

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO APARECIDO FERREIRA SOUZA

**APROVEITAMENTO DE BIOMASSAS DE FRUTAS TROPICAIS E PRÉ-
TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

FRANCISCO BELTRÃO

2024

LEONARDO APARECIDO FERREIRA SOUZA

**APROVEITAMENTO DE BIOMASSAS DE FRUTAS TROPICAIS E PRÉ-
TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

**Utilization of tropical fruit biomass and ionic liquid pretreatment for ethanol
production**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Tania Maria Cassol.
Coorientador: Marcelo Bortoli.

FRANCISCO BELTRÃO

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LEONARDO APARECIDO FERREIRA SOUZA

**APROVEITAMENTO DE BIOMASSAS DE FRUTAS TROPICAIS E PRÉ-
TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 27 de agosto de 2024

Tania Maria Cassol
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Marcelo Bortoli
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Beatriz Almeida Carneiro Palmeira
Mestrado
Universidade Tiradentes – Campus Aracaju

FRANCISCO BELTRÃO

2024

Dedico este trabalho à minha família e amigos, por sempre me apoiarem e estarem comigo.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

Aos meus professores Tania Maria Cassol, Irede Angela Lucini Dalmolin e Marcelo Bortoli, por todos os momentos e ajudas ao longo da graduação, dentro do laboratório e na vida. Além de excelentes orientadores, são excelentes amigos. Deixo também registrado meu profundo agradecimento as professoras Ana Paula de Oliveira Schmitz e Claudia Eugenia Castro Bravo, por todo apoio e oportunidades que me deram.

À minha família, em especial minha mãe, Sonia, meu pai, Paulo, e minha irmã, Tamires, por todo amor, apoio e suporte em todos os momentos da minha vida. Vocês quem me ensinaram a ser quem sou hoje, e por isso sou eternamente grato.

Aos meus melhores amigos Bruno, Daniel, Eduarda, Maikol, Maria Fernanda, Matheus e Yasmin, quero agradecer por sempre estarem presentes durante essa jornada, por compartilharem comigo cada momento único e por me apoiarem incondicionalmente até hoje. Em especial, meus “irmãos” Eduarda e Matheus, que acompanharam cada detalhe da minha vida, me acolhendo e tornando os melhores momentos únicos e eternos e os momentos difíceis mais leves.

Aos meus amigos Ana Carolina, Carlos, Crystian, Crystielle, Eduardo, Guilherme, João, Lucas, Maria Jhulia e Roberta, minha gratidão eterna pela amizade, apoio e momentos inesquecíveis. Em especial, meu amigo Crystian, que esteve presente em todos os momentos da minha caminhada e por toda ajuda na realização deste trabalho.

Agradeço ao CMCM da UTFPR-CT e ao Centro de Análises da UTFPR-PB, por realizarem análises fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também aos técnicos da COEXP da UTFPR-FB, por toda colaboração durante as análises e por tornarem essa jornada mais leve com o bom humor.

Ademais, o presente trabalho recebeu recursos financeiros oriundos do Edital 24/2023 – DIRGRAD/DIRGE da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR-FB – Apoio à execução de trabalhos de conclusão de curso.

RESUMO

A busca por biocombustíveis se intensificou nos últimos anos, dada a urgência ambiental de substituir combustíveis fósseis por alternativas renováveis. A investigação de biomassas, especialmente aquelas oriundas de resíduos, se apresenta como uma excelente opção para produção de biocombustíveis, incluindo o etanol de segunda geração (E2G), que pode ser produzido através de resíduos lignocelulósicos. A produção de E2G requer pré-tratamento e hidrólise da biomassa para quebrar a celulose, gerar maiores quantidades de açúcares e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de produção. Compostos por íons orgânicos e inorgânicos, os líquidos iônicos (LIs) possuem baixo ponto de fusão, pressão de vapor e capacidade de solubilizar celulose, o que os tornam eficazes na quebra de celulose, surgindo como alternativa eficiente no pré-tratamento ácido. Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência do LI hidrogenossulfato de trietilamônio no pré-tratamento de resíduos de frutas tropicais, tais como, banana, laranja e manga. Com esse propósito, as biomassas foram caracterizadas através de análises de quantificação de açúcares e determinação de teores de cinzas, umidade, extrativos, holocelulose, α -celulose e hemicelulose. Foram conduzidos dois processos de pré-tratamentos das biomassas lignocelulósicas, em banho de óleo e em estufa. Ademais, as análises de rendimento, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e infravermelho (IR) foram realizadas para os produtos obtidos nos pré-tratamentos. A partir das análises de caracterização das matérias-primas, a biomassa com maior potencial de produção de bioetanol foi o resíduo de manga, seguido dos resíduos de laranja e banana, devido aos altos teores de açúcar, baixos teores de cinzas e umidade e composição celulósica favorável. Dos pré-tratamentos avaliados, a metodologia conduzida em estufa apresentou melhores resultados na fragilização do complexo lignina-hemicelulose-celulose e precipitação da lignina, indicando também os resíduos de manga como mais promissores tendo em vista os teores de polpa de celulose produzidos e de lignina removida.

Palavras-chave: etanol; LI; pré-tratamento; resíduos.

ABSTRACT

The search for biofuels has intensified recent due to the environmental urgency of replacing fossil fuels with renewable alternatives. The investigation of biomass, especially that derived from waste, presents an excellent option for biofuel production, including second-generation ethanol (E2G), which can be produced from lignocellulosic waste. E2G production requires pretreatment and hydrolysis of biomass to break down cellulose, generate higher amounts of sugars, and consequently increase production yields. Ionic liquids (ILs), composed of organic and inorganic ions, have low melting points, vapor pressure, and the ability to solubilize cellulose, making them effective in breaking down cellulose, thus emerging as an efficient alternative in acid pretreatment. Therefore, this study aimed to evaluate the efficiency of triethylammonium hydrogen sulfate IL in the pretreatment of tropical fruit residues such as banana, orange, and mango. For this purpose, the biomass was characterized through sugar quantification analyses and determination of ash content, moisture, extractives, holocellulose, α -cellulose, and hemicellulose content. Two pretreatment processes for lignocellulosic biomass were conducted, one in an oil bath and the other in an oven. Additionally, yield analyses, Scanning Electron Microscopy (SEM), and infrared spectroscopy (IR) were performed on the products obtained from the pretreatments. Based on the characterization analyses of the raw materials, mango residue was identified as the biomass with the highest potential for bioethanol production, followed by orange and banana residues, due to their high sugar content, low ash and moisture content, and favorable cellulosic composition. Among the evaluated pretreatments, the oven method showed the best results in weakening the lignin-hemicellulose-cellulose complex and lignin precipitation, also indicating mango residues as the most promising in terms of cellulose pulp production and lignin removal.

Keywords: ethanol; IL; pretreatment; residues.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma simplificado da produção de bioetanol.....	17
Figura 2 – Processo de pré-tratamento em biomassa lignocelulósica	18
Figura 3 – Conversão da glicose em etanol via fermentação alcoólica	20
Figura 4 – Fórmula estrutural do hidrogenossulfato de trietilamônio.....	22
Figura 5 – Fluxograma simplificado do processo e análises realizadas.....	23
Figura 6 – Amostras de banana, laranja e manga (A) antes e (B) depois da secagem.....	24
Figura 7 – Esquema de montagem de extrator Soxhlet.....	27
Figura 8 – Montagem do sistema para análise de holocelulose	28
Figura 9 – Biomassa macerada no processo de α -celulose.....	29
Figura 10 – Montagem do sistema para síntese do LI	30
Figura 11 – Diagrama de absorvância <i>versus</i> concentração de glicose para o método DNS.....	36
Figura 12 – Biomassas ao longo da análise lignocelulósica.....	38
Figura 13 – Hidrogenossulfato de trietilamônio sintetizado.....	41
Figura 14 – Análise de infravermelho do hidrogenossulfato de trietilamônio...	42
Figura 15 – Gráfico de comparação entre os teores de polpa de celulose	43
Figura 16 – Análise MEV da farinha de banana (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa	44
Figura 17 – Análise MEV da farinha de laranja (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa	44
Figura 18 – Análise MEV da farinha de manga (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa	44
Figura 19 – Gráfico de comparação entre os teores de lignina insolúvel precipitada	46
Figura 20 – Gráfico de comparação entre os teores de líquido iônico recuperado.....	48
Figura 21 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de banana	49
Figura 22 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de laranja	49
Figura 23 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de manga	49
Figura 24 – Líquido iônico recuperado.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de frutas no Brasil em mil toneladas	15
Tabela 2 – Teor de umidade e voláteis por secagem	35
Tabela 3 – Concentração de açúcares totais nas amostras <i>in natura</i> e farinhas	36
Tabela 4 – Resultado da análise lignocelulósica nas farinhas.....	38
Tabela 5 – Rendimento de síntese e pH do hidrogenossulfato de trietilamônio	41
Tabela 6 – Teores de polpa de celulose resultantes dos pré-tratamentos.....	42
Tabela 7 – Concentração de açúcares totais presentes nas polpas de celulose	45
Tabela 8 – Teores de lignina insolúvel precipitada	46
Tabela 9 – Teor de líquido iônico recuperado	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
COEXP	Coordenação de Estação Experimental
DNS	Ácido 3,5-dinitrosalicílico
E2G	Etanol de segunda geração
GEEs	Gases de efeito estufa
IR	Infravermelho
LHC	Lignina-hemicelulose-celulose
LI	Líquido iônico
LIs	Líquidos iônicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTFPR-CT	Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Curitiba
UTFPR-FB	Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Francisco Beltrão
UTFPR-PB	Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco

LISTA DE SÍMBOLOS

g	Gramas
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
rpm	Rotações por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	Fruticultura no Brasil	15
3.2	Bioetanol	16
3.2.1	Pré-tratamento e hidrólise	18
3.2.2	Fermentação alcoólica e destilação	19
3.3	Líquidos iônicos	21
4	METODOLOGIA	23
4.1	Preparo da biomassa	23
4.2	Determinação dos açúcares totais antes do pré-tratamento	25
4.3	Caracterização das farinhas por análise lignocelulósica	25
4.4	Síntese de líquido iônico	30
4.5	Aplicação de pré-tratamentos das biomassas	31
4.5.1	Pré-tratamento por banho de óleo.....	31
4.5.2	Pré-tratamento por estufa.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Caracterização das amostras	35
5.1.1	Umidade e voláteis na secagem.....	35
5.1.2	Concentração de açúcares totais	35
5.1.3	Análise lignocelulósica	37
5.2	Hidrogenossulfato de trietilamônio	40
5.3	Pré-tratamentos	42
5.3.1	Polpa de celulose	42
5.3.2	Precipitação da lignina insolúvel.....	45
5.3.3	Recuperação do Líquido iônico	47
6	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A crise do petróleo na década de 1970 e seu impacto econômico global, resultante do aumento drástico nos preços do barril, causou um ponto de inflexão que impulsionou os países, desenvolvidos e emergentes, a procurarem formas de se tornarem menos dependentes de combustíveis fósseis. Ademais, a crescente preocupação global com a emissão de gases de efeito estufa (GEEs) e os consequentes impactos climáticos, como o aquecimento global, têm impellido os governos mundiais a buscarem alternativas energéticas mais sustentáveis (Leite; Leal, 2007; Silva, 2019; Oliveira; Junger, 2020; Zanivan, 2020). No Brasil, um país predominantemente agrícola, a má gestão dos resíduos, como os gerados pela produção e consumo de frutas, contribui para seu acúmulo em aterros sanitários, agravando problemas ambientais, como a emissão de GEEs (Santos, 2013; Silva, 2018).

Apesar da autossuficiência na produção de combustíveis fósseis, o Brasil vê nesses resíduos uma oportunidade para produção de biocombustíveis, como o etanol. O Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que consolidou o Brasil como pioneiro na produção de etanol, visa a produção de etanol a partir de biomassas para atender à demanda interna de combustíveis e às políticas de energia, tornando-se um líder em investimentos nessa área (Silva, 2018; Magnani, 2022).

O etanol pode ser produzido via fermentação por leveduras e pode ser classificado em duas categorias: primeira geração (1G), a partir de amidos e açúcares presentes em matérias-primas vegetais como a cana e o milho; e segunda geração (2G), que utiliza açúcares de biomassas lignocelulósicas. Este é especialmente promissor por não competir diretamente com a indústria alimentícia, além de compensar a emissão de CO₂, sendo uma alternativa crucial na busca por energias limpas (Crosatti, 2017; Silva, 2018; Oliveira, 2019; Fochi *et al.*, 2021; Magnani, 2022).

A produção de etanol 2G requer um processo de pré-tratamento e hidrólise da biomassa visando aumentar a área de contato e facilitar o acesso a celulose e sua quebra, respectivamente, para obtenção de maiores porções de açúcar, elevando o rendimento do processo. O pré-tratamento é um processo que pode ser realizado de diferentes formas, com vias enzimáticas ou ácidas majoritariamente. Os líquidos iônicos (LIs) surgem como uma alternativa eficiente como via ácida, sendo compostos por íons orgânicos e inorgânicos com baixo ponto de fusão, pressão de vapor e

capacidade de solubilizar a celulose. Nos últimos anos, os LIs ganharam destaque como solventes verdes e catalisadores em reações orgânicas, mostrando-se uma rota viável para produção de etanol 2G, apesar dos desafios econômicos para se aplicar em grande escala (Da Luz, 2018; Silva, 2018; Oliveira; Junger, 2020; Fochi *et al.*, 2021; Zucolotto, 2021; Ambrósio *et al.*, 2022; Magnani, 2022).

Os LIs podem ser moldados de acordo com a necessidade e possuem baixo impacto ambiental em sua produção, uma vez que possibilitam a reciclagem e reaplicação em outros processos, promovendo seu caráter ecológico e versátil. Isso não apenas contribui para uma redução dos custos de produção de biocombustíveis, mas também permite a adaptação conforme a necessidade específica de cada aplicação (Ambrósio *et al.*, 2022).

Diante do constante aumento da demanda energética e da urgência em reduzir a dependência de combustíveis fósseis, a produção de etanol a partir de resíduos agrícolas, especialmente resíduos de frutas, emerge como uma alternativa promissora. Nesse contexto, o presente trabalho visa avaliar a etapa de pré-tratamento de resíduos de frutas tropicais, como banana, laranja e manga, utilizando os LIs como alternativa de via ácida. Contudo, é necessário superar desafios na otimização deste processo e na viabilidade econômica em larga escala é essencial para que o etanol 2G contribua de maneira significativa para a transição energética (Leite; Leal, 2007; Oliveira; Junger, 2020; Zanivan, 2020).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio em diferentes pré-tratamentos de resíduos das frutas tropicais banana, laranja e manga.

2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar as amostras de biomassas de banana, laranja e manga;
2. Sintetizar e caracterizar o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio;
3. Aplicar duas diferentes metodologias de pré-tratamento nas biomassas e realizar a comparação de acordo com o objetivo geral;
4. Analisar as polpas de celulose resultantes dos pré-tratamentos;
5. Avaliar o rendimento de remoção da lignina do complexo lignina-hemicelulose-celulose e sua recuperação;
6. Avaliar a recuperação do líquido iônico aplicado nos pré-tratamentos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Fruticultura no Brasil

De acordo com a Embrapa, atualmente a produção total de frutas no país encontra-se em cerca de 59 milhões de toneladas, fazendo o país ocupar o terceiro lugar de maior produtor de frutas do mundo, mantendo-se atrás apenas da China e Índia (Santos, 2021; Contini; Aragão; Navarro, 2022).

Em 2020, a produção brasileira de frutas *in natura* foi de aproximadamente 44,4 milhões de toneladas, no entanto, em 2021 a produção apresentou uma queda para 41,3 milhões de toneladas. Esse fato foi causado devido a pandemia de COVID-19 que afetou intensivamente os vários setores do agronegócio. Entretanto, após a pandemia, a produção retomou seu potencial, alcançando o marco de 59 milhões de toneladas no ano de 2022, com expectativas de um novo crescimento em 2023 (Kist *et al.*, 2021; Contini; Aragão; Navarro, 2022; Kist *et al.*, 2022; Kist *et al.*, 2023).

No Brasil, as frutas mais cultivadas são: abacaxi, banana, laranja, limão, maçã, manga, melancia e uva (Santos, 2019). A Tabela 1 apresenta os dados de produção de frutas nos anos de 2020, 2021 e 2022.

Tabela 1 – Produção de frutas no Brasil em mil toneladas

	2020	2021	2022
Abacaxi	1.637	1.545	1.558
Banana	6.614	6.811	7.066
Laranja	16.722	16.215	16.722
Limão	1.583	1.495	1.632
Maçã	983	1.297	1.047
Manga	1.547	1.505	1.546
Melancia	2.184	2.142	1.912
Uva	1.436	1.748	1.502

Fonte: Adaptado de IBGE (2022) e Kist *et al.* (2023)

A maior finalidade para as frutas é o consumo *in natura*, sendo também muito utilizadas na produção de sucos e polpas. Além disso, cascas, caroços e bagaços os quais não são utilizados formam os resíduos, que chegam a totalizar cerca de 50% das frutas. Contudo, esses resíduos são comumente desperdiçados, sendo destinados a aterros ou utilizados para produção de ração animal. No entanto, a alta umidade desses resíduos apresenta limitações quanto à sua utilização, dificultando a coleta, o transporte e o armazenamento (Santos, 2019).

Os resíduos alimentares englobam todos os alimentos não consumidos ou provenientes do seu preparo e estocagem. Segundo a Associação Brasileira da

Indústria de Alimentos (ABIA), o Brasil encontra-se entre os dez principais países que mais geram resíduos alimentares, sendo gerados cerca de 1,3 bilhão de toneladas destes resíduos por ano mundialmente. De modo que, a má gestão desses resíduos acarreta uma série de problemas, como a poluição atmosférica, hídrica, do solo e visual, além de sobrecarregar os aterros sanitários prejudicando as políticas de preservação ambiental (ABIA, 2023; Gonzatti, 2024).

Uma alternativa sustentável e rentável para o descarte de resíduos é seu aproveitamento como fonte de biomassa de baixo custo para produção de biocombustíveis, como o bioetanol e biogás, uma vez que são gerados em abundância e com elevadas concentrações de açúcares livres fermentáveis (Zanivan, 2020).

3.2 Bioetanol

Denomina-se biomassa qualquer matéria orgânica animal, como dejetos suínos, ou vegetal, como cana-de-açúcar e resíduos agroindustriais, capaz de ser utilizada na produção de energia. O etanol é um combustível renovável que se utiliza de biomassas para sua produção, é incolor, volátil e composto por um único tipo de molécula (C_2H_5OH). Ele pode substituir a gasolina e outros combustíveis fósseis, visto que sua produção e queima emitem volumes reduzidos, ou até nulos, de gases tóxicos, como CO_2 , SO_2 e SO_3 (Kovalski *et al.*, 2015; Martins, 2018). Assim, há grande interesse mundial na busca por etanol, visto que é uma alternativa sustentável e rentável. Além de dar um destino útil aos resíduos, o etanol é considerado um combustível de queima limpa, contribuindo significativamente para a redução das emissões de GEEs no Brasil (Santos, 2013; Crosatti, 2017; Cruz *et al.*, 2017).

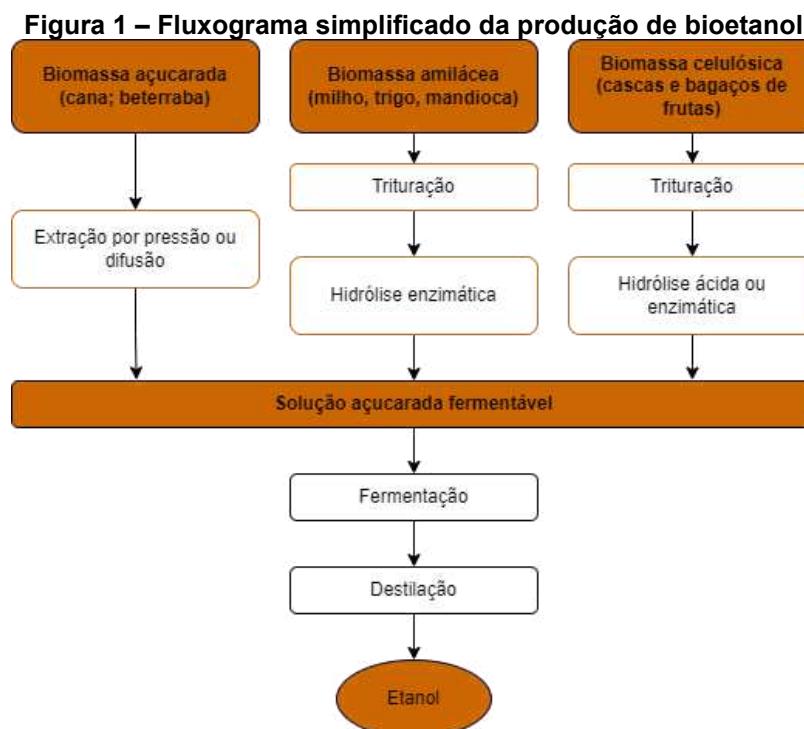
O etanol de primeira geração (E1G) refere-se à produção do biocombustível a partir de matérias-primas ricas em amido e sacarose, como o milho, a cevada, a cana-de-açúcar e a beterraba, sendo obtido via fermentação alcoólica dos açúcares presentes nas biomassas (Crosatti, 2017; Magnani, 2022).

O etanol de segunda geração (E2G), ou etanol celulósico, advém da fermentação de açúcares provenientes de biomassas vegetais, especificamente lignocelulósicas. A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente de uma estrutura altamente estável de lignina, celulose e hemicelulose, capaz de ser rompida mediante a pré-tratamento e hidrólise para formação de monómeros de açúcares fermentáveis. Essa biomassa compreende desde lenhas e palhas de madeira até cascas e bagaços de frutas. Desta forma, o E2G surge com a função de incrementar

a produção atual utilizando as mais variadas formas de biomassas para minimizar o gasto energético e otimizar os processos, além de contribuir para uma melhor gestão de resíduos (Silva, 2014; Crosatti, 2017; Silva, 2018; Moura *et al.*, 2020; Magnani, 2022).

No cenário atual, as empresas líderes na produção de etanol de segunda geração no Brasil são a Raízen e a GranBio. A produção total de duas instalações da Raízen e uma da GranBio totalizam uma capacidade produtiva significativa, atingindo aproximadamente 144 milhões de litros. Além dessas, destaca-se também a participação da empresa Shell, que detém suas próprias plantas de produção de E2G. Esses empreendimentos ressaltam a relevância e o destaque do bioetanol no panorama energético brasileiro, e consolida o país como um dos maiores produtores desse combustível (Pinto, 2024).

A Figura 1 apresenta de forma simplificada o processo de produção do etanol 2G de acordo com a biomassa utilizada, sendo separada em quatro principais etapas: o pré-tratamento, hidrólise da biomassa, a fermentação e a destilação, podendo haver uma etapa final adicional de purificação do etanol a depender de seu objetivo de aplicação (Piacente; Silva; Biaggi, 2016; Lamichhane *et al.*, 2021). A Figura 1 apresenta de forma simplificada o processo de produção do bioetanol de acordo com qual biomassa será utilizada.



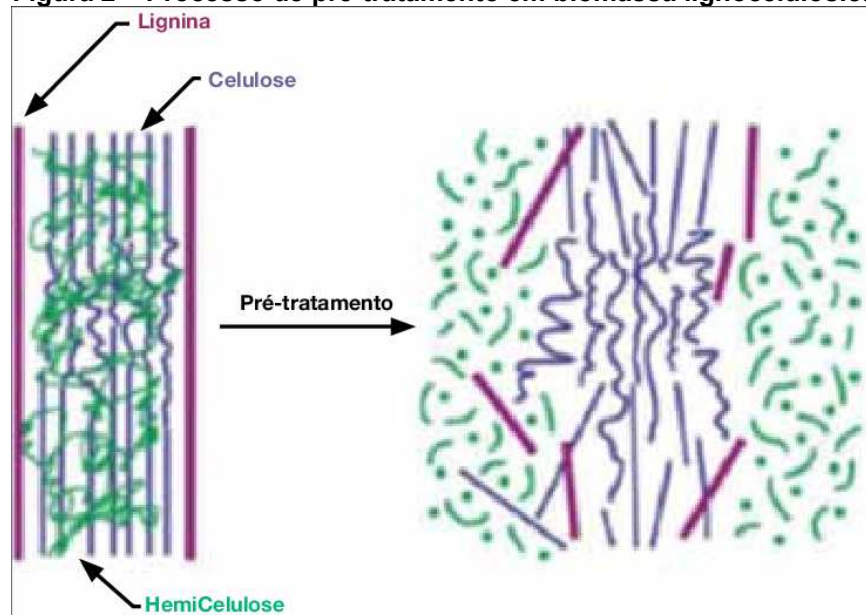
Fonte: Adaptado de Piacente, Silva e Biaggi (2016)

3.2.1 Pré-tratamento e hidrólise

O pré-tratamento pode ser realizado de forma física, envolvendo processos de fragmentação, pirólise ou irradiação; química, com ácidos e bases; físico-química, utilizando água quente, explosão a vapor e explosão da fibra com amônia; ou biológica, aplicando enzimas capazes de degradar as fibras presentes na biomassa (Cardoso *et al.*, 2012; Martins, 2018).

O objetivo principal da etapa de pré-tratamento da biomassa é remover barreiras estruturais e composicionais do complexo lignina-hemicelulose-celulose (LHC) com o intuito de facilitar a etapa de hidrólise, tornando a celulose mais acessível, assim como representado pela Figura 2. Torna-se necessário que o pré-tratamento evite a degradação, ou perda, de carboidratos e a formação de inibidores dos processos subsequentes. Essa etapa deve ser de baixo custo, com produção mínima de resíduos e alta eficácia na fragilização do complexo LHC (Santos, 2013; Silva, 2014; Martins, 2018; Lorenzi; Andrade, 2019).

Figura 2 – Processo de pré-tratamento em biomassa lignocelulósica



Fonte: Cardoso *et al.* (2012)

No processo de produção de etanol 2G, a lignina aparece como subproduto da etapa de pré-tratamento, sendo sua valorização um fator-chave para a viabilidade econômica e expansão em larga escala da produção de E2G (Bes *et al.*, 2019). A lignina é um polímero de estrutura amorfa e irregular derivado de unidades fenilpropanóides (C_6C_3 ou C_9), é o material aromático renovável mais abundante

depois da celulose e um dos principais constituintes da madeira e presente em diversos vegetais com a principal função de sustentação mecânica e proteção do vegetal (Saliba *et al.*, 2001; Lourençon; Magalhães, 2020).

O polímero é comumente empregado como combustível de baixo grau para recuperação de energia. Entretanto, a percepção da lignina e sua valorização está mudando, uma vez que estudos atuais a apontam como uma boa matéria-prima para produção de produtos de alto valor agregado, sendo utilizado principalmente na produção de dispersantes, emulsionantes, precursores, bioplástico e aditivos (Bes *et al.*, 2019; Bonatti, 2022).

A hidrólise da biomassa, por sua vez, é uma etapa crucial para a produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos. Nessa etapa ocorre a quebra das moléculas de celulose em porções de monossacarídeos fermentáveis, como o caso da glicose, frutose e xilose, que serão utilizados para o processo de fermentação. Neste caso, para que a conversão da celulose em açúcares fermentáveis seja eficaz, a aplicação do pré-tratamento se torna essencial, uma vez que a celulose é protegida pela matriz de lignina e hemicelulose e a razão da etapa de pré-tratamento é aumentar a área de contato da celulose (Carli, 2011; Martins, 2018; Camargo, 2020; Moura *et al.*, 2020).

A hidrólise pode ser realizada de duas formas, por vias enzimáticas ou por meio da aplicação de ácidos. A hidrólise ácida é um processo químico e mais comumente empregado devido ao seu custo ser menor quando comparado ao processo enzimático, assim, os mais utilizados são o ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou clorídrico (HCl). Durante o processo, o ácido ataca primeiramente as regiões amorfas da celulose, quebrando as ligações glicosídicas presentes nas moléculas. Contudo, esse tipo de hidrólise pode gerar subprodutos indesejados capazes de inibir a fermentação dos açúcares e, conseqüentemente, prejudicar a produção do etanol (Martins, 2018; Moura *et al.*, 2020; Rodrigues, 2020; Magnani, 2022).

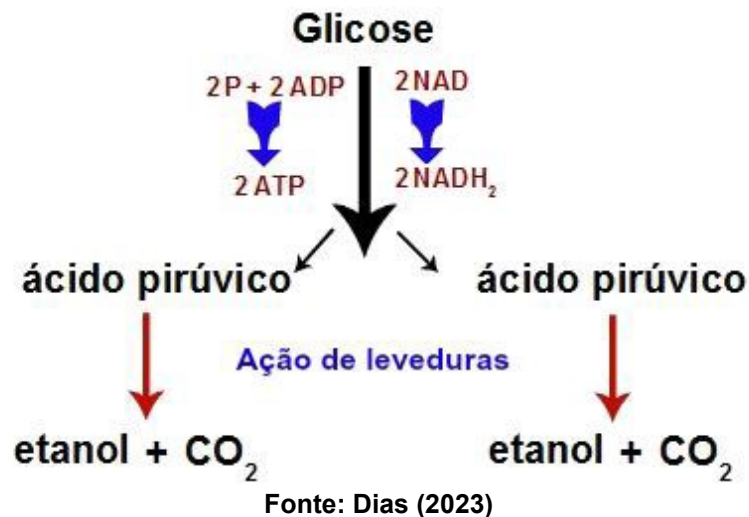
3.2.2 Fermentação alcoólica e destilação

Os açúcares fermentáveis presentes na biomassa após a hidrólise da celulose são convertidos em etanol através da fermentação alcoólica. Segundo Camargo (2020), a fermentação é um processo biológico anaeróbio onde há atuação de microrganismos capazes de transformar compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas e lipídios, em produtos simples, como ácido acético, etanol,

butanol e metano. Para que o processo seja eficaz e com alta produtividade, é importante que as condições ótimas de temperatura e pH sejam atendidas pelo microrganismo selecionado. Como também, as proporções de fermentado e de microrganismo a ser utilizado (Silva, 2014; Martins, 2018; Rodrigues, 2020; Lamichhane *et al.*, 2021).

O microrganismo mais aplicado na fermentação para produção de etanol é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A Figura 3 apresenta o processo da fermentação alcoólica, iniciando-o com a conversão da glicose, ou frutose, em piruvato que, por sua vez, é convertido em acetaldeído, e reduzido em etanol em seguida (Rodrigues, 2020).

Figura 3 – Conversão da glicose em etanol via fermentação alcoólica



Dentre os açúcares presentes nas biomassas, além da glicose e frutose, caracterizadas como hexoses, há também a xilose, monossacarídeo caracterizado por ser uma pentose. Porém, são poucas as leveduras capazes de fermentar pentoses, sendo necessário a aplicação de mais uma cultura de leveduras ou realização de manipulação genética na já empregada. Todavia, a adição desta etapa aumentaria os custos de produção, inviabilizando o processo (Silva, 2014; Martins, 2018).

Após da fermentação, o fermentado passa para última etapa, a destilação. O processo de destilação pode ser realizado de diversas formas, sendo a mais comum a destilação simples, fracionada ou extrativa. Essa etapa separa o etanol produzido do restante do mosto fermentado na etapa anterior, visando alcançar uma solução de etanol sem impurezas e com pouca porcentagem de água em sua composição sendo primeiramente produzido o etanol hidratado. O etanol hidratado é uma mistura com

teor alcoólico de no mínimo 92,6°, sendo utilizando majoritariamente na indústria farmacêutica, alcoolquímica, na produção de bebidas e como combustível para veículos (Silveira, 2021; Effgen, 2023).

Caso seja realizada novamente a etapa de destilação, mas desta vez com o etanol hidratado, o resultado obtido é o etanol anidro. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o etanol anidro se diferencia do hidratado por ser homogêneo e livre de matéria suspensa, com seu teor alcoólico superior a 99,3% (g/g) (Silveira, 2021; Effgen, 2023).

3.3 Líquidos iônicos

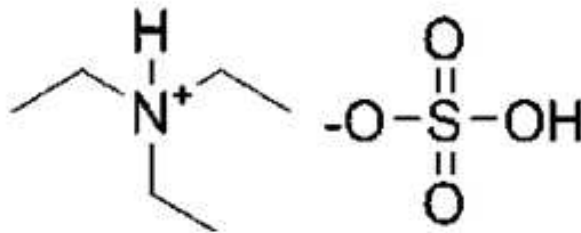
Os líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como sais, podendo ser um cátion orgânico e ânion orgânico ou inorgânico, que se apresentam em sua forma líquida em temperatura ambiente e possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C. Os LIs possuem estabilidade térmica e química, não são inflamáveis, possuem baixa pressão de vapor e dissolvem compostos orgânicos ou inorgânicos (Da Luz, 2018; Ferreira, 2021; Samadani *et al.*, 2021; Zucolotto, 2021).

As propriedades físico-químicas dos LIs são ajustáveis selecionando os tipos de ânions e cátions aplicados em sua síntese, sendo específicos para cada aplicação, além de serem reutilizáveis descartando a necessidade de sintetizar grandes quantidades, diminuindo os custos de produção e aplicação. Existem duas gerações de LIs, os líquidos iônicos apróticos e próticos. Os LIs apróticos possuem alto custo de síntese, alta toxicidade e baixa biodegradabilidade e são baseados no conceito de ácido e base de Lewis, com espécies capazes de doar e receber elétrons. Por sua vez, os LIs próticos são de baixo custo e toxicidade e melhor biodegradabilidade, baseando-se no conceito de ácido e base de Bronsted, a partir da transferência de prótons do ácido para a base (Da Luz, 2018; Ferreira, 2021; Ferreira, 2023).

Considerando esses aspectos, o uso de líquidos iônicos surge como uma solução promissora para a etapa de pré-tratamento. Segundo Morandim-Gianetti *et al.* (2017), essa forma de pré-tratamento em materiais lignocelulósicos possibilita o aumento da disponibilidade de açúcares devido a modificação do grau de cristalinidade da biomassa, aumento da área de contato e remoção eficaz da lignina e hemicelulose. Essa abordagem, então, oferece uma alternativa de baixo custo e aplicação simplificada, mostrando-se eficiente nas interações com o complexo LHC, facilitando o acesso a celulose (Magnani, 2022).

O hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA][HSO₄], representado na Figura 4, destaca-se como uma opção promissora para procedimentos de pré-tratamento aplicando líquidos iônicos. Decorrente de seu baixo custo de produção, este LI torna-se competitivo em relação a outros reagentes químicos (Oliveira, 2019; Magnani, 2022).

Figura 4 – Fórmula estrutural do hidrogenossulfato de trietilamônio



Fonte: Autoria própria (2024)

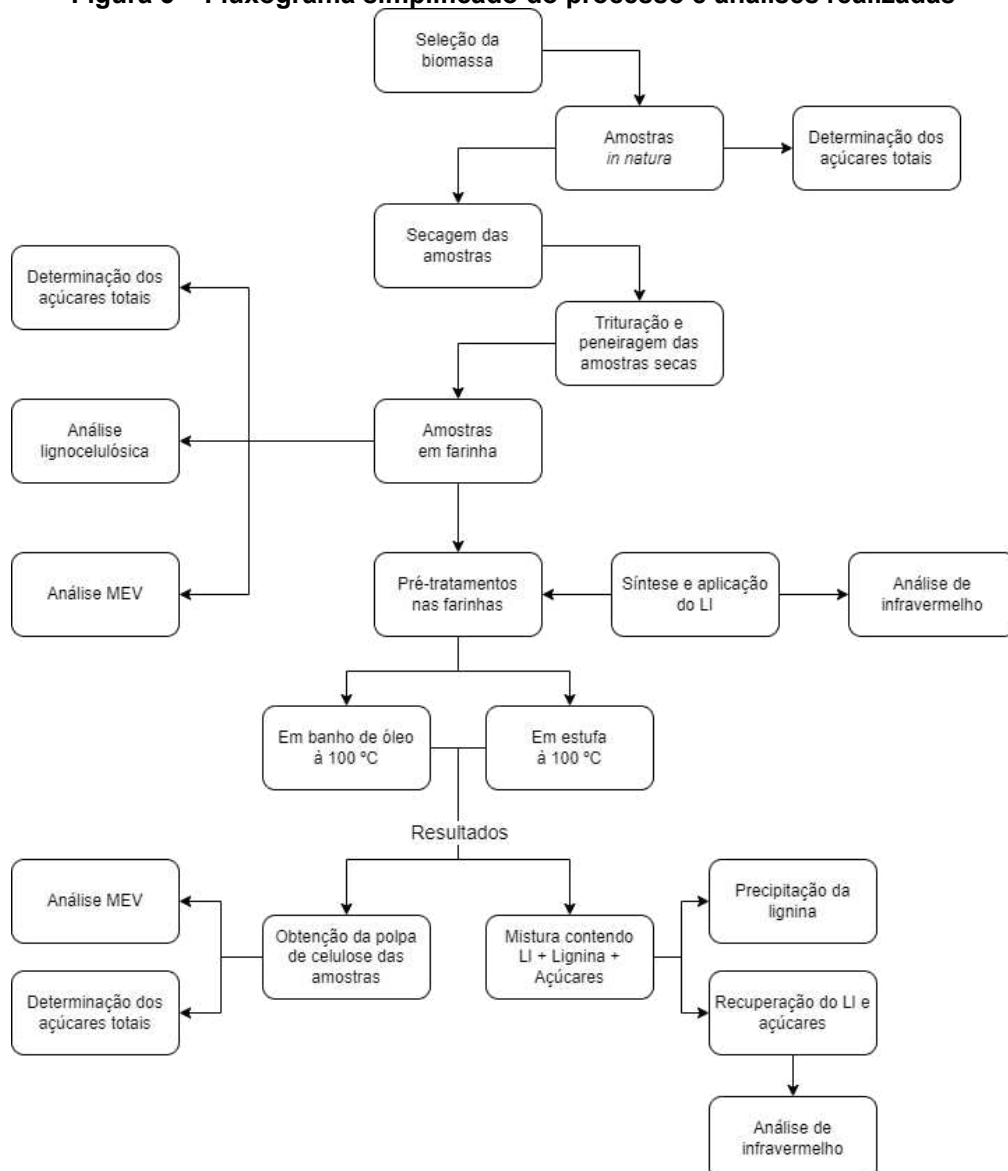
A questão do custo de produção é o maior obstáculo na aplicação de LIs em procedimentos de pré-tratamento. Contudo, o hidrogenossulfato de trietilamônio surge como uma solução acessível, tornando-se uma opção viável para a aplicação em biorrefinarias de etanol 2G (Oliveira, 2019).

4 METODOLOGIA

Para este trabalho foram coletados resíduos, especificamente cascas e bagaços, de banana (caturra e prata), laranja pera e manga (Palmer e Tommy) em mercados locais de Francisco Beltrão, Paraná, Brasil.

As etapas realizadas neste trabalho foram descritas, em forma de fluxograma simplificado, na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma simplificado do processo e análises realizadas



Fonte: Autoria própria (2023)

4.1 Preparo da biomassa

Foram previamente reservados uma parte dos resíduos *in natura* para futuras análises, enquanto os demais foram cortados em porções menores com o objetivo de

aumentar a área de contato para produção das farinhas. Estes foram conduzidos ao processo de secagem em estufa de circulação de ar (SL102 Sobab) à 60 °C por 48 horas, como de acordo com a Figura 6.

Figura 6 – Amostras de banana, laranja e manga (A) antes e (B) depois da secagem



Fonte: Autoria própria (2023)

Os resíduos secos foram triturados em liquidificador semi-industrial (Skymssen) para obtenção das farinhas, seguida de peneiragem em peneira de abertura de 60 mesh para padronização da biomassa.

Os resíduos foram pesados antes e depois do processo de secagem a fim de determinar o teor de umidade e voláteis removidos, aplicando a Equação 1.

$$TUV\% = \frac{m_{RAU} - m_{RAS}}{m_A} * 100\% \quad (1)$$

Em que m_{RAU} trata-se da massa do conjunto recipiente/amostra úmido; m_{RAS} refere-se a massa do conjunto recipiente/amostra seco; e m_A a massa da amostra inicial utilizada para o processo.

4.2 Determinação dos açúcares totais antes do pré-tratamento

De posse das biomassas *in natura* e das farinhas dos resíduos banana, laranja e manga, realizou-se a determinação dos açúcares totais de acordo com o método DNS (Maldonado *et al.*, 2013), disponibilizado pela Embrapa.

Para a amostra de biomassa *in natura*, primeiramente realizou-se uma homogeneização em liquidificador, para as farinhas de biomassa não houve necessidade desta etapa. Em seguida, realizou-se a diluição das amostras em água destilada. Para a *in natura* foram analisadas a diluição de 1 g de biomassa em 100 mL de água, enquanto para as farinhas analisou-se a diluição de 0,5 g em 100 mL, para as farinhas de banana e manga foi necessário realizar novamente uma diluição de 10 vezes. Após a diluição, as amostras foram submetidas a centrifugação à 3.700 rpm por 30 minutos, sendo coletados 2 mL de sobrenadante e reservados em tubos de ensaio, adicionando em sequência 2 mL de HCl 2M e aquecidos em banho-maria em ebulição por 10 minutos. Ao final deste tempo, as amostras foram resfriadas em banho de gelo e acrescentou-se 2 mL de NaOH 2M, agitando os tubos em vórtex. Esta etapa foi realizada para hidrolisar a sacarose presente nas amostras em açúcares redutores.

Com as amostras devidamente preparadas de acordo com o método, foram separados 1 mL de sobrenadante em tubo de ensaio, adicionando, em seguida, 1 mL de reagente DNS. A mistura foi aquecida em banho maria a 100 °C por 5 minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo por 5 minutos. Adicionou-se, então, 16 mL de solução de tartarato duplo de sódio e potássio e realizou-se a leitura de absorbância da mistura, a 540 nm, em um espectrofotômetro UV-VIS (Global Trader GTA-97) em triplicata.

4.3 Caracterização das farinhas por análise lignocelulósica

Ademais, foram caracterizadas as amostras de farinha em seus teores de cinzas, umidade e voláteis, extrativos, holocelulose, α -celulose e hemicelulose, seguindo o procedimento para análise lignocelulósica descrito por Moraes, Rosa e Marconcini (2010), disponibilizado pela Embrapa, com adaptações. Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada amostra de farinha.

Para análise de cinzas, inicialmente calcinou-se 9 cadinhos a 600 °C por 30 minutos e resfriados em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se aproximadamente 2 g de cada amostra e foram depositadas nos cadinhos calcinados.

O conjunto foi submetido a mufla, a qual foi aquecida até 600 °C ao longo de 60 minutos, iniciando em temperatura ambiente e aumentando-a gradativamente em 100 °C a cada 10 minutos. Após este processo, manteve-se a temperatura ao longo de 3 horas. Ao final do tempo, reduziu-se a temperatura da mufla até 200 °C em um período de 1 hora. A seguir, depositou-se o conjunto cadinho/amostra em dessecador por 30 minutos, realizando sua pesagem em seguida. Para o cálculo do teor de cinzas (TC%), aplicou-se a Equação 2.

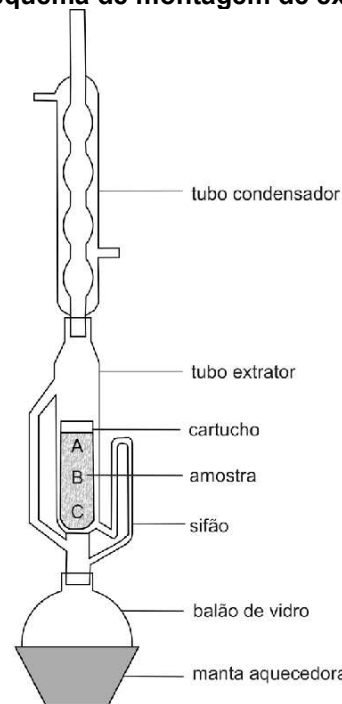
$$TC\% = \frac{m_{RAS} - m_R}{m_A} * 100\% \quad (2)$$

Em que m_R a massa do recipiente.

Em paralelo, realizou-se a análise de umidade e voláteis das amostras. De início, lavou-se 9 placas de Petri com etanol e água, posteriormente secas em estufa a 105 °C por 1 hora e resfriadas em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se cerca de 6 gramas de cada amostra e depositando-as nas placas de Petri, seguindo para secagem em estufa a 105 °C por 3 horas. Decorrido o tempo, o conjunto foi resfriado em dessecador por 30 minutos, sendo pesado em seguida. O procedimento foi repetido até peso constante do conjunto. As amostras obtidas neste processo foram utilizadas para as análises seguintes. O resultado foi expresso em teor de umidade (TU%), utilizando a Equação 1.

Prosseguiu-se para a análise de extrativos utilizando a técnica de extração via Soxhlet. Antecedentemente, realizou-se a lavagem com etanol e água de 9 balões de fundo chato, sequencialmente secos em estufa a 105 °C por 1 hora e resfriados em dessecador, futuramente posicionados no extrator Soxhlet para início do processo. Pesou-se as amostras resultantes da etapa anterior, cerca de 5 g, as quais foram depositadas em cartuchos de celulose para extrator Soxhlet e preparadas para extração, como representado na Figura 7. Realizou-se, então, o processo de extração ao longo de 8 horas, utilizando como solvente a mistura de acetona e etanol na proporção de 2:1, respectivamente.

Figura 7 – Esquema de montagem de extrator Soxhlet



Fonte: Shinzato *et al.* (2010)

Ao fim da extração, os cartuchos foram reservados em dessecador para próxima análise. Por vez, os conjuntos balão/extrativos foram levados ao rota-evaporador (Fisaton 801) à 60 °C por 15 minutos e secos em estufa a 90 °C por 1 hora, para remoção do solvente. Por fim, foram resfriados em dessecador por 30 minutos e pesados. O resultado foi expresso em teor de extrativos (TE%) nas amostras, de acordo com a Equação 3.

$$TE\% = \frac{m_{RE} - m_R}{m_A} * 100\% \quad (3)$$

Onde, m_{RE} representa a massa do conjunto recipiente/extrativos.

Posteriormente, realizou-se a análise de holocelulose. Inicialmente, lavou-se com etanol os funis de Buchner de vidro com placa porosa N2 de 150 mL (ASTM 2) e secos em estufa a 105 °C por 2 horas. Utilizando a biomassa sem extrativos, cerca de 5 g de cada amostra, depositando-as em 9 Erlenmeyers de 500 mL, adicionando 120 mL de água destilada e tampados com outros 9 Erlenmeyers de 50 mL. Em seguida, colocou-se os conjuntos em chapas de aquecimento com agitação magnética em banho-maria, elevando a temperatura para 70 °C mantendo agitação pouco vigorosa, como observado na Figura 8.

Figura 8 – Montagem do sistema para análise de holocelulose



Fonte: A autoria própria (2023)

Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) e 1 mL de ácido acético glacial. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,5 g de NaClO_2 e 1 mL de ácido acético glacial, repetindo o processo para a hora seguinte. Após a terceira adição, manteve-se em agitação e temperatura constantes por mais 3 horas. Ao fim do tempo, os conjuntos foram resfriados em banho de gelo por 30 minutos, seguida de filtração à vácuo com os funis de Buchner. Ao fim da filtração, lavou-se o filtrado com 20 mL de acetona, filtrando-o novamente. Este processo foi repetido utilizando água destilada em seguida até o filtrado atingir pH próximo a 7. Por fim, secou-se os conjuntos de funil/amostra em estufa por $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, resfriados em dessecador por 30 minutos e pesados. O resultado foi expresso em teor de holocelulose (THC%), calculado a partir da Equação 4.

$$THC\% = \frac{m_{FH} - m_F}{m_A} * 100\% \quad (4)$$

Desta forma, m_{FH} trata-se da massa do conjunto funil/holocelulose; e m_F a massa do funil utilizado.

De posse das amostras de holocelulose, prosseguiu-se para a análise de α -celulose. Pesou-se a massa de holocelulose das amostras resultantes da etapa anterior e as depositou em almofariz de 100 mL, seguida de adição de 15 mL de

solução de hidróxido de sódio (NaOH) 17,5%, aguardando 2 minutos de contato entre amostra e solução. Posteriormente, a mistura foi macerada com pistilo por 8 minutos e, após este processo, adicionou-se 40 mL de água destilada à mistura. A Figura 9 apresenta a biomassa macerada.

Figura 9 – Biomassa macerada no processo de α -celulose



Fonte: Autoria própria (2023)

Em sequência, realizou-se a filtração à vácuo das amostras com os funis ASTM 2, devidamente lavados igualmente a etapa anterior, realizando lavagens com água destilada até o filtrado atingir pH próximo da neutralidade. Consecutivamente, levou-se os conjuntos para secagem em estufa a 105 °C por 1 hora. A partir da Equação 5, expressou-se o resultado em teor de α -celulose (TAC%).

$$TAC\% = \frac{m_{FA} - m_F}{m_A} * THC\% \quad (5)$$

Em que m_{FA} refere-se a massa do conjunto funil/ α -celulose.

Por fim, a análise de teor de hemicelulose (THEC%) foi realizada aplicando a Equação 6.

$$THEC\% = (100\% - TAC\%) * \frac{THC\%}{100\%} \quad (6)$$

A hemicelulose e α -celulose são frações da holocelulose, logo, a diferença entre os 100% de holocelulose e a α -celulose resulta na hemicelulose. Para obter a

fração de α -celulose e hemicelulose em relação a amostra inicial, multiplica-se pela fração de holocelulose obtida.

4.4 Síntese de líquido iônico

Com o propósito de empregar o líquido iônico (LI) na etapa de pré-tratamento e hidrólise das farinhas das biomassas, foi sintetizado o LI hidrogenossulfato de trietilamônio. A síntese foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Gschwend *et al.* (2018), com adaptações. De início, preparou-se a solução de ácido sulfúrico, adicionando 27,77 mL (500 mmol) de ácido sulfúrico 98% em um balão volumétrico de 100 mL previamente preenchido com 50 mL de água destilada; em seguida, completou-se o balão com água destilada. Paralelamente na capela, em um balão de fundo redondo de 250 mL foi adicionado 70 mL (500 mmol) de trietilamina.

Após o processo inicial, transferiu-se a solução de ácido sulfúrico para um funil de separação de 250 mL e o balão contendo trietilamina foi posto em banho de gelo com agitação magnética, a Figura 10 apresenta a montagem do sistema. Gotejou-se, então, a solução ácida sobre o balão com trietilamina.

Ao fim da adição do ácido, a mistura final foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 2 horas. Decorrido o tempo, a água foi removida no rota-evaporador a 60 °C.

Figura 10 – Montagem do sistema para síntese do LI



Fonte: Autoria própria (2023)

Ao longo do processo, realizou-se as pesagens do balão vazio e, ao fim do processo, com o LI sintetizado; e dos reagentes para determinação do rendimento da síntese de hidrogenossulfato de trietilamônio, utilizando a Equação 7.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_F}{m_{\text{Reagentes}}} * 100\% \quad (7)$$

Onde m_F trata-se da massa final de líquido iônico; e $m_{\text{Reagentes}}$ a massa total de reagentes utilizados no processo.

Ademais, analisou-se o pH do LI sintetizado, utilizando fitas de pH, e foi realizado a análise de infravermelho (IR) pela Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco (UTFPR-PB), a fim de caracterizar o composto.

4.5 Aplicação de pré-tratamentos das biomassas

Foram realizados dois diferentes pré-tratamentos aplicando o mesmo líquido iônico sintetizado, um conduzido em banho de óleo, de acordo com a metodologia de Wei *et al.* (2021), e outro conduzido em estufa, de acordo com a metodologia de Anuchi, Campbell e Hallett (2022), a fim de comparar qual a melhor rota para realizar a etapa.

4.5.1 Pré-tratamento por banho de óleo

Para a metodologia de Wei *et al.* (2021), inicialmente foram adicionados em balões de fundo redondo (50 mL) 1 g de amostra de farinha e 5 g de LI. Foram realizadas triplicatas para cada farinha de banana, laranja e manga. Em seguida, colocou-se os conjuntos em banho de óleo de silicone pré-aquecidos a 100 °C com agitação magnética constante durante 2 horas.

Ao final da primeira etapa, retiraram-se os conjuntos do banho de óleo, deixado em temperatura ambiente com agitação constante. Em seguida, foram adicionados 20 mL de etanol P.A. lentamente, deixando o conjunto esfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Decorrido o tempo, transferiram-se os conteúdos dos balões para tubos Falcon, seguidos de centrifugação a 3.000 rpm por 5 minutos. Retirou-se e reservou-se o sobrenadante em balões de fundo chato. Posteriormente, , 40 mL de água ultrapura, com condutividade de 0,054 µS, foram

adicionados aos tubos para uma segunda lavagem, seguida de centrifugação a 3.000 rpm por 20 minutos, reservando o sobrenadante em seguida em béqueres. Por fim, secou-se os conjuntos em estufa a 55 °C *overnight*, resfriados em dessecador e pesados. O produto obtido foi a polpa de celulose presente nas amostras.

Nas amostras de polpa de celulose, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba (UTFPR-CT). Ademais, realizou-se a determinação dos açúcares totais conforme o método DNS (Maldonade *et al.*, 2013) nas polpas de celulose, realizando uma diluição inicial de 0,3 g em 10 mL. Para as polpas de laranja e manga foi necessário realizar outra diluição, de 10 vezes, por extrapolarem os limites da curva padrão.

Após obtenção da polpa de celulose, prosseguiu-se para a etapa de precipitação da lignina. Os balões de fundo chato com o sobrenadante da primeira lavagem foram submetidos a rotaevaporação a 70°C por 2 horas para recuperação do etanol utilizado, resultando em um líquido concentrado. Em seguida, a água reservada em béqueres da segunda lavagem foi adicionada ao líquido concentrado, mantendo a mistura sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Decorrido esse tempo, todo o conteúdo foi transferido para tubos Falcon e centrifugados a 3.500 rpm por 50 minutos. Ao fim do processo, o sobrenadante foi reservado em balões de fundo chato enquanto os tubos Falcon foram secos em estufa a 45 °C *overnight*, resfriados em dessecador e pesados. Nesta etapa, o sólido seco representa a lignina precipitada removida ao longo da primeira etapa do pré-tratamento.

Por fim, a última etapa do processo foi a recuperação do LI empregado. Para isso, os balões contendo o sobrenadante da etapa anterior foram submetidos a processo de rotaevaporação a 60 °C até remoção da água presente na mistura. Em seguida, resfriou-se os balões em dessecador e realizou-se a pesagem. O produto obtido nesta etapa foi o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio recuperado. Para esta etapa, foram feitas análises de IR pela Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco (UTFPR-PB), sobre os líquidos iônicos recuperados.

Como forma de mensurar os resultados, aplicou-se a Equação 8 para relacionar a porcentagem de produto final referente ao total de biomassa (para polpa de celulose e lignina precipitada) ou LI (para o LI recuperado) utilizado no início do processo.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_i}{m_{pf}} * 100\% \quad (8)$$

O qual m_i refere-se a massa de biomassa ou LI inicial utilizada no processo; e m_{pf} a massa de produto final.

4.5.2 Pré-tratamento por estufa

Por vez, para a metodologia de Anuchi, Campbell e Hallett (2022), foram adicionados em tubos de ensaio com tampa de rosca 1 g de amostra de farinha e 5 g de LI, em seguida submetidos a estufa (SolidSteel SSDi – 11L) pré aquecida a 100 °C por 1 hora, seguido de resfriamento em temperatura ambiente por mais 1 hora. Para esta metodologia, os experimentos foram realizados em triplicata para cada farinha.

A etapa seguinte consiste em transferir os conteúdos dos tubos de ensaio para tubos Falcon, onde foram adicionados 35 mL de etanol P.A., em cada um. A mistura foi agitada com auxílio de vortex e centrifugada a 3.500 rpm por 20 minutos, reservando o sobrenadante em balões de fundo chato, para uma primeira lavagem da biomassa. Esta etapa foi realizada 4 vezes para cada amostra.

Em seguida, a biomassa foi submetida a uma nova lavagem em um aparelho extrator Soxhlet, utilizando 130 mL de etanol P.A. como solvente durante 8 horas. Ao fim do processo, o líquido resultante foi reservado com o sobrenadante anterior, e os cartuchos contendo as amostras foram secos em capela a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente os conjuntos foram pesados ao final da secagem. Assim como a metodologia anterior, o produto obtido foi a polpa de celulose presente nas amostras.

Nas amostras de polpa de celulose, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Curitiba (UTFPR-CT). Ademais, a determinação dos açúcares totais foi realizada segundo o método DNS (Maldonade *et al.*, 2013) nas polpas de celulose, igualmente a metodologia anterior.

Na terceira etapa, realizou-se a precipitação da lignina. Inicialmente, os balões de fundo chato da etapa anterior foram submetidos à rotaevaporação a 70 °C por 2 horas, para recuperar o solvente utilizado nas lavagens. Em seguida, o líquido pós rotaevaporação foi transferido para tubos Falcon, os quais foram adicionados 15 mL

de água ultrapura (0,054 μS), seguindo a proporção de 3 mL de água para cada 1 g de LI utilizado no início do processo, deixando a mistura descansar por 1 hora. Decorrido o tempo, submeteu-se os tubos a centrifugação a 3.500 rpm por 50 minutos, reservando o sobrenadante em balões de fundo chato. Repetiu-se o processo de mistura e centrifugação mais 2 vezes, sempre reservando o sobrenadante com o anterior. Ao fim do processo, o sólido resultante foi seco em estufa a 45 °C *overnight*, resfriando em dessecador e, em seguida, pesando.

A recuperação do LI empregado foi a quarta e última etapa da metodologia. Para isso, os balões que continham o sobrenadante da etapa anterior foram rotaevaporados a 60 °C até remoção da água presente na mistura. Em seguida, os balões foram resfriados em dessecador e realizou-se sua pesagem. Para esta etapa, foram feitas análises de IR pela Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco (UTFPR-PB) sobre os líquidos iônicos recuperados.

Para mensurar e comparar os resultados com a outra metodologia empregada, aplicou-se também a Equação 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Umidade e voláteis na secagem

Para análise de teor de umidade e voláteis resultantes da secagem das frutas *in natura* para obtenção das farinhas, foram utilizados 52,90 g de resíduos de banana, 247,40 g de laranja e 227,81 g de manga. Os resultados obtidos na secagem podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Teor de umidade e voláteis por secagem

<i>Amostra</i>	<i>Teor de umidade e voláteis (%)</i>
<i>Banana</i>	83,40
<i>Laranja</i>	76,46
<i>Manga</i>	83,62

Fonte: Autoria própria (2024)

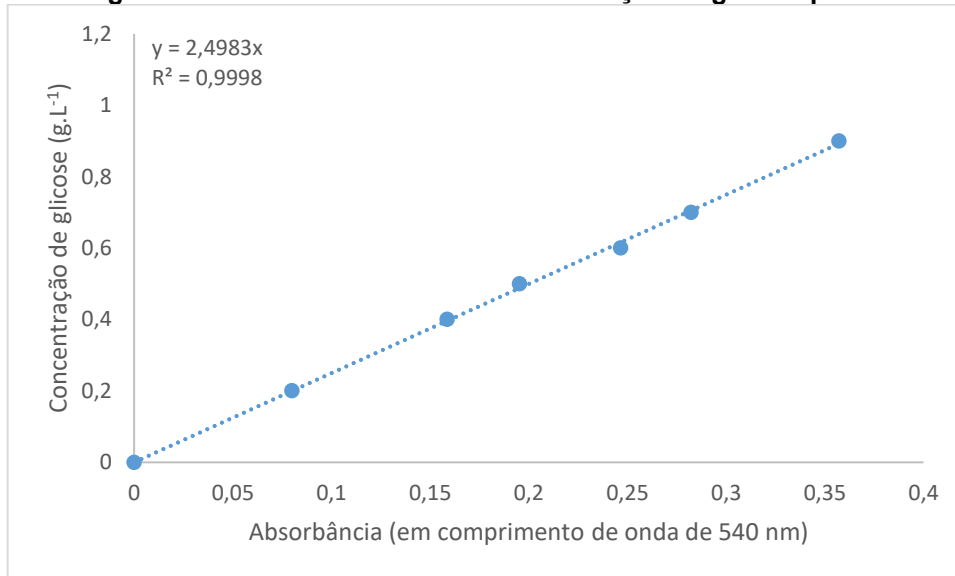
Empregando uma secagem a 35 °C ao longo de três dias, Neris *et al.* (2018) identificaram um teor de umidade em torno de 87,23% para cascas de banana *in natura*, enquanto Rodrigues (2015) determinou um teor de 84,84%, a partir da metodologia de análise de umidade empregada pelo Instituto Adolfo Lutz, aproximando-se com o resultado obtido neste estudo. No caso dos resíduos de laranja, a pesquisa conduzida por Magnani (2022) revelou um teor de umidade de 88,14%, utilizando uma secagem a 105 °C por 3 horas, enquanto Peroni *et al.* (2019) observaram um valor de 71% em uma secagem em estufa a 80 °C por 48 horas. Embora os valores obtidos para ambos os resíduos sejam similares, as variações foram esperadas e podem ser justificadas devido às diferentes metodologias empregadas.

Para os resíduos de manga, os teores de umidade determinados por Alberton (2014) e Mendes-Filho, Carvalho e Souza (2014), ambos mediante a uma secagem a 105 °C até peso constante, foram de aproximadamente 83%, se alinhando com o resultado do presente estudo, apesar da aplicação de uma diferente metodologia.

5.1.2 Concentração de açúcares totais

Após a realização do método DNS para as amostras das biomassas *in natura* e para suas farinhas, construiu-se o diagrama de absorvância *versus* concentração de glicose, apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de absorvância versus concentração de glicose para o método DNS



Fonte: Autoria própria (2023)

A partir da curva de calibração gerada seguindo a metodologia, obteve-se a Equação 9, com $R^2 = 0,9998$, para o cálculo das concentrações de açúcares presentes nas amostras.

$$\text{Concentração} = 2,4983 * \text{Absorbância} \quad (9)$$

A Tabela 3 apresenta os dados de concentração de açúcares totais nas amostras, em formato de média das triplicatas realizadas com o desvio padrão calculado.

Tabela 3 – Concentração de açúcares totais nas amostras *in natura* e farinhas

Amostra	Concentração de açúcares totais (%)
Banana <i>in natura</i>	4,031 ± 0,001
Laranja <i>in natura</i>	4,039 ± 0,001
Manga <i>in natura</i>	5,205 ± 0,001
Farinha de banana	8,827 ± 0,001
Farinha de laranja	11,659 ± 0,001
Farinha de manga	16,322 ± 0,002

Fonte: Autoria própria (2024)

Dentre os resíduos analisados, observou-se que os resíduos de manga, tanto *in natura* quanto a farinha, apresentaram as maiores concentrações de açúcares totais, tornando-os atrativos para o processo de produção de etanol. Ademais, de acordo com a Tabela 3, as farinhas produzidas a partir dos resíduos das frutas apresentaram quantidades superiores de açúcares totais devido a remoção de um dos

constituintes principais, a água, o que resultou em uma concentração mais elevada dos açúcares.

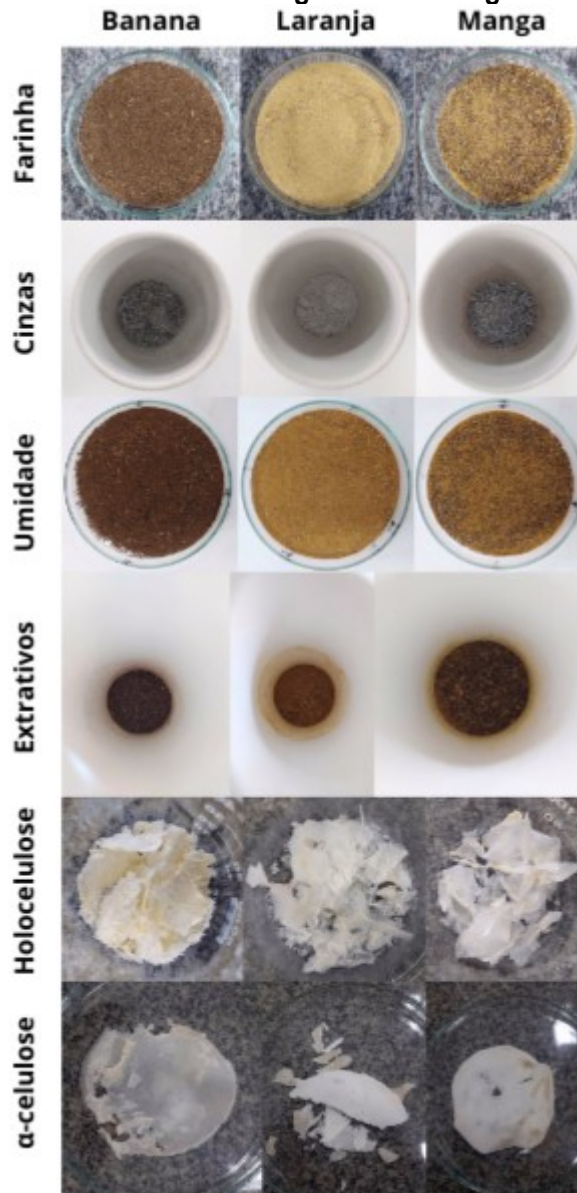
Analisando os resultados obtidos para os resíduos de banana, tanto o estudo de Pessoa (2009) quanto o de Silva (2013) relataram valores de açúcares de 3,39 e 3,47%, respectivamente, para as cascas *in natura*, enquanto Silva (2013) determinou um valor de 10,13% para a farinha. Nunes (2023) registrou, para os resíduos *in natura* de laranja, um teor de 2,93% de AR, enquanto para a farinha foi determinado o teor de 14,62%. No entanto, Medeiros (2016) obteve um valor de 17,87% para a farinha de resíduos de laranja, diferindo do determinado por Nunes (2023) e do presente estudo devido a diferença de metodologia no processo de secagem. Para os resíduos de manga *in natura*, o valor de 6,14% determinado por Lemos *et al.* (2013) se aproxima do encontrado neste estudo, ao passo que Izidoro (2022) determinou uma faixa de 13,86% a 20,51% para a farinha da casca de manga, variando conforme o cultivo, estando o valor determinado neste trabalho dentro do limite determinado.

Em suma, os resultados obtidos neste estudo se aproximam dos valores relatados na literatura, apresentando pequenas variações atribuíveis às metodologias de determinação da quantidade de AR e aos diferentes processos de secagem, para o caso das farinhas.

5.1.3 Análise lignocelulósica

Durante a caracterização das farinhas, as biomassas sofreram alterações para que sejam determinados os resultados. Desta forma, a Figura 12 apresenta as biomassas de seu início ao fim das análises realizadas nesta etapa.

Figura 12 – Biomassas ao longo da análise lignocelulósica



Fonte: A autoria própria (2024)

Aplicando a metodologia de análise lignocelulósica, realizou-se as análises de teores de cinzas (TC), umidade (TU), extrativos (TE), holocelulose (THC), α -celulose (TAC) e hemicelulose (THEC), expressos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado da análise lignocelulósica nas farinhas

Análise/Amostra	Banana	Laranja	Manga
TC%	11,046 \pm 0,094	3,260 \pm 0,029	2,720 \pm 0,029
TU%	11,020 \pm 0,176	12,577 \pm 0,312	12,662 \pm 0,056
TE%	19,364 \pm 2,011	27,639 \pm 8,378	20,237 \pm 2,293
THC%	24,459 \pm 1,239	28,672 \pm 3,544	18,285 \pm 0,590
TAC%	14,004 \pm 0,287	13,539 \pm 2,324	10,603 \pm 0,303
THEC%	10,456 \pm 1,043	15,133 \pm 4,971	7,682 \pm 0,413

Fonte: A autoria própria (2024)

De acordo com Galvani, Okamura e Salis (2021), altos teores de cinzas e umidade prejudicam a eficácia das biomassas no processo de combustão, pois reduzem os teores de carbono fixo, diminuindo o poder calorífico e possibilitando a formação de escória e inscrustações; e exigem mais energia para secagem do material durante a queima. Assim, quanto maior o teor de umidade, maior será o gasto energético, elevando significativamente o custo total do processo. Desta forma, de modo geral, a farinha de banana, dentre as farinhas analisadas, apresentou resultados críticos para a viabilidade do processo de combustão.

Em relação ao teor de cinzas da farinha de casca de banana, Lion e Yanaza (2018) obtiveram um valor médio de 11,09%, conduzindo a análise a 550 °C por 5 h. Em questão a farinha de laranja, o estudo conduzido por Oliveira, Winkelmann e Tobal (2018) determinou o valor de 3,53%, empregando a metodologia da Association of Official Analytical Chemists. Ademais, Lásarias *et al.* (2020) determinaram um teor de cinzas de 2,62% para a farinha de resíduos de manga, em análise conduzida a 550 °C por 12 h. Todos os resultados se aproximaram dos obtidos neste estudo, com poucas variações decorrentes das diferentes metodologias aplicadas para a determinação.

Para a determinação do teor de umidade, Maus *et al.* (2006) e Castilho, Alcantara e Clemente (2014), obtiveram um teor de aproximadamente 12% para a farinha de banana. Por vez, de acordo com Santos *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2020), para a farinha de laranja, o teor de umidade identificado foi de 12,79% e 11,16%, respectivamente. Em relação à farinha de manga, os teores de 9,94% e 7,81% foram obtidos por Lima *et al.* (2018) e Almeida *et al.* (2019), respectivamente. Embora os resultados obtidos neste estudo para as farinhas de banana e laranja tenham se aproximado dos encontrados na literatura, observou-se uma discrepância para a farinha de manga. Essa diferença pode ser resultado das variações nas metodologias de obtenção das farinhas.

Na análise de extrativos, Pereira (2020) obteve um teor de 11% e 15,8% para a farinha de banana, utilizando etanol e água como solventes, respectivamente. Debarmenteria *et al.* (2023), determinaram um teor de 13,14% para a farinha de laranja, aplicando água como solvente. Para a farinha de manga, Tunchaiyaphum, Eshtiaghi e Yoswathana (2013) inferiram um teor médio de extrativos de 21,07% utilizando etanol como solvente por um período de 4 horas de extração. As disparidades entre os resultados obtidos neste trabalho e os da literatura podem ser atribuídas devido

aos diferentes solventes aplicados na extração, bem como o tempo total do processo, preparo e quantidade de biomassa empregada por cada autor.

De acordo com Bardiya, Somayaji e Khanna (1996), os valores das análises holocelulose, α -celulose e hemicelulose para a farinha de banana foram de 16,47%, 11,11% e 5,36%, respectivamente. Por outro lado, Lima (2018) relatou resultados divergentes de 23%, 13% e 10% para as mesmas análises. Evidencia-se a disparidade nos resultados reportados na literatura, sendo o estudo de Lima (2018) mais condizente com os resultados determinados no presente estudo. Ao analisar a farinha de laranja, o estudo de Bicu e Mustata (2013) determinou valores de 21,7% de holocelulose, 12,9% de α -celulose e 8,8% de hemicelulose, aproximando-se dos determinados neste trabalho, com exceção do teor de hemicelulose. Ademais, Banerjee *et al.* (2017) obtiveram, para a farinha de manga, os resultados de 24,1%, 21% e 3,1% de holocelulose, α -celulose e hemicelulose, respectivamente, que diferem dos observados neste trabalho.

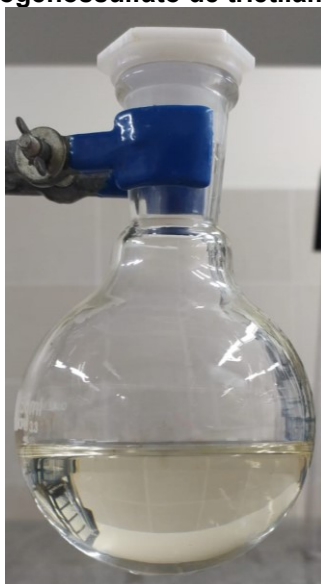
Em geral, as divergências entre os resultados podem ser justificadas à aplicação de metodologias distintas para a determinação desses parâmetros, uma vez que cada autor adotou uma abordagem metodológica distinta.

As análises físico-químicas realizadas evidenciaram composições favoráveis da biomassa de manga, com ênfase nos altos teores de açúcares fermentáveis e composição celulósica, indicando um bom potencial para as próximas etapas do processo. Além disso, a biomassa de manga apresentou baixos teores de cinzas, indicando uma maior disponibilidade de carbono fixo para o processo de combustão, e um teor médio de umidade, tornando-a a mais promissora entre as biomassas avaliadas.

5.2 Hidrogenossulfato de trietilamônio

Após finalizar a síntese, o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Hidrogenossulfato de trietilamônio sintetizado



Fonte: A autoria própria (2023)

A fim de caracterizar o líquido iônico sintetizado, foram realizadas a determinação do rendimento de síntese da reação, seu pH e análise do infravermelho. Os dados foram expressos na Tabela 5 em forma de média das triplicatas com o desvio padrão calculado.

Tabela 5 – Rendimento de síntese e pH do hidrogenossulfato de trietilamônio

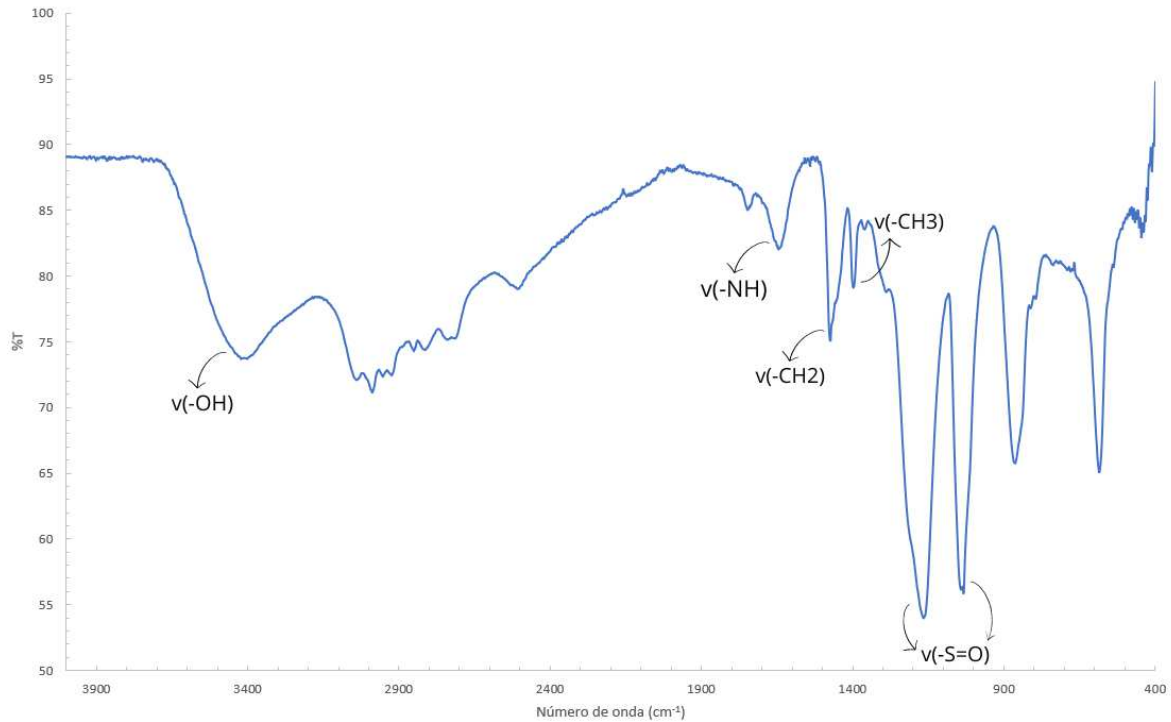
<i>Análise</i>	<i>Resultado</i>
<i>Rendimento (%)</i>	67,316 ± 1,006
<i>pH</i>	4,000 ± 0,000

Fonte: A autoria própria (2024)

De acordo com Oliveira (2019) e Peralta (2019), o rendimento por caracterização por espectroscopia para a reação foi de 98% através de ressonância magnética de prótons, diferindo do calculado neste trabalho devido a metodologia empregada para determinação. Por vez, segundo Magnani (2022), o pH determinado para o LI foi de 4 a partir do uso de fitas de pH, estando em conformidade com o definido neste trabalho.

Ademais, realizou-se uma análise de infravermelho (IR) de uma amostra do LI em questão, sendo apresentado na Figura 14. Esta análise possibilita o reconhecimento de bandas características de cada função química correspondente aos reagentes envolvidos na reação de síntese, baseando-se no livro de Pavia *et al.* (2016).

Figura 14 – Análise de infravermelho do hidrogenossulfato de trietilamônio



Fonte: Autoria própria (2024)

Ao analisar a Figura 14, observa-se as bandas correspondentes aos grupos funcionais presentes na estrutura do hidrogenossulfato de trietilamônio, conforme representado na Figura 4. Identificou-se a presença dos seguintes grupos funcionais: hidroxila (-OH), em torno de 3500 e 3400 cm^{-1} ; alcanos (-CH₂ e -CH₃), presentes nas bandas nos números de onda de 1500 e 1400 cm^{-1} , respectivamente; amina (-NH) entre os valores de 1640 e 1560 cm^{-1} ; e sulfona (-S=O) encontrada entre os valores de 1200 e 1000 cm^{-1} .

5.3 Pré-tratamentos

5.3.1 Polpa de celulose

Os resultados obtidos para os teores de polpa celulose para ambos os pré-tratamentos foram descritos na Tabela 6.

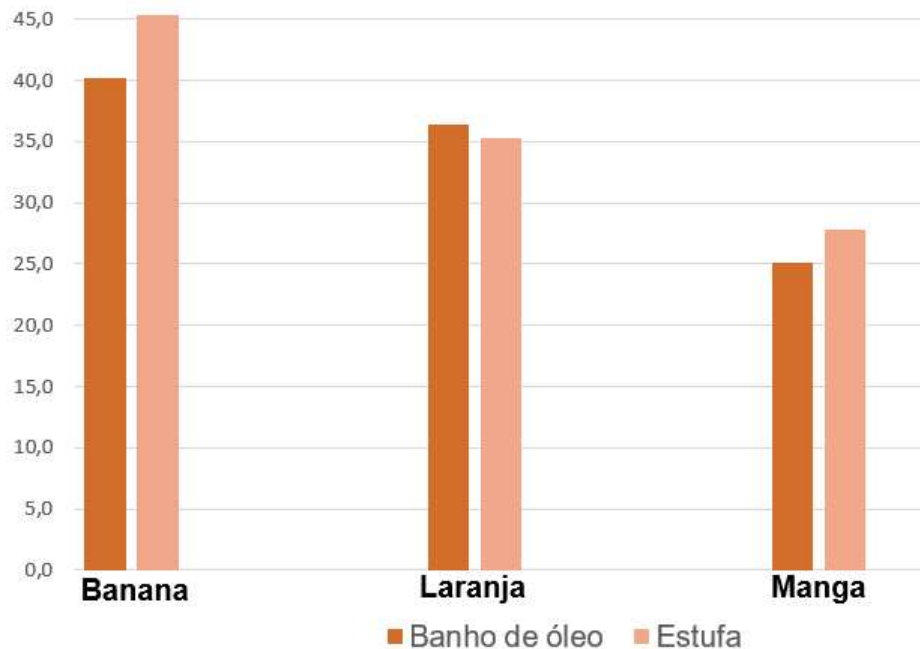
Tabela 6 – Teores de polpa de celulose resultantes dos pré-tratamentos

<i>Amostra/Metodologia</i>	<i>Banho de óleo (%)</i>	<i>Estufa (%)</i>
<i>Banana</i>	40,196 ± 4,734	45,344 ± 0,273
<i>Laranja</i>	36,398 ± 5,851	35,263 ± 0,637
<i>Manga</i>	25,123 ± 0,774	27,817 ± 2,438

Fonte: Autoria própria (2024)

Para melhor visualização dos resultados, construiu-se um gráfico resumindo os dados obtidos, apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico de comparação entre os teores de polpa de celulose



Fonte: Autoria própria (2024)

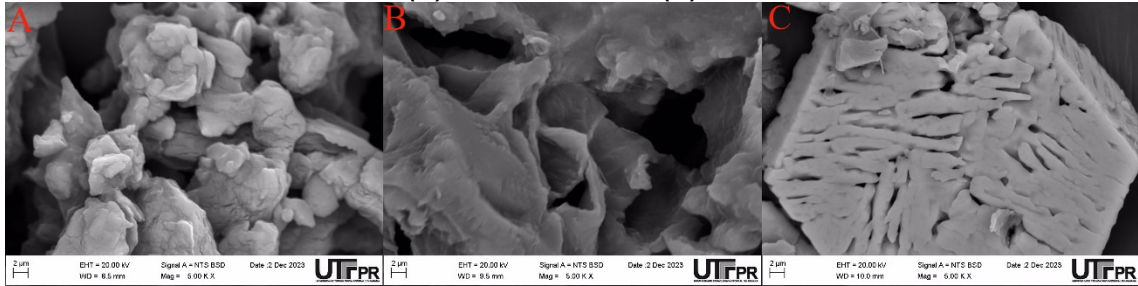
A partir da análise dos dados e do gráfico, nota-se que o pré-tratamento em estufa apresentou maiores teores de celulose, indicando uma possível extração mais eficaz da celulose. Em contrapartida, a metodologia realizada em banho de óleo apresentou menores teores de celulose. Isso se deve a possíveis erros experimentais, uma vez que o controle de temperatura não foi tão preciso igual o procedimento em estufa, resultando em prováveis perdas de biomassa durante o processo.

Ainda com base no gráfico, é evidente que a farinha de banana apresentou uma produção maior de polpa de celulose em ambos os tratamentos, em comparação com as demais biomassas analisadas. Esses resultados sugerem que a banana pode ser uma opção promissora para a etapa de hidrólise, devido à sua maior disponibilidade de celulose para quebra e formação de açúcares.

Contudo, o teor de celulose inferido neste estudo pode haver interferências de outros componentes, com um restante de líquido iônico e lignina insolúvel e solúvel, os quais não foram removidos nos processos de lavagem em ambos os processos, tornando incerto a seleção de alguma das biomassas como mais promissora em relação as outras.

Ademais, foram realizadas análises de MEV para observar se houve alterações na estrutura das biomassas com os pré-tratamentos aplicando o LI. A Figura 16 apresenta a análise da farinha de banana, com ampliação de 5.000x.

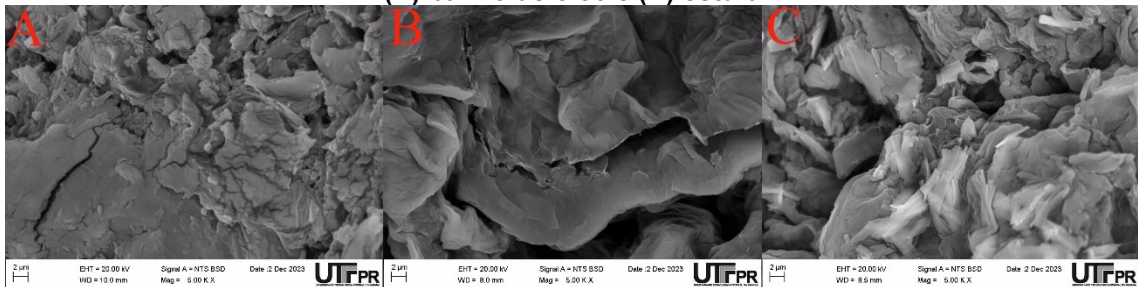
Figura 16 – Análise MEV da farinha de banana (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa



Fonte: Autoria própria (2024)

Por vez, a Figura 17 apresenta a farinha de laranja, com ampliação de 5.000x.

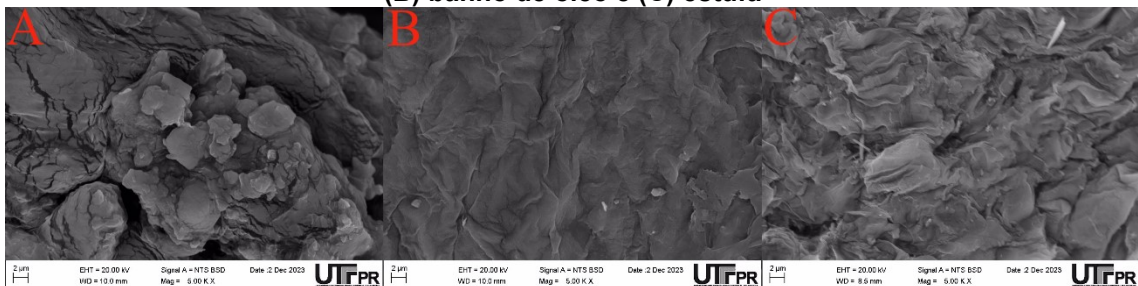
Figura 17 – Análise MEV da farinha de laranja (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa



Fonte: Autoria própria (2024)

Por fim, a Figura 18 apresenta a análise para a farinha de manga, com ampliação de 5.000x.

Figura 18 – Análise MEV da farinha de manga (A) sem pré-tratamento e após pré-tratamento em (B) banho de óleo e (C) estufa



Fonte: Autoria própria (2024)

Analisando os resultados provenientes da análise de MEV, nota-se que as biomassas são heterogêneas, pois apresentam partículas com diferentes tamanhos e formatos, além de ser possível observar alterações estruturais entre as biomassas antes e depois da aplicação dos pré-tratamentos (Martins *et al.*, 2015). Ademais, as imagens provenientes da metodologia de pré-tratamento em estufa (Figuras 16-C, 17-C e 18-C) apresentaram maior formação de partículas fragmentadas, indicando a possibilidade de uma maior eficácia na quebra das estruturas originais e do complexo lignina-celulose-hemicelulose.

A Tabela 7 apresenta os dados de açúcares totais presentes nas polpas de celulose pelo método DNS. Esta análise foi realizada com a finalidade de comparar a presença de açúcares nas polpas de celulose resultante em cada pré-tratamento.

Tabela 7 – Concentração de açúcares totais presentes nas polpas de celulose

<i>Polpa de celulose/Metodologia</i>	<i>Banho de óleo (%)</i>	<i>Estufa (%)</i>
<i>Banana</i>	0,402 ± 0,049	0,539 ± 0,001
<i>Laranja</i>	0,339 ± 0,004	1,807 ± 0,002
<i>Manga</i>	0,598 ± 0,001	1,316 ± 0,001

Fonte: Autoria própria (2024)

Como evidenciado, a presença de açúcares nas polpas de celulose sugere que a extração não tenha sido suficiente. No entanto, considerando a potencial presença de uma pequena porção de líquido iônico nas polpas, torna-se possível a ocorrência de reações de hidrólise dos componentes presentes, justificando a presença dos açúcares detectados.

Uma análise comparativa com os açúcares totais presentes nas farinhas antes dos tratamentos, conforme a Tabela 3, revela que uma porção substancial desses açúcares não é detectada na polpa, indicando que, apesar da lavagem não ter retido todo o açúcar existente, grande parte foi removida da polpa, possivelmente estando presente em conjunto na mistura de líquido iônico recuperado.

5.3.2 Precipitação da lignina insolúvel

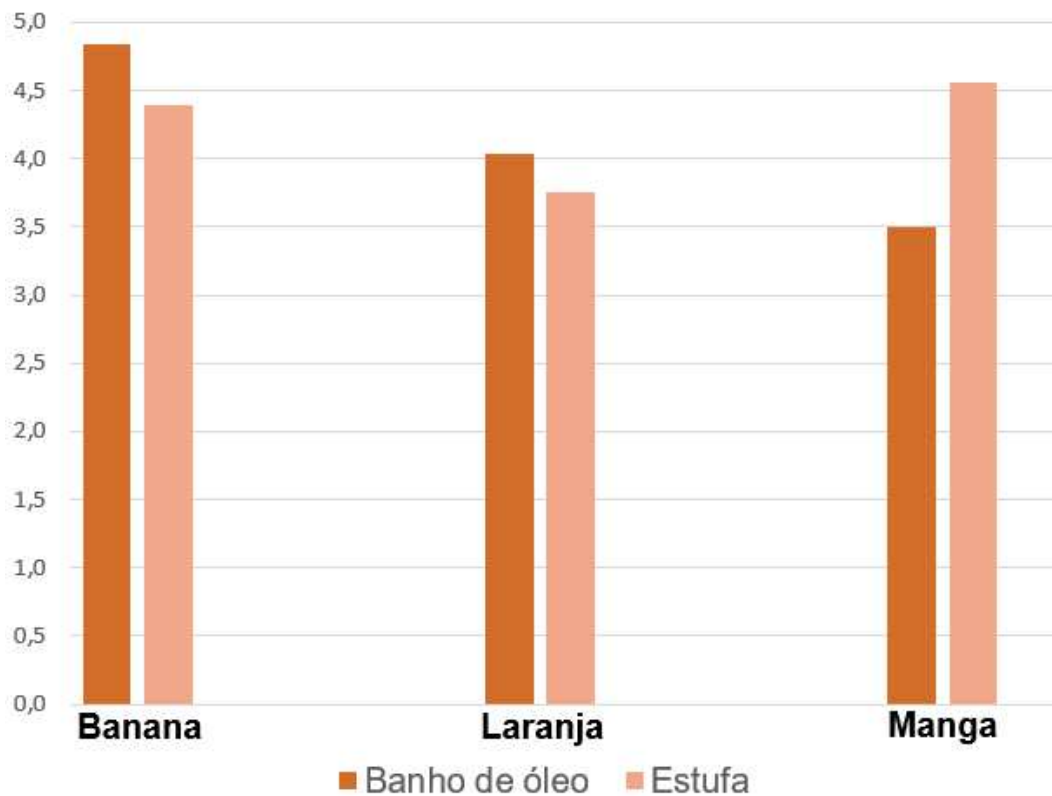
Na Tabela 8 foram apresentados os resultados dos teores de lignina precipitada durante os pré-tratamentos.

Tabela 8 – Teores de lignina insolúvel precipitada

<i>Lignina/Metodologia</i>	<i>Banho de óleo (%)</i>	<i>Estufa (%)</i>
<i>Banana</i>	4,834 ± 2,908	4,386 ± 0,616
<i>Laranja</i>	4,036 ± 1,834	3,747 ± 0,377
<i>Manga</i>	3,499 ± 2,015	4,558 ± 0,933

Fonte: Autoria própria (2024)

A partir dos dados obtidos, foi construído um gráfico para melhor comparação dos resultados, apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Gráfico de comparação entre os teores de lignina insolúvel precipitada

Fonte: Autoria própria (2024)

Os resultados obtidos a partir da aplicação da metodologia de banho de óleo apresentam desvios padrão altos para as três amostras, apontando a possibilidade de erros experimentais, possivelmente relacionados ao controle de temperatura do processo de pré-tratamento. Em contraste, os resultados apresentados pela metodologia em estufa demonstraram-se mais promissores e confiáveis. Os desvios padrão se apresentaram menores, indicando que tal metodologia parece ser mais adequada para a precipitação da lignina, visando sua futura valorização. Destaca-se também sua eficácia como pré-tratamento, em especial para os resíduos de manga, evidenciada pela maior remoção da lignina do complexo, vulnerabilizando as estruturas e facilitando o acesso a celulose. Assim, a metodologia de Anuchi,

Campbell e Hallett (2022) sugere um maior potencial do processo de de pré-tratamento em estufa, destacando o resíduo de manga como mais suscetível ao pré-tratamento sob temperatura de 100 °C.

A maior eficiência na remoção da lignina da farinha de manga justifica os resultados observados na análise de polpa de celulose, onde a manga apresentou menores quantidades. Isso sugere que na polpa de celulose da manga pode haver menores quantidades de impurezas, destacando um maior potencial do resíduo de manga para uso no processo de produção de etanol. A redução de impurezas na polpa é crucial para o efeito do processo de hidrólise, gerando maiores quantidades de açúcares redutores, os quais serão convertidos em etanol na etapa de fermentação.

5.3.3 Recuperação do líquido iônico

Por fim, foi realizada em ambos os pré-tratamentos a etapa de recuperação do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio aplicado nos processos. Desta forma, a Tabela 9 apresenta o teor de LI recuperado em cada metodologia.

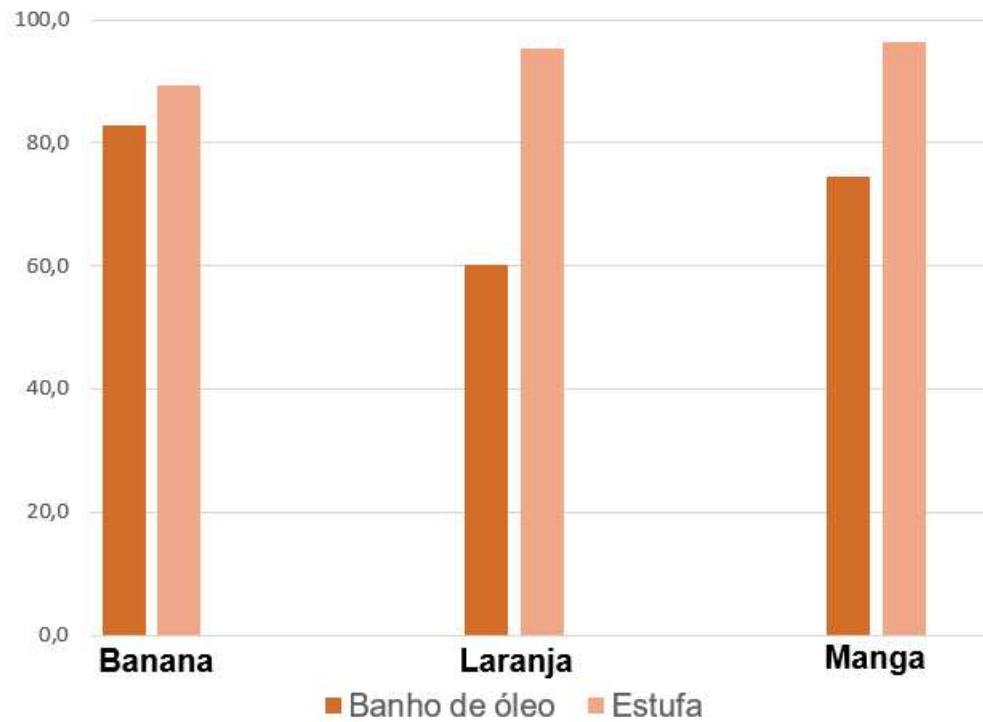
Tabela 9 – Teor de líquido iônico recuperado

<i>Líquido iônico/Metodologia</i>	<i>Banho de óleo (%)</i>	<i>Estufa (%)</i>
<i>Banana</i>	82,914 ± 12,217	89,333 ± 1,929
<i>Laranja</i>	60,074 ± 17,807	95,229 ± 2,519
<i>Manga</i>	74,584 ± 19,304	96,344 ± 3,829

Fonte: Autoria própria (2024)

Nota-se que para a metodologia de banho de óleo os desvios padrão apresentados foram elevados devido a erros experimentais, como dito na seção anterior. A partir dos dados obtidos, foi construído um gráfico para melhor comparação dos resultados, apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Gráfico de comparação entre os teores de líquido iônico recuperado



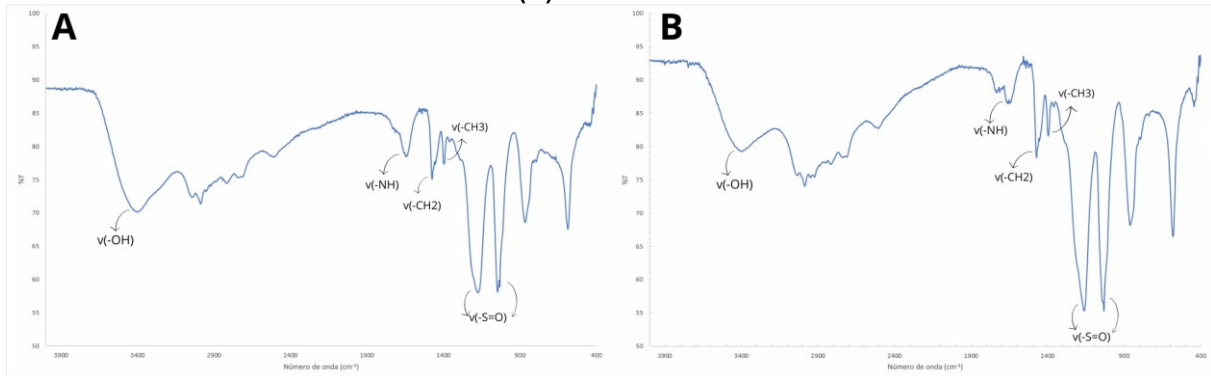
Fonte: Autoria própria (2024)

Analisando os dados obtidos, evidencia-se que a metodologia de pré-tratamento em estufa apresentou resultados mais expressivos e consistentes na recuperação de líquido iônico. Essa recuperação é crucial para a viabilidade econômica do processo, pois permite a reutilização do LI no próprio processo de pré-tratamento, eliminando a necessidade de síntese adicional e, conseqüentemente, reduzindo os custos da etapa.

Devido aos elevados desvios padrão nos resultados apresentados na metodologia de Wei *et al.* (2021), a discussão acerca de qual resíduo obteve a melhor recuperação torna-se imprecisa. Entretanto, analisando somente os resultados provenientes da metodologia de Anuchi, Campbell e Hallett (2022), sugere-se que os resultados foram semelhantes, indicando que a eficácia da etapa de recuperação do líquido iônico aplicado não é afetada pela biomassa utilizada.

Ademais, foram realizadas análises de IR para avaliar quais compostos estão presentes nos LIs recuperados, tomando como base a análise do LI puro apresentado na Figura 14. Na Figura 21, tem-se a comparação da análise IR para os LIs recuperados nos pré-tratamentos da farinha de banana.

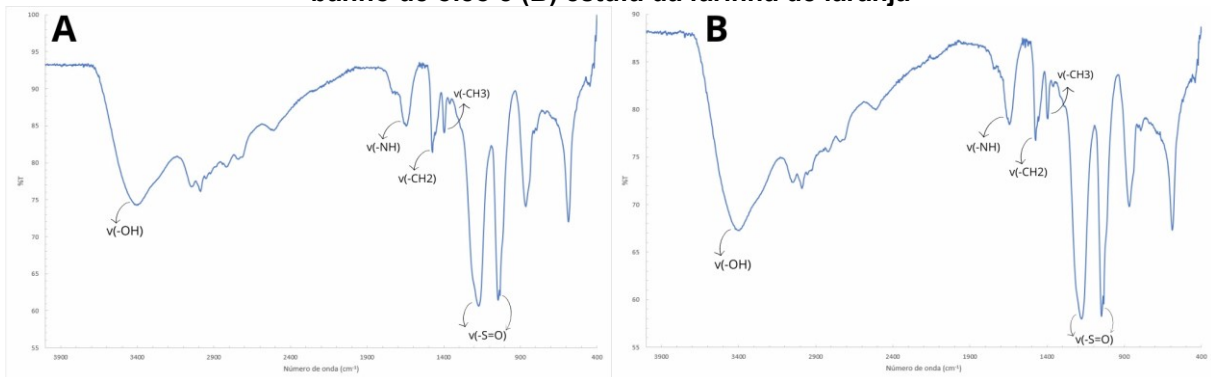
Figura 21 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de banana



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 22 apresenta a comparação para os LIs recuperados de farinha de laranja.

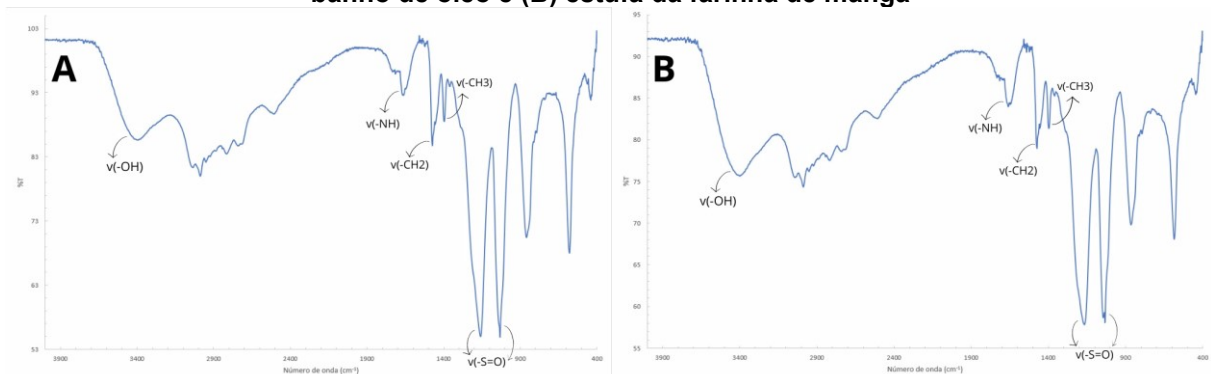
Figura 22 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de laranja



Fonte: Autoria própria (2024)

Por fim, a Figura 23 apresenta a comparação dos LIs recuperados de farinha de manga.

Figura 23 – Análise de infravermelho do líquido iônico recuperado nos pré-tratamentos em (A) banho de óleo e (B) estufa da farinha de manga



Fonte: Autoria própria (2024)

Realizando a análise de acordo com Pavia *et al.* (2016), identificou-se os grupos funcionais existentes na estrutura do hidrogenossulfato de trietilamônio, se igualando a análise realizada para o LI puro. Tem-se a presença do grupo funcional hidroxila (-OH) entre números de onda de 3500 e 3400 cm^{-1} , alcanos $-\text{CH}_2$, em 1500 cm^{-1} , e $-\text{CH}_3$, em 1400 cm^{-1} ; amina (-NH) entre 1640 e 1540 cm^{-1} , e sulfona ($-\text{S}=\text{O}$) entre 1200 e 1000 cm^{-1} .

Possivelmente, observando a Figura 24, os líquidos iônicos recuperados podem conter açúcares, como a glicose e frutose, evidenciados por bandas de aldeído e carbonila, respectivamente. Entretanto, a identificação dos açúcares via análise IR pode ter sido obscurecida por outras bandas espectrais ou suprimidas devido à presença de outros grupos funcionais distintos. Portanto, torna-se essencial a separação e recuperação desses açúcares do meio para avançar para a próxima etapa, a fermentação, e a reaplicação do líquido iônico recuperado e purificado no processo.

Figura 24 – Líquido iônico recuperado



Fonte: Autoria própria (2023)

6 CONCLUSÃO

A caracterização das biomassas provenientes de resíduos de banana, laranja e manga foi uma etapa crucial para o processo, revelando potencial desses resíduos agrícolas para a produção de biocombustíveis sustentáveis, em especial o bioetanol. As análises físico-químicas evidenciaram composições favoráveis das biomassas de manga, com ênfase nos altos teores de açúcares fermentáveis, baixos teores de cinzas e umidade e boa composição celulósica, indicando um bom potencial para as próximas etapas do processo.

A síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio apresentou pH ácido de 4 e seu rendimento não alcançou valores elevados, possivelmente em razão a metodologia empregada para determinar o rendimento.

Em relação a etapa de pré-tratamento, a metodologia de Anuchi, Campbell e Hallett (2022), conduzida em estufa, mostrou-se mais promissora, apontando os resíduos de manga como mais adequados, com menor presença impurezas na polpa de celulose e maior precipitação da lignina insolúvel. A recuperação do líquido iônico também apresentou resultados consistentes, com baixos desvios-padrão, indicando a independência da recuperação em relação ao tipo de biomassa utilizada. As análises de infravermelho confirmaram a presença do LI recuperado, embora a coloração sugira a presença de açúcares, apesar de não terem sido identificados compostos específicos como glicose ou frutose.

Em suma, o pré-tratamento proposto por Anuchi, Campbell e Hallett (2022), realizado em estufa, revelou-se mais promissor do que o proposto por Wei *et al.* (2021), proporcionando resultados mais confiáveis e consistentes com os teores de polpa de celulose, remoção e recuperação da lignina e recuperação do líquido iônico aplicado. Os resíduos de manga se destacaram nas análises físico-químicas, especialmente em relação aos teores de açúcares redutores e celulose, além da reação positiva durante a aplicação do pré-tratamento em estufa, apontando-se como biomassa promissora para o processo como um todo.

Entretanto, desafios técnicos e econômicos ainda precisam ser mais bem avaliados e superados para viabilizar essa abordagem em escalas comerciais. Assim, torna-se fundamental avançar no estudo da caracterização de biomassas e metodologias de pré-tratamentos, visando aprimorar a eficiência e sustentabilidade na produção de bioetanol.

REFERÊNCIAS

- ALBERTON, A. C. M. **CARACTERIZAÇÃO DA MANGA TOMMY ATKINS IN NATURA E APÓS A LIOFILIZAÇÃO**. 2014. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Núcleo de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/12690>. Acesso em: 10 abr. 2024.
- ALMEIDA, C. V. de M. *et al.* UTILIZAÇÃO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FARINHAS DE CASCA DE MANGA SOB AÇÃO DE INIBIDORES ENZIMÁTICOS E REFRIGERAÇÃO. **Democratização do Conhecimento e Valorização Profissional: CAMINHOS PARA DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E SOCIAL.**, [S.L.], jan. 2019. Instituto Internacional Despertando Vocações. <http://dx.doi.org/10.31692/2526-7701.ivcointerpdvagro.2019.0077>.
- AMBRÓSIO, N. *et al.* Remoção de metais pesados de efluentes utilizando líquidos iônicos: uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, p. 50189–50209, 2 maio 2022.
- ANUCHI, S. O.; CAMPBELL, K. L. S.; HALLETT, J. P. Effective pretreatment of lignin-rich coconut wastes using a low-cost ionic liquid. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-11, 12 abr. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-09629-4>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS (ABIA) (org.). **Estudo inédito mostra que mais de 90% do desperdício alimentar ocorre durante a cadeia produtiva**. 2023. Disponível em: <https://www.abia.org.br/noticias/estudo-inedito-mostra-que-mais-de-90-do-desperdicio-alimentar-ocorre-durante-a-cadeia-produtiva>. Acesso em: 07 abr. 2024.
- BANERJEE, J. *et al.* A hydrocolloid based biorefinery approach to the valorisation of mango peel waste. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 77, p. 142-151, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.029>.
- BARDIYA, N.; SOMAYAJI, D.; KHANNA, S. Biomethanation of banana peel and pineapple waste. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 58, n. 1, p. 73-76, out. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(96\)00107-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(96)00107-1).
- BES, K. *et al.* Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 55–60, fev. 2019.
- BICU, I.; MUSTATA, F. Optimization of isolation of cellulose from orange peel using sodium hydroxide and chelating agents. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 98, n. 1, p. 341-348, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.009>.

BONATTI, É. **VALORIZAÇÃO DA LIGNINA - UM PANORAMA GERAL**. Trabalho de conclusão de curso (TCC)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 4 jun. 2022.

CAMARGO, S. K. DE C. A. **Produção de bioetanol via hidrólise ácida de Eucalyptus urograndis utilizando os conceitos de uma biorrefinaria: abordagem teórico experimental**. Tese de Doutorado—Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, jun. 2020.

CARDOSO, W. S. *et al.* PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO. **Revista Analytica**, v. 56, p. 64–77, jan. 2012.

CARLI, C. M. **HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ESCALA DE BANCADA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL 2G**. Dissertação de Mestrado—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 26 ago. 2011.

CASTILHO, L. G.; ALCANTARA, B. M.; CLEMENTE, E. Desenvolvimento e análise físico-química da farinha da casca, da casca in natura e da polpa de banana verde das cultivares maçã e prata. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 7, n. 2, p. 107-114, nov. 2014. Editora UniBH.

CONTINI, E.; ARAGÃO, A. A.; NAVARRO, Z. Trajetória do Agro. In: Plataforma Visão de futuro do Agro. Brasília: Embrapa, 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/visao-defuturo/trajetoria-do-agro>. Acesso em: 07 abr. 2024.

CROSATTI, B. C. B. **PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DE EMBALAGEM CARTONADA LONGA VIDA**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Ponta Grossa: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2 jun. 2017.

CRUZ, D. B. *et al.* Avaliação preliminar do reaproveitamento da biomassa de fruta para produção de bioetanol. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 10, n. 1, p. 35–38, 11 maio 2017.

DA LUZ, R. B. **REUTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS NO PRÉ TRATAMENTO DE BIOMASSA Pennisetum purpureum (CAPIM ELEFANTE)**. Dissertação de Mestrado—Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2018.

DEBA-REMENTERIA, S. *et al.* Consumer perception and physicochemical characterization of a new product made from lactic acid fermented orange peels. **International Journal Of Gastronomy And Food Science**, [S.L.], v. 31, p. 1-7, mar. 2023.

DIAS, D. L. **O que é fermentação?** 2023. Publicado por BrasilEscola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-fermentacao.htm>. Acesso em: 21 jun. 2023.

EFFGEN, A. S. **SEPARAÇÃO DA MISTURA AZEOTRÓPICA ÁGUA-ETANOL PARA FINS DE PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO: REVISÃO DE LITERATURA**

E ESTUDO DE CASO. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 30 nov. 2023.

FERREIRA, G. F. D. **Estudo do processo de micelização de líquido iônicos práticos para aplicação em recuperação avançada de petróleo.** 2023. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2023.

FERREIRA, P. F. DE O. **PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DO COCO USANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÁTICOS PARA PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE E POSTERIOR APLICAÇÃO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES.** Dissertação de Mestrado—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2021.

FOCHI, A. *et al.* **OBTENÇÃO DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA CASCA DO ARROZ.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 3 set. 2021.

GALVANI, F.; OKAMURA, L. A.; SALIS, S. M. **Potencial energético das biomassas de canjiqueira e de cambará.** Corumbá: Embrapa Pantanal, 2021 (Embrapa Pantanal. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 146).

GONZATTI, C. A. **DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR ENZIMÁTICO PARA A VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DOMÉSTICOS DE ALIMENTOS.** Dissertação de mestrado—Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, fev. 2024.

GSCHWEND, F. J.; MARELARET, F.; SHINDE, S.; TALBOT, A. B.; HALLETT, J. P. Rapid pretreatment of Miscanthus using the low-cost ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate at elevated temperatures. **Green Chemistry**, v. 20, p. 3486-3498, 2018.

IBGE. Produção Agropecuária. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/br>. Acesso em: 07 abr. 2024.

IZIDORO, M. **PRODUÇÃO DE FARINHAS DE CASCA E POLPA DE FRUTOS DE CULTIVARES DEMANGA E APLICAÇÃO EM FORMULAÇÕES DE COOKIES E MASSAS ALIMENTÍCIAS.** 2022. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/852b6116-8554-4266-b516-5c0cf28e567d/content>. Acesso em: 29 abr. 2024.

KIST, B. B. *et al.* Anuário Brasileiro de Hort&Fruti 2021. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2021.

KIST, B. B. *et al.* Anuário Brasileiro de Hort&Fruti 2022. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2022.

KIST, B. B. *et al.* Anuário Brasileiro de Hort&Fruti 2023. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2023.

KOVALSKI, G. *et al.* Produção de etanol a partir de fermentação de resíduos industriais. **Revista Tecnológica-Edição Especial**, p. 13–21, 2015.

LAMICHHANE, G. *et al.* Recent advances in bioethanol production from Lignocellulosic biomass. **International Journal of Green Energy**, v. 18, n. 7, p. 731–744, 28 maio 2021.

LÁSCARIS, M. P. S. *et al.* Extração, caracterização, atividade antioxidante e antimicrobiana de resíduos de manga (Tommy Atkins). **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 1-19, 29 set. 2020.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, n. 78, p. 15–21, jul. 2007.

LEMOS, D. M. *et al.* Parâmetros químicos, físicos e físico-químicos de resíduos da manga. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Mossoró, v. 8, n. 2, p. 1-3, maio 2013. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7395430>. Acesso em: 29 abr. 2024.

LIMA, A. R. C. de *et al.* OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FARINHA DE CASCA DE MANGA ESPADA. In: CIRNE, Luiza Eugênia da Mota Rocha *et al.* **Gestão Integrada de Resíduos: universidade & comunidade**. Campina Grande: Portal Tecnológico de Divulgação Científica, 2018. Cap. 51. p. 221-225. Volume 3.

LIMA, S. X. **EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA CASCA DA BANANA PRATA (*M.spp*) POR UM METODO VERDE E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÁGUA NA ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE**. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.

LION, A. V. S.; YANAZE, R. Y. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FARINHA DE CASCAS DE BANANAS VERDES E MADURAS**. 2018. 37 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. DE. O ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO NO BRASIL: Políticas e redes sociotécnicas. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, n. 100, p. 1–19, 11 mar. 2019.

LOURENÇON, T. V.; MAGALHÃES, W. L. E. **Lignina frente a fungos apodrecedores de madeira**. Colombo: Embrapa, 2020 (Embrapa. Comunicado Técnico, 455). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/216660/1/CT-455-1872-final-2.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2024.

MAGNANI, M. S. **QUEBRA DA CELULOSE DE BAGAÇO DA LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Francisco Beltrão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 9 dez. 2022.

MALDONADE, I. R. *et al.* **Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2013 (Embrapa Hortaliças. Comunicado Técnico, 85). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/81580/1/cot-85.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2024.

MARTINS, C. Z. **AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

MARTINS, W. A. *et al.* Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 96–102, 2 abr. 2015.

MAUS, D. *et al.* Características físico-químicas da farinha obtida de banana orgânica. In: XV CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA: VIII Encontro de Pós-Graduação, 15., 2006, Pelotas. *Anais...* Pelotas: UFPEL, 2006. Disponível em: https://www2.ufpel.edu.br/cic/2006/resumo_expandido/CA/CA_00264.pdf. Acesso em: 10 abr. 2024.

MEDEIROS, M. S. de. **PRODUÇÃO DE PECTINASE EM FERMENTAÇÃO SEMISSÓLIDA USANDO SUBSTRATO RESIDUAL DE LARANJA**. 2016. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/bitstream/handle/riufcg/611/MATHEUS%20ERRANO%20DE%20MEDEIROS%20-%20DISSERTA%20ENG.%20AGR%20COLA%20CTR%202016.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: 29 abr. 2024.

MENDES-FILHO, N. E.; CARVALHO, M. P.; SOUZA, J. M. T. de. DETERMINAÇÃO DE MACROCOMPONENTES E NUTRIENTES MINERAIS DA POLPA DE MANGA (*Mangifera indica* L.). **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1/2, p. 22-36, 2014. Disponível em: <https://revistascientificas.ifrj.edu.br/index.php/revistapct/article/view/417>. Acesso em: 10 abr. 2024.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimento para Análise Lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010 (Embrapa Algodão. Documentos, 236). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/42211/1/DOC11003.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2024.

MORANDIM-GIANETTI, A. de A. *et al.* INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS NO TRATAMENTO DA PALHA DE MILHO PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p. 130-143, 26 mar. 2017. Universidade Federal de Viçosa (UFV). <http://dx.doi.org/10.18540/2446941603022017130>. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec>. Acesso em: 01 mai. 2023.

MOURA, I. A. A. de *et al.* Biomassa proveniente da casca da banana *Musa sapientum*: pre-tratamento e hidrólise ácida para análise da viabilidade na produção de bioetanol. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 1975–1987, jan. 2020.

NERIS, T. S. *et al.* AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CASCA DA BANANA (*Musa spp.*) IN NATURA E DESIDRATADA EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO. **Ciência e Sustentabilidade**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 5-21, 10 jul. 2018. REVISTA CIENCIA E SUSTENTABILIDADE. <http://dx.doi.org/10.33809/2447-4606.4120185-21>. Disponível em: <https://periodicos.ufca.edu.br/ojs/index.php/cienciasustentabilidade/article/view/211>. Acesso em: 10 abr. 2024.

NUNES, J. da S. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BISCOITO COM ADIÇÃO DE CASCA OU FARINHA DE CASCA DE LARANJA**. 2023. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Gastronomia, Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/27203>. Acesso em: 29 abr. 2024.

OLIVEIRA, B. C. T. DE. **PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA JABUTICADA UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PARA A QUEBRA DA CELULOSE**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Francisco Beltrão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

OLIVEIRA, N. A. de S.; WINKELMANN, D. O. V.; TOBAL, T. M. Farinhas e subprodutos da laranja sanguínea-de-mombuca: caracterização química e aplicação em sorvete. **Brazilian Journal Of Food Technology**, [S.L.], v. 22, p. 1-8, 2019.

OLIVEIRA, R. C. DE; JUNGER, A. P. Utilização de combustíveis fósseis no Brasil e suas consequências ambientais. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e466997537, 26 ago. 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning Brasil, 2016. *E-book*. ISBN 9788522123391. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522123391/>. Acesso em: 11 mar. 2024.

PERALTA, A. K. A. N. **LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA INCRUSTAÇÕES EM TUBULAÇÕES INDUSTRIAIS**. 2019. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019. Disponível em: https://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/11552/1/FB_COENQ_2019_1_03.pdf. Acesso em: 11 mar. 2024.

PEREIRA, M. A. F. **FRACIONAMENTO DA CASCA DE BANANA PARA VALORIZAÇÃO DE CARBOIDRATOS**. 2020. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

PERONI, D. *et al.* Caracterização de diferentes cascas de frutas (laranja, lima, limão e bergamota) para fins energéticos. **Anais Conference: VI Simpósio Internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais**, 2020.

PESSOA, T. R. B. **Avaliação do processo de obtenção de farinha da casca de banana (*Musa sapientum*) das variedades Prata, Pacovan e Maçã**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia Química de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/4061>. Acesso em: 29 abr. 2024.

PIACENTE, F. J.; SILVA, V. DE C.; BIAGGI, D. E. **PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DO MILHO: ESTUDO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA A PARTIR DE BASES DE PATENTES**. Blucher Engineering Proceedings. **Anais...**São Paulo: Editora Blucher, dez. 2016.

PINTO, L. S. R. **O IMPACTO DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL NA SEGURANÇA ALIMENTAR**. Trabalho de conclusão de curso (TCC)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2024.

RODRIGUES, H. G. A. **UTILIZAÇÃO DE ENERGIA SOLAR PARA PRODUÇÃO DE FARINHA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: CASCA DA BANANA E RESÍDUO DE ACEROLA**. 2015. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnóloga em Alimentos, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sertão Pernambucano, Petrolina, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/123456789/371>. Acesso em: 10 abr. 2024.

RODRIGUES, T. M. C. **PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DO RESÍDUO INDUSTRIAL DE PALMITO PUPUNHA**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Goiânia: Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 26 nov. 2020.

SALIBA, E. DE O. S. *et al.* Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, out. 2001.

SAMADANI, M. *et al.* Triazine bis(pyridinium) hydrogen sulfate ionic liquid immobilized on functionalized halloysite nanotubes as an efficient catalyst for one-pot synthesis of naphthopyranopyrimidines. **RSC Advances**, v. 11, n. 20, p. 11976–11983, 2021.

SANTOS, F. A. **AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DE PALHAS DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**. Tese de Doutorado—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 28 mar. 2013.

SANTOS, F. S. dos *et al.* CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FARINHAS DAS CASCAS DE LARANJA E MARACUJÁ. In: CIRNE, Luiza Eugênia da Mota Rocha *et al.* **Gestão Integrada de Resíduos: universidade & comunidade**. Campina Grande: Portal Tecnológico de Divulgação Científica, 2018. Cap. 28. p. 126-130. Volume 3.

SANTOS, L. A. DOS. **POTENCIAL DE GERAÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE FRUTAS**. Tese de Doutorado—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 25 set. 2019.

SANTOS, R. A. **ANÁLISE DO CENÁRIO INTERNACIONAL DA FRUTICULTURA E DOS DESAFIOS ENCONTRADOS PARA EXPORTAÇÃO DE FRUTAS BRASILEIRAS**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Planaltina: Universidade de Brasília, 2021.

SHINZATO, M. C. *et al.* ALTERAÇÃO EXPERIMENTAL DE ROCHAS CARBONÁTICAS, CAVERNA DAS PERÓLAS, IPORANGA (SP). **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, n. 31, p. 23-34, 2010.

SILVA, C. E. DE F. **Avaliação do potencial de uso de resíduos do processamento de frutas na produção de etanol 2G**. Dissertação de Mestrado—Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 26 set. 2014.

SILVA, D. M. **As mudanças climáticas e um comparativo entre o protocolo de Quioto e o acordo de Paris**. Trabalho de Conclusão de Curso—Florianópolis: UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA, 7 out. 2019.

SILVA, L. M. de S. **APROVEITAMENTO DA CASCA DE BANANA PARA PRODUÇÃO DE FARINHA DESTINADA À FORMULAÇÃO DE BISCOITOS**. 2013. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/4073>. Acesso em: 29 abr. 2024.

SILVA, M. D. DA. **Produção de etanol de segunda geração por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26602 a partir da hidrólise ácida de sabugo de milho (*Zea mays* L.)**. Dissertação de Mestrado—São José do Rio Preto: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2 mar. 2018.

SILVA, R. M. da; SILVA, S. do N.; WANDERLEY, R. de O. S.; PAIVA, A. C. C. de; MEDEIROS, A. P. de. Chemical and colorimetric characterization of orange peel, melon and pineapple flours. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 7, p. e139973912, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i7.3912. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/3912>. Acesso em: 10 abr. 2024.

SILVEIRA, C. F. S. B. DA. **SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL HIDRATADO**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2021.

TUNCHAIYAPHUM, S.; ESHTIAGHI, M. N.; YOSWATHANA, N. Extraction of Bioactive Compounds from Mango Peels Using Green Technology. **International Journal Of Chemical Engineering And Applications**, [S.L.], p. 194-198, 2013.

WEI, Hao-Lin *et al.* A facile ionic liquid and p-toluenesulfonic acid pretreatment of herb residues: enzymatic hydrolysis and lignin valorization. **Chemical Engineering**

Journal, [S.L.], v. 419, p. 129616, set. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.129616>.

ZANIVAN, J. **AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DO CALDO OBTIDO DE UMA MISTURA DE RESÍDUOS DE FRUTAS UTILIZANDO A LEVEDURA *Wickerhamomyces sp.* UFFS-CE-3.1.2**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)—Erechim: Universidade Federal da Fronteira Sul, 21 set. 2020.

ZUCOLOTTO, T. **Síntese de líquidos iônicos para esterificação do glicerol e estudo cinético da reação**. Dissertação de Mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo (USP), 9 set. 2021.