

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANA LAURA PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA QUEBRA DA CELULOSE NO
FARELO DE TRIGO E NA CELULOSE MICROCRISTALINA PARA OBTENÇÃO
DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

ANA LAURA PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA QUEBRA DA CELULOSE NO
FARELO DE TRIGO E NA CELULOSE MICROCRISTALINA PARA OBTENÇÃO
DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS**

**Use of ionic liquids to break down cellulose in wheat bran and microcrystalline
cellulose to obtain fermentable sugars**

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: Prof.^a Dr.^a. Tânia Maria Cassol
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Irede Angela Lucini Dalmolin

FRANCISCO BELTRÃO

2023



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.

ANA LAURA PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PARA QUEBRA DA CELULOSE NO
FARELO DE TRIGO E NA CELULOSE MICROCRISTALINA PARA OBTENÇÃO
DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS**

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: 08 de dezembro de 2023

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

Maria Helene Giovanetti Canteri

Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

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

FRANCISCO BELTRÃO

2023

À minha mãe, Izabel Cristina A. Cucato Pereira (*in
memoriam*), que sempre acreditou em mim.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha mãe, Izabel Cristina (*in memoriam*), por ser sempre a primeira pessoa que apoiava minhas ideias malucas da vida, por mais impossíveis que pareceram, ela sempre deu um jeito de tornar possível, que sonhou essa conquista e muitas outras comigo, pelas palavras de sabedoria, por sempre me levantar em momentos que eu não conseguia sozinha, sempre me ajudar a recomeçar depois de uma derrota, por brigar comigo quando eu estava errada e me ensinar o certo, pelo orgulho que sentia de mim, que eu gostaria que me visse chegar ao final. Mãe você foi muito mais para mim do que eu merecia, e eu agradeço por todos os momentos que tivemos juntas, te amarei infinitamente sempre.

Ao meu pai Adalberto por ser o melhor pai que eu poderia ter, por sentir medo por mim quando eu não via perigo, por sempre cuidar de mim, e por estar comigo sempre até o fim.

Aos meus irmãos Betinho e Allan por serem os melhores irmãos do mundo.

À prof. Dr^a Tânia Maria Cassol e prof. Irede A. Dalmolin por todo apoio e sempre apoiar as minhas ideias, por todos os conselhos e aprendizado durante toda a minha graduação.

Aos meus amigos, em especial, ao Caetano Biss, que sempre esteve ao meu lado, dos momentos tristes aos felizes e eu poderia passar horas falando do quando sua amizade é maravilhosa pra mim, a Luana Bachi pela amizade que temos, por todas as caronas, conselhos e ajuda no laboratório, a Michele Gosman, por ser a primeira pessoa que eu conheci na faculdade e percorrer todo esse árduo caminho comigo.

À minha psicóloga Queli Leal, por não me deixar desistir.

Aos técnicos João Paulo e Ronaldo por toda a assistência no laboratório, pela amizade que fizemos e pelos momentos de café quando eu precisava.

Ao Moinho Dona Eulalia pela doação do farelo de trigo, onde foi possível a realização desde trabalho.

Enfim, a todos que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

O insucesso é apenas uma oportunidade para
recomeçar com mais inteligência. (FORD,
HENRY, 1922).

RESUMO

Atualmente a procura por fontes de energia e combustíveis renováveis têm aumentado. Paralelamente, a busca por reaproveitamento de resíduos agroindustriais também. Aliados à pesquisa com Líquidos Iônicos (LIs) para substituir solventes convencionais que podem ser prejudiciais ao meio ambiente. Diante disso, o presente estudo foi realizado visando reaproveitar o resíduo agroindustrial farelo de trigo para a quebra da celulose em açúcares menores e fermentáveis, substituindo o método convencional que é o uso de ácidos fortes por LIs. Foi realizado a separação do farelo de trigo em diferentes granulometrias com auxílio de peneiras de série Mesh, feita caracterização físico-química para avaliação de outros componentes presentes no produto que podem impactar o rendimento final. Utilizando o Líquido Iônico Sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado para a reação de quebra da celulose presente no farelo de trigo em diferentes tamanhos granulométricos e avaliando também a reação do Líquido Iônico com celulose microcristalina, permanecendo as mesmas condições de tempo e temperatura. O maior rendimento foi obtido a partir do resíduo utilizando abertura da peneira Mesh 24, resultando em 5,75 g/L de açúcares menores produzidos.

Palavras-chave: líquidos iônicos; caracterização de farelo de trigo; resíduo industrial; produção de glicose.

ABSTRACT

Currently the demand for renewable energy sources and fuels has increased. At the same time, the search for reuse of agro-industrial waste is also underway. Allied to research with Ionic Liquids (ILs) to replace thermal solvents that can be harmful to the environment. In view of this, the present study was carried out to reuse agro-industrial wheat bran discharge to break down cellulose into smaller and fermentable sugars, updating the conventional method which is the use of strong acids by ILs. The wheat bran was separated into different particle sizes with the aid of Mesh series sieves, and physical-chemical characterization was carried out to evaluate other components present in the product that could impact the final yield. Using the acidified Ionic Liquid 3-methyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl-propane Sulfonate for the occurrence of breakdown of cellulose present in wheat bran in different granulometric sizes and also evaluating the occurrence of the Ionic Liquid with microcrystalline cellulose, maintaining the same time and temperature conditions. The highest yield was obtained from elimination using the 24 Mesh sieve opening, resulting in 5.75 g/L of minor sugars produced.

Keywords: ionic liquids; characterization of wheat bran; industrial residue; glucose production.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura Molecular da celulose	18
Figura 2 - Líquidos iônicos ácidos de Brønsted.....	20
Figura 3 – Síntese do Líquido iônico.....	24
Figura 4 – Análise de amido nas amostras de farelo de trigo	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados análises de umidade e cinzas para amostras de farelo de trigo	25
Tabela 2 – Resultado análise de lipídios para amostras de farelo de trigo.....	27
Tabela 3 – Resultado análise de proteína bruta	27
Tabela 4 – Resultados das concentrações de açúcares.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CM	Celulose Microcristalina
LIs	Líquidos Iônicos
COEXP	Coordenação de Estação Experimental
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

HCl	Ácido Clorídrico
mL	Mililitros
L	Litros
V	Volume
°C	Graus Celsius
ABS	Absorbância
Mol/L	Mol por litro
g/L	Gramas por litro
g	Gramas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	Produção de biocombustíveis.....	15
3.2	Uso de biomassa ligninocelulósica para obtenção de bioetanol.....	16
3.3	Solubilidade da celulose.....	17
3.4	Líquidos iônicos	18
3.5	Quebra da celulose com Líquidos Iônicos.....	19
4	METODOLOGIA	21
4.1	Preparo das amostras	21
4.2	Caracterização físico-química do farelo de trigo.....	21
4.2.1	Determinação de umidade e cinzas	21
4.2.3	Determinação de amido	22
4.2.4	Determinação de lipídios	22
4.2.5	Determinação de proteína bruta	23
4.3	Síntese do Líquido Iônico	24
4.4	Clivagem da celulose	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1	Caracterização físico-química	25
5.1.1	Umidade e cinzas.....	25
5.1.2	Amido	26
5.1.3	Lipídios	26
5.1.4	Proteína bruta.....	27
5.2	Síntese do Líquido Iônico e clivagem da celulose	28
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
	REFERÊNCIAS.....	31
	ANEXO A - Tabelas e gráficos de resultados.....	33

1 INTRODUÇÃO

O excessivo uso de combustíveis fósseis tem sido algo preocupante, pois além de ser uma fonte finita de matéria-prima, sua produção gera resíduos prejudiciais ao meio ambiente, e seu uso libera alta emissão de gases na atmosfera. Isso ocasionou um grande interesse em produções de biocombustíveis, sendo o principal o bioetanol (Luz Jr *et al.*, 2009).

O bioetanol, hoje, é produzido em sua maioria a partir da cana-de-açúcar (no Brasil) e do amido de milho (nos Estados Unidos), sendo chamado de bioetanol de primeira geração (Medeiros, 2014).

A busca de novas matérias-primas ou processos está acontecendo. O uso de biomassa lignocelulósica para a produção de bioetanol é promissor e constitui uma opção para países sem produção grãos. Materiais lignocelulósicos são baratos, abundantes e renováveis, e podem minimizar os efeitos da produção de bioetanol a partir de fontes alimentares (Luz Jr *et al.*, 2009).

Quando a produção é realizada através de biomassa lignocelulósica, com hidrólise da celulose, que pode ser realizada de forma enzimática e química, em açúcares fermentativos, é chamado de bioetanol de segunda geração (Amarasekara; Owereh, 2009; Medeiros, 2014).

A celulose é o composto orgânico renovável mais abundante na superfície da terra, não é solúvel em muitos solventes orgânicos nem mesmo na água, sendo esse um desafio para a sua utilização na produção de biocombustíveis. Algumas misturas complexas de solventes são eficazes na quebra da celulose em açúcares fermentáveis como por exemplo: N-óxido de N-metilmorfolina, LiCl/N, N-dimetilacetamida e fluoreto de tetrabutilamonio/dimetil sulfóxido. Porém, estes solventes só conseguem dissolver a celulose em polímeros de cadeia menor. Alguns deles também apresentam toxicidade ao meio ambiente, sendo que, dentre os solventes supracitados, apenas o primeiro é usado industrialmente (Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

Os Líquido Iônicos (LIs), têm se destacado como os grandes solventes verdes. Também são empregados como catalisadores em reações químicas e meio reacional, e têm sido utilizados na hidrólise de celulose, principalmente os que possuem propriedades semelhantes aos ácidos minerais, capazes de clivar ligações glicosídicas (Amarasekara; Wiredu, 2012; Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

2 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho serão apresentados a seguir.

2.1 Objetivo geral

Estabelecer um protocolo para o uso de Líquidos Iônicos na quebra da celulose de farelo de trigo em açúcares fermentáveis.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar caracterizações físico-químicas no farelo de trigo em diferentes granulometrias.
- Sintetizar o Líquido Iônico a ser usado.
- Aplicar Líquido Iônico para a quebra da celulose do farelo de trigo sem nenhum tipo de pré-tratamento.
- Efetuar a comparação dos resultados obtidos com a hidrólise na celulose microcristalina.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Produção de biocombustíveis

Biocombustível é aquele elaborado a partir da transformação de diferentes materiais orgânicos disponíveis de uma maneira renovável, como produtos agrícolas, produtos florestais, resíduos agrícolas e florestais, resíduos industriais, algas e resíduos animais, entre outros (Luz Jr *et al.*, 2009).

Fontes renováveis de energia são aquelas que se renovam constantemente ao serem usadas, sendo consideradas inesgotáveis, como hídrica, solar, eólica, biomassa (energia de matéria orgânica), geotérmica, oceânica e hidrogênio. Quanto à biomassa, pode-se considerar toda matéria orgânica, vegetal e animal, capaz de ser utilizada para produzir energia, como a lenha, o bagaço de cana-de-açúcar, cavaco de madeira e resíduos agrícolas (Martins, 2018)

O etanol pode ser produzido a partir de matérias-primas que contenham amido ou açúcares. As matérias-primas amiláceas, como o milho, o trigo e outros grãos, necessitam da conversão do amido em açúcares através de um processo enzimático à altas temperaturas. No caso das matérias-primas açucareiras, como da cana-de-açúcar e beterraba, os açúcares já estão disponíveis na biomassa, sendo necessária apenas sua extração para a produção do biocombustível (Manochio, 2014).

Durante o último século e até a atualidade, de uma forma geral, matéria orgânica fóssil foi utilizada em nível mundial como carvão, gás e petróleo, para a produção de energia e de produtos químicos. A produção e consumo deste tipo de materiais levam a uma geração do dióxido de carbono, que estava armazenado nestas matérias-primas há milhões de anos, sendo apontado como causador de mudanças climáticas significativas. Por outro lado, principalmente no que diz respeito ao petróleo, as reservas têm diminuído significativamente, o que leva a um crescente aumento do preço desta matéria-prima (Afonso, 2013).

Biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, são substâncias derivadas de biomassa renovável, e podem substituir compostos de origem fóssil na geração de energia. Não causam grandes impactos ao meio ambiente devido ao fato de serem praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos e por serem biodegradáveis (Martins, 2018).

Além das emissões reduzidas, as usinas de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar são autossuficientes em energia elétrica, uma vez que o bagaço gerado durante o processo, na etapa da moagem, é queimado em caldeiras gerando energia, muitas vezes em quantidade maior que a necessária na usina, sendo passível de comercialização (Manochio, 2014).

Fontes primárias de açúcares são as matérias-primas com sacarose livre em sua composição, não necessitando de nenhum pré-tratamento para transformar sua estrutura inicial em sacarose e conversão em etanol através da ação de um micro-organismo, geralmente leveduras. Matérias-primas que contêm açúcares livres são responsáveis pela produção de etanol de primeira geração (Canabarro, 2015).

“O bioetanol de segunda geração é feito de biomassa lignocelulósica ou plantações lenhosas, resíduos agrícolas ou desperdícios, não competitivos para alimentos e rações. [...] O bioetanol pode ser obtido de qualquer matéria-prima biológica que contenha quantidade de açúcar ou materiais que podem ser convertidos em açúcar, como amido ou celulose.” (Acuña *et al.*, 2017).

O mercado consumidor de etanol, tanto nacional quanto mundialmente, cresce ainda mais, devido às legislações ambientais que obrigam o uso de biocombustíveis em meio de transportes - exigências do protocolo de Kyoto - à mistura deste na gasolina e a disponibilização crescente de automóveis movidos à biocombustíveis (Eckert *et al.*, 2013).

Diante desse cenário, os biocombustíveis se apresentam como um potencial alternativo de novas fontes de energia para o setor de transporte, com destaque para o etanol de segunda geração produzido a partir de biomassas lignocelulósicas. A sua principal vantagem a possibilidade de aumento da produtividade em etanol nas unidades já instaladas sem a necessidade de aumento de área cultivada (Florencio *et al.*, 2017).

3.2 Uso de biomassa lignocelulósica para obtenção de bioetanol

A maior parte da crosta terrestre é recoberta por vegetais, também denominados materiais lignocelulósicos, constituídos principalmente de celulose, lignina e hemicelulose (Medeiros, 2014).

Em nível global, há interesse na conservação do meio ambiente, dos recursos renováveis e não renováveis e do aproveitamento dos resíduos gerados nos processos agroindustriais. Resíduos lignocelulósicos ricos em polímeros de celulose e hemicelulose em torno de 75-80%, podem ser degradados por processos químicos,

físicos e/ou biológicos para obtenção de açúcares e posterior conversão em biocombustível (Muñoz-Muñoz; Pantoja-Matta; Cuatin-Guarin, 2014).

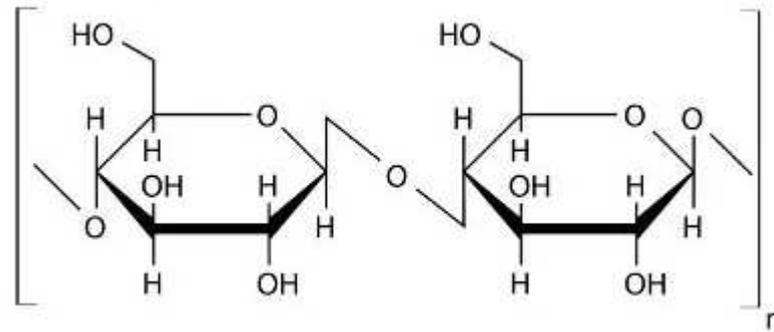
A celulose, presente em materiais lignocelulósicos, pode ser utilizada na forma polimérica para produção de papel, fibras artificiais, ser modificada para produção de lubrificantes, dentre outras aplicações. Ou pode ser submetida a outra etapa reacional denominada hidrólise enzimática sendo convertida em glicose, seu monômero de origem (Medeiros, 2014).

É de conhecimento notório que a celulose e a hemicelulose podem ser hidrolisadas a hexoses por meio de diversos processos que envolvem principalmente um pré-tratamento físico, químico, físico-químico ou biológico, seguido da adição de um catalisador ácido, básico ou enzimático. No entanto, a aplicação industrial de tais processos têm sido limitada devido a diversos fatores que envolvem a complexidade do processo, degradação de açúcares, corrosão, formação de subprodutos impeditivos de fermentação ou com baixa reciclabilidade do catalisador e viabilidade econômica (Marulanda-Buitrago; Marulanda-Cardona, 2017). A viabilidade econômica do processo de produção do etanol de segunda geração ainda esbarra em algumas limitações tecno-econômicas, como o alto custo das enzimas utilizadas na conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis (Florencio *et al.*, 2017).

3.3 Solubilidade da celulose

A celulose, biopolímero mais abundante na Terra, regenera-se mais rápido do que os combustíveis fósseis, sem representar uma fonte de alimento aos seres humanos (Pinkert; Marsh; Pang, 2010). Sua estrutura é linear e semicristalina, sendo insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A investigação de sua solubilidade é, portanto, relevante para a definição de condições adequadas para sua derivatização (Bioni *et al.*, 2015). Na Figura 1 encontra-se uma representação simplificada da estrutura molecular da celulose, indicando as ligações glicosídicas β (1–4).

Figura 1 – Estrutura Molecular da celulose



Fonte: Santos (2023).

Vários solventes tradicionais apresentam o potencial de dissolver a celulose, mas a preocupação quanto à sua toxicidade e reciclabilidade motivaram a procurar alternativas melhores (Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

As fortes ligações glicosídicas associadas com inúmeras ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose, são responsáveis pela sua grande estabilidade química e mecânica, o que se reflete na sua insolubilidade na maioria dos solventes (Afonso, 2013).

Os solventes da celulose devem possuir a capacidade de competir pelas interações intermoleculares de ligação de hidrogênio, a fim de separar as cadeias de polímeros umas das outras, resultando na dissolução do biopolímero. Sobre isso, devemos mencionar que o solvente de celulose desejável também deve cumprir outros requisitos além de seu bom poder de dissolução, como baixa viscosidade e toxicidade, facilidade de reciclagem, baixa temperatura de fusão e alta estabilidade térmica (Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

3.4 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são sais com temperatura de fusão abaixo da temperatura de ebulição de água. Muitos são líquidos em temperatura ambiente, o que permite atuarem como solventes. Sua natureza iônica é responsável por várias propriedades desejáveis que os distinguem da maioria de outros solventes moleculares (Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente conhecido foi descrito em 1914 por Walden, que sintetizou o nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de 12 °C. Em 1951 foi publicada por Hurley e Wier a preparação do primeiro líquido iônico

contendo íons cloroaluminatos para fins eletroquímicos, através da mistura de cloreto de um alquilpiridínio e tricloreto de alumínio (Tsubokura; Koide; Oda, 2001)

Suas características comuns incluem pressão de vapor insignificante, não inflamabilidade e, em alguns casos, estabilidade térmica razoável. Essas propriedades de solvente são muito desejáveis em processos industriais, porque prometem facilidade manuseio e reciclabilidade (Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

A principal metodologia para a obtenção dos líquidos iônicos praticamente se mantém a mesma desde a preparação do primeiro líquido iônico à temperatura ambiente, em 1914. Essa consiste praticamente de dois passos sendo o primeiro a formação do cátion e o segundo, se necessário, a troca do ânion (Tsubokura; Koide; Oda, 2001).

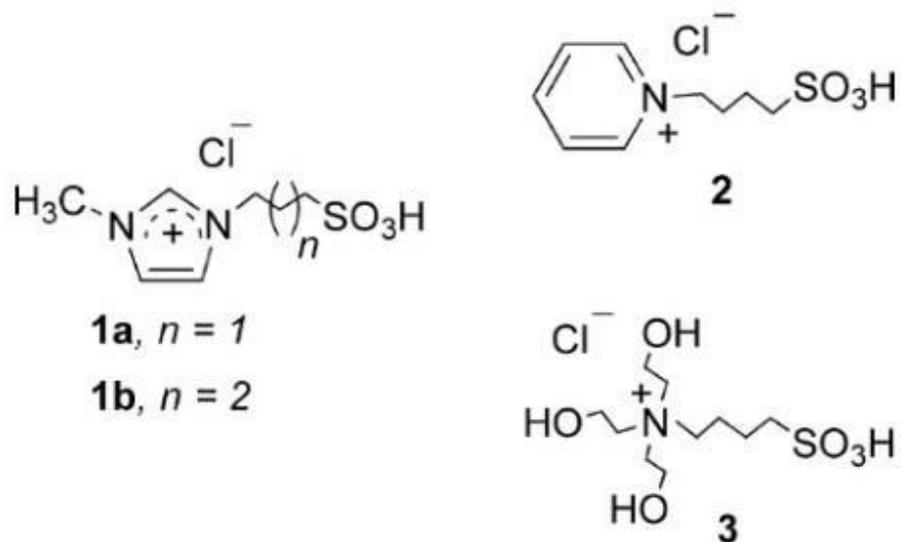
Os líquidos iônicos provaram sua utilidade como solventes de pré-tratamento para o fracionamento e dissolução da lignocelulose. Os efeitos do pré-tratamento variam de extração de hemicelulose e lignina até a descristalização e / ou redução no grau de polimerização da celulose, diminuindo assim a biomassa nativa. Tais efeitos dependem da natureza dos Líquidos Iônicos, as condições do processo (temperatura, tempo, carregamento de biomassa e tamanho de partícula) e interações específicas com biomassa lignocelulósica (Bhatia *et al.*, 2021).

3.5 Quebra da celulose com Líquidos Iônicos

Em 2010 Pinkert, Marsh e Pang, avaliaram possíveis Líquidos Iônicos capazes de solubilizar a celulose, baseando-se nas semelhanças estruturais entre os solventes e a celulose.

Porém, ainda em 2009 Amarasekara e Owereh, já estavam realizando análises para a hidrólise da celulose em três tipos diferentes de Líquidos Iônicos ácidos de Brønsted, mostrados na Figura 2, com base em metilimidazólio (1a, 1b), piridínio (2), e trietanolamônio (3) estudados por sua capacidade de dissolver e hidrolisar a celulose sob temperaturas de reação moderadas.

Figura 2 - Líquidos Iônicos ácidos de Brønsted



Fonte: Amarasekara; Owereh, (2009).

Segundo Amarasekara e Owereh (2009), os Líquidos Iônicos representados na Figura 2 por 1a e 1b apresentaram os melhores resultados na hidrólise em relação aos outros dois testados. Por fim, concluem que Líquidos Iônicos ácidos de Brønsted do cátion imidazólio são eficazes em dissolução e hidrólise da celulose sob temperaturas de reações amenas e à pressão atmosférica, em uma única operação sem qualquer pré-tratamento.

4 METODOLOGIA

Para o presente estudo foi usado farelo de trigo de resíduo de produção obtido por doação de Moinho Dona Eulalia em Itapejara d'Oeste. Todos os ensaios foram realizados nos laboratórios de Química, Bioquímica e Solos presentes da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Francisco Beltrão.

4.1 Preparo das amostras

Após o recebimento do farelo de trigo, foram pesados aproximadamente 200 g para posterior separação da granulometria com auxílio de peneiras da série Mesh sendo escolhidas 3 aberturas de tamanho 16, 24, 32 Mesh e o recolhido no fundo sem vazão. Em seguida, os retidos em cada peneira e no fundo sem vazão foram armazenados com as identificações seguindo a numeração de abertura das peneiras. Foram denominadas as triplicatas da série MESH 16 como A16, B16, C16; da série MESH 24 como da A24, B24, C24 e da série MESH 32 como A32, B32, C32 do fundo sem vazão as triplicatas AFundo, BFundo, CFundo.

4.2 Caracterização físico-química do farelo de trigo

Após o preparo, foram iniciadas as análises de caracterização físico-química do farelo de trigo com todas as amostras de cada granulometria, sendo as análises escolhidas de umidade, cinzas, amido, lipídios, proteína bruta, em triplicata para melhor confiabilidade dos resultados.

4.2.1 Determinação de umidade e cinzas

A análise de umidade e cinzas foi realizado em conjunto o método de perda por dessecação – secagem direta em estufa à 105 °C adaptado. Inicialmente foi pesado o cadinho de porcelana limpo e previamente seco em estufa por 1 hora em balança analítica. Após, foram adicionados aproximadamente 5 g de amostra e levado em estufa à 105 °C por 3 horas, sendo a amostra retirada e colocada em dessecador com sílica gel para resfriamento até atingir temperatura ambiente. Após foi pesado o cadinho com a amostra seca e em seguida levado a mufla à 600 °C por 6 horas para completa combustão dos materiais orgânicos. Também após retirado foi levado ao dessecador para resfriamento até temperatura ambiente, sendo pesado o cadinho

com as cinzas, de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) para cada amostra.

A análise de umidade, pode ser quantificada através equação 1 a seguir:

$$U\% = \frac{(P+A)-P_f}{A} \times 100 \quad (1)$$

Para análise de cinzas, os resultados são obtidos por meio da equação 2 a seguir:

$$C\% = \frac{P-P_c}{A} \times 100 \quad (2)$$

Em que U é a quantidade de umidade representada em porcentagem, C é a quantidade de cinzas representada em porcentagem, P massa inicial do cadinho em gramas, A é a massa da amostra em gramas, P_f é a massa final da amostra seca em gramas e P_c e a massa final da amostra calcinada em gramas.

4.2.3 Detecção de amido

Para a análise de amido, foram dispostas as amostras em placa de Petri, com acréscimo gotas de lugol 5%, sendo avaliado pela cor se havia presença ou não de amido.

4.2.4 Determinação de lipídios

Para a análise de lipídios foi adaptado a extração direta em *Soxhlet*, sendo pesado o balão de fundo chato limpo em balança analítica, acrescentando em seguida aproximadamente 1 g de amostra com transferência para um cartucho feito com papel filtro, colocado em conector *Soxhlet*. Posteriormente, foram adicionados 250 mL de éter no balão de fundo chato, levado à chapa de aquecimento, encaixando o conector ao balão e ao condensador do equipamento por 6 horas, rotaevaporado em seguida para recuperação do éter e separação dos óleos extraídos, que permaneceram no balão. Ao final, foi levado em chapa de aquecimento para total evaporação do éter e em dessecador para resfriamento até temperatura ambiente, sendo novamente pesado o balão com o resíduo de gordura, conforme descrito em Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

Para análise de lipídios os resultados são obtidos através da equação 3 a seguir:

$$L\% = \frac{P-Pf}{A} \times 100 \quad (3)$$

Em que L é a quantidade de lipídios presente na amostra em porcentagem, P é a massa inicial do balão de fundo chato em gramas, Pf é a massa final do balão de fundo chato em gramas com o resíduo de lipídios e A é massa da amostra em gramas.

4.2.5 Determinação de proteína bruta

Foi usado o método de Kjeldahl (AOAC, 2009) para determinação do teor de proteína bruta, em que foi pesado 0,5 g de amostra e colocado em tubo macro em seguida adicionados 5 g de mistura catalítica (sulfato de potássio + sulfato de cobre), após, foram adicionados 10 mL de ácido sulfúrico e levado para o bloco digestor em capela e esperado atingir a completa digestão, se tornar um líquido azul claro e sem nenhum ponto no tubo, sendo retirado do bloco para resfriamento da amostra, após foi utilizado o destilador de nitrogênio (Tecnal, TE-0364), sendo acrescentados 50 mL de solução hidróxido de sódio 50% pelo copo dosador, de maneira lenta, e recolhidos em erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de solução ácido bórico e 3 gotas de indicador misto obtendo um líquido rosa escuro, destilado até completar a marca de 150 mL do Erlenmeyer. Observou-se se houve mudança de cor para verde, indicando presença de nitrogênio na amostra. Em seguida, foi realizado a titulação com solução de ácido clorídrico 0,1 M fatorada até voltar a coloração rosa, e anotado o volume gasto.

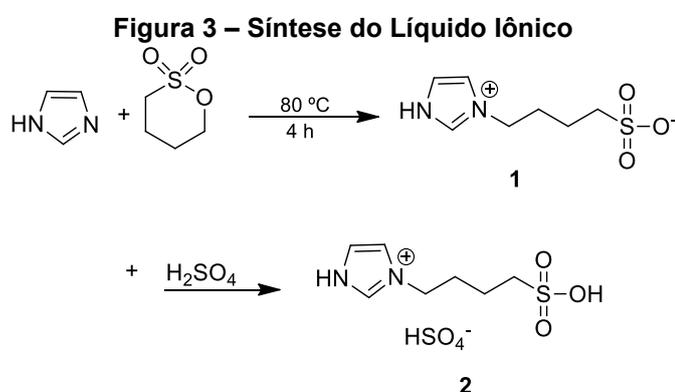
Os resultados podem ser obtidos através da equação 4 apresentada a seguir:

$$PB\% = \frac{V \times 8,75 \times MR}{A} \quad (4)$$

Em que PB é a quantidade de proteína bruta presente na amostra em porcentagem, V é o volume gasto de solução HCl 0,1M em mL, MR é a molaridade real da solução de HCl em mol/L e A é a massa da amostra em gramas.

4.3 Síntese do Líquido Iônico

O Líquido iônico utilizado foi o Sulfonato de 3-metil-1H-imidazole-3-ium-1il-propano acidificado. Sua síntese foi realizada em duas etapas: reação por 4 horas com agitação magnética constante em aproximadamente 80 °C. Em seguida determinou-se o pH, com papel medidor universal e adição de ácido sulfúrico concentrado em quantidades equimolares, com o objetivo de aumentar a acidez do Líquido Iônico. Determinou-se novamente o pH. A Figura 3 demonstra como ocorreu a reação para obtenção do Líquido Iônico final.



Fonte: Autoria própria (2023)

4.4 Clivagem da celulose

A clivagem da celulose, tanto presente no farelo de trigo quanto na microcristalina, foi realizada seguindo os procedimentos realizados por Amarasekara e Owereh (2009). A análise quantitativa de glicose formada foi realizada seguindo a metodologia de Maldonade e Ferreira (2013). Após, foi feita uma comparação com os resultados obtidos de ambos os materiais em estudo. O farelo de trigo foi usado sem secagem prévia. A reação ocorreu a 25 °C por 24 horas com agitação mecânica constante com auxílio de um agitador magnético. Foi usado a concentração 0,10 g de amostra para 1,0 g de Líquido Iônico aproximadamente, para todas as amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No anexo A estão apresentados os dados usados para os cálculos presentes neste trabalho.

5.1 Caracterização físico-química

5.1.1 Umidade e cinzas

Na tabela 1 a seguir estão apresentados os resultados de umidade e cinzas para cada amostra.

Tabela 1 – Resultados análises de umidade e cinzas para amostras de farelo de trigo

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)
A16	9,83	4,73
B16	9,76	4,74
C16	9,85	4,79
Média	9,82	4,74
A24	9,70	4,37
B24	9,66	4,39
C24	9,86	4,38
Média	9,70	4,38
A32	9,44	3,98
B32	9,50	4,08
C32	9,95	4,15
Média	9,50	4,08
Afundo	9,39	2,93
BFundo	9,78	2,91
Cfundo	9,76	2,91
Média	9,76	2,91

Fonte: Aatoria própria (2023)

Os resultados demonstram poucas diferenças entre as granulometrias para o percentual de umidade presente no farelo de trigo, entre 9,50% e 9,82%, podendo ser favorável, pois diminuem a possibilidade de crescimento de microrganismos.

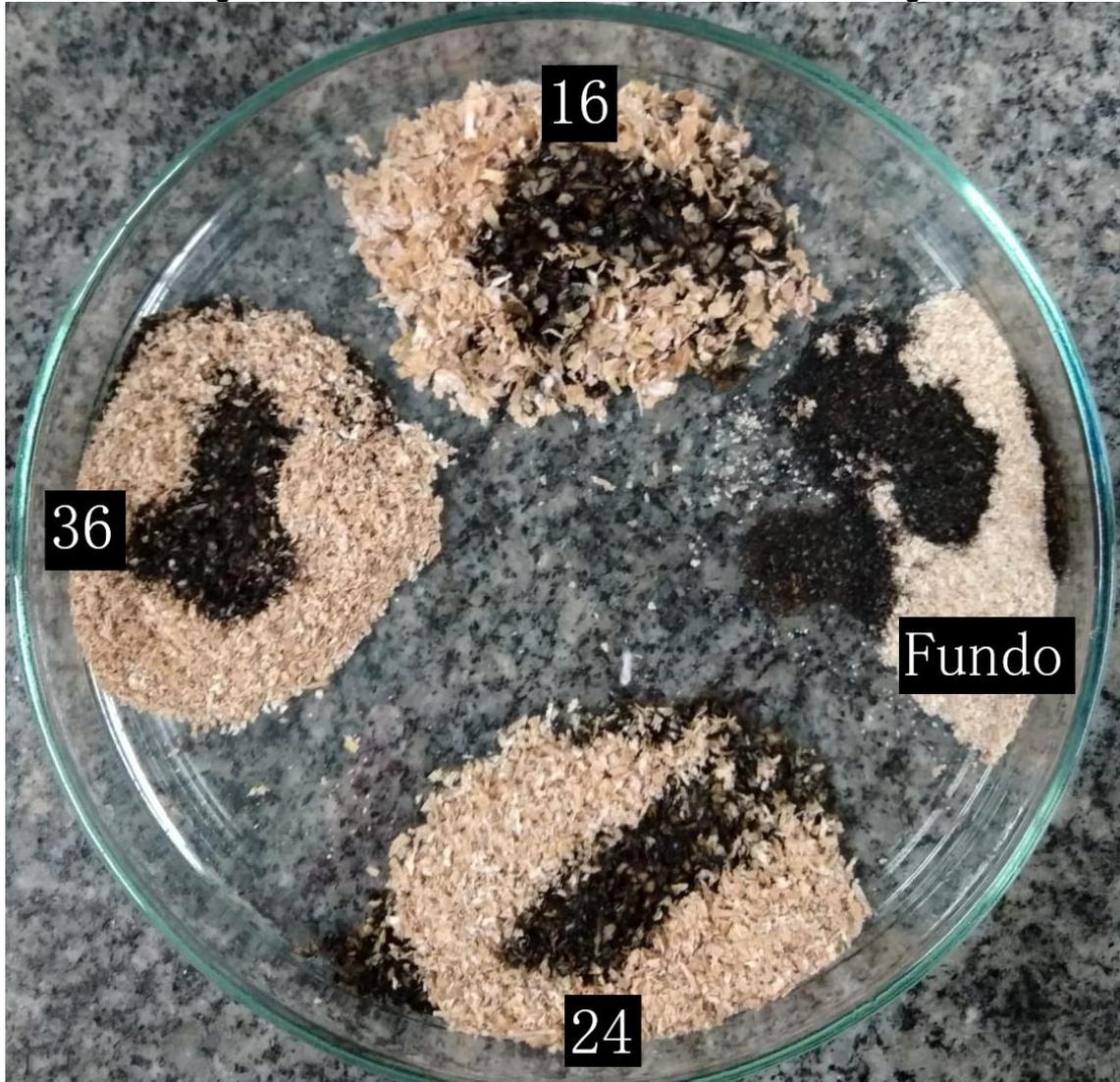
As cinzas são os materiais minerais presentes no farelo após a incineração de materiais orgânicos, com resultados com pouca diferença entre as aberturas das peneiras 16, 24 e 36, entre 4,08% e 4,74%, já o retido no fundo sem vazão apresenta um percentual menor, permanecendo em 2,91%.

Em ambos os testes, mostra resultados favoráveis, pois diminui a possibilidade de diluição do Líquido Iônico e a sua competição com material inorgânico após sua adição ao farelo de trigo.

5.1.2 Amido

Para a análise de amido, a Figura 4 apresenta-se o farelo de trigo após a adição de lugol.

Figura 4 – Análise de amido nas amostras de farelo de trigo



Nota: As numerações presentes na figura são correspondentes à granulometria das amostras.
Fonte: Autoria própria (2023)

Foi possível perceber a presença de amido em cada granulometria do farelo de trigo. O amido pode competir com a celulose pelo líquido iônico produzindo reações secundárias, reduzindo a eficiência final.

5.1.3 Lipídios

A tabela 2 apresenta os resultados da análise de lipídios, sendo que alguns resultados foram excluídos por apresentar inconsistências.

Tabela 2 – Resultado análise de lipídios para amostras de farelo de trigo

Amostra	Lipídios (%)
A16	8,73
B16	-
C16	-
Média	8,73
A24	-
B24	7,71
C24	6,01
Média	6,86
A32	4,01
B32	4,53
C32	-
Média	4,27
AFundo	5,19
BFundo	-
CFundo	-
Média	5,19

Fonte: Autoria própria (2023)

A análise de lipídios mostra o percentual de óleos e gorduras presente no farelo de trigo. Cada granulometria apresentou resultado distinto, a abertura 16 apresentou 8,73% sendo o maior percentual e a abertura 32 apresentou resultado 4,27% de lipídios. Avaliando os resultados acima, pode-se afirmar que os lipídios presentes podem competir com o Líquido Iônico para reações secundárias, diminuindo assim a eficiência da reação de quebra de celulose.

5.1.4 Proteína bruta

A tabela 3 apresenta os resultados da análise de proteína bruta.

Tabela 3 – Resultado análise de proteína bruta

Amostra	Proteína Bruta
A16	1,36

B16	0,57
C16	0,58
Média	0,84
A24	0,58
B24	0,78
C24	0,58
Média	0,64
A32	1,16
B32	0,77
C32	1,15
Média	1,03
AF	0,97
BF	0,96
CF	3,46
Média	1,80

Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados de proteína bruta presente no farelo de trigo em diferentes granulometrias foram muito próximos e muito baixo, sendo irrelevantes para o presente estudo.

5.2 Síntese do Líquido Iônico e clivagem da celulose

Foi realizada a síntese do Líquido Iônico, e em seguida foi realizada a tentativa de quebra da celulose, tanto presente do farelo de trigo com as diferentes granulometrias quanto na celulose microcristalina. A reação foi realizada com agitação constante, à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, durante 24 horas.

Em seguida foi realizada a elaboração da curva de glicose, gráfico presente no anexo A, com auxílio de Excel, e encontrado a seguinte equação (5) da curva apresentada a seguir:

$$ABS = 0,061 \times \text{Concentração} - 0,0601 \quad (5)$$

Com o $R^2 = 0,9913$.

Usando a equação 5 foi possível calcular a quantidade de açúcar convertidos após a reação realizada anteriormente, com resultados apresentados na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Resultados das concentrações de açúcares

Amostra	Concentração (g/L)
16	3,723
24	5,756
32	4,723

Fundo	4,592
CM	1,166

Fonte: Autoria própria (2023)

O farelo de trigo contém 32,1% de celulose, 29,2% de hemicelulose e 16,4% de lignina (Xiao *et al.*, 2019). Através dos resultados apresentados, é possível avaliar que, para estas condições reacionais de 25 °C e 24 horas, a granulometria da abertura 24 foi a que obteve maior concentração de açúcares produzida, obtendo 5,75% de açúcares presente, e a abertura 16 apresentou menor concentração de açúcar, apresentando 3,72% de açúcares presente, as diferentes granulometrias a separadas inicialmente podem explicar a diferença dos resultados. No resíduo retido na peneira de série 16 Mesh houve menor presença de celulose e conseqüentemente maior presença de outros constituintes, já o farelo retido na peneira de série 24 teve maior presença de celulose, que pode ser quebrada em açúcares menores. Já para a CM pode-se perceber que a conversão foi a menor de todos os outros. Amarasekara e Owereh (2009) explicam possível degradação da celulose pura em contato com os líquidos iônicos, pelo alto caráter ácido. As características físico-químicas avaliadas anteriormente podem explicar a possível baixa conversão de celulose em açúcares menores.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com as condições experimentais aplicadas nesse trabalho, considera-se que o farelo de trigo com diferentes granulometrias apresenta propriedades físico-químicas diferentes, influenciando os resultados de conversão de celulose em açúcares menores.

A baixa concentração de açúcares ao final pode ser explicada pela presença de outros compostos presentes no farelo de trigo, como amido, cinzas e água, uma vez que o farelo de trigo foi usado sem uma secagem prévia. Esses constituintes do farelo podem competir com a celulose pelo Líquido Iônico para formação de reações secundárias ou até mesmo a sua diluição.

Podem ser consideradas diferentes caracterizações ao farelo posteriormente, ou maiores separações de granulometria para estudo, através destes, definir pré-tratamentos ao farelo de trigo para aumentar o rendimento final.

Algumas análises importantes que poderão ser feitas para futuros estudos é a determinação da celulose no farelo de trigo desse moinho, bem como a determinação de lignina, extrativos e fibra bruta. Também poderão ser usadas condições reacionais diferentes, variando temperatura e tempo.

REFERÊNCIAS

- A.O.A.C (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists 18. ed. Washington: AOAC, 3000p, 2007.
- ACUÑA, E. et al. Potencial de bioetanol de culturas lenhosas conduzidas em alta densidade e curta rotação em terras marginais no Chile central. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 133–145, 2017.
- AFONSO, Filipe Miguel Rodrigues. **Dissolução de madeira de eucalipto em líquidos iônicos**. 2013. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2013.
- AMARASEKARA, A. S.; OWEREH, O. S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in broñsted acidic ionic liquids under mild conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 22, p. 10152–10155, 2009.
- AMARASEKARA, A. S.; WIREDU, B. Aryl sulfonic acid catalyzed hydrolysis of cellulose in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 417–418, p. 259–262, 2012.
- BHATIA, Rakesh et al. Production of oligosaccharides and biofuels from Miscanthus using combinatorial steam explosion and ionic liquid pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 323, n. December 2020, p. 124625, 2021.
- BIONI, T. A. et al. Solventes verdes na química da celulose: Estudo da dissolução do biopolímero em misturas binárias de líquido iônico / solvente molecular. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/SBQ. São Paulo, SP, 2015.
- CANABARRO, N. I. **Produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica por fermentação em estado sólido**. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 2015.
- ECKERT, C. T. et al. Biomassa Residual Vegetal. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, n. 3, p. 1–11, 2013.
- FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S. Current challenges on the production and use of cellulolytic enzymes in the hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1082–1093, 2017.
- IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, São Paulo, v. 15, 3. Ed., 533 p., 1985.
- LUZ JR, F. L. et al. Bioetanol, Biodiesel E Biocombustíveis: Perspectivas Para O Futuro. **Ipea**, p. 53–57, 2009.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B.; FERREIRA, N. A. Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS. **Comunicado Técnico**, p. 1–4, 2013.

MANOCHIO, C. **Produção de Bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos**, Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas- campus Poços de Caldas. p. 33, 2014.

MARTINS, C. Z. **Avaliação Da Produção de Etanol de Segunda Geração**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, p. 40, 2018.

MARULANDA-BUITRAGO, P-A; MARULANDA-CARDONA, V-F. Production of reducing sugars from lignocellulosic kikuyu grass residues by hydrolysis using subcritical water in batch and semibatch reactors, **CT&F - Ciencia, Tecnología y Futurov**. 7, p. 137–146, 2017.

MEDEIROS, G. A. Utilização de líquidos iônicos na obtenção de glicose a partir de materiais lignocelulósicos e no estudo mecanístico da reação de UGI. Dissertação (mestrado)—Universidade de Brasília, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, p. 109, 2014.

MUÑOZ-MUÑOZ, D.; PANTOJA-MATTA, A.; CUATIN-GUARIN, M. Aprovechamiento de residuos agroindustriales como biocombustible y biorefinería. **Ingresar a La Revista**, v. 12, n. 2, p. 10–19, 2014.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. Reflections on the solubility of cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 22, p. 11121–11130, 2010.

SANTOS, V. S.O que é celulose?; *Brasil Escola*. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/biologia/o-que-e-celulose.htm>>. Acesso em 01 de dez.de 2023.

TSUBOKURA, K.; KOIDE, T.; ODA, S. Surface Durability of Ion-Nitrided Rollers. **Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, C Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part C**, v. 67, n. 658, p. 2000–2005, 2001.

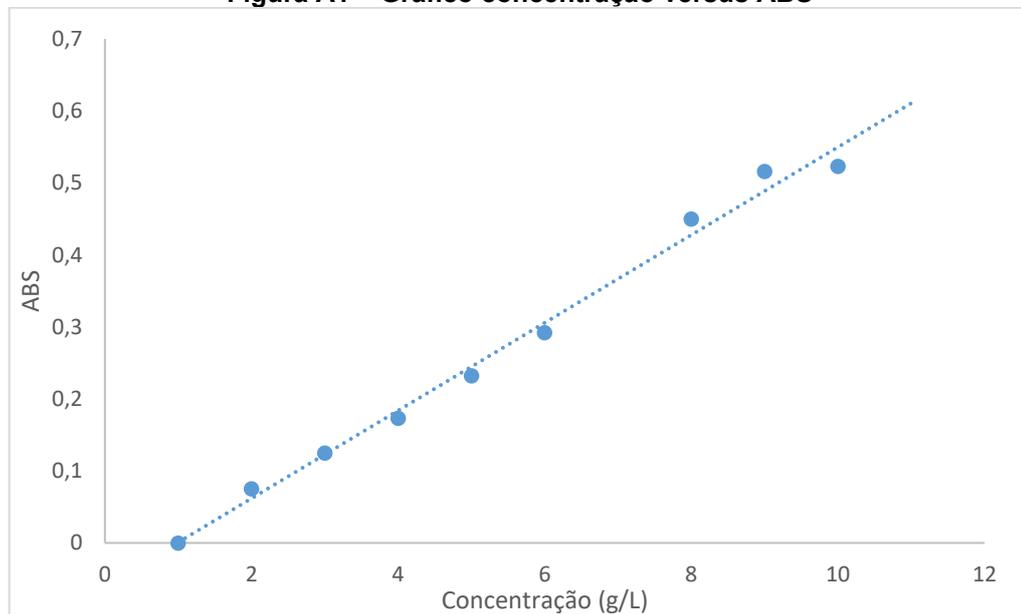
XIAO, Y. *et al.* Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**,.International Journal of Biological Macromolecules, v.140, p. 225 – 233, 2019.

ANEXO A - Tabelas e gráficos de resultados

Tabela A1 – Resultados usados para cálculos

Amostra	Umidade e Cinzas				Lipídios			Proteína Bruta	
	Peso cadinho (g)	Peso amostra (g)	Peso final secado (g)	Peso final calcinado (g)	Peso balão (g)	Peso amostra (g)	Peso final (g)	Peso amostra (g)	Volume gasto(mL)
A16	36,123	5,054	40,679	36,362	136,240	2,737	136,479	0,5000	0,7
B16	45,455	5,035	49,998	45,693	119,838	2,753	120,156	0,5070	0,3
C16	44,477	5,021	49,003	44,717	156,594	2,353	-	0,5003	0,3
A24	37,419	5,046	41,975	37,640	128,082	3,093	128,214	0,5020	0,3
B24	35,558	5,057	40,126	35,780	121,929	3,361	122,188	0,5005	0,4
C24	33,381	5,075	37,956	33,603	106,202	4,209	106,455	0,5046	0,3
A32	40,245	5,086	44,851	40,447	115,733	4,265	115,904	0,5015	0,6
B32	33,651	5,050	38,221	33,857	119,499	3,888	119,675	0,5050	0,4
C32	44,127	5,074	48,696	44,338	118,731	3,527	-	0,5066	0,6
AF	42,253	5,014	46,796	42,400	118,732	4,719	118,977	0,5019	0,5
BF	36,498	5,060	41,064	36,646	117,668	3,136	-	0,5064	0,5
CF	41,553	5,067	46,126	41,701	129,760	2,939	130,252	0,5043	1,8

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura A1 – Gráfico concentração versus ABS

Fonte: Autoria própria (2021).