristalinidade e na faixa de degradação térmica –, seguido da produção de nanocelulose através do ultrassom de alta intensidade (HIUS). Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). As análises realizadas em TGA e DRX demonstram que o pré-tratamento *acetosolv* foi o mais eficiente na remoção de compostos amorfos não celulósicos, como lignina e hemicelulose, com um material apresentando um pico de degradação térmica em 359,93°C e índice de cristalinidade de 82,31%. A nanocelulose apresentou pico de degradação térmica em 289,4°C, índice de cristalinidade de 32,08% e diâmetro entre 24 e 80 nm, sendo classificada como celulose nanofibrilada (CNF). Assim, foi comprovado o potencial emprego do endocarpo de azeitona como matéria-prima para a produção de celulose nanofibrilada, e possíveis aplicações tecnológicas futuras.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica; resíduo oleica; sustentabilidade.

EXPLORING THE POTENTIAL OF OLIVE STONE FOR CELLULOSE AND NANOCELLULOSE PRODUCTION

Abstract: The present paper aims to investigate the potential for producing nanocellulose from the endocarp found in olive pomace resulting from olive oil production. Three pretreatment methods (alkaline, hydrothermal, and *acetosolv*) were employed to determine the most suitable method – based on the degree of crystallinity and thermal degradation range –, followed by nanocellulose production through high-intensity ultrasound (HIUS). The obtained materials were characterized using thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscopy (AFM). The TGA and XRD analyses showed that the *acetosolv* pretreatment was the most effective in removing non-cellulosic amorphous compounds, such

as lignin and hemicellulose, with a material exhibiting a thermal degradation peak at 359.93°C and a crystallinity degree of 82.31%. The nanocellulose showed a thermal degradation peak at 289.4°C, crystallinity degree of 32.08% and exhibited a diameter range of 24 to 80 nm, classifying it as nanofibrillated cellulose (CNF). Thus, the potential of using olive endocarp as a raw material to produce nanofibrillated cellulose and its possible future technological applications was confirmed.

Keywords: Lignocellulosic biomass; olive residue; sustainability

1 Introdução

A azeitona, fruto da oliveira (*Olea europea* L.), é uma fruta versátil amplamente empregada na produção de azeite e azeitonas de mesa (Bianchi, 2003; Rejano *et al.*, 2010). Além disso, é reconhecida como um alimento repleto de benefícios para a saúde, pois é rica em diversos compostos fenólicos, ácidos graxos e compostos aromáticos (Bianchi, 2003; Ghanbari *et al.*, 2012). A importância desta fruta remonta gerações e é de grande relevância histórica, cultural e econômica (Kostelenos; Kiritsakis, 2017). De acordo com a International Olive Council (2023), no ano de 2023, a produção mundial de azeite de oliva foi de 2,6 Mt. O Brasil é um grande consumidor deste alimento, tendo importado cerca de 100 mil toneladas no ano de 2022, o equivalente a aproximadamente 8% da importação mundial (IOC, 2023).

Durante o processamento industrial do azeite, é gerada uma quantidade significativa de bagaço de azeitona, o qual é formado principalmente pelo endocarpo e polpa da fruta, o que corresponde entre 70 e 80% da massa total (Bianchi, 2003; García Martín *et al.*, 2020; Tsantili; Evangelou; Kiritsakis, 2017; Volakakis; Kabourakis; Leifert, 2017). Com a crescente produção de azeite no Brasil, também cresce a geração de resíduos oriundos da sua fabricação (IBGE, 2023). Consequentemente, questões relacionadas à gestão e aproveitamento sustentável desses resíduos tornam-se cada vez mais relevantes, visando minimizar o impacto ambiental e explorar possíveis oportunidades para sua valorização e reaproveitamento em outros setores industriais, seguindo as tendências

globais de economia circular e sustentabilidade (Bonechi *et al.*, 2017).

O endocarpo de azeitona é composto majoritariamente por celulose (29,79-34,35%), hemicelulose (21,45-27,64%) e lignina (20,63-25,11%), sendo considerado uma biomassa lignocelulósica (Baruah *et al.*, 2018; Heredia-Moreno *et al.*, 1987). Assim, com o objetivo de agregar valor a este resíduo e reduzir o impacto ambiental da extração do azeite de oliva, vários estudos têm sido conduzidos, como a produção de furfural (Montané, 2002), xilooligossacarídeos, etanol e xilitol (Cuevas *et al.*, 2009, 2010, 2020; García Martín *et al.*, 2020; Saleh *et al.*, 2014), acetato de celulose (Hamed *et al.*, 2015) e celulose nano e microcristalina (Hasanin; Kassem; Hassan, 2023; Hassan *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que as biomassas lignocelulósicas fazem parte da parede das células vegetais, as quais estão interligadas em uma rede complexa, onde as microfibrilas da celulose são envoltas por hemicelulose e lignina. Esta complexidade estrutural, juntamente com a presença de lignina (a qual fornece rigidez à parede celular), está relacionada à recalcitrância da biomassa, o que pode impor limitações à sua utilização como matéria-prima na produção de outros produtos (Akhtar *et al.*, 2016; Gao; Yang; Han, 2021; Raven; Evert; Eichhorn, 2014). Para o processo de produção de celulose, a literatura indica o uso de metodologias que objetivam a remoção da lignina e hemicelulose, como a alcalina (Freitas *et al.*, 2021; Mafa *et al.*, 2020), *acetosolv* (Marks; Viell, 2023; Nascimento, 2014), *organosolv* (Razi; Sasmal, 2022), hidrotérmica (Basak *et*

al., 2022), dentre outras. Estas abordagens, quando combinadas com etapas de branqueamento, favorecem a eliminação de compostos não-celulósicos. Apesar da variedade de pré-tratamentos discutidos na literatura, a escolha de uma técnica específica é influenciada por diversos fatores, como o tipo de biomassa, as características do produto desejado, a eficiência do processo, os custos envolvidos e a geração de resíduos (Cruz-Santos *et al.*, 2023).

A celulose tem despertado interesse em diversos pesquisadores, sendo o polímero natural mais abundante na natureza, encontrado em resíduos agroindustriais, plantas, árvores, algas e fungos (Barton, 1988; Baruah *et al.*, 2018; Heinze, 2015). Dada a abundância desses materiais, inúmeras pesquisas têm sido conduzidas com o intuito de extrair a celulose e reduzi-la para sua estrutura nanométrica, denominada nanocelulose. Essa nanocelulose encontra uma gama de aplicações tecnológicas, incluindo reforço mecânico em materiais compósitos, embalagens alimentícias, filmes, tratamento de água, sensores eletrônicos e na biomedicina (Grishkewich *et al.*, 2017; Tahir *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2021).

Tendo em vista a aplicabilidade dos resíduos lignocelulósicos, o presente trabalho teve como finalidade o reaproveitamento do endocarpo de azeitona, oriundo da indústria oleícola, como fonte de produção de celulose, e posterior obtenção de nanocelulose.

2 Materiais e métodos

2.1 Matéria-prima

O bagaço de azeitona (BAz) utilizado neste estudo foi cedido pela empresa Azeites do Pampa (Bagé, RS). O material foi submetido a um processo de secagem em estufa com convecção forçada a 60°C por 48 h. A separação do endocarpo (CAz) foi realizada por meio de um leito de jorro, como documentado em estudos anteriores

(Gonçalves *et al.*, 2023). O endocarpo foi moído utilizando-se um moinho analítico e padronizado com jogo de peneiras. A remoção dos extrativos ocorreu em *Soxhlet* com solução de hexano: etanol 2:1 (v/v), obtendo-se o endocarpo de azeitona sem extrativos (CAzSE). A obtenção da celulose purificada (CP) foi conduzida utilizando-se três metodologias distintas de pré-tratamento: alcalina, hidrotérmica e *acetosolv*.

2.2 Produção de celulose

O pré-tratamento alcalino realizada foi baseado na metodologia de Rodrigues *et al.* (2023). O processo de deslignificação foi conduzido utilizando-se uma solução aquosa de NaOH 1,5 M (6% m/v) a 65 °C por 2,5 h em banho termostático agitado, mantendo a proporção de amostra/solução de 3:100 (g/mL). A amostra deslignificada (CAzDes) foi neutralizada e seca em estufa a 50°C. O processo de branqueamento foi realizado empregando uma solução de igual proporção composta de tampão acetato e solução aquosa de NaClO₂ 0,19 M (1,7% m/v) a uma temperatura de 80 °C por 4 h em um banho termostático agitado, com a razão de amostra/solução de 1:100 (g/mL), resultando na obtenção do endocarpo de azeitona branqueado (CAzBr), a qual foi neutralizada e seca em estufa a 50°C.

A metodologia hidrotérmica foi adaptada de Almeida (2022). O processo de autoclavagem foi conduzido em uma autoclave vertical (STERMAX), com um tempo reacional de 30 min a uma temperatura de 121 °C, mantendo uma proporção de amostra/água de 1:20 (g/mL). Os procedimentos de deslignificação e branqueamento do material autoclavado seguiram a metodologia descrita anteriormente, conforme descrito por Rodrigues *et al.* (2023), resultando nos endocarpos de azeitona autoclavado deslignificado (CAzAut-Des) e branqueado (CAzAut-Br).

O pré-tratamento *acetosolv* foi adaptado da metodologia de Nascimento (2014). O processo de deslignificação foi conduzido utilizando-se uma solução aquosa contendo 96% de ácido acético glacial e 0,3% de HCl a 115 °C por 3 h sob refluxo em bloco digestor (Quimis, Q325M, Brasil), mantendo a proporção de amostra/solução de 3:100 (g/mL). A amostra deslignificada (CAzPA-Des) foi neutralizada e seca em estufa a 50°C. O branqueamento foi realizado em duas etapas: na primeira etapa, uma solução composta por igual proporção de H₂O₂ 5% m/v e NaOH 1M (4% m/v) foi utilizada a 50 °C por 1,5 h em um banho termostático agitado, com proporção de amostra/solução de 1:100 (g/mL). Na segunda etapa, a amostra residual da etapa anterior foi filtrada e submetida ao bloco digestor, utilizando 100 mL de solução aquosa de KOH 1,1M (6% m/v) a 115 °C por 2 h), resultando na obtenção do endocarpo branqueado (CAzPA-Br) via pré-tratamento *acetosolv*, que foi neutralizado e seco em estufa a 50°C.

2.3 Produção de nanocelulose

A metodologia de produção de nanocelulose foi adaptada de Cheng; Wang; Han (2010). A celulose purificada foi submetida a um ultrassonicador de alta intensidade (HIUS, Eco-Sonics, Brasil), equipado com uma ponteira de 20 mm de diâmetro, operando a uma frequência de 20 kHz, representando 99% da potência máxima, por um período de 45 min. O procedimento foi conduzido considerando uma relação de 1:100 (g/mL) entre a amostra de celulose e a água. Por fim, a suspensão foi submetida à centrifugação, resultando na separação do sobrenadante contendo a celulose nanofibrilada e o pellet contendo as micropartículas de celulose que não foram quebradas durante o processo de ultrassonicação.

2.4 Caracterização das amostras

Com o propósito de determinar a metodologia mais eficaz entre as três abordagens para a amostra de endocarpo de azeitona, as amostras deslignificadas (CAzDes, CAzAut-Des e CAzPA-Des) e branqueadas (CAzBr, CAzAut-Br e CAzPA-Br) foram submetidas à caracterização. Para este fim, foram conduzidos dois tipos de análises: termogravimetria (TGA) e difratometria de raios-X (DRX). A amostra com os melhores resultados nessas análises foi selecionada para o processo subsequente de obtenção da nanocelulose (CAzNC) através do uso do HIUS, a qual foi caracterizada através de microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X e análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um Analisador Térmico (TGA-50, SHIMADZU) utilizando massa entre 5 e 7 mg em uma célula de platina com uma atmosfera de nitrogênio inerte a uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 15°C.min⁻¹ e mantida em 100°C e em 650°C por 30 min, conforme metodologia de Rodrigues *et al.* (2023).

A análise de difração de raios-X (DRX, Rigaku, modelo ULTIMA IV, Japão) foi realizada em diferentes amostras (CAzSE, CAzBr, CAzAut-Br, CAzPA-Br e CAzNC) com o objetivo de se obter o índice de cristalinidade (*ICr*) (Equação 1), conforme metodologia descrita por Segal *et al.* (1959). A região cristalina apresenta intensidade *I*₀₀₂ em 2θ=22° e a região amorfa apresenta intensidade *I*_{am} em 2θ=18°.

$$IC (\%) = \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

em que *ICr* é o índice de cristalinidade da amostra (%), *I*₀₀₂ é a intensidade da região cristalina (u.a.) e *I*_{am} é a intensidade da região amorfa (u.a.).

A análise de microscopia de força atômica (Agilent Technologies, Agilent 5500 AFM, EUA) foi realizada em temperatura ambiente no modo contato com ponteira PPP-CONT (NANOSENSORS, constante de força de 0,2 N.m⁻¹ e frequência de ressonância de 13 kHz) para a amostra de nanocelulose (CAzNC), onde após a etapa de centrifugação, 5 mL do sobrenadante foi diluído em 20 mL de água destilada, e uma alíquota foi sobreposta em superfície lisa de mica, que foi seca à temperatura ambiente.

3 Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os resultados das análises realizadas em TGA das amostras branqueadas (A), da metodologia escolhida (B) e da nanocelulose CAzNC (C).

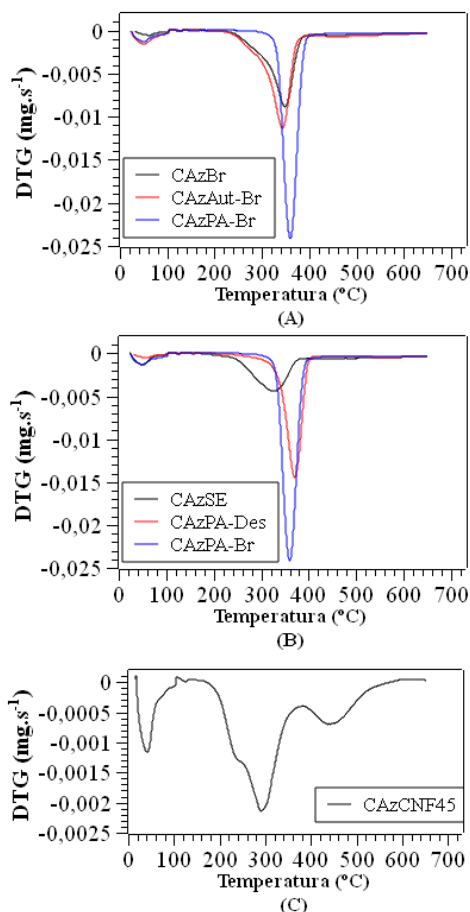


Figura 1 – Gráficos DTG: (A) Amostras branqueadas; (B) Melhor metodologia; (C) Nanocelulose

A análise termogravimétrica indicou que as amostras estudadas apresentam comportamento padrão de biomassas lignocelulósicas, as quais são compostas majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina (Baruah *et al.*, 2018; Burhenne *et al.*, 2013; Rodrigues *et al.*, 2023).

O primeiro pico observado da derivada da perda de massa (Figura 1) está relacionado à remoção da umidade e compostos voláteis do material e ocorre até a temperatura de 107°C (Asimakidou; Chrissafis, 2022; Phanthong *et al.*, 2015; Sanginés *et al.*, 2015). Os segundo e terceiro picos observados estão relacionados com a degradação da biomassa, sendo a faixa de temperatura entre 260 e 320°C ligada à remoção de hemicelulose, e a faixa de 330 a 380°C relacionada à degradação de celulose. A lignina, por sua vez, não possui uma faixa de degradação estreita, como a celulose e a hemicelulose, apresentando uma ampla faixa que pode chegar até 800°C. Este fenômeno se dá pela complexidade e heterogeneidade da lignina, que é composta por várias unidades estruturais com diferentes suscetibilidades à degradação térmica (Adler, 1977; Asimakidou; Chrissafis, 2022; Castells *et al.*, 2023; Duff; Murray, 1996).

A Figura 1A ilustra a comparação do perfil de degradação entre as amostras branqueadas (CAzBr, CAzAut-Br e CAzPA-Br), onde é possível se notar a presença de celulose nos materiais obtidos por meio das três metodologias avaliadas, em que os picos de degradação se apresentam em 359,93°C (CAzPA-Br), 343,12°C (CAzAut-Br) e 348,50°C (CAzBr). No entanto, há a presença de um “ombro” nas amostras branqueadas pelas metodologias alcalina e hidrotérmica, que está dentro da faixa de degradação da hemicelulose, mas isso não se aplica às amostras da metodologia *acetosolv* (Figura 1B) não sendo possível de identificar, através do gráfico, a presença de lignina e hemicelulose, indicando que este procedimento permite a remoção destes compostos.

A Figura 1C apresenta o comportamento da derivada da perda de massa da nanocelulose (CAzNC), o qual apresenta o pico da celulose em 289,40 °C e um pico ligado à lignina residual em 440 °C. A celulose nanofibrilada apresenta uma estrutura amorfa, devido ao processo de quebra da celulose pelo ultrassonicador, o que culmina em uma estabilidade térmica inferior à celulose purificada (Rodrigues, 2023).

A Figura 2 mostra o gráfico padrão da análise realizada em DRX para as amostras analisadas.

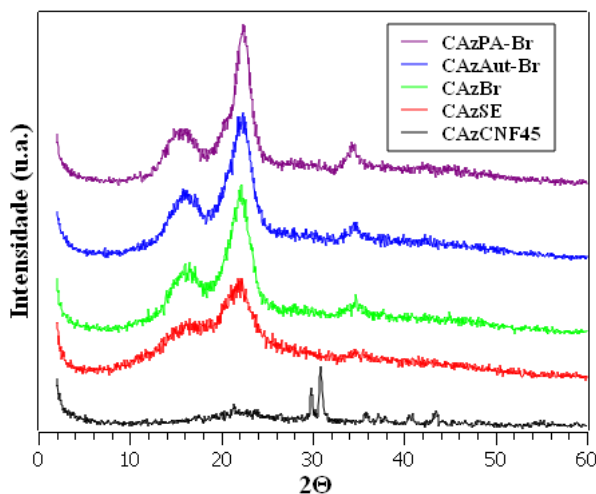


Figura 2 – Difratograma das amostras analisadas

A Figura 2 ilustra o comportamento das diferentes amostras analisadas em difração de raios-X, em que os picos conhecidos da celulose nativa (celulose I) se dão próximos a $2\theta = 16^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$, onde estes estão relacionados com a reflexão dos planos cristalinos (110) e (220) da celulose nativa, respectivamente (Zugenmaier, 2001; Zugemaier, 2008). Os valores obtidos a partir da análise em DRX demonstram que após a etapa de branqueamento, independentemente do método, ocorre um incremento no índice de cristalinidade (ICr), o que está ligado com a remoção de lignina e hemicelulose e com a degradação das regiões amorfas da celulose (Rodrigues, 2023). A

literatura reporta que o comportamento apresentado pela CAzNC, é um comportamento dado pela celulose amorfa, onde há a ausência de picos cristalinos distintos e definidos no DRX (Lee *et al.*, 2015; Pangen *et al.*, 2012; Rodrigues, 2023; Shahi *et al.*, 2020). De acordo com a literatura, o ICr da celulose presente no endocarpo de azeitona varia na faixa de 81,0 a 85,6%, estando os valores obtidos no presente trabalho dentro da faixa indicada, conforme indicado na Tabela 1 (Hasanin; Kassem; Hassan, 2021; Hassan *et al.*, 2014).

Tabela 1 – Valores de cristalinidade (AUTORES, 2024)

Amostra	CrI (%)
CAzSE	47,68
CAzBr	68,61
CAzAut-Br	72,18
CAzPA-Br	82,31
CAzCNF45	32,08

Através da Tabela 1, nota-se uma queda da cristalinidade de 82,31% (CAzPA-Br) para 32,08% (CAzNC). De acordo com a literatura, essa queda no índice de cristalinidade se dá pela etapa de HIUS, onde a intensidade do ultrassom promove a quebra das regiões amorfas e cristalinas da celulose, reduzindo o índice de cristalinidade (Tahir *et al.*, 2022; Trache *et al.*, 2020).

A análise termogravimétrica (Figura 1B e 1C) revela que houve redução na estabilidade térmica da CAzNC (289,40°C), em comparação com a CAzPA-Br (359,93°C). Essa diferença indica que a CAzNC é termicamente menos estável em relação à CAzPA-Br, comportamento que pode ser atribuído à redução do tamanho da fibra e à queda do índice de cristalinidade, devido o emprego do HIUS, o que sugere que as regiões amorfas são mais suscetíveis à degradação térmica (Guanha-Chalapud *et al.*, 2020; Rodrigues, 2023; Shahi *et al.*, 2020).

A Figura 3 exibe o resultado da análise feita em AFM para a amostra CAzNC.

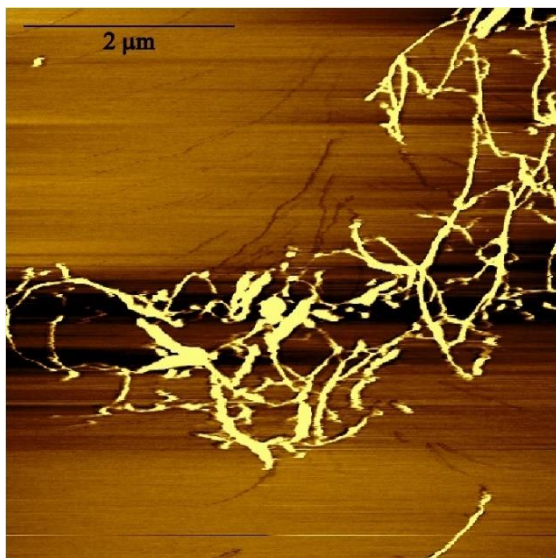


Figura 3 – Morfologia da nanocelulose (CAzNC)

A literatura explorou a produção de celulose pelo método de HIUS com diferentes fontes de celulose, em que a comparação está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação do diâmetro entre a literatura (AUTORES, 2024)

Matéria-prima	D (nm)	Referência
Caroço de azeitona	24-80	Autores (2024)
Casca de acácia-negra	9-28	Rodrigues (2023)
Bambu	37-133	Mariño; Cypriano; Tasic (2021)
Bagaço de cana de açúcar	6-100	Shahi et al. (2020)

A ultrassonicação (HIUS) promoveu a produção de celulose nanoparticulada com uma faixa de diâmetro de 24 a 80 nm (Figura 3), a qual foi classificada como celulose nanofibrilada (CNF) dado as características morfológicas típicas das nanofibrilas (Mariño; Cypriano; Tasic, 2021; Trache *et al.*, 2020).

4 Conclusão

O presente trabalho comprovou que é possível obter uma celulose purificada e celulose nanofibrilada a partir do resíduo da olivicultura. Das metodologias abordadas, foi constatado pela análise termogravimétrica (TGA) que a metodologia mais adequada para se obter a celulose branqueada, para o resíduo abordado, é o pré-tratamento *acetosolv*, não sendo possível identificar a presença de hemicelulose e lignina. Através da análise por difração de raios-X (DRX) foi possível observar que a celulose purificada obtida pela metodologia *acetosolv* apresentou o índice de cristalinidade de 82,31%, o qual foi o mais próximo ao indicado pela literatura celulose presente no endocarpo de azeitona. Pela análise de microscopia de força atômica (AFM), pode-se afirmar que foi possível obter nanofibrilas de celulose (CNF), com diâmetro entre 24 e 80 nm e um índice de cristalinidade de 32,08%, utilizando-se ultrassonicador de alta intensidade (HIUS).

Agradecimentos

À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pela infraestrutura e às agências CAPES, CNPq e FAPERGS pelo fomento financeiro.

Nomenclatura

IC	índice de cristalinidade	[%]
I_{002}	intensidade na região cristalina	[u.a.]
I_{am}	intensidade na região amorfa	[u.a.]

Referências

- ADLER, E. Lignin chemistry: past, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 169–218, set. 1977.
- AKHTAR, N.; GUPTA, K.; GOYAL, D.; GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass.

- Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 2, p. 489–511, 4 mar. 2016.
- ALMEIDA, M. S. F. DE. **Obtenção de lignina a partir do caroço do bagaço da azeitona oriundo da extração do azeite**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 16 mar. 2022.
- ASIMAKIDOU, T.; CHRISAFIS, K. Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 16, p. 9045–9054, 22 ago. 2022.
- BARTON, F. E. Chemistry of lignocellulose: Methods of analysis and consequences of structure. **Animal Feed Science and Technology**, v. 21, n. 2–4, p. 279–286, out. 1988.
- BARUAH, J.; NATH, B. K.; SHARMA, R.; KUMAR, S.; DEKA, R. C.; BARUAH, D. C.; KALITA, E. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. DEC, 18 dez. 2018.
- BASAK, B.; PATIL, S.; KUMAR, R.; HA, G.-S.; PARK, Y.-K.; ALI KHAN, M.; KUMAR YADAV, K.; FALLATAH, A. M.; JEON, B.-H. Integrated hydrothermal and deep eutectic solvent-mediated fractionation of lignocellulosic biocomponents for enhanced accessibility and efficient conversion in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127034, maio 2022.
- BIANCHI, G. Lipids and phenols in table olives. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 5, p. 229–242, 6 maio 2003.
- BONECHI, C.; CONSUMI, M.; DONATI, A.; LEONE, G.; MAGNANI, A.; TAMASI, G.; ROSSI, C. Biomass. Em: **Bioenergy Systems for the Future**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 3–42.
- BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, maio 2013.
- CASTELLS, B.; VARELA, A.; CASTILLO-RUIZ, F. J.; CALVO, L. F.; MEDIC, L.; TASCÓN, A. Ignition and explosion characteristics of olive-derived biomasses. **Powder Technology**, v. 420, p. 118386, abr. 2023.
- CRUZ-SANTOS, M. M.; ANTUNES, F. A. F.; ARRUDA, G. L.; SHIBUKAWA, V. P.; PRADO, C. A.; ORTIZ-SILOS, N.; CASTRO-ALONSO, M. J.; MARCELINO, P. R. F.; SANTOS, J. C. Production and applications of pullulan from lignocellulosic biomass: Challenges and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 385, p. 129460, out. 2023.
- CUEVAS, M.; SALEH, M.; GARCÍA-MARTÍN, J. F.; SÁNCHEZ, S. Acid and Enzymatic Fractionation of Olive Stones for Ethanol Production Using *Pachysolen tannophilus*. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 195, 6 fev. 2020.
- CUEVAS, M.; SÁNCHEZ, S.; BRAVO, V.; CRUZ, N.; GARCÍA, J. F. Fermentation of enzymatic hydrolysates from olive stones by *Pachysolen tannophilus*. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 3, p. 461–467, 30 mar. 2009.
- CUEVAS, M.; SÁNCHEZ, S.; BRAVO, V.; GARCÍA, J. F.; BAEZA, J.; PARRA, C.; FREER, J. Determination of optimal pre-treatment conditions for ethanol production from olive-pruning debris by simultaneous saccharification and fermentation. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2891–2896, out. 2010.
- DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 55, n. 1, p. 1–33, jan. 1996.
- FREITAS, R. R. M. DE; CARMO, K. P. DO; SOUZA RODRIGUES, J. DE; LIMA, V. H. DE; SILVA, J. O. DA; BOTARO, V. R. Influence of alkaline treatment on sisal fibre applied as reinforcement agent in composites of corn starch and cellulose acetate matrices. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 50, n. 1, p. 9–17, 2 jan. 2021.
- GAO, C.; YANG, J.; HAN, L. Systematic comparison for effects of different scale mechanical-NaOH coupling treatments on lignocellulosic components, micromorphology and cellulose crystal structure of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 326, p. 457–465, 1 abr. 2021.
- GARCÍA MARTÍN, J. F.; CUEVAS, M.; FENG, C.-H.; ÁLVAREZ MATEOS, P.; TORRES GARCÍA, M.; SÁNCHEZ, S. Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 511, 26 abr. 2020.
- GHANBARI, R.; ANWAR, F.; ALKHARFY, K. M.; GILANI, A.-H.; SAARI, N. Valuable Nutrients and

- Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.)—A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 3, p. 3291–3340, 12 mar. 2012.
- GONÇALVES, A. L.; FONSECA SOBRINHO, M. A.; RODRIGUES, T. L.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S.; ALMEIDA, A. R. F. **Estudo da fluidodinâmica do bagoço de azeitona em leito de jorro**. Diamantina: III Web Encontro Nacional de Engenharia Química, 12 jul. 2023. Disponível em: <<https://www.even3.com.br/anais/wendeq2023/647290-estudo-da-fluidodinamica-do-bagaco-de-azeitona-em-leito-de-jorro>>. Acesso em: 4 jul. 2024
- GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 32–45, 1 maio 2017.
- GUANCHA-CHALAPUD, M. A.; GÁLVEZ, J.; SERNA-COCK, L.; AGUILAR, C. N. Valorization of Colombian fique (*Furcraea bedinghausii*) for production of cellulose nanofibers and its application in hydrogels. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 11637, 15 jul. 2020.
- HAMED, O. A.; JODEH, S.; AL-HAJJ, N.; HAMED, E. M.; ABO-OBEID, A.; FOUAD, Y. Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 1, p. 45–52, 9 fev. 2015.
- HASANIN, M. S.; KASSEM, N.; HASSAN, M. L. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 6, p. 5015–5022, 11 abr. 2023.
- HASSAN, M. L.; ZEID, R. E. A.; FADEL, S. M.; SAKHAWY, M. EL; KHIARI, R. Cellulose nanocrystals and carboxymethyl cellulose from olive stones and their use to improve paper sheets properties. **International Journal of Nanoparticles**, v. 7, n. 3/4, p. 261, ago. 2014.
- HEINZE, T. Cellulose: Structure and Properties. Em: ROJAS, O. J. (Ed.). **Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials**. *Advances in Polymer Science*. [s.l.] Springer, Cham, 2015. v. 271p. 1–52.
- HEREDIA-MORENO, A.; GUILLÉN-BEJARANO, R.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; RIVAS-MORENO, M. Olive stones as a source of fermentable sugars. **Biomass**, v. 14, n. 2, p. 143–148, jan. 1987.
- IBGE. **Produção agrícola municipal 2022**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11863>>. Acesso em: 9 out. 2023.
- INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. **IOC-Olive-Oil-Dashboard**. Disponível em: <<https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2022/12/IOC-Olive-Oil-Dashboard-2.html#section>>. Acesso em: 19 out. 2023.
- KOSTELENOS, G.; KIRITSAKIS, A. Olive Tree History and Evolution. Em: **Olives and Olive Oil as Functional Foods**. [s.l.] Wiley, 2017. p. 1–12.
- LEE, C.; DAZEN, K.; KAFLE, K.; MOORE, A.; JOHNSON, D. K.; PARK, S.; KIM, S. H. Correlations of apparent cellulose crystallinity determined by XRD, NMR, IR, Raman, and SFG methods. Em: **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials**. [s.l.] Springer, v. 271, p. 115–131, 2015.
- MAFA, MPH. S.; MALGAS, S.; BHATTACHARYA, A.; RASHAMUSE, K.; PLETSCHKE, B. I. The Effects of Alkaline Pretreatment on Agricultural Biomasses (Corn Cob and Sweet Sorghum Bagasse) and Their Hydrolysis by a Termite-Derived Enzyme Cocktail. **Agronomy**, v. 10, n. 8, p. 1211, 18 ago. 2020.
- MARIÑO, M.; CYPRIANO, D.; TASIC, L. Agroindustry Residues as a Source for Cellulose Nanofibers Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021.
- MARKS, C.; VIELL, J. *Acetosolv* pretreatment of wood for biorefinery applications. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 13, p. 11687–11701, 10 ago. 2023.
- MONTANÉ, D. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 4, p. 295–304, abr. 2002.
- NASCIMENTO, D. M. DO. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas de fibra de coco**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 18 jul. 2014.
- PANGENI, B.; PAUDYAL, H.; ABE, M.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; ADHIKARI, B. B.; ALAM, S. Selective recovery of gold using some

- cross-linked polysaccharide gels. **Green Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 1917, 2012.
- PHANTHONG, P.; MA, Y.; GUAN, G.; ABUDULA, A. Extraction of Nanocellulose from Raw Apple Stem. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 94, n. 8, p. 787–793, 2015.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 2014.
- RAZI, M. O.; SASMAL, S. Organosolv pre-treatment of groundnut (*Arachis hypogaea*) shell and its upshot. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 11, p. 5221–5228, 29 nov. 2022.
- REJANO, L.; MONTAÑO, A.; CASADO, F. J.; SÁNCHEZ, A. H.; CASTRO, A. Table olives: varieties and variations. Em: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R. (Eds.). **Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention**. 1. ed. London: Elsevier, 2010. p. 5–15.
- RODRIGUES, T. L. **Produção de nanofibras de celulose a partir dos resíduos de casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.)**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 1 dez. 2023.
- RODRIGUES, T. L.; PEDROSO, P. DA C.; FREITAS, J. H. C. DE; CARVALHO, A. C. P.; FLORES, W. H.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S. DA; ALMEIDA, A. R. F. DE. Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues. **Environmental Science and Pollution Research**, 17 out. 2023.
- SALEH, M.; CUEVAS, M.; GARCÍA, J. F.; SÁNCHEZ, S. Valorization of olive stones for xylitol and ethanol production from dilute acid pretreatment via enzymatic hydrolysis and fermentation by *Pachysolen tannophilus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 90, p. 286–293, 15 set. 2014.
- SANGINÉS, P.; DOMÍNGUEZ, M. P.; SÁNCHEZ, F.; SAN MIGUEL, G. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 4, 1 jul. 2015.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.
- SHAHI, N.; MIN, B.; SAPKOTA, B.; RANGARI, V. K. Eco-Friendly Cellulose Nanofiber Extraction from Sugarcane Bagasse and Film Fabrication. **Sustainability**, v. 12, n. 15, p. 6015, 27 jul. 2020.
- TAHIR, D.; KARIM, M. R. A.; HU, H.; NASEEM, S.; REHAN, M.; AHMAD, M.; ZHANG, M. Sources, Chemical Functionalization, and Commercial Applications of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4468, 22 out. 2022.
- TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSE, N.; HUSSIN, M. H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in chemistry**, v. 8, p. 392, 6 maio 2020.
- TSANTILI, E.; EVANGELOU, E.; KIRITSAKIS, A. Botanical characteristics of olive trees: cultivation and growth conditions – defense mechanisms to various stressors and effects on olive growth and functional compounds. Em: **Olives and Olive Oil as Functional Foods**. [s.l.] Wiley, 2017. p. 13–33.
- VOLAKAKIS, N.; KABOURAKIS, E.; LEIFERT, C. Conventional and organic cultivation and their effect on the functional composition of olive oil. Em: **Olives and Olive Oil as Functional Foods**. [s.l.] Wiley, 2017. p. 35–43.
- YANG, H.; TEJADO, A.; ALAM, N.; ANTAL, M.; VEN, T. G. M. VAN DE. Films Prepared from Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose. **Langmuir**, v. 28, n. 20, p. 7834–7842, 22 maio 2012.
- YU, S.; SUN, J.; SHI, Y.; WANG, Q.; WU, J.; LIU, J. Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 5, p. 100077, 1 jan. 2021.
- ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1341–1417, nov. 2001.
- ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o leito de jorro foi eficiente no processo de separação da polpa, em que esta operação ocorre com uma velocidade de escoamento próxima de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$, permitindo a obtenção de uma fração rica em caroço de azeitona. Após a separação, observou-se um aumento no diâmetro médio das partículas, de 0,753 para 1,376 mm, além de aumento nas massas específica e *bulk*, podendo ser associado à remoção das partículas menores pelo fluxo ascendente do leito de jorro.

As análises termogravimétricas apresentaram comportamento padrão de biomassas lignocelulósicas para as amostras *in natura*, além de indicar que o caroço apresenta maior quantidade de celulose e menor quantidade de lignina, quando comparado com a polpa, indicando que, para o fim de se produzir a nanocelulose, utilizar o caroço é o mais indicado. A análise de difratometria de raios-X indicou que as amostras branqueadas das metodologias alcalina, hidrotérmica e *acetosolv* apresentaram um índice de cristalinidade de 68,61%, 72,19% e 81,31%, respectivamente, comprovando que o pré-tratamento mais adequado para o caroço de azeitona é o *acetosolv*.

A respeito da produção das nanopartículas de celulose, foi possível perceber que o processo de ultrassom de alta intensidade (HIUS) resultou na obtenção de nanopartículas de celulose com diâmetros entre 24 e 80 nm e índice de cristalinidade de 32,08%, sendo classificadas como celulose nanofibrila (CNF). A produção de CNF por meio de HIUS era esperada, uma vez que o processo de ultrassonicação não é seletivo entre regiões cristalinas e regiões amorfas. Assim, foi possível explicitar o potencial do caroço de azeitona na obtenção de celulose e posterior produção de nanofibrilas de celulose através de um procedimento *eco-friendly*.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar otimização do pré-tratamento *acetosolv*;
- Realizar otimização da produção de nanocelulose via HIUS;
- Produzir celulose nanoparticulada por hidrólise ácida e outras metodologias;
- Aplicar as nanofibras de celulose em matrizes poliméricas, visando o aumento da resistência mecânica;
- Analisar teor de lipídios do material após a remoção de extrativos;
- Realizar teor de lignina insolúvel em ácido sulfúrico (lignina Klason) e teor de cinzas;

REFERÊNCIAS

- ADLER, E. Lignin chemistry: past, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 169–218, set. 1977.
- AGARWAL, A.; UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; ANITHA, K. L. Simulation studies of Cu(II) removal from aqueous solution using olive stone. **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100–128, 1 set. 2022.
- AKHLAGHI, S. P.; BERRY, R. C.; TAM, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1747–1764, 26 ago. 2013.
- ALBURQUERQUE, J. A.; GONZÁLVEZ, J.; GARCÍA, D.; CEGARRA, J. Measuring detoxification and maturity in compost made from “alperujo”, the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system. **Chemosphere**, v. 64, n. 3, p. 470–477, jun. 2006.
- AL-GHOUTI, M. A.; DIB, S. S. Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 18, n. 1, p. 63–77, 21 jun. 2020.
- ALMEIDA, M. S. F. DE. **Obtenção de lignina a partir do caroço do bagaço da azeitona oriundo da extração do azeite**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 16 mar. 2022.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4851–61, jul. 2010.
- AMBROSINI, L. B.; BORBA, A. C. L. DE; BERTOLLO, A. M.; JOÃO, P. L.; OLIVEIRA, A. M. R. DE. **Cadastro olivícola do Rio Grande do Sul 2022**. Porto Alegre: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/ddpa>>.
- AMORIM, J. D. P. DE; SOUZA, K. C. DE; DUARTE, C. R.; SILVA DUARTE, I. DA; ASSIS SALES RIBEIRO, F. DE; SILVA, G. S.; FARIAS, P. M. A. DE; STINGL, A.; COSTA, A. F. S.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 851–869, 23 maio 2020.
- ARGYROPOULOS, D. S.; MENACHEM, S. B. Lignin. *Em: Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. p. 292–322.
- BARTON, F. E. Chemistry of lignocellulose: Methods of analysis and consequences of structure. **Animal Feed Science and Technology**, v. 21, n. 2–4, p. 279–286, out. 1988.

- BARUAH, J.; NATH, B. K.; SHARMA, R.; KUMAR, S.; DEKA, R. C.; BARUAH, D. C.; KALITA, E. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. DEC, 18 dez. 2018.
- BASAK, B.; PATIL, S.; KUMAR, R.; HA, G.-S.; PARK, Y.-K.; ALI KHAN, M.; KUMAR YADAV, K.; FALLATAH, A. M.; JEON, B.-H. Integrated hydrothermal and deep eutectic solvent-mediated fractionation of lignocellulosic biocomponents for enhanced accessibility and efficient conversion in anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127034, maio 2022.
- BATMAZ, R.; MOHAMMED, N.; ZAMAN, M.; MINHAS, G.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1655–1665, 18 jun. 2014.
- BIANCHI, G. Lipids and phenols in table olives. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 5, p. 229–242, 6 maio 2003.
- BIRON, C. **Caroço de azeitona (*Olea europea* L.): Preparação, caracterização e sua aplicação como biossorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa**. Bagé: UNIPAMPA, 21 dez. 2016.
- BLOMQVIST, K.; DJERBI, S.; ASPEBORG, H.; TEERI, T. T. Cellulose Biosynthesis in Forest Trees. *Em: Cellulose: Molecular and Structural Biology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. p. 85–106.
- BÖHMER, B. W. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (*Olea europea* L.)**. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 22 fev. 2018.
- BONECHI, C.; CONSUMI, M.; DONATI, A.; LEONE, G.; MAGNANI, A.; TAMASI, G.; ROSSI, C. Biomass. *Em: Bioenergy Systems for the Future*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 3–42.
- BRAKE, M.; MIGDADI, H.; AL-GHARAIBEH, M.; AYOUB, S.; HADDAD, N.; OQLAH, A. EL. Characterization of Jordanian olive cultivars (*Olea europaea* L.) using RAPD and ISSR molecular markers. **Scientia Horticulturae**, v. 176, p. 282–289, 11 set. 2014.
- BUCHTOVÁ, N.; BUDTOVA, T. Cellulose aero-, cryo- and xerogels: towards understanding of morphology control. **Cellulose**, v. 23, n. 4, p. 2585–2595, 12 ago. 2016.
- CEPEA; CNA. **PIB DO AGRONEGÓCIO BRASILEIRO**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>. Acesso em: 4 set. 2023.
- CHAN, H. C.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Production and Characterisation of Cellulose and Nano-Crystalline Cellulose from Kenaf Core Wood. **BioResources**, v. 8, n. 1, 19 dez. 2012.
- CHEN, H. **Biotechnology of Lignocellulose**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

CHEN, W.; YU, H.; LEE, S. Y.; WEI, T.; LI, J.; FAN, Z. **Nanocellulose: A promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage** *Chemical Society Reviews*

Royal Society of Chemistry, , 21 abr. 2018. Disponível em:

<<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CS00790F>>

CHENG, Q.; WANG, S.; HAN, Q. Novel process for isolating fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. II. Fibril characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 5, p. 2756–2762, 5 mar. 2010.

CORRAL-BOBADILLA, M.; LOSTADO-LORZA, R.; SOMOVILLA-GÓMEZ, F.; ESCRIBANO-GARCÍA, R. Effective use of activated carbon from olive stone waste in the biosorption removal of Fe(III) ions from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126332, 20 abr. 2021.

COSTA, C.; MEDRONHO, B.; LINDMAN, B.; EDLUND, H.; NORNGREN, M. Cellulose as a Natural Emulsifier: From Nanocelluloses to Macromolecules. *Em: Cellulose Science and Derivatives*. [s.l.] IntechOpen, 2021a.

CUEVAS, M.; SÁNCHEZ, S.; GARCÍA, J. F. Thermochemical and biochemical conversion of olive stones. *Em: FOSTER, C. N. (Ed.). . Agricultural Wastes*. [s.l.: s.n.]. .

DEMILECAMPS, A.; BEAUGER, C.; HILDENBRAND, C.; RIGACCI, A.; BUDTOVA, T. Cellulose–silica aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 293–300, 20 maio 2015.

DEMILECAMPS, A.; REICHENAUER, G.; RIGACCI, A.; BUDTOVA, T. Cellulose–silica composite aerogels from “one-pot” synthesis. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2625–2636, 6 ago. 2014.

DENCE, C. W.; LIN, S. Y. Introduction. *Em: Methods in Lignin Chemistry*. 1. ed. [s.l.: s.n.]. p. 3–19.

DIXIT, S.; YADAV, V. L. Biodegradable Polymer Composite Films for Green Packaging Applications. *Em: Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2021. p. 177–193.

DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 55, n. 1, p. 1–33, jan. 1996.

FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; FELIZÓN, B.; HEREDIA, A.; GUILLÉN, R.; JIMÉNEZ, A. Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 2, p. 121–132, maio 1999.

FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; RODRÍGUEZ, G.; GÓMEZ, E.; GUILLÉN, R.; JIMÉNEZ, A.; HEREDIA, A.; RODRÍGUEZ, R. Total recovery of the waste of two-phase olive oil processing: isolation of added-value compounds. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 19, p. 5849–55, 22 set. 2004.

FREITAS, R. R. M. DE; CARMO, K. P. DO; SOUZA RODRIGUES, J. DE; LIMA, V. H. DE; SILVA, J. O. DA; BOTARO, V. R. Influence of alkaline treatment on sisal fibre applied as reinforcement agent in composites of corn starch and cellulose acetate matrices. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 50, n. 1, p. 9–17, 2 jan. 2021.

GARCÍA MARTÍN, J. F.; CUEVAS, M.; FENG, C.-H.; ÁLVAREZ MATEOS, P.; TORRES GARCÍA, M.; SÁNCHEZ, S. Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-Tree Pruning, Olive Stones and Pomaces. **Processes**, v. 8, n. 5, p. 511, 26 abr. 2020.

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 45, 4 nov. 2015.

GHANBARI, R.; ANWAR, F.; ALKHARFY, K. M.; GILANI, A.-H.; SAARI, N. Valuable Nutrients and Functional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europaea* L.)—A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 3, p. 3291–3340, 12 mar. 2012.

GILBERT, R. D.; KADLA, J. F. Polysaccharides — Cellulose. *Em: Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. p. 47–95.

GIOVACCHINO, L. DI. Technological Aspects. *Em: Handbook of Olive Oil*. Boston, MA: Springer US, 2000. p. 17–59.

GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 29, p. 32–45, 1 maio 2017a.

GUPTA, G. K.; SHUKLA, P. Lignocellulosic Biomass for the Synthesis of Nanocellulose and Its Eco-Friendly Advanced Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 17 dez. 2020.

HAMED, O. A.; JODEH, S.; AL-HAJJ, N.; HAMED, E. M.; ABO-OBEID, A.; FOUAD, Y. Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 1, p. 45–52, 9 fev. 2015.

HARADA, H.; GOTO, T. The Structure of Cellulose Microfibrils in Valonia. *Em: Cellulose and Other Natural Polymer Systems*. Boston, MA: Springer US, 1982. p. 383–401.

HASANIN, M. S.; KASSEM, N.; HASSAN, M. L. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 6, p. 5015–5022, 11 abr. 2023.

HASSAN, M. L.; ZEID, R. E. A.; FADEL, S. M.; SAKHAWY, M. EL; KHIARI, R. Cellulose nanocrystals and carboxymethyl cellulose from olive stones and their use to improve paper sheets properties. **International Journal of Nanoparticles**, v. 7, n. 3/4, p. 261, ago. 2014.

HEINZE, T. Cellulose: Structure and Properties. *Em: ROJAS, O. J. (Ed.). . Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials. Advances in Polymer Science*. [s.l.] Springer, Cham, 2015. v. 271p. 1–52.

HEREDIA-MORENO, A.; GUILLÉN-BEJARANO, R.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; RIVAS-MORENO, M. Olive stones as a source of fermentable sugars. **Biomass**, v. 14, n. 2, p. 143–148, jan. 1987.

HOO, D. Y.; LOW, Z. L.; LOW, D. Y. S.; TANG, S. Y.; MANICKAM, S.; TAN, K. W.; BAN, Z. H. Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 90, p. 106176, 1 nov. 2022.

IBGE. **Produção agrícola municipal 2022**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/11863>>. Acesso em: 9 out. 2023.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. **IOC-Olive-Oil-Dashboard**. Disponível em: <<https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2022/12/IOC-Olive-Oil-Dashboard-2.html#section>>. Acesso em: 19 out. 2023.

KAPELLAKIS, I. E.; TSAGARAKIS, K. P.; CROWTHER, J. C. Olive oil history, production and by-product management. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 1, p. 1–26, 17 jan. 2008.

KHALID, M. Y.; RASHID, A. AL; ARIF, Z. U.; AHMED, W.; ARSHAD, H. **Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications**. *Journal of Materials Research and Technology* Elsevier Editora Ltda, , 1 set. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785421007924>>

KIELBASA, K.; BAYAR, Ş.; VAROL, E. A.; SREŃSCEK-NAZZAL, J.; BOSACKA, M.; MICHALKIEWICZ, B. Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass - olive pomace - into activated biocarbon for CO₂ adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115416, 1 nov. 2022.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

KOSTELENOS, G.; KIRITSAKIS, A. Olive Tree History and Evolution. *Em: Olives and Olive Oil as Functional Foods*. [s.l.] Wiley, 2017. p. 1–12.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; BOUMA, B.; KROON, J. Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? **Macromolecules**, v. 29, n. 17, p. 5695–5699, 1 jan. 1996.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–20, 2014.

LI, L.; ROWBOTHAM, J. S.; CHRISTOPHER GREENWELL, H.; DYER, P. W. An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass

Conversion. *Em: New and Future Developments in Catalysis*. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 173–208.

LI, Y.; ZHU, L.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K. C.; YUAN, J.; MAO, Z.; SUI, X. CO₂-Responsive Cellulose Nanofibers Aerogels for Switchable Oil-Water Separation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 9, p. 9367–9373, 6 mar. 2019.

LIU, C.; LI, B.; DU, H.; LV, D.; ZHANG, Y.; YU, G.; MU, X.; PENG, H. Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. **Carbohydrate polymers**, v. 151, p. 716–724, 20 out. 2016.

LU, P.; YANG, Y.; LIU, R.; LIU, X.; MA, J.; WU, M.; WANG, S. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 249, p. 116831, 1 dez. 2020.

LUCHETTI, F. Introduction. *Em: Handbook of Olive Oil*. Boston, MA: Springer US, 2000. p. 1–16.

MAPA. **Exportações do agronegócio fecham 2022 com US\$ 159 bilhões em vendas**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/exportacoes-do-agronegocio-fecham-2022-com-us-159-bilhoes-em-vendas>>. Acesso em: 4 set. 2023.

MARIÑO, M. A.; CYPRIANO, D.; TASIC, L. Agroindustry Residues as a Source for Cellulose Nanofibers Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 4, p. 878–888, 1 abr. 2021.

MARIÑO, M.; CYPRIANO, D.; TASIC, L. Agroindustry Residues as a Source for Cellulose Nanofibers Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021.

MARTINS, D. A. O. **Valorização de resíduos da indústria do azeite: análise do potencial da recuperação de antioxidantes e de água**. Coimbra: Universidade de Coimbra, set. 2016.

MARTINS, D. F.; SOUZA, A. B. DE; HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*). **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 496–505, 1 mar. 2015.

MARTINY, T. R.; RAGHAVAN, V.; MORAES, C. C. DE; ROSA, G. S. DA; DOTTO, G. L. Optimization of green extraction for the recovery of bioactive compounds from Brazilian olive crops and evaluation of its potential as a natural preservative. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105130, 1 abr. 2021.

MATA-SÁNCHEZ, J.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J. A.; DÍAZ-VILLANUEVA, M. J.; SERRANO, A.; NÚÑEZ-SÁNCHEZ, N.; LÓPEZ-GIMÉNEZ, F. J. Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study. **Renewable Energy**, v. 66, p. 251–256, jun. 2014.

- MEDEIROS, R. M. L.; VILLA, F.; SILVA, D. F.; JÚLIO, L. R. C. Destinação e Reaproveitamento de Subprodutos da Extração Olivícola. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 15, n. 2, p. 100–108, 30 jun. 2016.
- MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 1 dez. 2018.
- MOHAMMED, N.; GRISHKEWICH, N.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3725–3738, 8 dez. 2015.
- MOHAMMED, N.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K. C. Cellulose nanomaterials: promising sustainable nanomaterials for application in water/wastewater treatment processes. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 3, p. 623–658, 2018.
- MONTANÉ, D. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 4, p. 295–304, abr. 2002.
- MOURA-RODEGHIERO, J. **Caracterização físico-química e atividade antioxidante de azeites de oliva produzidos no Rio Grande do Sul**. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 11 fev. 2016.
- NASCIMENTO, D. M. DO. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas de fibra de coco**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 18 jul. 2014.
- NOGUEIRA, F. A. M. **Contribuição para a caracterização de “Azeitonas de mesa mistas ao natural” produzidas de forma tradicional em Trás-os-Montes: aspectos morfológicos, químicos e microbiológicos**. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança, 2012.
- PAIVA-MARTINS, F.; KIRITSAKIS, A. Olive fruit and olive oil composition and their functional compounds. *Em: Olives and Olive Oil as Functional Foods*. [s.l.] Wiley, 2017. p. 81–115.
- PANG, Q.; TANG, J.; HUANG, H.; LIANG, X.; HART, C.; TAM, K. C.; NAZAR, L. F. A Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Carbon Derived from Polyrhodanine@Cellulose for Advanced Lithium–Sulfur Batteries. **Advanced Materials**, v. 27, n. 39, p. 6021–6028, 28 out. 2015.
- PAULINO, L. G. S. **Membranas bicamadas à base de quitosana e alginato de sódio como potencial tratamento em feridas cutâneas**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2022.
- PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H. L.; TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, 6 out. 2011.
- PENG, B.; YAO, Z.; WANG, X.; CROMBEEN, M.; SWEENEY, D. G.; TAM, K. C. Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry. **Green Energy & Environment**, v. 5, n. 1, p. 37–49, 1 jan. 2020.

PEREIRA, P. DOS S. **Otimização da extração de compostos fenólicos proveniente do bagaço de oliveira (*Olea europaea* L.) para aplicação em biofilme ativo.** Bagé: Universidade Federal do Pampa, 10 dez. 2019.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and engineering of celluloses. **Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry**, v. 64, n. C, p. 25–116, 2010.

PHANTHONG, P.; MA, Y.; GUAN, G.; ABUDULA, A. Extraction of Nanocellulose from Raw Apple Stem. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 94, n. 8, p. 787–793, 2015.

QI, H. **Novel Functional Materials Based on Cellulose.** Cham: Springer International Publishing, 2017.

RAMALHEIRO, J. P. DA S. C. **Contribuição para a caracterização bioquímica do estado de maturação de azeitonas de diferentes variedades.** Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa, 2009.

RAUPP, Í. N.; VALÉRIO FILHO, A.; ARIM, A. L.; MUNIZ, A. R. C.; ROSA, G. S. DA. Development and Characterization of Activated Carbon from Olive Pomace: Experimental Design, Kinetic and Equilibrium Studies in Nimesulide Adsorption. **Materials**, v. 14, n. 22, p. 6820, 12 nov. 2021.

RIBEIRO, R. S. A.; POHLMANN, B. C.; CALADO, V.; BOJORGE, N.; PEREIRA, N. Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. **Engineering in Life Sciences**, v. 19, n. 4, p. 279–291, 27 abr. 2019.

RODRIGUES, M. Â. R.; CORREIA, C. M. **Manual da safra e contra safra do olival.** Bragança: [s.n.].

RODRIGUES, T. L. **Acetilação de compostos lignocelulósicos oriundos do reaproveitamento de resíduo da olivicultura.** Bagé: Universidade Federal do Pampa, 13 maio 2021.

_____. **Produção de nanofibras de celulose a partir dos resíduos de casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.).** Bagé: Universidade Federal do Pampa, 1 dez. 2023.

RODRIGUES, T. L.; PEDROSO, P. DA C.; FREITAS, J. H. C. DE; CARVALHO, A. C. P.; FLORES, W. H.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S. DA; ALMEIDA, A. R. F. DE. Obtaining of a rich-cellulose material from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues. **Environmental Science and Pollution Research**, 17 out. 2023.

RODRÍGUEZ, G.; LAMA, A.; RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ, A.; GUILLÉN, R.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. **Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds** *Bioresource Technology*, set. 2008.

ROSA, G. S. DA; VANGA, S. K.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, V. Development of Biodegradable Films with Improved Antioxidant Properties Based on the Addition of Carrageenan Containing Olive Leaf Extract for Food Packaging Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 1, p. 123–130, 26 jan. 2020.

SALEH, M.; CUEVAS, M.; GARCÍA, J. F.; SÁNCHEZ, S. Valorization of olive stones for xylitol and ethanol production from dilute acid pretreatment via enzymatic hydrolysis and fermentation by *Pachysolen tannophilus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 90, p. 286–293, 15 set. 2014.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.

SESCOUSSE, R.; GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose from cellulose–ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose–NaOH and cellulose–NMMO routes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1766–1774, 1 fev. 2011.

SHAH, N.; MIN, B.; SAPKOTA, B.; RANGARI, V. K. Eco-Friendly Cellulose Nanofiber Extraction from Sugarcane Bagasse and Film Fabrication. **Sustainability**, v. 12, n. 15, p. 6015, 27 jul. 2020.

SHI, Z.; TANG, J.; CHEN, L.; YAN, C.; TANVIR, S.; ANDERSON, W. A.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Enhanced colloidal stability and antibacterial performance of silver nanoparticles/cellulose nanocrystal hybrids. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 4, p. 603–611, 2015.

SINGH, S.; SINHA, R.; KUNDU, S. Role of organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of mustard biomass for increased saccharification. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 5, p. 1657–1668, 1 maio 2022.

SIQUEIRA, F. G. DE; PELAEZ, R. D. R.; GONÇALVES, C. C.; CONCEIÇÃO, A. A.; MÁRQUES, A. F.; MEDONÇA, S. **Bioeconomia: resíduos lignocelulósicos agroindustriais pré-tratados por basidiomicetos para nutrição animal** SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE COGUMELOS NO BRASIL, 9.; SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE COGUMELOS COMESTÍVEIS, 8.; I ENCONTRO DE BIOTECNOLOGIA DA UNIFESP, 1., 2017.

SOUZA, N. F. **Aplicação conjunta de processos para melhoria técnica e ambiental da obtenção de nanocelulose a partir das fibras de dendê**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2 mar. 2018.

SZYMAŃSKA-CHARGOT, M.; CIEŚLA, J.; PEKALA, P.; PIECZYWEK, P. M.; OLESZEK, W.; ŻYŁA, M.; SZKOPEK, Z.; ZDUNEK, A. The Influence of High-Intensity Ultrasonication on Properties of Cellulose Produced from the Hop Stems, the Byproduct of the Hop Cones Production. **Molecules**, v. 27, n. 9, 19 abr. 2022.

TAFLICK, T.; SCHWENDLER, L. A.; ROSA, S. M. L.; BICA, C. I. D.; NACHTIGALL, S. M. B. Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 553–561, 1 ago. 2017.

TAHIR, D.; KARIM, M. R. A.; HU, H.; NASEEM, S.; REHAN, M.; AHMAD, M.; ZHANG, M. Sources, Chemical Functionalization, and Commercial Applications of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4468, 22 out. 2022.

TANG, C.; BRODIE, P.; LI, Y.; GRISHKEWICH, N. J.; BRUNSTING, M.; TAM, K. C. Shape recoverable and mechanically robust cellulose aerogel beads for efficient removal of copper ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 124821, 15 jul. 2020.

TANG, C.; SPINNEY, S.; SHI, Z.; TANG, J.; PENG, B.; LUO, J.; TAM, K. C. Amphiphilic Cellulose Nanocrystals for Enhanced Pickering Emulsion Stabilization. **Langmuir**, v. 34, n. 43, p. 12897–12905, 30 out. 2018.

TANG, J.; LEE, M. F. X.; ZHANG, W.; ZHAO, B.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 8, p. 3052–3060, 11 ago. 2014.

TANG, J.; SISLER, J.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K. C. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of colloid and interface science**, v. 494, p. 397–409, 15 maio 2017.

TANG, J.; SONG, Y.; ZHAO, F.; SPINNEY, S.; SILVA BERNARDES, J. DA; TAM, K. C. Compressible cellulose nanofibril (CNF) based aerogels produced via a bio-inspired strategy for heavy metal ion and dye removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 404–412, 15 mar. 2019.

TARCHEVSKY, I. A.; MARCHENKO, G. N. **Cellulose: Biosynthesis and Structure**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991.

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. *Em*: **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 3–42.

TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in chemistry**, v. 8, p. 392, 6 maio 2020.

VAZ JÚNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável**. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <www.embrapa.br/fale>.

VERMA, D.; JOSHI, G.; SINGH, T. Cellulose Nanofibers for Development of Green Composites. *Em*: **Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2021. p. 195–212.

WANG, D.-C.; YU, H.-Y.; QI, D.; RAMASAMY, M.; YAO, J.; TANG, F.; TAM, K. (MICHAEL) C.; NI, Q. Supramolecular Self-Assembly of 3D Conductive Cellulose Nanofiber Aerogels for Flexible Supercapacitors and Ultrasensitive Sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 27, p. 24435–24446, 10 jul. 2019.

WU, X.; CHABOT, V. L.; KIM, B. K.; YU, A.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Cost-effective and Scalable Chemical Synthesis of Conductive Cellulose Nanocrystals for High-performance Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 139–147, 20 ago. 2014.

WU, Y.; LIN, Z. Y. (WILLIAM); WENGER, A. C.; TAM, K. C.; TANG, X. (SHIRLEY). 3D bioprinting of liver-mimetic construct with alginate/cellulose nanocrystal hybrid bioink. **Bioprinting**, v. 9, p. 1–6, 1 mar. 2018.

YANG, H.; TEJADO, A.; ALAM, N.; ANTAL, M.; VEN, T. G. M. VAN DE. Films Prepared from Electrosterically Stabilized Nanocrystalline Cellulose. **Langmuir**, v. 28, n. 20, p. 7834–7842, 22 maio 2012.

YU, S.; SUN, J.; SHI, Y.; WANG, Q.; WU, J.; LIU, J. Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 5, p. 100077, 1 jan. 2021.

ZHAO, F.; REPO, E.; SONG, Y.; YIN, D.; HAMMOUDA, S. BEN; CHEN, L.; KALLIOLA, S.; TANG, J.; TAM, K. C.; SILLANPÄÄ, M. Polyethylenimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and a mechanism study. **Green Chemistry**, v. 19, n. 20, p. 4816–4828, 2017.

ZHAO, H.; KIM, Y.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; NITIN, N.; WANG, S. C. Characterization of California olive pomace fractions and their in vitro antioxidant and antimicrobial activities. **LWT**, v. 180, 15 abr. 2023.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1341–1417, nov. 2001.

____. **Crystalline Cellulose and Derivatives**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.