

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MARÍLIA SOUZA MAGNANI**

**QUEBRA DA CELULOSE DE BAGAÇO DA LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDO  
IÔNICO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**MARÍLIA SOUZA MAGNANI**

**QUEBRA DA CELULOSE DE BAGAÇO DA LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDO  
IÔNICO**

**Cellulose breakage of the orange bagasse using ionic liquid**

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).  
Orientadora: Tânia Maria Cassol.  
Coorientadora: Irede Angela Lucini Dalmolin.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



Esta licença permite compartilhamento do trabalho, mesmo para fins comerciais, sem a possibilidade de alterá-lo, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**MARÍLIA SOUZA MAGNANI**

**QUEBRA DA CELULOSE DE BAGAÇO DA LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDO  
IÔNICO**

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: 09 de dezembro de 2022

---

Tânia Maria Cassol  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Francisco Beltrão

---

Irede Angela Lucini Dalmolin  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Francisco Beltrão

---

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

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação de Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

Dedico este trabalho à minha família, pelo apoio durante toda minha graduação.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as minhas conquistas, ter me ajudado a superar todos os obstáculos ao longo de minha vida e por nunca ter deixado eu perder totalmente a fé.

À minha mãe, Maria Inês, por sempre ter sido meu alicerce. Por sempre me aconselhar, me ensinar a ser uma mulher forte que vai atrás dos sonhos e por me amar incondicionalmente.

Ao meu pai, Renato, por sempre ter acreditado no meu potencial. Por nunca ter me deixado desistir de um desafio e pelo seu amor.

Ao meu irmão, Arthur, por sempre ter sido meu parceiro todos esses anos, meu “braço” direito e conselheiro. Por me apoiar sempre em minhas decisões e por nunca ter me deixado desistir.

Ao meu irmão, Murillo, por sempre ter sido meu irmão protetor desde pequena. Por me amar, estar sempre ao meu lado e por cuidar de mim mesmo de tão longe.

Às minhas professoras, orientadoras, amigas, Tânia e Irede, sou eternamente grata pelos conselhos, ensinamentos, apoio, pelas risadas, pela amizade e pelo carinho, levarei vocês duas como exemplos a serem seguidos.

Aos meus amigos Anna Karolina, Amanda, Cassiano, Cristhian, Guilherme e Suelen, por todo apoio durante todos esses anos, pelo carinho, amor e parceria, vocês foram essenciais nessa minha jornada, levo vocês comigo com muito amor para o resto da minha vida.

Aos meus amigos, Guilherme e Caetano, por terem me ajudado no laboratório durante as análises e na síntese do líquido iônico utilizado neste trabalho.

Ao pessoal da COEXP, agradeço a todos pela ajuda, paciência, pelas risadas, por terem feito parte deste projeto e por tornarem momentos “pesados” em leves com uma simples brincadeira. Em especial ao João Mileski, por ter me ajudado em todas as análises presentes neste trabalho de conclusão de curso.

“Se o experimento dá certo na primeira  
vez, algo pode está errado.”  
(DALMOLIN, 2022)

## RESUMO

A hidrólise ácida é um método utilizado para a quebra da celulose em açúcares menores. Para realizar este método geralmente são usados ácidos comuns, como o ácido clorídrico, sulfúrico, entre outros. No presente trabalho, foi sintetizado e utilizado um líquido iônico (LI) para substituir os ácidos comuns. Os líquidos iônicos são solventes verdes, na grande maioria de baixo custo e que vêm sendo utilizados nas indústrias. O LI aplicado neste trabalho foi o hidrogenossulfato de trietilamônio, com pH = 4, sintetizado a partir do ácido sulfúrico e trietilamina. O bagaço da laranja foi a matéria-prima em que aplicou-se a hidrólise ácida com o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio. A laranja é uma fruta nacional, de fácil acesso e com vasta produção, da qual geram-se grandes quantidades de resíduos. O método de hidrólise foi aplicado em amostra *in natura* e em amostra seca - farinha. Na amostra *in natura* foi ligeiramente mais eficiente usar para a quebra o ácido clorídrico do que o LI. Já para a amostra de farinha, obteve-se o melhor resultado ao realizar a hidrólise com o LI, sendo 4,5 vezes maior do que com o ácido.

Palavras-chave: hidrólise ácida; hidrogenossulfato de trietilamônio; resíduo da laranja.

## ABSTRACT

The acid hydrolysis is a method used to break down cellulose into smaller sugars. To carry out this method, common acids are usually used, such as hydrochloric acid, sulfuric acid, among others. In the present work, ionic liquid (IL) was synthesized and used to replace the common acids. Ionic liquids are green solvents, most of which are low cost and have been used in industries. The IL used in this work was triethylammonium hydrogen sulfate, that has a pH = 4, an ionic liquid synthesized from sulfuric acid and triethylamine. The orange pomace was the raw material used to apply acid hydrolysis with the ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate. Orange is a national fruit, easily accessible and with high production, from which large amounts of waste are generated. The hydrolysis method was applied to the in natura sample and to the dry sample - flour. In the in natura sample, it was more efficient to use for the break down of hydrochloric acid than LI. However, for the flour sample, the best result was obtained when performing hydrolysis with LI, being 4.5 times greater than with acid.

Keywords: acid hydrolysis; triethylammonium hydrogen sulfate; orange residue.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Morfologia da Laranja.....	16
Figura 2 - Exemplo de líquidos iônicos.....	18
Figura 3 - Reação do líquido iônico com celulose.....	18
Figura 4 - Fórmula estrutural do hidrogenossulfato do trietilamônio.....	19
Figura 5 - Amostras na estufa de circulação de ar.....	21
Figura 6 - Reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-dinitrosalicílico (cor amarelo) .....	22
Figura 7 - Reação do hidrogenossulfato de trietilamônio.....	23
Figura 8 - Síntese do hidrogenossulfato de trimetilamônio.....	24
Figura 9 - Pré-tratamento das amostras.....	26
Figura 10 - Curva para determinação dos açúcares totais.....	28
Figura 11 - Faixa de pH.....	28
Figura 12 - Amostras com LI aplicado.....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDA	Doador- Elétron- Doador
LI's	Líquidos Iônicos
LI	Líquido Iônico
COEXP	Coordenação de Estação Experimental
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Biocombustíveis .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Indústria de suco de laranja no Brasil .....</b>	<b>15</b>
3.2.1	Resíduo da laranja .....	16
<b>3.3</b>	<b>Hidrólise Ácida .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4</b>	<b>Líquidos Iônicos .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparo da biomassa .....</b>	<b>20</b>
<b>4.2</b>	<b>Determinação do teor de umidade e voláteis por secagem .....</b>	<b>21</b>
<b>4.3</b>	<b>Determinação dos açúcares totais antes do pré-tratamento .....</b>	<b>22</b>
4.3.1	Preparação das amostras para a determinação dos açúcares totais .....	22
<b>4.4</b>	<b>Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio .....</b>	<b>23</b>
<b>4.5</b>	<b>Pré-tratamento do bagaço da laranja .....</b>	<b>24</b>
<b>4.6</b>	<b>Determinação dos açúcares totais após o pré-tratamento.....</b>	<b>25</b>
4.6.1	Preparação das amostras para a determinação dos açúcares totais após 26	
<b>4.7</b>	<b>Determinação dos sólidos solúveis (°BRIX) .....</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1</b>	<b>Teor de umidade e voláteis por secagem .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2</b>	<b>Açúcares totais antes e sólidos solúveis de aplicar o LI.....</b>	<b>27</b>
<b>5.3</b>	<b>Hidrólise ácida .....</b>	<b>28</b>
<b>5.4</b>	<b>Açúcares totais após a aplicação do LI.....</b>	<b>30</b>
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>31</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1970, o valor do barril de petróleo basicamente triplicou quando comparado ao seu custo inicial, o que acabou interferindo na economia mundial, e conseqüentemente fez com que aumentasse a inflação e diminuísse o PIB (Produto Interno Bruto) dos países. Este aumento no preço do petróleo promoveu uma crise mundial, que foi denominada como crise do petróleo (ALMEIDA, 2019).

A partir deste novo cenário que o mundo se encontrava, iniciou-se a busca por novas fontes energéticas. Durante este período, o Brasil deu início ao Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que possuía o objetivo de produzir etanol, a partir da mandioca, do açúcar, ou de qualquer outra matéria-prima que pudesse gerar esse biocombustível. Este projeto visava suprir o mercado interno e a política de combustíveis (RAMOS; PELEGRIN, 2019).

Desde a criação do Proálcool, o Brasil foi considerado pioneiro no estudo referente a bioenergia por meio de biomassa, e líder mundial em investimento para produção de biocombustíveis. Essa liderança manteve-se somente até duas décadas atrás, quando os Estados Unidos assumiram o posto de líder em investimento para a produção de biocombustíveis (GUIMARÃES; COLAVITE; SILVA, 2019).

No Brasil e no mundo, os biocombustíveis são produzidos a partir de matéria orgânica (biomassa), sendo fontes renováveis, biodegradáveis e constituídas de origem vegetal ou animal. As biomassas mais utilizadas são advindas de fontes vegetais, e as principais matérias-primas são, a cana-de-açúcar, a soja, a semente de girassol e o milho (PETROBRAS, 2007).

O biocombustível etanol é são separados em duas categorias: de primeira geração e de segunda geração. A primeira geração do etanol advém de alimentos ricos em amido e outros tipos de açúcares, obtidos por meio do processo de fermentação. Atualmente no Brasil a planta cana-de-açúcar é matéria-prima mais empregada na produção de etanol de primeira geração, considerando que sua utilização exige poucos recursos hídricos e terrestres, além de produzir baixa quantidade de gases que contribuem para o efeito estufa (ZART *et al.*, 2020).

O etanol de segunda geração pode ser chamado também de etanol celulósico, visto que é obtido a partir das fibras, ou seja, a partir do resíduo (casca e ou bagaço) das frutas ou dos vegetais. Esse tipo de biocombustível é considerado uma das

principais alternativas energéticas da atualidade, pois, não emite gases poluentes que contribuem para o aquecimento global e é uma fonte de energia renovável. Além disso, é considerado uma alternativa para substituir as fontes energéticas oriundas do petróleo (LORENZI, 2018).

Para se produzir o etanol de segunda geração a partir de resíduos é necessário que sejam realizadas duas etapas a mais que o método para a obtenção do etanol de primeira geração, que é o pré-tratamento e a hidrólise (CARDOSO *et al.*, 2013). No meio de dissolução, pré-tratamento e hidrólise podem ser usados os líquidos iônicos, que são substâncias formadas por íons, e muitos são líquidos à temperatura ambiente (OGEDA; PETRI, 2011).

Na hidrólise ácida, quando são utilizados líquidos iônicos (LI's) para realizar este processo, eles interagem com as hidroxilas presentes na celulose, o que acaba impedindo-as de realizar as ligações de hidrogênio. Consequentemente acabam formando um complexo de doador-receptor de elétrons e neste tipo de interação, os ânions dos LI's têm sido uns dos principais responsáveis pela dissolução da celulose (FERNANDES *et al.*, 2021).

A vantagem de utilizar os LI's para realizar hidrólise ácida é a possibilidade de moldá-los de acordo com a necessidade da reação (ANDRADE *et al.*, 2019). São formados por íons, um ânion orgânico ou inorgânico, e por um cátion orgânico. Possuem baixo ponto de fusão (<100 °C), baixa pressão de vapor, o que os classifica como não voláteis. São caracterizados como não-tóxicos e apropriados para processos "verdes" (ARAÚJO, 2018).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Realizar a hidrólise da celulose presente no bagaço da laranja em açúcares redutores, mediante a utilização do líquido iônico hidrogenosulfato de trimetilamônio.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Pré-tratar com agentes químicos o bagaço da laranja *in natura*;
- Caracterizar o bagaço de laranja tratado quanto ao teor de umidade e voláteis;
- Sintetizar o líquido iônico hidrogenosulfato de trimetilamônio;
- Aplicar o líquido iônico na biomassa para realizar hidrólise da celulose;
- Caracterizar o bagaço de laranja hidrolisado quanto ao teor de açúcares redutores e de sólidos solúveis.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Biocombustíveis

Os combustíveis fósseis são denominados também de combustíveis não renováveis. Essa classe é representada pelo carvão mineral, gás natural, petróleo e os seus derivados, pois eles demoram milhares de anos para serem formados e constituídos a partir de restos de vegetais e animais. O fato dos combustíveis fósseis não serem uma fonte renovável, fez com que surgissem os biocombustíveis que são uma alternativa de fonte renovável, produzidos a partir de recursos naturais, como biomassa (BIZERRA; QUEIROZ; COUTINHO, 2018).

O etanol é dividido em etanol de primeira geração e o etanol de segunda geração. O etanol de primeira geração utiliza como matéria-prima alimentos ricos em amido, como o milho, a cevada e também alimentos ricos em sacarose como matéria-prima, a cana-de-açúcar, a beterraba e o sorgo da batata-doce. Este tipo de etanol é obtido por meio da fermentação alcoólica dos açúcares presentes na matéria-prima (FILHO, 2020; SILVA, 2018).

O etanol de segunda geração também é conhecido como etanol celulósico. Para obter esse tipo de biocombustível, utiliza-se como matéria-prima a biomassa vegetal. Para a sua produção, os polissacarídeos presentes na biomassa são convertidos em açúcares fermentáveis e posteriormente são fermentados. Essas duas classes de bioetanol se diferem no fato que o de segunda geração necessita das etapas de pré-tratamento e hidrólise da matéria-prima, para que ocorra de fato a conversão da celulose em açúcares fermentáveis. Já a primeira geração, não precisa desses processos adicionais (SILVA, 2018).

A busca de novas fontes energéticas e renováveis continua, e o aumento nos últimos anos na produção e exportação do suco de laranja no Brasil, promoveu uma alta significativa na produção de resíduos de laranja. Ao relacionar esses dois fatores, nota-se que é possível obter etanol de segunda geração a partir do resíduo da laranja, pois o bagaço da laranja possui uma elevada concentração de açúcares fermentáveis, celulose, lignina, pectina, polissacarídeos insolúveis, e hemicelulose, tornando-o uma potencial matéria-prima para obtenção do etanol de segunda geração (SILVA *et al.*, 2014).

### 3.2 Indústria de suco de laranja no Brasil

A laranja é uma fruta originária da Ásia, que foi trazida para o Brasil no período da colonização, onde encontrou um clima favorável, e ao longo dos anos foi se espalhando por todo o país. Na década de 60, foi quando se iniciou a produção de suco de laranja e a sua exportação (ERPEN *et al.*, 2018).

Atualmente o Brasil é o maior produtor e exportador de laranja do mundo. Cerca de 70% da exportação brasileira é designada para a Europa. E em média 30% da produção é destinada ao consumo da fruta e 70% é destinada para o processamento de suco de laranja. O que torna o país responsável por três quartos da exportação mundial de suco de laranja (RISSATO *et al.*, 2021).

A região que mais produz suco de laranja e a sua fruta no Brasil é denominada de “cinturão citrícola” que compreende 350 municípios do estado de São Paulo e Minas Gerais. Nesta área encontra-se 80% da produção de laranja do país e na região paulista é onde se destaca a produção de suco de laranja, correspondendo a 11,96% da agricultura paulista (CITRUS BR, 2019).

A variante de laranja mais utilizada para produção de suco é a laranja Pêra (*Citrus sinensis* L. Osbeck) (CITRUS, 2019), pois ela faz parte do grupo de laranjas doces que é o *Citrus sinensis*. Possui uma acidez menor que 1% e contém em torno de 50% de suco (PASSOS; FILHO, 2004).

As indústrias, ao produzir o suco de laranja, principalmente, utilizando a laranja valência, produzem aproximadamente 60% da massa original de fruta em resíduos (SUZUKI, 2019).

Os resíduos obtidos na produção de suco são vendidos para a produção de ração animal, devido ao baixo custo de compra destes resíduos e as suas qualidades nutricionais, sendo uma delas a grande concentração de fibras que são extremamente benéficas para os animais (SILVA; OLIVEIRA; MENDES, 2020).

A laranja é uma fruta híbrida, que foi originada a partir do cruzamento do pomelo (*Citrus maxima*) com a tangerina (*Citrus reticulata*) e é cultivada principalmente em países de clima tropical e subtropical. Essa fruta é conhecida por ser a principal fonte de vitamina C, pois possui a quantidade necessária que um organismo precisa (ALVES; SANTOS, 2018).

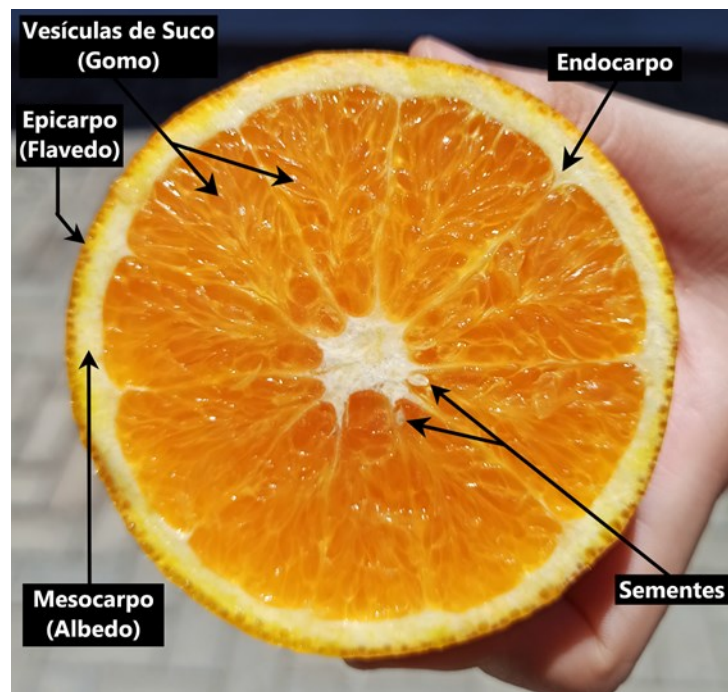


A fruta cítrica que é mais produzida mundialmente é a laranja doce (*Citrus sinensis*). Dentro desta classe existem várias espécies de laranja como a laranja bahia, valência, pêra, lima entre outras. Estes diferentes tipos se diferem quanto a cor, acidez, coloração, formato, se possui umbigo ou não (SILVEIRA, 2019).

### 3.2.1 Resíduo da laranja

As partes que compõem a morfologia da laranja independem do seu tipo, são elas: o epicarpo, mesocarpo e endocarpo, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Morfologia da Laranja



Fonte: Autoria Própria (2021)

A laranja é constituída por epicarpo (flavedo), mesocarpo (albedo), endocarpo, pela vesícula de suco (gomo) e semente. Já o bagaço da laranja é composto somente pelo epicarpo (flavedo), mesocarpo (albedo), membranas, resíduos da polpa e semente (NOGUEIRA, 2016).

O epicarpo é a porção da laranja que possui uma maior concentração de ácidos e óleos essenciais aromáticos e pigmentos. Essa parte da fruta também é chamada de flavedo devido à presença de flavonoides em sua formação, que são células que contém carotenóides e são responsáveis pela coloração da casca da laranja. Junto ao flavedo encontra-se o albedo, em que ambas as partes estão unidas. O albedo é a

camada que mais se desenvolve na fruta. É extremamente nutritiva, possui a maior concentração de pectina de todo o bagaço, além de ser a fração que possui a maior concentração de celulose (PEREIRA, 2021).

O resíduo é composto basicamente de epicarpo, mesocarpo, membrana de resíduo da polpa e sementes. O epicarpo possui na sua composição, açúcares solúveis, como a glicose, frutose, sacarose e polissacarídeos insolúveis, que se encontra na parede celular da casca da fruta e o mesocarpo é rico em lignina, hemicelulose, celulose e glicídios solúveis (SANTOS *et al.*, 2020).

A celulose, hemicelulose e a lignina são essenciais na construção da parede celular, sendo três compostos das fibras que são bem difícil de desentrelaçar. A partir desta dificuldade é estudado como realizar essa quebra dessas fibras em açúcares menores a partir de pré-tratamentos, como a da hidrólise ácida (GUO *et al.*, 2015).

### **3.3 Hidrólise Ácida**

A hidrólise ácida é um processo químico, que vem sendo estudado como uma das principais maneiras de quebrar as ligações glicosídicas para obter açúcares simples como a glicose, frutose e xilose. O maior desafio deste método é encontrar os reagentes e as condições ideais para realizar essa quebra (OLIVEIRA, 2018).

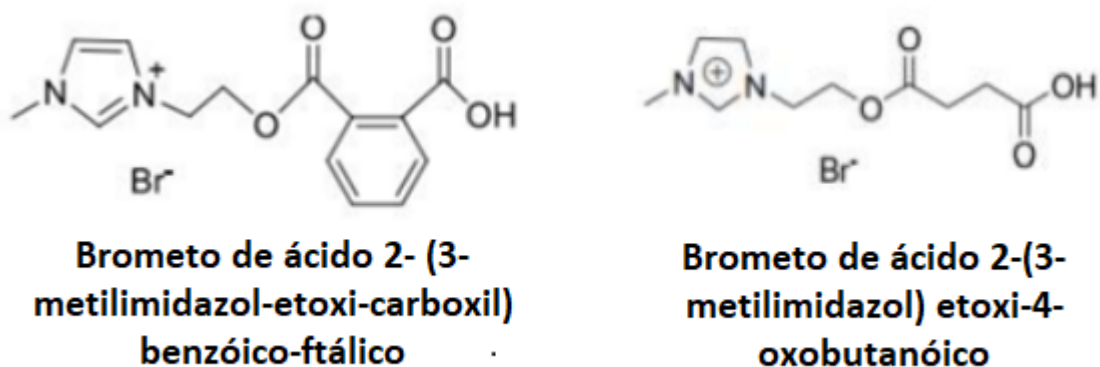
Ao utilizar ácidos para realizar a hidrólise, ocorre o ataque do ácido primeiro nas regiões amorfas da celulose, pois possuem uma menor densidade e é uma região de fácil acesso. Sendo assim, conforme aumenta a proporção de ácido utilizado, aumenta gradualmente a quantidade de partículas da celulose hidrolisada, assim obtendo partículas menores, ou seja, açúcares redutores (CANDINHO, 2020).

Os líquidos iônicos passaram a ser utilizados nos últimos anos para realizar esse tipo de hidrólise, pois, eles têm se mostrado extremamente eficientes ao realizar as interações entre a celulose, lignina, e hemicelulose, deixando mais acessível o meio. Além, de serem considerados solventes “verdes”, de baixo custo para este tipo de tratamento e de fácil aplicação (MEDEIROS, 2014).

### 3.4 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LI's) são sais formados por íons, podendo ser cátion orgânicos e ânion orgânico ou inorgânico (figura 2). São líquidos ou sólidos a temperatura ambiente, possuem um baixo ponto de fusão, termicamente estáveis, e conforme muda seus pares de íons pode variar a sua viscosidade, densidade, solubilidade e toxicidade (SILVA, 2020; RAMOS et al., 2018).

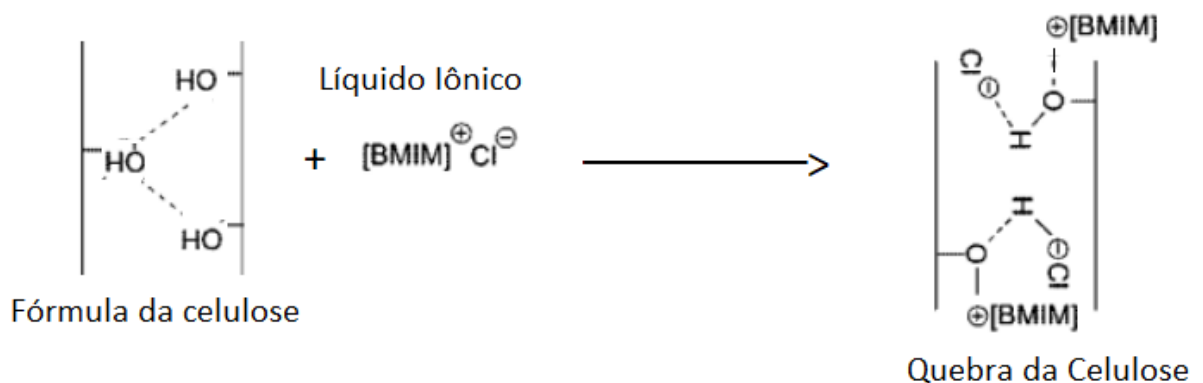
Figura 2 - Exemplo de líquidos iônicos



Fonte: Autoria própria (2022)

Um dos ramos que eles têm sido mais aplicados é para realizar a quebra de celulose, pois ao aplicar o líquido iônico, os átomos de hidrogênio e oxigênio da celulose reagem com o líquido formando complexos EDA (doador-elétron-doador), o que acaba resultando na quebra da celulose com diferentes cadeias de hidroxila, conforme a Figura 3 apresentada abaixo (PINKERT *et al.*, 2009).

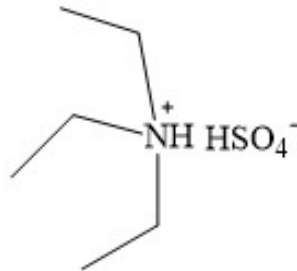
Figura 3 - Reação do líquido iônico com celulose



**Fonte: Autoria própria (2022)**

O hidrogenossulfato trietilamônio (Figura 4) é um líquido iônico (LI) de baixo custo, quando comparado a outros LI's, que está se tornando concorrente dos reagentes químicos utilizados para o pré-tratamento da biomassa. Pois devido ao seu baixo custo, este LI poderá ser utilizado em biorefinarias de etanol de segunda geração para realizar o pré-tratamento da matéria-prima e efetuar a quebra da celulose (Gschwend *et al.*, 2018).

**Figura 4 - Fórmula estrutural do hidrogenossulfato do trietilamônio**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

## 4 METODOLOGIA

Para a realização desse trabalho foi utilizado o resíduo da laranja Pêra. O resíduo foi obtido a partir de 11,00 kg de laranja adquiridos no mercado local de Francisco Beltrão, PR. Todos os ensaios aconteceram no laboratório de Química e de Panificação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Francisco Beltrão.

### 4.1 Preparo da biomassa

O preparo da biomassa foi realizado de acordo com Stefanki *et al.* (2020) com algumas adaptações. As laranjas foram sanitizadas com água e sabão, e em seguida foi extraído o seu suco, a fim de obter-se somente o bagaço. Após a extração do suco, restou somente o bagaço das laranjas, totalizando 5,57 kg de resíduo.

Este resíduo foi cortado em fatias menores, em que o objetivo foi aumentar a área de transferência de massa no processo seguinte de secagem. Previamente, foram separados 1,00 kg da massa total do resíduo considerada amostras *in natura* e os 4,57 kg da matéria-prima restante foi disposta em bandejas de maneira uniforme para a realizar a secagem.

A secagem foi realizada em estufa com circulação de ar (Modelo SL102, Sobab) à 60 °C, por 48 horas, conforme a Figura 5. Após essas 48 horas, ambas as amostras foram levadas para moagem em liquidificador industrial (Modelo LB15MB, Skymens) e após o processo de moagem somente as amostras secas, denominadas a partir deste momento de farinha, foram submetidas ao processo de peneiramento com uma peneira com abertura de 2 mm (série Tyler de 10 mesh). Posteriormente, foi separado 30 g da farinha e 30 g da amostra *in natura* para realizar a determinação do teor de umidade e voláteis por secagem.

**Figura 5 – Amostras na estufa de circulação de ar**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

#### **4.2 Determinação do teor de umidade e voláteis por secagem**

Após o processo de moagem, em triplicata, 5 g de cada amostra foram submetidas à estufa de circulação de ar a 105 °C por 3 h, em triplicata, para a determinação do teor de umidade e compostos voláteis presente em cada amostra. Passadas as 3 horas, as amostras foram levadas ao dessecador por 30 minutos, em seguida foram pesadas e depois retornadas à estufa por mais 1 hora. Tal procedimento foi repetido até o peso constante. Para obter o valor referente ao teor de umidade foi realizado o cálculo usando a seguinte equação:

$$U (\%) = \frac{100 * N}{P}$$

Em que:

U (%) = percentual de umidade reduzida

N = perda de massa em gramas (massa da amostra + cadinho antes da estufa)  
– (massa do cadinho depois da estufa);

P = quantidade de amostra (em gramas).

Após realização do cálculo da umidade e voláteis das amostras, foi possível saber aproximadamente qual era o percentual de água presente nelas.

### 4.3 Determinação dos açúcares totais antes do pré-tratamento

Posteriormente a análise realizada referente ao teor de umidade e voláteis por secagem, foi feita a determinação dos açúcares totais do bagaço da laranja da amostra *in natura* e da farinha. Em que foi aplicado o método DNS com adaptações (MALDONADE; CARVALHO; FERREIRA, 2013). Este método se baseia na reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-dinitrosalicílico (cor amarelo), sendo reduzido até chegar em um composto avermelhado, e o ácido 3-amino-5-nitrosalicílico que oxida o monossacarídeo redutor, conforme apresentado na figura 6.

**Figura 6 – Reação entre o açúcar redutor e o ácido 3,5-dinitrosalicílico (cor amarelo)**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

#### 4.3.1 Preparação das amostras para a determinação dos açúcares totais

Inicialmente, as amostras foram pesadas em uma balança analítica (Modelo FA2104N, Bioprecisa), onde foram pesados aproximadamente 3 gramas da amostra *in natura* e 0,3 gramas da amostra da farinha, visto que esta última se encontrava com menor teor de umidade, proporcionando assim um aumento ponderado no conteúdo de açúcares, necessitando, portanto, de menos quantidade de amostra para a análise.

Logo em seguida, foi preparada uma solução de 100 mL com a amostra *in natura* e de 150 mL com a amostra da farinha, posteriormente foi feita a filtração a vácuo de ambas as soluções. Após a filtração, as amostras resultantes foram submetidas a uma centrifugação a 3.500 rpm por 30 minutos. Foi retirado 1,0 mL do

sobrenadante de cada amostra referente a análise em que não foi realizado a hidrólise e 2 mL do sobrenadante de ambas as amostras. Por fim, foi adicionado 2 mL de HCl 2 M, em que foi feita a hidrólise com o HCl.

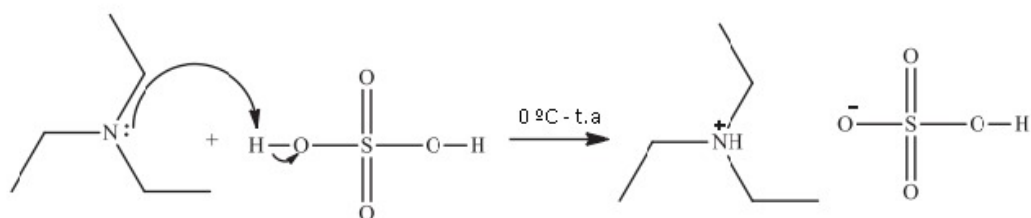
Logo depois, foi aplicado o método DNS de acordo com Maldone, Carvalho e Ferreira (2013) com adaptações, tanto nas amostras sem realizar a hidrólise quanto nas amostras em que foi realizada a hidrólise com HCl. Seguiu-se, então, com a leitura da absorbância em um espectrofotômetro (Modelo 800XL, Femto), a 540 nm.

#### 4.4 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio

O líquido iônico que foi usado neste trabalho, foi o hidrogenossulfato de trietilamônio. Para realizar a sua síntese, foi seguido a metodologia de Gschwend *et al.* (2018). A primeira etapa foi adicionar 41,66 mL (750 mmols) de ácido sulfúrico 98% em um balão volumétrico de 150 mL, em seguida este balão foi completado com água destilada. Com o auxílio de uma proveta, foi medido 105 mL (750 mmols) de trietilamina e posteriormente ela foi passada para um balão de fundo redondo.

Em seguida, a trietilamina foi colocada em um banho de gelo com agitação magnética, e a solução de ácido sulfúrico foi adicionada gota a gota sobre a trietilamina. Depois que a solução de ácido sulfúrico terminou de ser gotejada, a reação foi colocada no rota-evaporador para ser retirada toda água que tivesse presente na reação, conforme apresentado na figura 7 e 8.

Figura 7 – Reação do hidrogenossulfato de trietilamônio



Fonte: Nizan (2018)



**Figura 8 – Síntese do hidrogenossulfato de trietilamônio**



**Fonte: Autoria própria (2022).**

#### **4.5 Pré-tratamento do bagaço da laranja**

Após a síntese do líquido iônico, foi realizado o pré-tratamento do bagaço da laranja com ambos os tipos de amostras de acordo com Yousif e Abdulhay (2017).

O pré-tratamento foi realizado em uma proporção de 1:10, em que foi pesado em uma balança analítica, 0,5174 gramas da amostra da farinha para 5,2495 gramas do LI. Em seguida, foi realizado o mesmo para a amostra *in natura*, em que se utilizou 0,5200 gramas da amostra para 5,0584 gramas do LI.

Logo em seguida, essas amostras foram colocadas em um banho de óleo, em uma chapa de aquecimento (Modelo 752A, Fisoton) com a temperatura controlada com o auxílio de um termômetro, sob agitação magnética e em um sistema fechado, conforme a figura 9.

**Figura 9 – Pré-tratamento das amostras**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Ambos os sistemas foram aquecidos até atingir a temperatura de 130 °C, onde a amostra da farinha foi mantida a essa temperatura por 10 minutos e a amostra *in natura* ficou sob essa temperatura por 20 minutos. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do sistema para serem resfriadas até chegar na temperatura ambiente, e o pH no final do processo se manteve.

#### **4.6 Determinação dos açúcares totais após o pré-tratamento**

Posteriormente ao processo de pré-tratamento, foi realizada a determinação dos açúcares totais do bagaço da laranja das amostras *in natura* e da farinha após a aplicação do líquido iônico. Nas amostras tratadas com líquido iônico foi aplicado o método DNS de acordo com Maldone, Carvalho e Ferreira (2013), assim como descrito na seção 4.3, a fim de verificar se realmente ocorreu a quebra da celulose em frações menores.

#### 4.6.1 Preparação das amostras para a determinação dos açúcares totais após

Inicialmente foi pipetado 1,0 mL de ambas as amostras em um tubo de ensaio e foi adicionado 1,0 mL do reagente DNS. Em seguida, as amostras foram agitadas e submetidas a um banho maria que se encontrava a 100 °C durante 5 minutos.

Após 5 minutos, as amostras foram submetidas a um banho de gelo por 5 minutos. Logo em seguida, foi adicionado em cada amostra 16 mL da solução de tartarato duplo de sódio e potássio. E por último, foi realizada a leitura da absorbância de cada amostra em um espectrofotômetro, a 540 nm.

#### 4.7 Determinação dos sólidos solúveis (°BRIX)

A determinação dos sólidos solúveis foi realizada para as amostras *in natura* e da farinha, antes e após o pré-tratamento. Pois, ao aplicar este teste nas amostras, foi possível determinar a quantidade de sólidos solúveis existentes. Essa determinação foi realizada em Refratômetro Analógico Portátil - Faixa de Medição (°BRIX) 0 a 32% (Modelo RHB32, BIOBRIX), em que com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, uma gota de cada amostra foi colocada sob o prisma e em seguida foi realizado a leitura na faixa de grau brix.

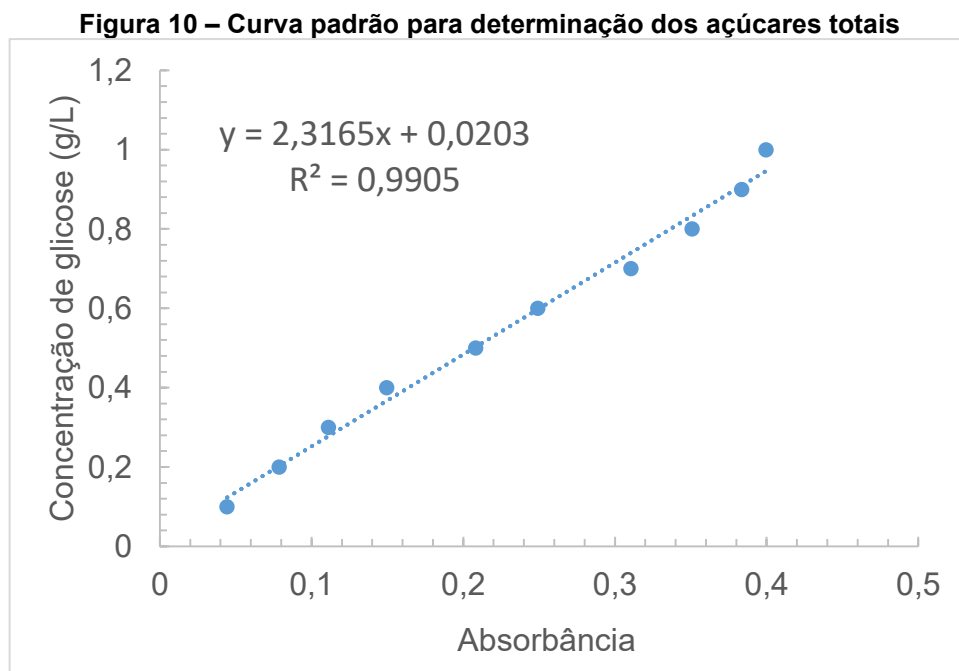
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Teor de umidade e voláteis por secagem

O teor de umidade e voláteis por secagem resultou em 88,14% para a amostra *in natura*, enquanto para a farinha, 9,36%. De acordo com Peroni *et al.* (2019) o teor de umidade e voláteis para a casca da laranja é em torno de 71%. As amostras *in natura* deste trabalho apresentaram umidade superior à literatura, isso deve-se ao fato de que essa análise foi realizada para o bagaço da laranja (epicarpo e mesocarpo), o que justifica essa diferença de 17,14% a mais, quando comparada com o valor de referência. Já o valor de umidade para a amostra seca obtido Silva *et al.* (2016) foi de 10,61%, um valor próximo ao determinado neste trabalho.

### 5.2 Açúcares totais e sólidos solúveis antes de aplicar o LI

Para determinar a quantidade de açúcares totais presentes nas amostras, foi realizado o método DNS, sendo possível montar um diagrama de absorvância *versus* concentração, conforme apresentado na figura 10. Em que os dados foram obtidos por meio do Espectrofotômetro UV/Vis das diluições realizadas de uma solução aquosa de glicose (1g/L). Essa análise foi realizada em triplicata.



Fonte: Autoria Própria (2022)

A equação apresentada na figura 5 (Equação 1) , permitiu o cálculo da concentração dos açúcares presentes no resíduo da laranja *in natura* e em sua farinha, conforme apresentado na tabela 1.

$$\text{Concentração} = 2,3165 * \text{Abs} + 0,0203 \quad (1)$$

<b>Tabela 1 – Concentração dos açúcares totais no bagaço da laranja</b>	
<b>Amostra</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
<i>In natura</i> (sem HCl)	0,33
Farinha (sem HCl)	0,31
<i>In natura</i> (com HCl)	0,42
Farinha (com HCl)	0,34

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

De acordo com Betta *et al.* (2015) a concentração de açúcares no suco de laranja é aproximadamente de 8,46 g/L. Os resultados obtidos nas amostras *in natura* sem aplicar a hidrólise, foram inferiores ao do suco. Mas a concentração em que foi realizada a hidrólise na amostra *in natura* encontra-se mais próximo do valor esperado.

Além disso, de acordo com Trivelato *et al.* (2016) o mínimo de sólidos solúveis totais (°BRIX) é de 10,5 °BRIX. O resultado obtido desta análise para ambas as amostras de *in natura* e da farinha foi de 0 °BRIX e 2,8 °BRIX, respectivamente. A partir deste resultado, é possível constatar que os valores das amostras determinadas neste trabalho foram baixos quando comparados aos de Trivelato *et al.* (2016).

### 5.3 Hidrólise ácida

O sistema foi montado para realizar a síntese do líquido hidrogenosulfato de trimetilamônio, conforme apresentado abaixo na figura 10. O rendimento obtido ao sintetizar este líquido iônico foi de 98%, em que esse valor foi determinado por meio da espectroscopia.

Depois de realizar a síntese do líquido iônico hidrogenosulfato de trimeltiamônio, foi medido o seu pH, apresentando o valor aproximado de 4, conforme a figura 11. Esse valor obtido do pH do LI, de acordo com Andrade (2010) o classifica como um reagente ácido.

**Figura 11 – Faixa de pH**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

As amostras da *in natura* e da farinha foram pesadas para dar início ao processo da hidrólise ácida. Para a realizar este processo foi trabalhado com a proporção de 1 grama da amostra para 10 gramas de reagente, de acordo com Gschwend *et al.* (2018). Após a hidrólise, as amostras apresentaram coloração escura, típicas de presença de açúcares, conforme apresentado na figura 12.

**Figura 12 – Amostras com LI aplicado**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

De acordo com Brandt *et al.* (2011), os líquidos iônicos que possuem ânions de sulfato de hidrogênio e de sulfato de metila são mais eficientes na realização da quebra da celulose em frações menores.

#### **5.4 Açúcares totais após a aplicação do LI**

Após realizar a hidrólise ácida foi verificado novamente a quantidade de açúcares totais pelo método DNS, com objetivo de verificar se houve a quebra da celulose em açúcares menores. Os resultados obtidos para as amostras *in natura* e farinha, foram de 0,37 g/L e 1,49 g/L, respectivamente. A quebra a partir do uso do LI foi mais eficiente para a farinha.

De acordo com os resultados obtidos, após a aplicação do líquido iônico, a concentração de açúcares totais aumentou na amostra referente a farinha, passando de uma concentração de 0,33 g/L para uma concentração de 1,49 g/L. Este aumento corresponde aproximadamente a 4,5 vezes.

De acordo com Odega e Petri (2010), este aumento significativo deve-se ao fato que durante o experimento a celulose presente nas amostras ficaram na superfície, fazendo com que estivessem mais acessíveis para serem convertidas em açúcares menores.

Ao comparar o resultado obtido do método DNS utilizando uma solução de ácido clorídrico (2M) com o resultado do método utilizando o líquido iônico, pode se constatar que ao aplicar o LI em ambas as amostras o melhor resultado foi na amostra da farinha, e para o método utilizando a solução de HCl como reagente a amostra *in natura* foi que apresentou um melhor resultado.

A diferença obtida no método DNS usando o HCl e o hidrogenossulfato de trietilamônio, deve-se ao fato que a amostra *in natura* reage melhor com ácidos mais forte, ou seja, com pH's mais baixos. Pois, a solução de HCl apresenta um pH referente 2 e o líquido iônico apresenta um pH = 4.

Além disso, os sólidos solúveis totais (°BRIX) antes da amostra *in natura* e da farinha eram de 0 °BRIX e 2,8 °BRIX, respectivamente. Após a hidrólise, estes valores subiram para 60,09 °BRIX para a amostra *in natura* e 66,5 °BRIX para a amostra da

farinha. Este aumento pode ser explicado devido à viscosidade do LI utilizado que interfere diretamente na passagem da luz da metodologia de análise.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi possível a síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trimeltiamônio, considerado de baixo custo, para realizar a hidrólise ácida do bagaço da laranja.

As amostras *in natura* e da farinha do bagaço de laranja, nesta ordem, inicialmente possuíam concentração de açúcares totais de 0,42 g/L e 0,33 g/L. Após a hidrólise ácida com o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio, ambas as amostras passaram a ter de 0,37 g/L e 1,49 g/L, respectivamente. Com base nestes resultados obtidos do tratamento com o líquido iônico, é possível concluir que ele foi eficaz na quebra da celulose em açúcares redutores para as amostras da farinha.

A partir dos resultados obtidos após aplicar o líquido iônico foi possível calcular o rendimento obtido no final do processo. Para a da amostra da farinha obteve-se um rendimento de aproximadamente 22,35%, o que nos dá rendimento de 4,5 vezes maior em relação ao seu valor inicial.

O bagaço da laranja, após passar pelos tratamentos ácidos e com líquido iônico hidrogenossulfato de trimeltiamônio, mostrou-se uma fonte de açúcares redutores potencial, e que a hidrólise ácida com LI aplicada foi eficiente nas amostras da farinha.



## REFERÊNCIAS

ALVES, Amanda Lucia et al. Refrescanta: o refrigerante de laranja caseiro preparado com crianças para estimular hábitos alimentares saudáveis. **Anais III CONBRACIS...** Campina Grande: Realize Editora, 2018.

Andrade JC de. Química analítica básica: os conceitos ácido-base e a escala de pH. **Rev. Chemkeys**. v.1, p. 1-6, 2018.

ARAÚJO, Ana Cláudia de Lima. **Síntese de líquidos iônicos baseados em biomoléculas e sua aplicação na formulação de filmes de amido**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2018.

ARAUJO, C. C. A.; BUDOLA, A. G. S.; Características físico-químicas e benefícios da farinha de laranja. **Revista Nutr Bras**, v.18, p.49-54, 2019.

BETTA, D. F. et al. Determinação de açúcares em sucos de frutas utilizando eletroforese capilar. **Anais I Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos**. v.1, 2015.

BITENCOURT, W.; BOMTEMPO, V. S. F.; GUARDA, A. E. Enzymatic Cellulose Hydrolysis for Glucose Obtainment Using Ionic Liquid as a Solvent Medium. **Rev. Virtual Quimica**, 2019.

BIZERRA, A. M. C.; QUEIROZ, J. L. A.; COUTINHO, D. A. M. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. **Revbea**, São Paulo, v.13, n.3, p.299-315, 2018.

CANDINHO, C. C., **Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo feminino da *Auracaria angustifolia* via hidrólise ácida**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2020.

CARDOSO, J. F.; SILVA, K. A.; GODOY, P. H. M.; SEOLATTO, A. A.; Produção de etanol a partir do bagaço da laranja, p. 657-661. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA INICIAÇÃO CIENTÍFICA. São Paulo: Blucher, 2014.

CITRUS BR. A cadeia do suco de laranja brasileiro position paper safra 2018/2018. 2019. Disponível em: <https://citrusbr.com/biblioteca/publicacoes-citrusbr/>. Acesso em 01 dez.2020.

COSTA, W. S. et al. Influência da concentração de sólidos solúveis totais no sinal fotoacústico de polpa de manga. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.6, n.2, p.141-147, 2004.

ERPEN, L., MUNIZ, F. R.; M, T. de S.; TAVANO, E. C. da R. Análise do cultivo da laranja no Estado de São Paulo de 2001 a 2015. **Revista IPecege**, v.4, n.1, p. 33–43, 2018.

FARIAS, S. C. E. et al. Use of 'lime' Orange and their wastes in the development of new products. **Revista Brasileira De Engenharia De Biosistemas**, V. 10, p. 69–96, 2016.

FILHO, Manuel Tolentino Leite. **Produção de etanol combustível primeira e segunda geração a partir de vagens de algaroba (Prosopis juliflora (Sw.) DC.)** 2020. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2020.

FIRBIDA, D. M. et al. Produção de etanol a partir do bagaço da laranja. **Anais do congresso interno de iniciação científica da UNICAMP**, v.20, 2012.

**functionalized ionic liquids: synthesis, characterization and synergy with rare-earth ions** J. Mater. Chem. C, 6(23), p.6270-6279, 2018, DOI: 10.1039/C8TC00658J

GEORGE, A. BRANDT, A. TRAN, K. ZAHARI, S. M. S. N. MARCUSCHAMER, D. K. SUN, N. SATHITSUKSANO, N. SHI, J. STAVILA, V. PARTHASARATHI, R. SINGH, S. HOLMES, B. M. WELTON, T. SIMMONS, B. HALLETT, J. P. Design of low-cost ionic-liquids for lignocellulosic biomass pretreatment. **Green Chemistry**, n. 3, v. 17, p. 1728-1734, 2015.

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.

GUIMARÃES, A. F.; COLAVITE, A. P.; SILVA, E. A. A Rede de produção de biocombustíveis da região sul do Brasil. **Revista de Geografia**. Recife, v. 36, n. 3, p. 63-82, 2019.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712- 725, 2015.

LORENZI, Bruno Rossi. **Etanol de segunda geração no Brasil: política e translações**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência Política) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

MADONADE, I. R. CARVALHO, P. G. B. FERREIRA, N. A. **Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS**. Embrapa hortaliças, 2013.

MEDEIROS, A. G.; **Utilização de líquidos iônicos na obtenção de glicose a partir de matérias lignocelulósicas e no estudo mecanístico da reação de UGI**. 2014. Tese (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

NIZAN, S. M. S.; ZAHARI S. Triethylammonium hydrogen sulfate ionic liquid as a low-cost solvent: A short review of synthesis, analysis and applications. **Anais MATEC Web of Conferences**. v.204, 2018.

NOGUEIRA, Danielle Pires. **Estudo da obtenção de açúcares redutores totais a partir do bagaço da laranja (*Citrus sinenses*) por hidrólises ácidas diluída e enzimática**. 2016. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

OGEDA, T. L. PETRI; D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**. São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, F. L. **Hidrólise ácida da casca de mandioca para obtenção de açúcares redutores**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Arapicara, 2018.

PASSOS, O. S.; FILHO, W. S. S. **Projeto - criação e avaliação de variedades de citros em ecossistemas tropicais e subtropicais, com ênfase em tabuleiros costeiros**- EMBRAPA, 2004.

PEREIRA, Mariana dos Santos. **Desenvolvimento de metodologia de secagem do bagaço da laranja para a viabilização de sua comercialização**. 2021. Tese (Mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2021.

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.

PINKERT, A.MARSH, K. N. PANG, S. STAIGER, M. P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. **Chem. Rev**, v. 109, p. 6712-6728, 2009.

RAMOS, P.; PELEGRIN, R. A. M.; A trajetória da agroindústria canavieira paulista: do próalcool à crise na década de 1990. **Anais do Congresso Brasileiro de História Econômica e Congresso Internacional de História de Empresas**.v.14, 2019.

RISSATO, A. B.; COQUEIRO, M.; SANTANA, N.; ALVARES, V. EXPORTAÇÃO DE SUCO DE LARANJA CONCENTRADO BRASILEIRO. **Anais do Simpósio Sul-Mato-Grossense de Administração** , v. 4, n. 4, p.715-724, 2 jul. 2021.

ROSA, J. M. A. et al. Produção de bioetanol a partir do hidrolisado de bagaço de laranja em biorreator coluna de bolhas utilizando *Saccharomyces cerevisiae* em alginato de cálcio. **Brazilian Journal of Development**. Curitiba, v. 7, n. 1, p. 3297-3316, 2021.

SANTOS, L. S. C.; MOTA, P. S. C.; REBOUÇAS, S. S.; NASCIMENTO, M. M.; SANTOS, A. G. Produção e caracterização física e química do bioetanol a partir de resíduos de biomassa da banana *Musa acuminata*, laranja *Citrus sinensis* e maracujá *Passiflora edulis* f. *flavicarpa*. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.** [online]. 2020, vol. 7, n. 16, p. 525-535.

SILVA, Ana Beatriz Pajote Matado de Sá. **Solubilidade de princípios ativos em água através de líquidos iônicos biocompatíveis**. 2020. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2020.

SILVA, C. E. F.; GOIS, G. N. S. B.; SILVA, I. C. C.; SILVA, L. M. O.; ALMEIDA, R. M. R. G.; ABUD, A. K. S.; "AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DO BAGAÇO DE LARANJA VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G", p. 1139-1146 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015.

SILVA, L. A. S.; OLIVEIRA, V. C.; MENDES, F. B. Principais aplicações dos resíduos da laranja e sua importância industrial. **Revista Artigos.com**, Suzano, v. 22, p.1-11, 2020.

SILVA, Rhuany de Oliveira. **Utilização dos resíduos sólidos da indústria cacaeira para a produção de etanol**. 2018. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.

SILVEIRA, Karina Gonçalves. **Caracterização físico-química e bioacessibilidade de compostos fenólicos de sucos e cascas de laranja e limão**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SOUZA, Ramos, T. J. D., Berton, G. H., Cassol, T. M. M., Júnior S. A., **Carboxyl- STEFANSKI, F. S.** et al. Produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos agroindustriais em sistemas com altas concentrações salinas na presença de ácido acético. In: **Inteligência artificial: a nova fronteira da ciência Brasileira Anais da X Jornada de Iniciação Científica e Tecnologia UFFS**. v.1, 2020.

SUZUKI, Lorryne Lins. **Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja**. 2019. Tese (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

YOUSIF, Y. M.; ABDULHAY, H. S. Bioethanol Production from Banana Peels using Different Pretreatments. **Asian Journal of Biological and Life Sciences** , v.6, n.3, p. 408-412, 2017.

ZART, V. P. M. et al. Etanol de 1,5G: uma discussão sobre a integração entre o etanol de primeira e segunda geração. **Anais do Congresso Internacional da Agroindústria**. v.1., 2020.

ZHENG, Y. PAN, Z. ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 3, p. 51-67, 2009.