



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA- UFBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA- PPEQ
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÍCARO DOS SANTOS BOMFIM

**INVESTIGAÇÃO DA REDUÇÃO DA CRISTALINIDADE DA
CELULOSE SOB A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MISTURAS
EUTÉTICAS**

Salvador

2024

ÍCARO DOS SANTOS BOMFIM

**INVESTIGAÇÃO DA REDUÇÃO DA CRISTALINIDADE DA
CELULOSE SOB A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MISTURAS
EUTÉTICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Leila Maria Aguilera Campos.

Salvador

2024



UFBA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA
BAHIA ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “**INVESTIGAÇÃO DA REDUÇÃO DA CRISTALINIDADE DA CELULOSE SOB A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MISTURAS EUTÉTICAS.**” como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador, 04 de março de 2024.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente

gov.br

LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS

Data: 05/03/2024 17:05:51-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS, UFBA

Presidente (Orientadora)

Documento assinado digitalmente

gov.br

SIRLENE BARBOSA LIMA

Data: 05/03/2024 17:46:05-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. SIRLENE BARBOSA
LIMA, UNEB

Examinadora Externa à Instituição

Documento assinado digitalmente

gov.br

KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA

Data: 05/03/2024 19:44:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA, UFBA

Examinador Interno

Programa de Pós-graduação em Eng^a Química - UFBA - Escola Politécnica – UFBA Rua Aristides

Novis, nº 2 - 2º Andar – Federação.

CEP: 40.210-630 Salvador – Bahia

<http://www.ppeq.ufba.br> - E-mail: ppeq@ufba.br Tel. 71-3283-9809 Fax.3283-9810

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

- B695 **Bomfim**, Ícaro dos Santos.
Investigação da redução da cristalinidade da celulose sob a influência de
diferentes misturas eutéticas / Ícaro dos Santos Bomfim. – Salvador, 2024.
50 f.: il. color.
- Orientadora: Profa. Dra. Leila Maria Aguilera Campos.
- Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química – Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, 2024.
1. Celulose. 2. Biomassa. 3. Cana-de-açúcar – bagaço. 4. Solventes
eutéticos. I. Campos, Leila Maria Aguilera. II. Universidade Federal da
Bahia. III. Título.

CDD: 661.802

“Mais uma etapa vencida, despedidas e um novo começo, que na memória seja guardada apenas as boas lembranças, e os momentos que foram difíceis, fique apenas o aprendizado”.

Eliene Fagundes

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar o meu caminho, pelas realizações diárias e por se fazer presente em todos os momentos da minha vida.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, por sempre acreditarem nos meus sonhos, pelo amor e carinho com que me criaram, sempre me apoiando e motivando em todos os momentos da minha vida.

Ao meu companheiro, Mateus, que sempre esteve ao meu lado compartilhando alegrias, incertezas e cansaço e, em especial, por sua compreensão perante as horas de convívio reduzido que foram dedicadas às atividades acadêmicas.

A minha querida orientadora Prof^ª. Dra. Leila Maria Aguilera Campos, se nossos caminhos não tivessem se cruzado há alguns anos atrás, não sei se seria capaz de chegar até aqui.

Aos professores Sirlene e Kleberson por terem aceitado participar da feitura desta pesquisa desde a qualificação.

Ao Grupo NQV, pelo incentivo, atenção, apoio, críticas e sugestões que foram essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos, por todo apoio prestado e compreensão em momentos de ausência para dedicação a este trabalho.

A CAPES, pela oportunidade de bolsa de estudos.

Ao LACAPC, LAMEV UFU e Laboratórios de Raios X- UFC, laboratórios onde foram realizadas as caracterizações.

Gente, muito obrigado! E obrigado Senhor por oportunizar essa conquista.

RESUMO

Sendo a celulose uma matéria-prima biodegradável praticamente inesgotável, tem sido alvo de diversos estudos, de modo a encontrar aplicações alternativas a matérias-primas convencionais. A sua derivatização em escala industrial ocorre majoritariamente de reações heterogêneas, o que dificulta o processo reacional. Por outro lado, esta limitação pode ser suprimida utilizando condições homogêneas. O sistema heterogêneo é controlado por principalmente por fatores estruturais que regulam o acesso da celulose, como por exemplo, o índice de cristalinidade. Dessa forma, a redução da cristalinidade da celulose não é um processo trivial, devido à sua estrutura supramolecular que impede a realização do processo em solventes convencionais. Neste trabalho foi estudado a redução da cristalinidade da celulose comercial e do bagaço de cana-de-açúcar, em diferentes tipos de misturas eutéticas: ácido láctico/cloreto de trimetilamônio; ácido láctico/glicina; glicerol/carbonato de potássio e glicerol/betaína, em um tempo de 4 h com temperatura de 80°C e razões molares de 5:1 e 10:1. As celuloses obtidas no procedimento foram analisadas por diversas técnicas, tais como: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica em varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG). As misturas eutéticas desenvolvidas em laboratório para a diminuição da fase cristalina da celulose apresentaram resultados satisfatórios no processo. No sistema envolvendo a mistura ácido láctico/glicina foi obtida uma redução na fase cristalina de 19,71% e com a mistura glicerol/betaína 18,85%, resultados superiores em relação as misturas de comparação (ácido láctico/cloreto de trimetilamônio e glicerol/carbonato de potássio). Na celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar a cristalinidade em ácido láctico/glicina reduziu em 19,23% e na mistura glicerol/betaína em 17,85%, também superior em relação as outras misturas já trabalhadas anteriormente. As misturas desenvolvidas em laboratório para reduzir a cristalinidade das celuloses obtiveram um bom resultado de Índice de Cristalinidade (IC) da celulose, porém a mistura ácido láctico/glicina, obteve um menor índice (40,5%) para a celulose comercial e (27,2%) para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar, quando comparada com as celuloses não submetidas e submetidas a interação com ácido láctico/cloreto de trimetilamônio.

Palavras-chave: celulose, biomassa, cristalinidade, misturas eutéticas, bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

Since cellulose is a biodegradable raw material that is practically inexhaustible, it has been the subject of several studies in order to find alternative applications to conventional raw materials. Its derivatization on an industrial scale occurs mostly through heterogeneous reactions, which complicates the reaction process. On the other hand, this limitation can be overcome by using homogeneous conditions. The heterogeneous system is mainly controlled by structural factors that regulate cellulose access, such as the crystallinity index. Thus, reducing the crystallinity of cellulose is not a trivial process, due to its supramolecular structure which prevents the process from being carried out in conventional solvents. This work studied the reduction of the crystallinity of commercial cellulose and sugarcane bagasse in different types of eutectic mixtures: lactic acid/trimethylammonium chloride; lactic acid/glycine; glycerol/potassium carbonate and glycerol/betaine, over a period of 4 h at a temperature of 80°C and molar ratios of 5:1 and 10:1. The celluloses obtained in the procedure were analyzed using various techniques, such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG). The eutectic mixtures developed in the laboratory to reduce the crystalline phase of cellulose showed satisfactory results in the process. In the system involving the lactic acid/glycine mixture, a reduction in the crystalline phase of 19.71% was obtained and with the glycerol/betaine mixture 18.85%, which were superior results compared to the comparison mixtures (lactic acid/trimethylammonium chloride and glycerol/potassium carbonate). In cellulose extracted from sugar cane bagasse, crystallinity was reduced by 19.23% in the lactic acid/glycine mixture and by 17.85% in the glycerol/betaine mixture, which was also higher than the other mixtures previously worked on. The mixtures developed in the laboratory to reduce cellulose crystallinity obtained a good result in terms of cellulose crystallinity index (CI), but the lactic acid/glycine mixture obtained a lower index (40.5%) for commercial cellulose and (27.2%) for cellulose from sugarcane bagasse, when compared to cellulose that was not subjected and that was subjected to interaction with lactic acid/trimethylammonium chloride.

Keywords: cellulose, biomass, cristalinity, eutectic mixtures, sugarcane bagasse.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Composição de diversos tipos de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, em percentual de base seca.....	19
Tabela 02. Exemplos de substâncias doadoras e receptoras de hidrogênio para constituir o DES.....	24
Tabela 03. Solubilização de celulose com diferentes misturas eutéticas.....	28
Tabela 04. Reagentes e equipamentos utilizados no procedimento experimental.....	29
Tabela 05. Condição de preparação das misturas eutéticas.....	30
Tabela 06. Solubilidade da Celulose comercial e do bagaço de cana-de-açúcar com DES.....	33
Tabela 07. Eventos ocorridos na celulose comercial.....	39
Tabela 08. Eventos ocorridos na celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	41
Tabela 09. Índice de Cristalinidade (IC) da Celulose.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Estrutura da Biomassa Lignocelulósica.....	18
Figura 02. Estrutura química da celulose.....	22
Figura 03. Diagrama de Fases do eutético ideal e do DES.....	25
Figura 04. Interações entre o doador e o cloreto de colina.....	26
Figura 05. Interação das misturas eutéticas.....	30
Figura 06. FTIR da celulose comercial e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	34
Figura 07. Morfologia das celuloses comerciais após as modificações.....	36
Figura 08. Morfologia das celuloses do bagaço de cana-de-açúcar após as modificações.....	37
Figura 09. Curvas TG e DTG da celulose comercial modificada e não modificada.....	39
Figura 10. Curvas TG e DTG da celulose do bagaço de cana-de-açúcar modificada e não modificada.....	40
Figura 11. Difrátogramas da celulose comercial e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BCA- Bagaço de cana-de-açúcar
- CBAC- Celulose do bagaço modificada com ácido lático e cloreto de trimetilamônio.
- CBAG- Celulose do bagaço modificada com ácido lático e glicina.
- CBGB- Celulose do bagaço modificada com glicerol e betaína.
- CBNM- Celulose do bagaço de cana-de-açúcar não modificada.
- CBGC- Celulose do bagaço modificada com glicerol e carbonato de potássio.
- CCAC- Celulose Comercial modificada com ácido lático e cloreto de trimetilamônio.
- CCAG- Celulose Comercial modificada com ácido lático e glicina.
- CCGB- Celulose comercial modificada com glicerol e betaína.
- CCGC- Celulose comercial modificada com glicerol e carbonato de potássio.
- CCNM- Celulose comercial não modificada.
- DES- Solvente Eutético Profundo.
- DRX- Difração de Raios X.
- DTG- Derivada da Análise Termogravimétrica.
- E- Evaporação.
- FTIR- Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier.
- IC- Índice de Cristalinidade.
- MEV- Microscopia Eletrônica em Varredura.
- Mc- Massa de celulose após a solubilização.
- M- Massa de celulose antes da solubilização.
- PPEQ- Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química.
- Te- Temperatura de Ebulição.
- Tf- Temperatura de Fusão.
- TG- Análise termogravimétrica.
- TDCH- Temperatura de degradação da celulose e hemicelulose.
- TDL- Temperatura de degradação da lignina.
- TPM- Temperatura de perda máxima.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Objetivo geral.....	16
1.2. Objetivos específicos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Biomassa.....	16
2.2. Celulose.....	21
2.3. O Bagaço de cana-de-açúcar	23
2.4. Solventes eutéticos (DES).....	23
2.5. Utilização das misturas eutéticas com biomassas.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. Matéria- prima.....	28
3.2. Reagentes e equipamentos utilizados.....	28
3.3. Preparação das misturas eutéticas.....	29
3.4. Procedimento de redução da cristalinidade da celulose.....	30
3.4.1. Pesagem dos materiais.....	30
3.4.2. Aquecimento da mistura.....	31
3.4.3. Centrifugação.....	31
3.4.4. Lavagem, secagem e pesagem	31
3.5. Caracterização dos materiais.....	32
3.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.5.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	32
3.5.3. Difração de Raios-x (DRX).....	32
3.5.4. Microscopia Eletrônica em Varredura (MEV).....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Solubilidade da celulose.....	33
4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.3. Microscopia Eletrônica em Varredura (MEV).....	36
4.4. Análise Termogravimétrica (TG).....	38
4.5. Difração de Raios-x (DRX).....	41

5. CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

A crescente busca por materiais biodegradáveis e de fontes renováveis reflete a preocupação da comunidade científica e industrial diante da escassez de recursos naturais e dos impactos ambientais associados aos materiais sintéticos. Este interesse é impulsionado pela necessidade urgente de adotar práticas mais sustentáveis e ecoamigáveis, visando mitigar os danos ao meio ambiente. A transição para materiais biodegradáveis não apenas contribui para a conservação dos recursos naturais, mas também reduz significativamente o acúmulo de resíduos não degradáveis. Essa mudança representa um passo crucial em direção a soluções mais responsáveis e alinhadas com os princípios da preservação ambiental. (DE LIMA, 2016). Neste cenário, as fibras naturais emergem como uma alternativa atrativa para a produção de materiais nanométricos, com destaque para as fibras lignocelulósicas.

Em um cenário onde o Brasil se destaca por sua expressiva produção agrícola e um clima propício, o país apresenta uma abundância de fontes de fibras vegetais. As fibras lignocelulósicas, compostas por celulose, hemicelulose e lignina, apresentam uma estrutura distintiva, onde a celulose se destaca pela presença de regiões cristalinas e amorfas. Anualmente, a produção global de celulose atinge cerca de 180 bilhões de toneladas, consolidando-se como o biopolímero mais abundante no mundo. (CRUZ, 2017).

A celulose, molécula orgânica mais abundante no planeta Terra, é um polímero composto por monômeros de celobiose, que resultam na combinação de duas moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas β -(1,4). Suas cadeias são constituídas por camadas que são unidas por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (JESUS *et al.*, 2018). Devido a existência de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares na celulose, a formação de estruturas supramoleculares com elevada cristalinidade dificulta sua solubilização.

Os métodos tradicionais de solubilização de celulose consistem no uso de líquidos iônicos que possuem algumas desvantagens devido a elevada corrosividade, alto gasto de energia, alto custo e baixa reciclabilidade. Portanto, não estão de acordo com os critérios de desenvolvimento da indústria de química verde (OKUOFU *et al.*, 2020).

Recentemente, a comunidade científica reconheceu a característica anfifílica da celulose e o papel das interações hidrofóbicas. Essa percepção sugere que o desenvolvimento de novos solventes deve focar na capacidade de reduzir as interações hidrofóbicas entre as

moléculas de celulose, em vez de concentrar-se apenas na quebra das ligações de hidrogênio. Por outro lado, alguns autores atribuem a insolubilidade da celulose à sua estrutura molecular, especialmente às regiões cristalinas, que consideravelmente dificultam o acesso de diversos solventes. Esse entendimento diversificado destaca a complexidade da celulose e a importância de abordagens inovadoras no desenvolvimento de soluções para sua manipulação e aplicação (MEDRONHO *et al.*, 2012).

Os avanços na pesquisa buscam incessantemente por solventes que sejam não apenas acessíveis, mas também seguros e de menor impacto ambiental. Essa tendência reflete a crescente conscientização sobre a importância da química verde, que promove a utilização responsável de solventes, visando a prevenção de danos ambientais e a segurança na síntese de produtos químicos (CHEN *et al.*, 2018).

Segundo Zhang *et al.* (2012a), a pesquisa com solventes eutéticos representa uma inovação significativa na busca por alternativas aos líquidos iônicos, por conta de seus custos elevados e toxicidade. Estes solventes eutéticos resultam da combinação estratégica de dois sais, geralmente de custo mais baixo, renováveis e biodegradáveis, cuja mistura resulta em uma fase líquida em temperaturas inferiores aos pontos de fusão individuais dos sais componentes. O Cloreto de Colina é frequentemente empregado nessas formulações devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e ausência de propriedades tóxicas, tornando-o uma opção sustentável. As propriedades físicas desses solventes eutéticos preparados com cloreto de colina tais como densidade, viscosidade e condutividade assemelham-se notavelmente às dos líquidos iônicos. Esse desenvolvimento promissor oferece uma abordagem mais acessível e segura em comparação com os líquidos iônicos tradicionais.

A mistura eutética é uma combinação de duas substâncias que contêm o grupo hidroxila (OH) em sua estrutura. Exemplos de doadores de ligação de hidrogênio incluem ácidos como láctico, málico, oxálico, adípico, nicotínico, succínico, e cítrico, além de glicerol e ureia. Receptores de ligação de hidrogênio abrangem substâncias como cloreto de colina, cloreto de tetrametilamônio, cloreto de trimetilamônio, prolina, betaína, histidina, glicina, e carbonato de potássio (NIST, 2014). O mecanismo da mistura eutética baseia-se na reação entre as substâncias envolvidas, onde o hidrogênio do grupo hidroxila da molécula doadora se liga ao íon haleto da molécula receptora, desencadeando a reação (WANG *et al.*, 2020).

1.1. OBJETIVO GERAL

Analisar a solubilidade da celulose comercial e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar utilizando diferentes tipos de misturas eutéticas.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a cristalinidade da celulose comercial e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes tipos de misturas eutéticas considerando o tempo e a temperatura do experimento;
- Visualizar através da Microscopia eletrônica em Varredura (MEV), a deformação da celulose após o procedimento de redução da cristalinidade;
- Verificar através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), a sobreposição das curvas de celulose modificadas e não modificadas, comparando a presença de grupos funcionais no sólido;
- Avaliar por meio da Difração de raios X (DRX), o índice de cristalinidade das celulosas modificadas e não modificadas;
- Analisar pela análise termogravimétrica (TG), a perda de massa em função do tempo das celulosas não modificadas e modificadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Biomassa

A biomassa, matéria proveniente de organismos vivos, é uma das fontes de energia renovável mais abundantes encontradas na natureza (AKHTAR; AMIN, 2011). Pode apresentar composição química altamente variável, devido às diferenças genéticas e funcionais de cada tipo e aos diferentes ambientes e espécies que a geraram. Apesar destas variações, toda biomassa é composta por carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, em diferentes proporções (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018).

Ainda de acordo com Gollakota, Kishore e Gu (2018), o carbono é o principal componente da biomassa, proveniente do dióxido de carbono absorvido durante a fotossíntese. Sua combustão produz gases como CO e CO₂ e devido ao elevado percentual na

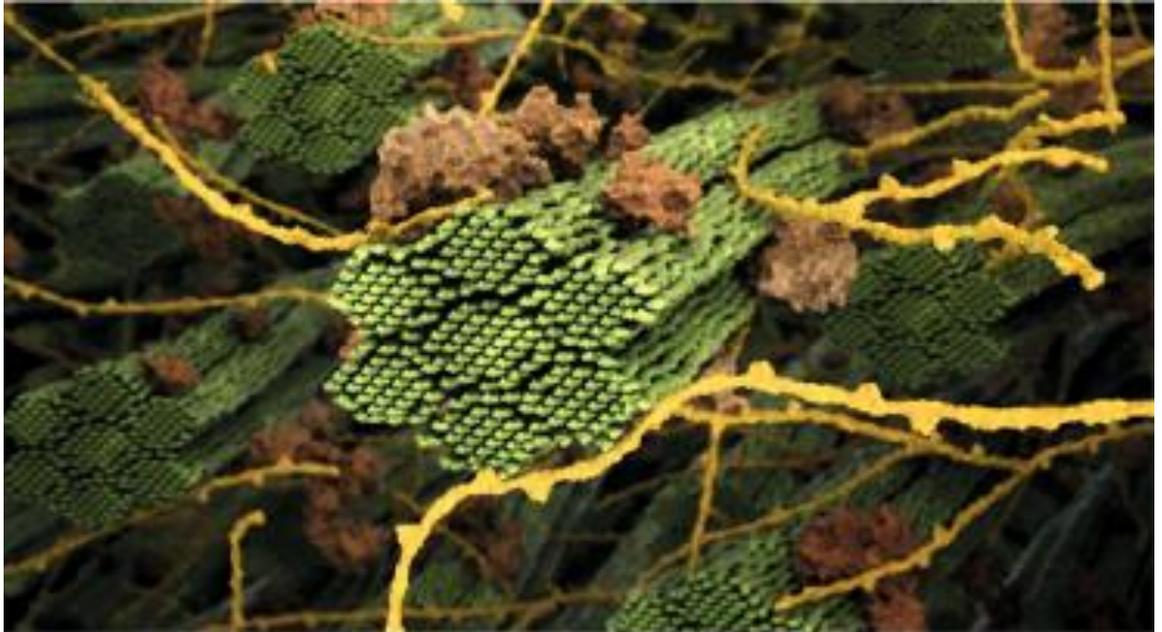
composição da matéria orgânica, o carbono possui uma maior contribuição para o poder calorífico. O hidrogênio, importante constituinte na estrutura de hidrocarbonetos, também contribui significativamente para o poder calorífico da biomassa e sua combustão produz principalmente água. Já o oxigênio, que também constitui a biomassa devido ao processo fotossintético, é um elemento indesejado nos produtos finais, pois o excesso de oxigênio pode limitar o poder calorífico e consequentemente o seu uso. Por sua vez, nitrogênio e enxofre são provenientes principalmente da nutrição do organismo e dos aminoácidos e aparecem em menor quantidade na composição da biomassa.

Além destes elementos, Vassilev et al. (2012) apresentam que há também uma fração de matéria inorgânica, composta principalmente de cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, ferro e fósforo. Existem diversas formas de classificar as biomassas usadas como matéria prima para a liquefação térmica. Yang, J.; He, Q. S.; Yang, L. (2019) classificam sete categorias de acordo com a sua origem: resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos de processamentos de alimentos, resíduos de gado, microalgas, lodo e esgoto e resíduos de plástico. Já Gollakota, Kishore e Gu (2018) consideram uma classificação mais simples de acordo com o teor de umidade: úmida e seca.

Taghipour et al. (2019) e Kumar et al. (2020), por sua vez, relacionaram as biomassas de acordo com o uso de terra cultivável que as originou: as biomassas de primeira geração são aquelas cultivadas em terras que podem competir com a produção de alimentos; as de segunda geração usam resíduos de outras culturas, que apesar de utilizarem a terra, não competem com a produção alimentícia; e as de terceira geração são as microalgas, que não precisam de terras cultiváveis. A seguir, serão apresentadas as principais características das biomassas lignocelulósicas, objeto de estudo deste trabalho.

O grupo de biomassas lignocelulósicas não comestíveis mais abundantes, representadas são principalmente pelos resíduos agrícolas e florestais (WANG et al., 2017). As paredes celulares das plantas são formadas por polímeros orgânicos complexos originados através da fotossíntese, nos quais se destacam a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de uma pequena porcentagem de compostos extraíveis e cinzas e suas proporções variam de acordo com o tipo de planta e o ambiente onde se desenvolvem, além de outros fatores (CAO et al., 2017; CHEN et al., 2019; TAGHIPOUR et al., 2019). A Figura 01 ilustra a disposição destes polímeros na parede celular vegetal.

Figura 01- Estrutura da Biomassa Lignocelulósica



Fonte: PETRIDIS e SMITH, 2018.

Observa-se que a celulose forma microfibras que atuam como o esqueleto da parede celular. Estas fibras são envoltas por hemicelulose e todo o conjunto encontra-se inserido numa matriz de lignina. A celulose se liga às outras estruturas por ligações de hidrogênio, enquanto a hemicelulose e a lignina também podem ser conectadas por ligações covalentes (CAO et al., 2017; WANG et al., 2017). Entre as biomassas lignocelulósicas, as madeiras apresentam maior poder calorífico e menor teor de cinzas, o que a princípio produziria um óleo de melhor qualidade, mas por outro lado, existem questões que também devem ser consideradas, como disponibilidade, tempo de cultivo, custo de transporte e questões ambientais (TAGHIPOUR et al., 2019). Por outro lado, resíduos agrícolas são mais fáceis de serem decompostos devido ao seu baixo teor de lignina, assim, exigem menos energia durante os processos de pré-tratamento ou conversão. A Tabela 01 apresenta a composição percentual dos três principais componentes da biomassa lignocelulósica em diversos tipos de madeiras e resíduos agrícolas.

Tabela 01 – Composição de diversos tipos de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, em percentual de base seca.

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Madeiras				
Álamo branco	49,0	25,6	23,1	2,3
Bétula europeia	48,5	25,1	19,4	7,0
Cedro japonês	38,6	23,1	33,8	4,5
Salgueiro	41,7	16,7	29,3	12,3
Pinus monterey	41,7	20,5	25,9	11,9
Eucalipto	44,6	21,4	30,1	3,9
Cerejeira	46,0	29,0	18,0	7,0
Aspen	43,8	18,0	20,8	17,4
Resíduos Agrícolas				
Palha de milho	37,1	24,2	18,2	20,5
Folhas de milho	26,9	13,3	15,2	44,6
Sabugo de milho	34,6	15,2	18,2	32,0
Palha de arroz	34,5	18,4	20,2	26,9
Casca de arroz	33,4	21,0	18,2	27,4
Bagaço de cana-de-açúcar	39,0	24,9	23,1	13,0
Palha de cana-de-açúcar	33,3	39,8	21,6	5,3
Palha de trigo	44,5	24,3	21,3	9,9

Fonte: TOOR, ROSENDAHL E RUDOLF (2011); WANG ET AL. (2017); RUEDA-ORDÓÑEZ E TANNOUS (2015); RUIZ ET AL. (2013).

Os dados contidos na Tabela 01 mostram que a celulose é o polissacarídeo mais abundante nas biomassas apresentadas e que o teor de lignina, em geral, é maior nas madeiras. De fato, a rigidez característica das madeiras é consequência da grande quantidade de lignina (WANG et al., 2017).

De acordo com os dados dos últimos levantamentos da safra de cana-de-açúcar 2021/22 feito pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, C.N. de A. 2022), o Brasil teve uma produção de 585,2 milhões de toneladas de cana, da qual apenas na região Sudeste foram 366,9 milhões de toneladas de cana-de-açúcar processada. Considerando apenas a região Sudeste, onde está concentrada a maioria das usinas, temos um potencial de 256 milhões de toneladas de biomassa, destas, 117 milhões de toneladas são bagaço base seca e os demais a palha que fica no campo. A cana-de-açúcar é uma planta altamente produtiva, apresentando metabolismo C4 para a fixação do carbono, com alta eficiência em converter

energia solar em biomassa, portanto é esperada uma maior produtividade de energia primária por unidade de área cultivada quando comparada às demais culturas. O Brasil como líder mundial em tecnologia da produção de etanol de cana-de-açúcar é o maior produtor desta monocultura, tendo à sua frente uma oportunidade única para utilização otimizada desta biomassa para geração não só de vapor e bioenergia, mas também como base para toda uma plataforma de química verde, como o etanol de segunda geração (SOUZA *et al.*, 2022).

A biomassa da cana é composta majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina e para a produção de etanol de segunda geração, faz-se necessário uma eficiente liberação dos monômeros de glicose e xilose provindos das hidrólises da celulose e hemicelulose respectivamente. Subsequentemente é necessária a conversão desses açúcares por leveduras em etanol. Entretanto, os materiais lignocelulósicos apresentam uma estrutura complexa, compacta e recalcitrante (LORENZI; ANDRADE, 2019; MELATI *et al.*, 2019), o que dificulta o processo de hidrólise, sendo necessário submeter essas biomassas a um pré-tratamento que visa disponibilizar a celulose, tornando-a mais susceptível à hidrólise. Portanto temos 3 principais processos envolvidos na produção do etanol de segunda geração: pré-tratamento da biomassa, hidrólise enzimática e fermentação (SATARI 2019).

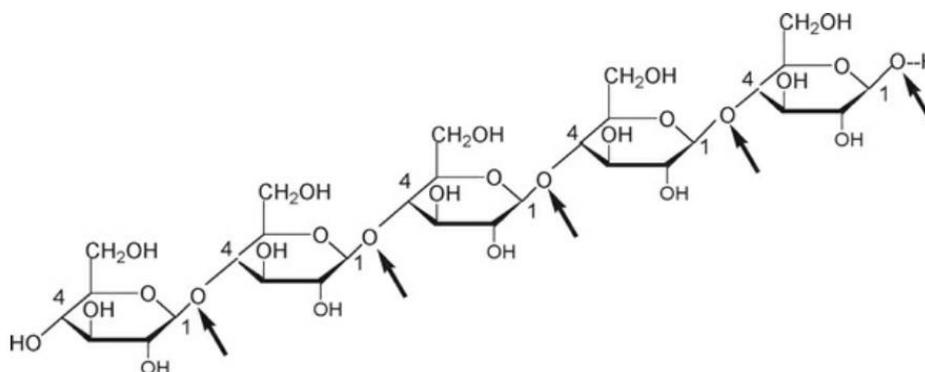
A Raízen é uma empresa integrada de energia, com mais de 40 mil funcionários, e que atua em todas as etapas do processo: desde o cultivo da cana, passando pela produção de açúcar, etanol e bioenergia, até a comercialização, logística e distribuição de combustíveis. É líder na produção de açúcar, etanol e bioenergia no país, com 1,3 milhões hectares de áreas agrícolas cultivadas e uma produção anual de aproximadamente 90 milhões de toneladas de cana, 15% do total brasileiro. A empresa é a principal referência não apenas brasileira na tecnologia de etanol de segunda geração em operação, mas também no mundo, de acordo com a Fapesp. Joint venture da brasileira Cosan e da multinacional Shell, a empresa montou em 2014 uma planta em Piracicaba que produz ao mesmo tempo, as duas gerações do combustível. Na safra 2021/22, produziu quase 20 milhões de litros de etanol celulósico. A meta é atingir 30 milhões de litros na safra atual 2022/23. A Raízen valeu-se de um investimento feito na década passada pela Shell: a participação na empresa Iogen Energia, que tem uma planta-piloto de etanol extraído de palha de trigo em Ottawa, no Canadá (MARQUES, 2015).

2.2. Celulose

A celulose é o polímero de ocorrência natural mais abundante no planeta, podendo ter origem bacteriana e vegetal. Esta última tem como fonte celulósica plantas, colheitas, resíduos de colheitas e subprodutos pós-colheita (INAMUDDIN, 2016). Por ser o componente estrutural mais importante nas paredes das células vegetais, a celulose tem a capacidade de lhes conferir resistência mecânica e estabilidade química (BAJPAI, 2022; JIMAT; AVICEENA, 2019). As características atrativas da celulose em uma diversidade de aplicações se destacam, principalmente, por sua estabilidade química, facilidade de processamento, boa flexibilidade, elevada resistência mecânica e biodegradabilidade (BAI *et al.*, 2021; WANG, G. *et al.*, 2021; ZHANG, X. *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2021). A celulose e seus derivados têm sido aplicados em diversos segmentos industriais que incluem tratamento de água, embalagem de alimentos, papel, têxtil, farmacêutica, biomedicina, dentre outros (CHEN, Xi. *et al.*, 2021; LIU, Yaowen *et al.*, 2021; LONG *et al.*, 2021; MORAES *et al.*, 2021; SALLEH *et al.*, 2021; YAN *et al.*, 2020).

Este polímero possui uma região solúvel em meio aquoso (hidrofílica ou polar) e uma região insolúvel em água, contudo solúvel em solventes orgânicos (hidrofóbica ou não polar), dando à celulose uma propriedade anfifílica (LI, Y. Y. *et al.*, 2018). Os solventes anfifílicos facilitam a solubilidade da celulose, em função de suas características de polaridade serem semelhantes, cujas propriedades enfraquecem as interações hidrofílicas e anfifílicas, contribuindo na solubilização da celulose (DUARTE, 2014). Quimicamente, a celulose é um polímero linear constituído por unidades de glicose (VERMA *et al.*, 2019) unidas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4, sendo considerada um 1,4- β -D-glucano de alto grau de polimerização (THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, 2011). Na Figura 02 pode ser observada a estrutura química da celulose.

Figura 02- Estrutura química da celulose.



Fonte: PINKERT, 2011.

As interações hidrofóbicas desse polímero possibilitam a constituição de múltiplas ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) (CHEN, R. *et al.*, 2017). Essa interação favorece a formação de uma estrutura altamente cristalina da celulose, levando à estabilidade termoquímica de suas moléculas, resultando em sua propriedade de baixa solubilidade em água e em diversos solventes orgânicos comuns (HUANG *et al.*, 2018). A celulose apresenta polimorfismo decorrente da variação da posição do grupo hidroximetila e consequente variação na orientação e empacotamento dos domínios cristalinos. Esses polimorfos são denominados celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV (LEE, C. M. *et al.*, 2013). A celulose I é também chamada de celulose nativa, porque é a forma cristalina encontrada na natureza, presente nas paredes celulares de plantas superiores, em algas, bactérias e outros organismos. É caracterizada por ter o maior grau de cristalinidade dentre os polimorfos. A celulose nativa possui uma estrutura metaestável, em termos termodinâmicos, podendo ser convertida em celulose II e celulose III a depender do processo utilizado (BAGHAEI; SKRIFVARS, 2020; LEE, C. M. *et al.*, 2013; MUDDASAR *et al.*, 2022; PETER, 2021).

A estrutura cristalina da celulose II é formada por processos de regeneração ou mercerização da celulose I. A regeneração acontece por meio da solubilização e recristalização, enquanto que a mercerização, utiliza tratamentos com hidróxido de sódio aquoso. Este polimorfo apresenta boas propriedades de estabilidade termodinâmica, não

podendo ser convertida em celulose I. A celulose II tem sido amplamente aplicada na produção de filmes transparentes (celofane) e de fibras têxteis artificiais, como a Viscose e o Liocel (MATHER; WARDMAN, 2011; OLIVEIRA, 2017).

A estrutura cristalina da celulose III é formada a partir de processo reversível, utilizando tratamentos com amônia líquida. Assim, a celulose I é convertida em celulose III1 e a celulose II é convertida em celulose III2. Enquanto que a celulose IV1 e celulose IV2 são produzidas a partir do tratamento térmico da celulose III1 e celulose III2, respectivamente, na presença de glicerol. Vale ressaltar que as características da estrutura da celulose IV1 e celulose IV2 se assemelham a seus polimorfos originais, celulose I e celulose II, respectivamente (BAGHAEI; SKRIFVARIS, 2020; MATHER; WARDMAN, 2011; MOON et al., 2011; NAGARAJAN et al., 2017; OLIVEIRA, 2017; PETER, 2021; POLETTO; PISTOR; J., 2013).

2.3. O bagaço de cana-de-açúcar

Considerando a produção média de cana-de-açúcar dos últimos dez anos, a quantidade de BCA gerado anualmente deve girar em torno de 90 a 180 milhões de toneladas, dos quais 90% são queimados nas usinas para gerar energia, restando ainda algo entre 9 e 18 milhões de toneladas por ano (SILVA, 2022).

As fibras de celulose, hemicelulose e lignina podem corresponder a mais de 70% da composição de biomassas em geral. Nos diferentes tipos de biomassa e a depender das condições a que tenham sido expostas durante seu crescimento e processamento, a concentração de celulose pode variar entre 35% e 50%, a de hemicelulose entre 20% e 35% e a de lignina entre 10% e 25%, após secagem. No BCA *in natura*, essas fibras juntas correspondem a aproximadamente 45% da composição em massa. O restante constitui umidade, cinzas e extrativos como ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e resinas, entre outros (JESUS *et al.*, 2018; SILVA, 2022).

2.4. Solventes Eutéticos (DES)

Os solventes eutéticos (DES) são preparadas pela mistura de um ou mais doadores de ligação de hidrogênio com um ou mais aceitadores de ligação de hidrogênio em temperatura

moderada (60 °C a 80 °C). Doadores de ligação de hidrogênio são as espécies que possuem hidrogênio ligado a oxigênio ou nitrogênio, como os álcoois, as amidas e os ácidos carboxílicos. Como aceitador de ligação de hidrogênio são usados com frequência sais de amônio quaternário, especialmente cloretos e fluoretos (KUMAR *et al.*, 2020). A Tabela 02 apresenta exemplos de substâncias doadoras e receptoras de hidrogênio para constituir o DES.

Tabela 02 - Exemplos de substâncias doadoras e receptoras de hidrogênio para constituir o DES.

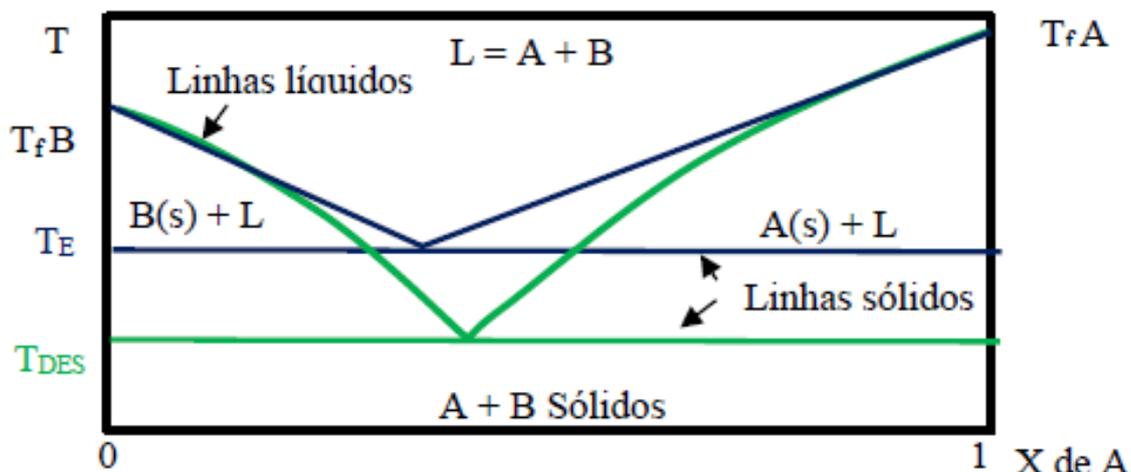
Substâncias Doadoras	Substâncias Aceitadoras
Ácido láctico	Cloreto de colina
Ácido málico	Cloreto de tetrametilamônio
Ácido oxálico	Cloreto de trimetilamônio
Glicerol	Prolina
Ácido adípico	Betaína
Ureia	Histidina
Ácido nicotínico	Glicina
Ácido succínico	Carbonato de potássio
Ácido cítrico	

Fonte: Adaptado de NIST, 2014.

Eles foram reportados pela primeira vez na literatura em 2003. Tratavam-se a princípio de misturas de ureia com sais de amônio quaternário substituídos, como cloreto de hidroxil trimetilamônio (colina). A mistura na proporção de 1 mol de cloreto de colina e 2 mols de ureia gera um líquido com ponto de congelamento igual a 12 °C, que é consideravelmente mais baixo do que o do cloreto de colina (302 °C) e o da ureia (133 °C) separados e permite que a mistura seja utilizada como solvente à temperatura ambiente (ABBOTT *et al.*, 2003).

As linhas azuis na Figura 03 representam o diagrama de fases previsto idealmente para uma mistura eutética de dois componentes, A e B, cujas temperaturas de fusão, $T_f B$ e $T_f A$, são maiores que a temperatura de fusão prevista para uma mistura eutética, T_e . O eixo horizontal apresenta a fração molar do componente A. Como se trata de uma mistura binária, a fração do componente B pode ser facilmente deduzida, uma vez que a soma das duas se iguala a unidade (BEZERRA; COSTA; KOBLITZ, 2020).

Figura 03- Diagrama de Fases do eutético ideal e do DES.



Fonte: Adaptado de BEZERRA; COSTA; KOBLITZ (2020).

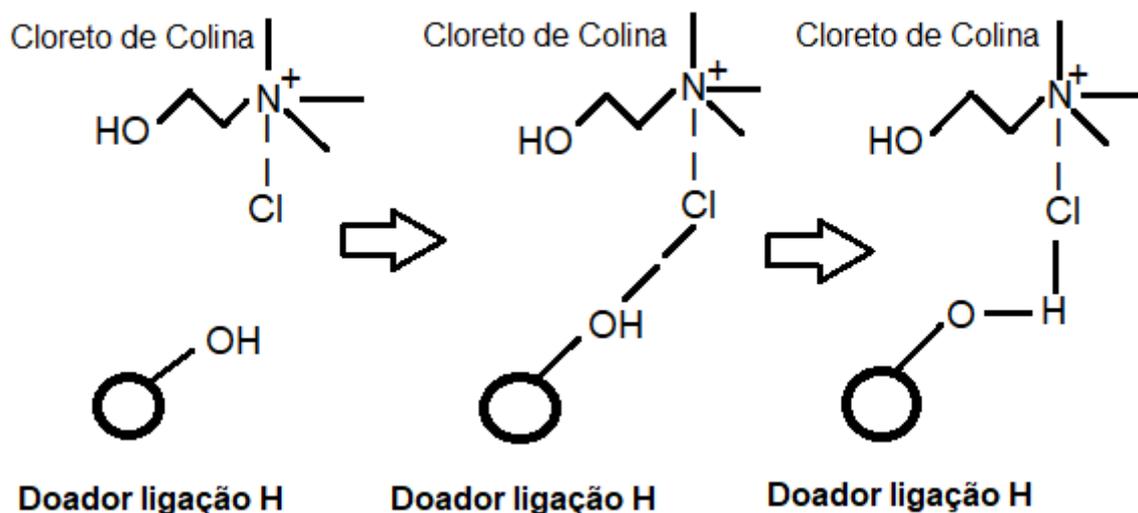
Uma mistura eutética tem comportamento similar a de uma substância pura ao sofrer aquecimento, de modo que os dois componentes misturados na proporção eutética se fundem e se solidificam juntos. A mistura permanecerá no estado líquido em qualquer composição se sua temperatura estiver acima da linha líquidos do diagrama. De forma análoga, em temperaturas inferiores à linha sólidos, a mistura se apresenta em fase sólida qualquer que seja a composição. Nas regiões entre as linhas, a mistura apresenta um dos componentes dissolvido no eutético, até o limite de solubilidade, e o excedente forma um sólido, conferindo heterogeneidade ao sistema (BEZERRA; COSTA; KOBLITZ, 2020).

Nos DES, o abaixamento da temperatura da mistura foge da idealidade. São as linhas verdes na Figura 03 que representam o DES formado por A e B. Os DES mais importantes são aqueles que se encontram líquidos em temperatura ambiente ou em temperaturas facilmente atingíveis, inferiores a 100 °C, o que possibilita sua aplicação como solvente em diversas atividades. No caso da mistura de cloreto de colina e ureia, o abaixamento na temperatura é atribuído à forte interação entre as moléculas de ureia e o íon cloreto (BEZERRA; COSTA; KOBLITZ, 2020; ABBOTT *et al.*, 2004).

O DES é capaz de formar ligações de hidrogênio devido à presença de um forte doador e receptor de elétrons, e pode aprimorar a solubilização dos polímeros das biomassas. Combinações de precursores podem conduzir a maior seletividade da dissolução de lignina ou

hemicelulose, sem afetar a celulose. DES produzidos a partir de substâncias naturais são considerados solventes “verdes” devido a sua baixa toxicidade e biodegradabilidade (KUMAR *et al.*, 2020). A Figura 04 mostra o mecanismo de interação entre o um doador e o cloreto de colina (receptor).

Figura 04- Interações entre o doador e o cloreto de colina.



Fonte: FRANCISCO *et al.*, 2013.

O mecanismo de interação baseia-se na junção do hidrogênio da molécula doadora, com o ânion da molécula receptora, e por fim o hidrogênio que se uniu com a molécula receptora é separado do oxigênio da hidroxila ligado a ele.

2.5. Utilização das misturas eutéicas com biomassas

O DES produzido a partir de cloreto de colina e ácido láctico foi usado no tratamento de palha de milho e mostrou-se superior ao tratamento com etanol, sendo responsável pela redução de 86% da lignina presente, no entanto, acarretou a perda conjunta de 24% da celulose presente no material. A hidrólise enzimática feita em seguida foi melhorada devido ao tratamento com DES (YAO *et al.*, 2022).

Chourasia *et al.* (2022) utilizaram DES produzidos a partir de cloreto de colina e ácido láctico, na proporção molar 1:5, para remover lignina de 5 variedades BCA, com remoções máximas de lignina encontradas, variando entre 42% e 73% ao utilizar a proporção de 5% de BCA e aquecimento em banho de óleo a 80 °C, com agitação constante por 12 h. Observaram

também um aumento no índice de cristalinidade do BCA após o tratamento com DES. Wang *et al.* (2022) aplicaram DES produzido a partir de cloreto de colina e ácido láctico, desta vez na proporção molar de 1:9, para tratar o BCA que passou por tratamento alcalino e hidrotérmico, ao se utilizar a proporção de 4% do BCA a 110 °C por 12 h. No processo que combinou tratamento alcalino e tratamento com DES as taxas de remoção de hemicelulose e lignina foram de 66,84% e 86,7%, respectivamente. Já no processo que combinou tratamento hidrotérmico e tratamento com DES as taxas foram de 32,57% e 79,6%, também respectivamente.

Varilla-Mazaba *et al.* (2022) utilizaram DES a base de cloreto de colina e ureia no tratamento de BCA previamente hidrolisado com H₂SO₄ a 0,86% (v/v) por 22,7 min a 121 °C para remoção de hemicelulose, e obtiveram mais de 80% da lignina removida do BCA, tendo sido maiores quando se aumentou o tempo de reação para 12 h e a temperatura para 150 °C. Yoon *et al.* (2022) estudaram a viabilidade do DES sintetizados por combinações de cloreto de colina com ácido cítrico (1:1), glicerol (1:2), ureia (1:2) e ácido malônico (1:1) para tratamento do BCA. Utilizaram o BCA na proporção de 5% (m/v) e aqueceram as misturas em estufa a 100 °C por 3 h. O BCA tratado com o DES de cloreto de colina e ácido malônico forneceu a maior quantidade de açúcar redutor após a hidrólise, aproximadamente 3,7 g L⁻¹. Concluíram que DES de cloreto de colina e glicerol registrou a maior perda de açúcar redutor no tratamento com DES, enquanto o solvente preparado com ureia resultou na menor perda registrada nessa etapa, o que atribuem à sua natureza quase neutra.

Evidencia-se que muitas combinações de precursores podem ser utilizadas no tratamento do BCA. As possibilidades aumentam ainda mais se o tratamento com DES for combinado com tratamentos já consagrados, sejam físicos, químicos ou biológicos. DES baseados em cloreto de colina e ureia se mostraram seletivos para a extração de lignina, possibilitando o seu aproveitamento. A hidrólise pode ser executada após tratamento com DES. Desse modo, a hidrólise das ligações glicosídicas não competirá com a remoção da lignina. No entanto, é necessário otimizar os fatores que influenciam no processo. Os DES podem ser aplicados na solubilização de celulose deixando a estrutura menos cristalina e mais amorfa. A Tabela 03, apresenta algumas solubilizações de celulose utilizando DES com a condição de processo.

Tabela 03- Solubilização de celulose com diferentes misturas eutéticas.

Mistura Eutética	Razão Molar	T (°C)	Solubilização (%)	Autor
Cloreto de colina/ureia	1:2	110	< 0,2	Zhang <i>et al.</i> 2012b
Cloreto de colina/ureia	1:2	80	1,03	Zhang <i>et al.</i> 2020
Cloreto de colina/Ácido cítrico	1:2	80	1,94	Zhang <i>et al.</i> 2020
Cloreto de colina/Ácido oxálico	1:2	50	2,54	Zhang <i>et al.</i> 2020
Cloreto de colina/glicerol	1:2	35	0,6	Zhang <i>et al.</i> 2020
Cloreto de zinco/cloreto de colina	1:2	110	< 0,2	Zhang <i>et al.</i> 2012b
Ácido málico/alanina	1:1	100	0,11	Francisco <i>et al.</i> 2012
Ácido málico/glicina	1:1	100	0,14	Francisco <i>et al.</i> 2012
Ácido málico/prolina	1:2	100	0,24	Francisco <i>et al.</i> 2012
Ácido oxálico/histidina	9:1	60	0,25	Francisco <i>et al.</i> 2012
Ácido málico/prolina	1:3	100	0,78	Francisco <i>et al.</i> 2012
Acetamida/ureia	2:1	50	1,03	Liu and Zhou, 2014
Acetamida/caprodacina	1:1	50	1,79	Liu and Zhou, 2014
Caprolactama/ureia	3:1	50	2,83	Liu and Zhou, 2014
Cloreto de colina/caprolactama	1:1	120	0,16	Liu and Zhou, 2014
Cloreto de colina/acetamida	1:2	120	0,22	Ren <i>et al.</i> 2016
Cloreto de colina/tiocianato de amônio	1:1	120	0,85	Ren <i>et al.</i> 2016
Cloreto de colina/ureia	1:2	120	1,43	Ren <i>et al.</i> 2016
Cloreto de colina/imidazol	3:7	120	2,48	Ren <i>et al.</i> 2016
Cloreto de colina/Ácido maleico	1:1	90	2,57	Malaeke <i>et al.</i> 2018
Cloreto de colina/fenol	2:1	90	4,7	Malaeke <i>et al.</i> 2018
Cloreto de colina/resorcinol	1:1	90	6,1	Malaeke <i>et al.</i> 2018

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria- prima

A celulose de bagaço de cana-de-açúcar foi a matéria-prima utilizada nesse trabalho, onde estava em condições favoráveis para a realização do procedimento, sendo triturada e peneirada em uma granulometria de Mesh entre 42-60.

3.2. Reagentes e equipamentos utilizados

Os reagentes utilizados (Tabela 04) foram selecionados levando em consideração misturas eutéticas pouco utilizadas a fim de tornar o trabalho com um nível alto de exclusividade.

Tabela 04- Equipamentos e Reagentes utilizados.

Equipamentos	Reagente	Pureza (%)	Fornecedor
--------------	----------	------------	------------

Agitadores mecânicos	Ácido lático	85	Sigma Aldrich
Centrifugador	Betaína	98	Sigma Aldrich
Béquers de 50 mL	Carbonato de potássio	99	Sigma Aldrich
Termômetro	Celulose Microcristalina	P.A.	Synth
Placas de aquecimento	Cloreto de Trimetilamônio	99	Sigma Aldrich
Filtros de papel	Etanol	95	Synth
Cadinhos	Glicerol	99,5	Sigma Aldrich
Pipetas Volumétricas	Glicina	98,5	Sigma Aldrich

O procedimento experimental foi adaptado de outros descritos na literatura (FRANCISCO *et.al* 2012; ZHANG *et al.*, 2020), onde foi realizada uma comparação tanto nos pares de misturas eutéticas quanto em qual tipo de celulose (comercial ou do bagaço de cana-de-açúcar) a modificação a solubilização será mais viável.

3.3. Preparação das misturas eutéticas

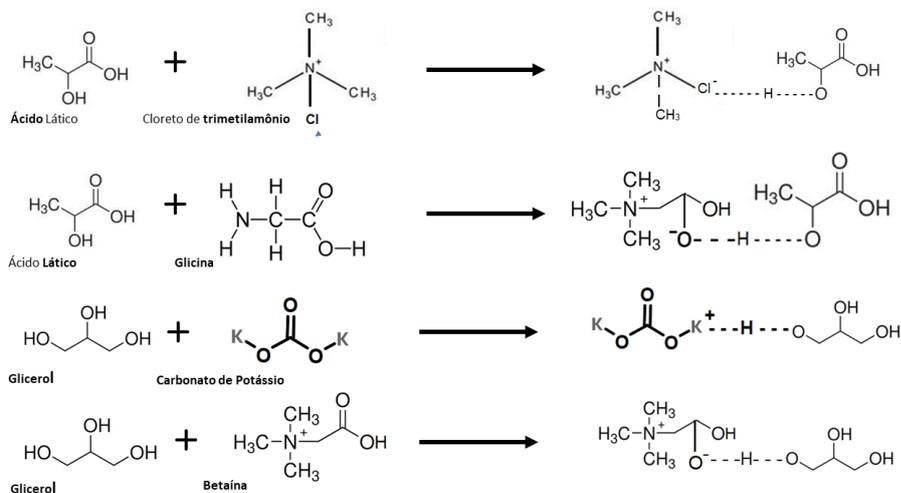
O procedimento para a preparação das misturas eutéticas foi realizado introduzindo no béquer a quantidade necessária de cada reagente baseado nas razões molares apresentadas na Tabela 05 e transferiu-se para um béquer de 50 mL. Posteriormente o béquer foi inserido em um banho de termostático e 80 °C. Na Tabela 05, são apresentadas as condições de preparação das misturas eutéticas.

Tabela 05- Condição de preparação das misturas eutéticas.

Doador	Receptor	Razão Molar	T (°C)	Tempo (h)
Ácido Lático	Cloreto de Trimetilamônio	5:1	80	2
Ácido Lático	Glicina	5:1	80	2
Glicerol	Carbonato de Potássio	10:1	80	4
Glicerol	Betaína	10:1	80	4

A interação de cada mistura eutética foi baseada nos estudos de Francisco *et al.*, 2013 e são apresentados na Figura 05.

Figura 05- Interação das misturas eutéticas.



Fonte: Adaptado de FRANCISCO *et al.* 2013.

3.4. Procedimento de Redução da Cristalinidade da Celulose

3.4.1. Pesagem dos materiais

A primeira etapa do processo de solubilização de celulose foi a pesagem da quantidade de celulose comercial, da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e volume de DES necessários para a realização de cada ensaio. A quantidade de celulose utilizada em cada ensaio foi de aproximadamente 100 mg. As quantidades seguiram uma relação celulose/mistura eutética de 1/20 (m/v).

3.4.2. Aquecimento da mistura

As celulosas e as misturas eutéticas foram colocadas num béquer, aquecidas a 80°C, durante 4h, a uma agitação de 600 rpm. Após as 4h de interação, retirou-se o balão de dissolução e deixou-se esfriar. Em seguida transferiu-se a mistura obtida para um tubo próprio para centrifugação. O balão de dissolução foi lavado com 10 mL de etanol com o objetivo de retirar todo o material presente neste.

3.4.3. Centrifugação

Foi realizada a centrifugação da mistura durante 20 minutos a 3000 rpm. No final da centrifugação retirou-se o clarificado com uma pipeta de Pasteur e colocou-se

num frasco apropriado. Este processo foi realizado em três repetições, com adição de 10 mL de etanol de cada vez, com o objetivo de remover substâncias dissolvidas que tenham ficado adsorvidas ou aprisionadas dentro da textura sólida.

3.4.4. Lavagem, filtração e secagem

O material não dissolvido foi lavado com água destilada por filtração a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro de papel de poro previamente seco e tarado (cadinho + filtro). O material não modificado foi seco a 105 °C posteriormente pesado (cadinho + filtro + material não dissolvido). A massa de celulose foi calculada através da Equação 01:

$$X = \left(\frac{M - M_c}{M} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, X = percentual de solubilização de celulose; M = massa de celulose antes da modificação e Mc = massa de celulose restante após a modificação.

3.5. Caracterização dos Materiais

3.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Um espectrômetro da marca Bruker foi empregado para realizar a análise de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) utilizando o método de Reflectância Total Atenuada (ATR). O intervalo de comprimento de onda variou de 500 a 4000 cm⁻¹. O objetivo dessa análise foi verificar a presença de grupos funcionais da celulose. Essa pesquisa foi conduzida pelo Laboratório de Análise de Celulose e Produtos Celulósicos (LACAPC), vinculado à Universidade de São Paulo.

3.5.2. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de perda de massa, apresentadas através da Análise Termogravimétrica (TG), foram obtidas através do aquecimento ponderado das amostras. As análises foram reguladas em um equipamento Shimadzu DTG-60, com rampa de aquecimento de 25 °C/min, até 750 °C, em taxa de fluxo mantida a 40 mL/min de atmosfera inerte (N₂). As amostras

foram pesadas em um cadinho de platina, sendo o mesmo delicadamente posicionado em uma termo balança isolada aderida a um detector de platina. As amostras foram analisadas no equipamento Shimadzu DTG-60 pertencente ao CATAM – Laboratório de Catálise e Meio Ambiente (UFBA/UNIFACS).

3.5.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise da rede estrutural das celuloses utilizou-se a técnica de Difração de Raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku DMAXB. equipado com um tubo de Cu, passo $0,02^\circ$, corrente de 25 mA e voltagem de 40kV. O intervalo de análise foi entre $10-50^\circ$. As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao Laboratório de Raios-X localizado na Universidade Federal do Ceará.

3.5.4. Microscopia Eletrônica em Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das celuloses antes e após as modificações texturais e estruturais foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram preparadas em lâminas orientadas, a temperatura de 25°C e, em seguida, metalizadas com ouro. As imagens foram obtidas através de varreduras em todas as lâminas a partir de um microscópio eletrônico de varredura, modelo ZEISS EVO MA10. As imagens foram obtidas a 15 kV, com ampliação de 500X. As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao laboratório LAMEV - Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura localizado na Universidade Federal de Uberlândia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Solubilização da Celulose

A Tabela 06, mostra a solubilidades das Celuloses comercial e do bagaço de cana-de-açúcar com as misturas eutéticas utilizadas no procedimento experimental, calculadas através da Equação 01.

Tabela 06- Solubilidade da Celulose comercial e do bagaço de cana-de-açúcar com DES.

Amostra	Solubilidade (%)
CCAC	12,62 ± 0,04
CCAG	19,71 ± 0,03
CCGC	12,29 ± 0,06
CCGB	18,85 ± 0,07
CBAC	10,79 ± 0,03
CBAG	19,23 ± 0,03
CBGC	11,84 ± 0,08
CBGB	17,85 ± 0,06

N = 3

As misturas com ácido láctico/glicina e glicerol/betaina obtiveram uma melhor solubilidade quando comparadas com as misturas ácido láctico/cloreto de trimetilamônio e glicerol/carbonato de potássio, tanto para celulose comercial quanto para a celulose do bagaço, cujos valores foram superiores quando comparados aos da literatura conforme apresentados na Tabela 3. Observa-se que os maiores valores de solubilidade relatados na literatura foram de 2,54% (Zhang *et al.*, 2020) e 4,70% (Malaeke *et al.*, 2018). Esses percentuais foram considerados satisfatórios, considerando que a celulose é notoriamente difícil de solubilizar devido à sua estrutura altamente cristalina. No entanto, os teores de solubilidade obtidos neste estudo, variando entre 11,84% e 19,29%, estão acima dessa faixa quando comparados aos valores da literatura.

4.2. Análise por Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 06 apresenta os espectrogramas da celulose comercial (A) e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (B) não modificadas e modificadas com DES.

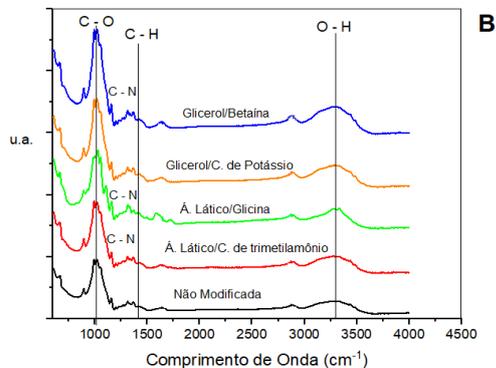
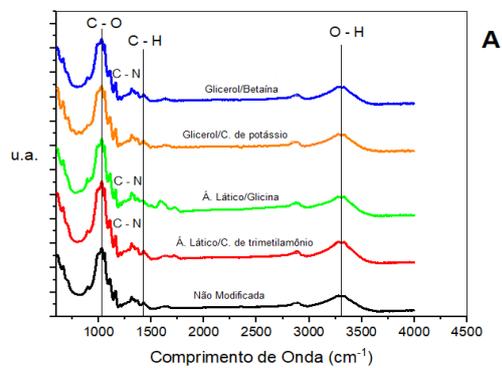


Figura 06 - FTIR da celulose comercial (A) e da celulose do

bagaço de cana-de-açúcar (B).

As análises de FTIR foram realizadas para comparar e avaliar as modificações de grupos funcionais na celulose comercial e na celulose do bagaço de cana-de-açúcar após a modificação com diferentes DES. Busca-se identificar espectros das principais bandas presentes na celulose. A figura 07 mostra os espectros de FTIR na faixa comprimento de onda de 500 a 4500 cm^{-1} para as amostras de Celulose comercial e da celulose do bagaço de cana de açúcar modificadas e não modificadas com DES.

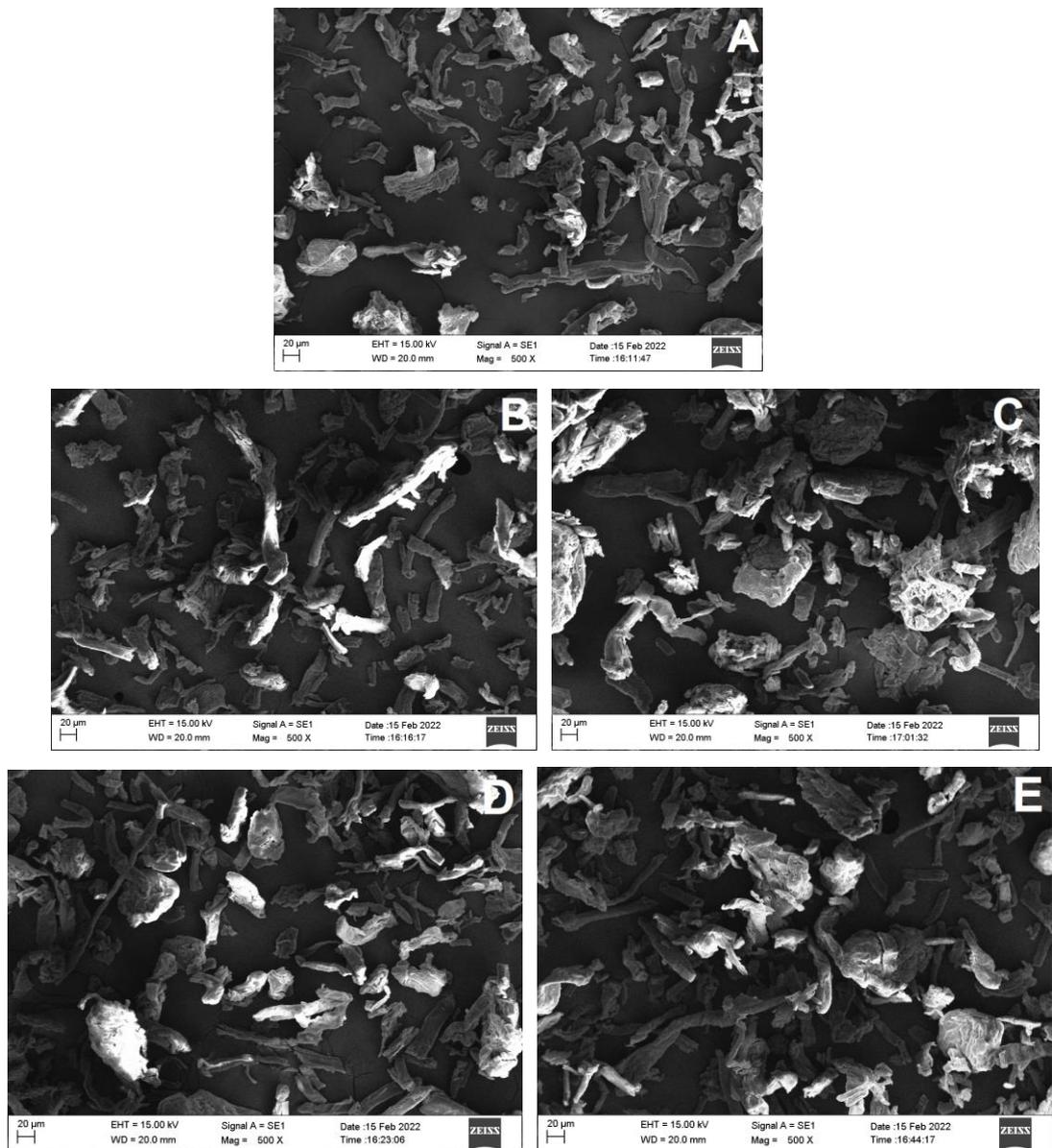
Observa-se uma similaridade nos espectros apresentados, havendo modificações apenas na intensidade das bandas, evidenciando que não houve formação de grupos funcionais diferentes dos presentes na celulose. Esses resultados segere que a similaridade nos espectros está associada a presença de um grupo amina nas celulosas modificadas associadas as ligações C-N, que possui comprimento de onda entre 1000- 1350 cm^{-1} . A banda em torno de 3400 cm^{-1} , observada em todos os espectros, refere-se as vibrações atribuídas ao alongamento das ligações O-H; a hidroxila livre na água adsorvida e as ligações de hidrogênio intramoleculares na celulose. As bandas próximas à 1450 cm^{-1} são atribuídas as vibrações nos grupos C-H e as bandas estreitas entre 1300 e 1000 cm^{-1} , são referentes ao estiramento C-O (LENGOWSKI *et al.*, 2013; CHANDEL *et al.*, 2014).

A área abaixo de 1550 cm^{-1} é conhecida como região de "impressão digital" do espectro. Ela inclui diversas bandas acopladas devido à rígida interação de seus sistemas de vibração, não sendo a atribuídas de forma clara a grupos específicos (SILVA, 2022).

4.3. Microscopia Eletrônica em Varredura (MEV)

Para investigar a evolução da morfologia da celulose comercial foi utilizada a análise de microscopia eletrônica de varredura apresentada nas figuras 7A, 7B, 7C, 7D e 7E.

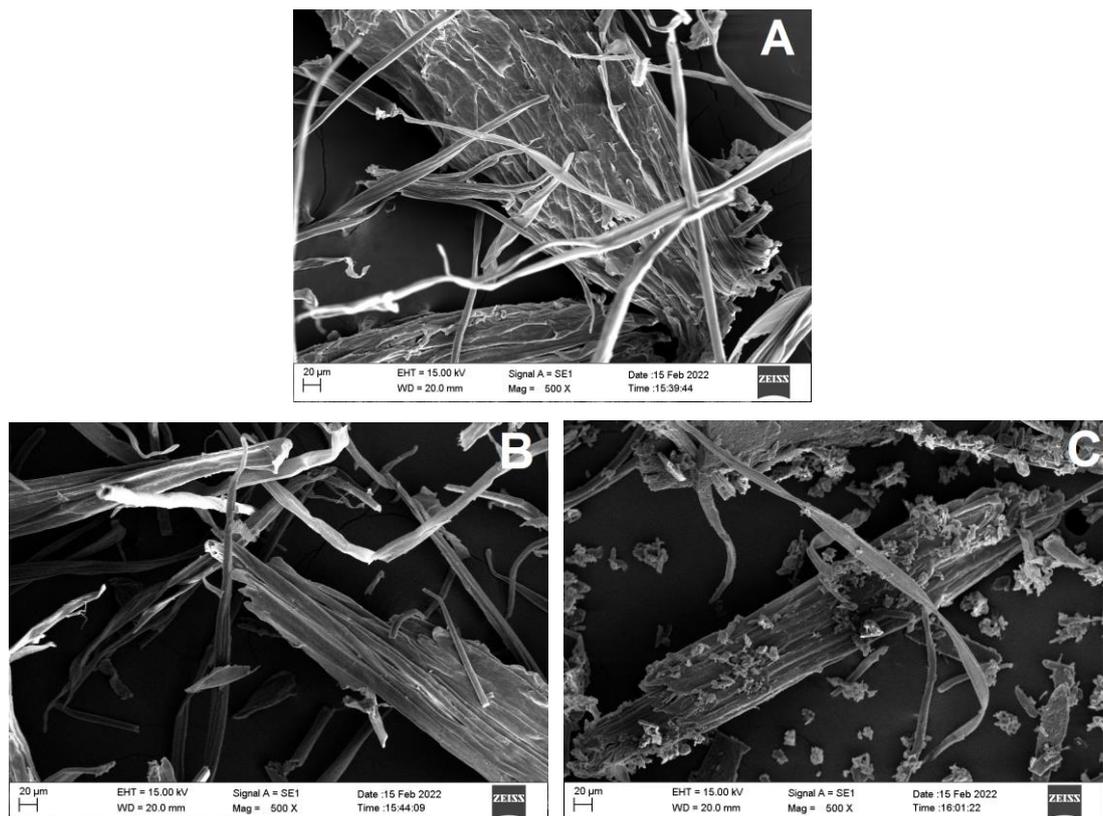
Figura 07- Morfologia das celuloses comerciais após as modificações.

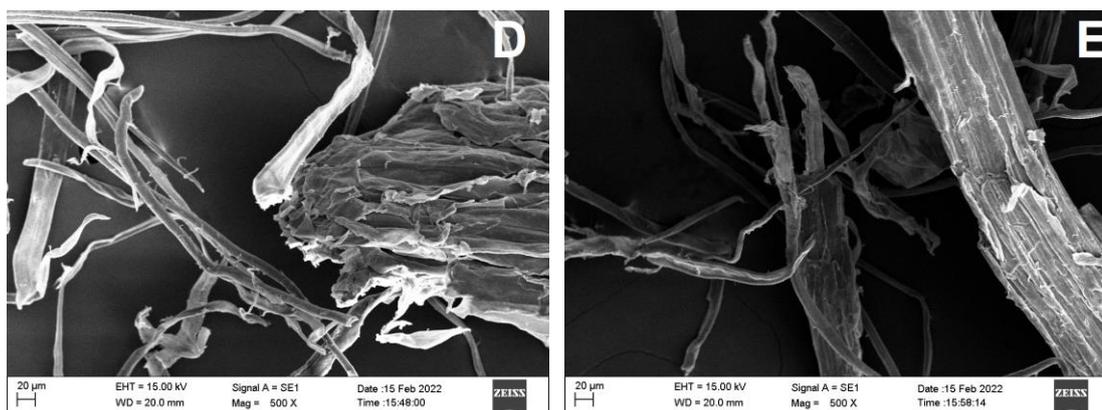


Observa-se que a celulose não modificada (Fig. 7A) apresenta uma estrutura contínua e firme, devido a região a elevada cristalinidade. A celulose CCAG (Fig. 7C) apresenta uma estrutura mais descontínua e porosa quando comparada a CCAC (Fig. 7B, que também se encontra em forma descontínua em pequena escala), devido a eficiência do processo de aumento de amorficidade onde ocorreu a quebra de ligações da sua estrutura. As imagens estão bem visíveis, exceto a CCNM, devido a sua elevada rigidez. As estruturas CCGC (Fig. 7D) e CCGB (Fig. 7E) também se apresentam de forma descontínua e porosa e a CCGB quando comparada com a CCGC, apresenta um bom resultado na sua porosidade com uma alteração significativa na sua morfologia.

Nas figuras 8A, 8B, 8C, 8D e 8E tem-se as morfologias da celulose do bagaço de cana-de-açúcar investigadas na microscopia eletrônica em varredura.

Figura 08- Morfologia das celuloses do bagaço de cana-de-açúcar após as modificações.



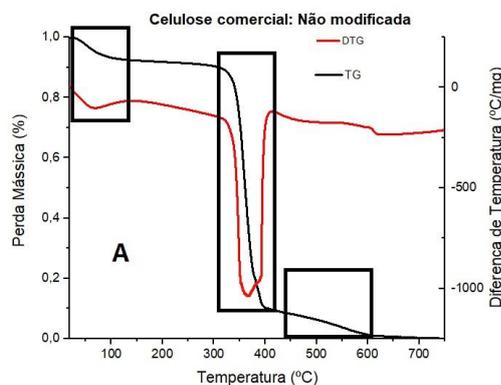


Observa-se que a celulose não modificada (Fig. 8A) apresenta uma estrutura contínua e firme, devido a região a alta cristalinidade. A celulose CBAG (Fig. 8C) apresenta uma estrutura mais descontínua e porosa quando comparada a CBAC (Fig. 8B, que também se encontra em forma descontínua em pequena escala), devido a eficiência de modificação onde ocorreu a quebra de ligações da sua estrutura. As imagens estão bem visíveis, exceto a CBNM, devido a sua elevada rigidez, fazendo com que não consegue visualizar a quebra da estrutura do sólido. As estruturas CBGC (Fig. 8D) e CBGB (Fig. 8E) também se apresentam de forma descontínua e porosa e a CBGB quando comparada com a CBGC, apresenta um bom resultado na sua porosidade com uma alteração significativa na sua morfologia. Esses resultados evidenciaram que a modificação da celulose ficou bastante visível nesse processo.

4.4. Análise Termogravimétrica TG e DTG

As Figuras 09 (A), (B), (C), (D) e (E) apresenta as curvas TG/DTG da celulose comercial modificada e não modificada e a Tabela 07 mostra os eventos ocorridos nas amostras de celulose.

Figura 09- Curvas TG e DTG da celulose comercial modificada e não modificada.



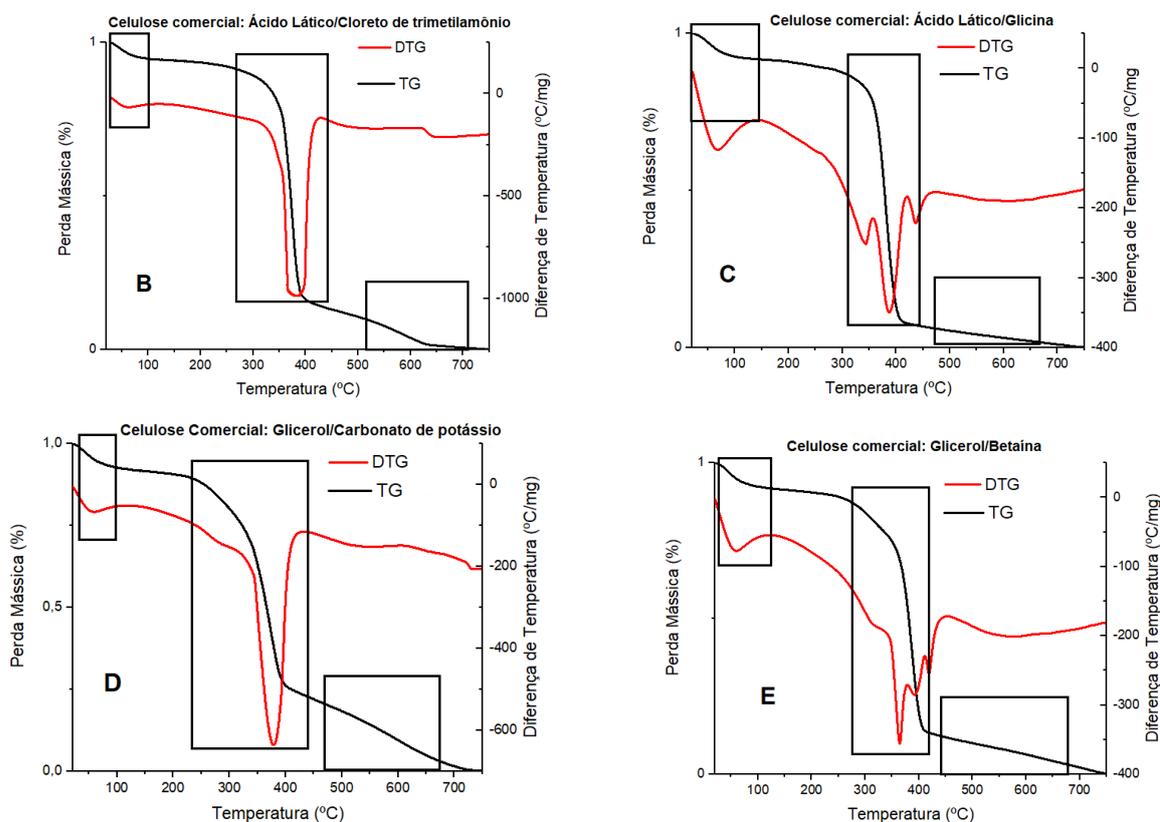


Tabela 07- Eventos ocorridos na celulose comercial.

Celulose	E H₂O (°C)	TDCH (°C)	TDL (°C)	TPM (°C)
CCNM	< 100	300-400	400-600	350
CCAC	< 100	300-400	400-700	390
CCAG	< 100	300-400	400-730	390
CCGC	< 100	250-400	400-730	390
CCGB	< 100	275-400	400-740	360

As curvas de TG e DTG das amostras de celulose comercial apresentam três eventos de degradação. O primeiro evento com temperaturas inferiores a 100 °C, refere-se a evaporação de água (OLIVEIRA, 2020). O segundo evento em temperaturas no intervalo de 250 °C a 400 °C, sendo atribuída a temperatura de degradação da celulose e hemicelulose (LIN, C.; LU, C., 2021). O terceiro evento que ocorre no intervalo de temperatura entre 400 °C a 740 °C é atribuído a temperatura de degradação da lignina (OLIVEIRA, 2020). Observa-se que as temperaturas de perda máxima média estão em torno de 370 °C, como mostrado na Tabela 06.

As Figuras 10 (A), (B), (C), (D) e (E) apresenta as curvas TG/DTG da celulose do bagaço de cana-de-açúcar modificada e não modificada e a Tabela 08 mostra os eventos ocorridos no material submetido a análise termogravimétrica.

Figura 10- Curvas TG e DTG da celulose do bagaço de cana-de-açúcar modificada e não modificada.

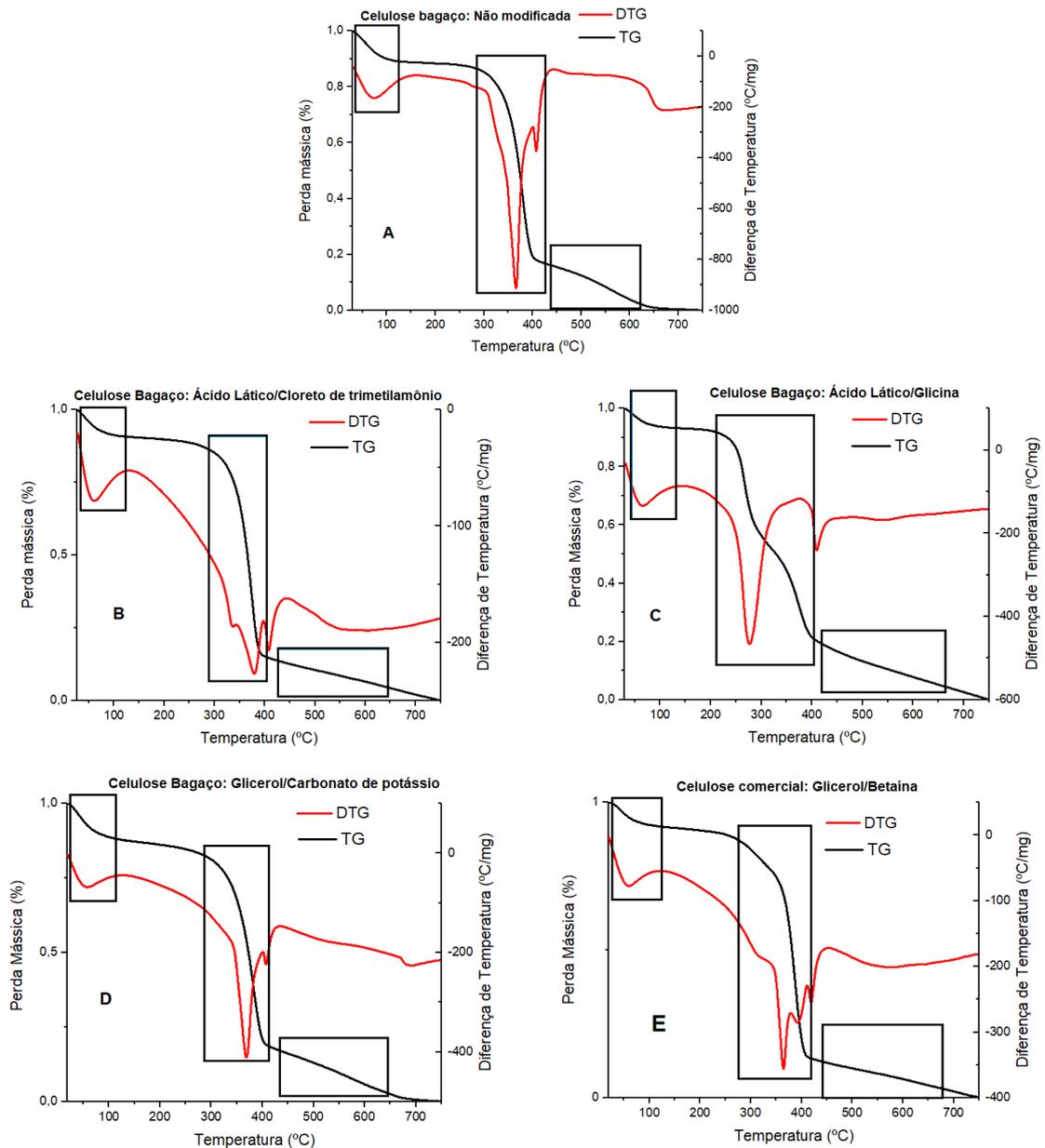


Tabela 08- Eventos ocorridos na celulose do bagaço de cana-de-açúcar.

Celulose	E H₂O (°C)	TDCH(°C)	TDL (°C)	TPM (°C)
CBNM	< 100	280-400	400-650	375
CBAC	< 100	290-400	400-750	390
CBAG	< 100	225-400	400-750	280
CBGC	< 100	300-400	400-700	390
CBGB	< 100	275-400	400-750	360

Observou-se uma similaridade nas curvas junto a celulose comercial que em temperaturas inferiores a 100 °C, também houve perda mássica relacionada a umidade e que a perda intensa de celulose e hemicelulose ocorreu nos intervalos de temperatura entre 275 °C e 400 °C e lignina entre 400 °C e 750 °C com perda mássica máxima em torno de 350 °C. Diante desses eventos, a temperatura de solubilização de 80 °C referente a metodologia desse estudo não ocorreu perda mássica de celulose, visto que a degradação da mesma ocorre próximo a 225 °C, temperatura não alcançada no procedimento experimental. A única perda considerável de modo parcial nessa temperatura de 80 °C foi somente de umidade, logo evidencia-se que a celulose estava integralmente na amostra.

4.5. Difração de raios-X (DRX)

Amostras de celulose comercial e do bagaço de cana-de-açúcar, ambas modificadas e não modificadas foram submetidas à análise de difração de raios-X a fim de determinar o índice de cristalinidade. O percentual de cristalinidade dos materiais foi calculado a partir da Equação 02, a qual relaciona o pico de difração do material cristalino, em torno de $2\theta = 22^\circ$, com o pico de intensidade da difração do material amorfo, perto de $2\theta = 15^\circ$ (BRIENZO et al., 2017).

$$IC = \left(\frac{I(200) - I(110)}{I(200)} \right) \times 100 \quad (2)$$

em que: IC – Índice ou grau de cristalinidade (%); I (200) – Pico de intensidade da difração que representa a fração cristalina (em torno de $2\theta = 22^\circ$) e I (110) – Pico de intensidade da difração que representa a fração amorfa (em torno de $2\theta = 15^\circ$).

A Figura

11, por sua vez, apresenta uma combinação dos difratogramas de

raios-X da celulose não modificada (CCNM) e modificada com as misturas eutéticas: ácido láctico/cloreto de trimetilamônio (CCAC), ácido láctico/glicina (CCAG), glicerol/carbonato de potássio (CCGC) e glicerol/betaina (CCGB) todas modificadas no tempo de 4 h a uma temperatura de 80 °C.

Figura 11- Difratogramas da celulose comercial (A) e da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (B).

Os difratogramas apresentaram uma semelhança, independente da mistura eutética utilizada. Apresentam-se três planos em torno de 2θ : 12,0°, 20,0° e 23,0°, com características iguais as da celulose comercial e que correspondem aos planos cristalográficos (110), (200) e (040). Nenhum subproduto foi formado na modificação da celulose, o que valida a utilização dessas misturas eutéticas. O pico mais elevado, com alta cristalinidade está em torno do eixo horizontal na faixa de 22,5° e o pico mais largo, com alta amorficidade está em torno de 2θ na faixa de 12°. E o pico menos intenso está em torno de 2θ na faixa de 20,0°. A região que vai de $2\theta = 30^\circ$ a $2\theta = 50^\circ$ corresponde a parte amorfa, atribuídas a celulose, hemicelulose e lignina (PRAMASARI et al., 2023). A Tabela 09 a seguir, explana o índice de cristalinidade (IC) da amostra não modificada e das amostras modificadas de celulose.

Tabela 09- Índice de Cristalinidade (IC) da Celulose.

Amostra	I (110)	I (200)	IC (%)
CCNM	892	2714	67,1
CCAC	981	2361	58,4
CCAG	2114	3551	40,5

CCGC	1846	4739	61,0
CCGB	3451	5999	42,5
CBNM	915	1535	40,4
CBAC	942	1485	36,6
CBAG	2292	3148	27,2
CBGC	2991	4855	38,4
CBGB	4256	6208	31,4

A partir dos índices de cristalinidade obtidos na Tabela 07, verificou-se que a cristalinidade das celulosas modificadas foi reduzida devido a interação com as misturas eutéticas. A mistura CCAG, não conhecida em estudos anteriores possui uma boa viabilidade de aumento de amorficidade quando comparado com a CCAC, conhecida em outros estudos. A CCGB, também não conhecida em estudos, possui uma cristalinidade maior quando comparada com a CCGC, conhecida na literatura, todavia, mesmo com essa maior cristalinidade, ainda possui uma boa amorficidade quando comparada com a celulose não modificada (CCNM).

A mistura CBAG, também não conhecida em estudos anteriores possui uma boa viabilidade de redução de cristalinidade quando comparado com a CBAC, conhecida em outros estudos. A CBGB, também não conhecida na literatura possui uma cristalinidade maior quando comparada com a CCGC, conhecida na literatura, todavia, mesmo com essa maior cristalinidade, ainda possui uma boa parte amorfa quando comparada com a celulose não modificada (CCNM).

Esses resultados de índice de cristalinidade podem ser comparados com Sharma et al., (2021) que submeteu a celulose da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar com cloreto de colina e glicerol e obteve uma redução de cristalinidade de 64,8% para 52,78%. Nesse trabalho, foi utilizado a celulose com glicerol e carbonato de potássio, onde a cristalinidade foi reduzida de 67,1% para 61,0% para a celulose comercial e 40,4% para 38,4% para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar interagida com essa mistura eutética. A celulose com glicerol e betaína obteve uma diminuição na cristalinidade de 67,1% para 42,5% para a celulose comercial e 40,4% para 31,4% para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar. A mistura eutética glicerol/betaína não conhecida na literatura obteve um bom resultado na redução de cristalinidade de celulose em comparação com outros estudos.

5. CONCLUSÕES

A celulose, sendo um material com elevada cristalinidade, pode sofrer modificações quando interage com misturas eutéticas, possibilitando uma redução da fase cristalina e conseqüentemente um aumento da fase amorfa. Neste estudo, observou-se, por meio da solubilização e das caracterizações, que as estruturas morfológicas das celulosas submetidas a todas as misturas eutéticas foram modificadas, porém, as misturas não conhecidas em outros estudos (ácido láctico/glicina e glicerol/betaína) tiveram um maior percentual de solubilização, além de apresentarem menores índices de cristalinidade. A celulose modificada com a mistura ácido láctico/glicina, apresentou uma maior redução na cristalinidade, sendo para a celulose comercial, 40,5% e celulose do bagaço de cana-de-açúcar, 27,2%.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. “Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids” **American Chemical Society**.126,9142- 9147, 2004.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEEDA, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**. v. 1, p. 70-71, 2003.

AKHTAR, J. and AMIN, N.A.S. (2011) A Review on Process Conditions for Optimum Bio-Oil Yield in Hydrothermal Liquefaction of Biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, 1615-1624. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>

BAGHAEI, Behnaz; SKRIFVARS, Mikael. All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications. **Molecules (Basel, Switzerland)**, Switzerland, v. 25, n. 12, p. 2836, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules25122836>.

BAI, Yan et al. Preparation and application of cellulose gel in flexible supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, [s. l.], v. 42, p. 103058, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103058>.

BAJPAI, Pratima. Physical and chemical characteristics of lignocellulosic biomass. **Lignocellulosic Biomass in Biotechnology**, [s. l.], p. 11–24, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821889-1.00001-1>

BEZERRA, F. S.; COSTA, D. C. F.; KOBLITZ, M. G. B. Aproveitamento integral de matérias-primas oleaginosas com “solventes verdes”: revisão e oportunidades. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, 2020.

BRIENZO, M.; FIZIKOLO, S.; BENJAMIM, L. T.; GoRGENS, J.; Influence of pretreatment severity on structural changes, lignin content and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse samples. In: **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4862-4874, 2017.

CAO, L.; ZHANG, C.; CHEN, H.; TSANG, D. C. W.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 1184–1193, 2017.

CHANDEL, A. K; ANTUNES, F. A. F.; ANJOS, V.; BELL, M. J. V.; RODRIGUES, L. N.; POLIKARPOV, I.; DE AZEVEDO, E. R.; BERNARDINELLI, O. D; ROSA, C. A.; PAGNOCCA, F. C.; DA SILVA, S. S. Multi-scale structural and chemical analysis of sugarcane bagasse in the process of sequential acid-base pretreatment and ethanol production by *Scheffersomyces shehatae* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, p. 63, 2014.

CHEN, Rong et al. Methanogenic degradation of toilet-paper cellulose upon sewage treatment in an anaerobic membrane bioreactor at room temperature. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 228, p. 69–76, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.12.089>

CHEN, Xi et al. Advanced Nanowood Materials for the Water–Energy Nexus. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 33, n. 28, p. 2001240, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ADMA.202001240>

CHEN, Y.; DONG, L.; MIAO, J.; WANG, J.; ZHU, C.; XU, Y.; CHEN, G. Y.; LIU, J. Hydrothermal liquefaction of corn straw with mixed catalysts for the production of bio-oil and aromatic compounds. **Bioresource Technology**, v. 294, n. August, p. 122148, 2019.

CHEN, Y. L.; ZHANG, X.; YOU, T. T.; XU, F. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review. **Cross Mark**, China, 26, 205-213, nov/2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2130-7>.

CHOURASIA, V. R.; PANDEY, A.; PANT, K. K.; HENRY, R. Improving enzymatic digestibility of sugarcane bagasse from different varieties of sugarcane using deep eutectic solvent pretreatment. **Bioresource Technology**, V. 337, 2021.

CONAB. Boletim da Safra da Cana-de-Açúcar. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>> Acesso em: abr. 2022.

CRUZ, L. P.R. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecidos de algodão tingido com corante índigo**. 125f. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

DE LIMA, V. H. **Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja**. 108f. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

DUARTE, Hugo Manuel Matias. **Desenvolvimento e caracterização de solventes aquosos para a dissolução de celulose: reologia e comportamento de fase**. 98 f. 2014. - Universidade do Algarve, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/http://hdl.handle.net/10400.1/7056>

FRANCISCO, M.; BRUINHORST, A.; KROON, M. “Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents” **Green Solvents**, 52,3074- 3085, 2013.

FRANCISCO, M.; BRUINHORST, A.; KROON, M. “New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing” **Green Chemistry**.14,2153-2157, 2012.

GOLLAKOTA, A.R.K. & KISHORE, NANDA & GU, SAI, 2018. "A review on hydrothermal liquefaction of biomass," **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, vol. 81(P1), pages 1378-1392.

HUANG, Hailong et al. NMR Study on the Roles of Li⁺ in the Cellulose Dissolution Process. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 618–624, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B04177>.

INAMUDDIN (org.). Binders Such as Adhesives, Gums, Wallpaper Paste, Resins, or Any Subclass in Polymer Division. In: **Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. p. 71–84. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781315371184-12>.

JESUS, L. F. M.; FERREIRA L. A.; DECHANDT, C. R. P. (2018). Degradação lignocelulósica por hidrólise enzimática visando a produção de etanol. **Revista Técnico-Científica do IFSC**, v. 2, n. 7.

JIMAT, Dzun Noraini; AVICEENA. Isolation of microfibrillated cellulose (MFC) via fungal cellulases hydrolysis combined with ultrasonication. Multifaceted Protocol in **Biotechnology**, [s. l.], p. 109–118, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-981-132257-0_10

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. July 2019, 2020.

LEE, Christopher M. et al. Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: Identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 991–1000, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10570-013-9917-3>.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHAES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis (IPEF)**, v. 41, p. 185-194, 2013.

LI, Y. Y. et al. Review of Recent Development on Preparation, Properties, and Applications of Cellulose-Based Functional Materials. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2018, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/8973643>.

LIN, C; LU, C. Development perspectives of promising lignocellulose feedstocks for production of advanced generation biofuels: A review: **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 136, p. 110445, Feb. 2021.

LIU, Y., SONG, H., KOU, J., & ZOU, Z. Barriers to Decision Making among Substance Addicts: **Behavioral Manifestations, Causes and Interventions**, 2014.

LIU, Y. et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 112, p. 532–546, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.04.016>

LONG, W. et al. State-of-art review on preparation, surface functionalization and biomedical applications of cellulose nanocrystals-based materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 186, p. 591–615, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.07.066>

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. N. O etanol de segunda geração no Brasil: políticas e redes sociotécnicas. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, n. 100, p. 1-32, 2019.

MALAEKE H, HOUSAINDOKHT MR, MONHEMI H, IZADYAR M (2018) Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification. **J Mol Liq** 263:193–199.

MARQUES, T.S.N. **Dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica com misturas de baixa temperatura de transição vítrea ou eutética**. Universidade de Coimbra, 2015.

MATHER, Robert R.; WARDMAN, Roger H. **The chemistry of textile fibres**. Cambridge, England: RSC Publishing, 2011.

MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINDMAN, B., **Cellulose** 2012, 19, 581-587.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.

MORAES, Douglas M. et al. Environmentally-responsible corporate: Actions analysis of Latin American pulp and paper industry. **Environmental Challenges**, [s. l.], v. 4, p. 100153, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100153>

MUDDASAR, Muhammad et al. Cellulose: Characteristics and applications for rechargeable batteries. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 219, p. 788–803, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.08.026>.

NAGARAJAN, Sanjay et al. Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. **Renewable & sustainable energy reviews**, [s. l.], v. 77, p. 182–192, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.118>.

NIST- National Institute of Standards and Technology, 2014, <http://webbook.nist.gov/> [8 de Novembro de 2014].

OKOUFU, S.I. et al (2020) Deep eutectic solvent pretreatment of Bambara groundnut haulm for enhanced saccharification and bioethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**.

OLIVEIRA, L. M. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. 108 f. 2017. - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, [s. l.], 2017.

OLIVEIRA, M. R. **Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da plaha de cana-de-açúcar**. 2020. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020.

PETRIDIS, L.; SMITH, J. C. “Molecular-level driving forces in lignocellulosic biomass deconstruction for bioenergy”. **Nature Reviews Chemistry**, 2 (11): 382-389, 2018.

PETER, Zugenmaier. Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 254, p. 117417, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117417>.

PINKERT, A. **Investigation of the use of ionic liquids for superior biomass processing**. Doctor of Philosophy. University of Canterbury, 2011.

POLETTO, Matheus; PISTOR, Vincios; J., Ademir. Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. In: **Cellulose - Fundamental Aspects**. [S. l.]: InTech, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/50452>.

PRAMASARI, D. A.; OKTAVIANIM.; THONTOWIA.; PURNAWANA.; ERMAWARR A.; SONDARI.; NINGRUM, R. S.; LAKSANA, R P. D.; LIANAWATI, A.; FAHREZI, M. Z. M.; SALSABILA, Q.; HERMIATI, E. The use of hemicellulose acid hydrolysate for hydrolysis of sugarcane trash and its fermentation for producing xylitol. **Industrial Crops e Products**, n 193, 2023.

REN HW, CHEN CM, WANG QH, ZHAO DS, GUO SH (2016) The properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose. **BioResources** 11:5435–5451.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, p. 136–144, 2015.

RUIZ, H. A.; RODRÍGUEZ-JASSO, R. M.; FERNANDES, B. D.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: **A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35–51, 2013.

SALLEH, Kushairi Mohd et al. Cellulose and its derivatives in textiles: primitive application to current trend. 2. In: MONDAL, Md. Ibrahim H B T - **Fundamentals of Natural Fibres and**

Textiles (org.). **The Textile Institute Book Series**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2021. p. 33–63. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821483-1.00014-0>

SATARI, B.; KARIMI, K.; KUMAR, R. Cellulose solvent-based pretreatment for enhanced second-generation biofuel production: a review. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 1, p. 11–62, 2019.

SILVA, C. **Bagaço de cana-de-açúcar combinado com sais de ferro: novos adsorventes com potencial para emprego na adsorção de corante**. São Paulo: Editora Dialética, 2022.

SOUZA, C. C.; CARNEIRO JK, J. B. A.; CRISTALDO, M. F.; CASTELÃO, R. A.; FRAINER, D. M.; VIGANÓ, H. H. G. Previsão de produção de cana-de-açúcar e seus derivados, através de ARIMA, no período de 2020 a 2025, na macrorregião Centro-Sul do Brasil. *Research, Society and Development*. v. 11, n. 4, 2022.

TAGHIPOUR, A.; RAMIREZ, J. A.; BROWN, R. J.; RAINEY, T. J. A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 115, n. August, p. 109355, 2019.

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. **Cellulose Fibers: Bio- and NanoPolymer Composites**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7>.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011.

VARILLA-MAZABA, A.; RAGGAZO-SANCHEZ, J.A.; CALDERON-SANTOYO, M.; GOMEZ-RODRÍGUEZ, J.; AGUILAR-USCANGA, M.G. Optimization of lignin extraction by response surface methodology from sugarcane bagasse using deep eutectic solvents (DES). *Industrial Crops & Products*, n. 184, 2022.

VASSILEV ET AL. 2012 – VASSILEV, S., BAXTER, D., ANDERSEN, L., VASSILEVA, C. AND MORGAN, T. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94, pp. 1–33.

VERMA, Chandrabhan et al. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, [s. l.], v. 13, p. 100162, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2019.100162>

WANG, G. et al. Structure and properties of cellulose/HAP nanocomposite hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s. l.], v. 186, p. 377–384, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.07.060>

WANG, J; WANG, Y; MA, Z; YAN, L. Dissolution of highly molecular weight cellulose isolated from wheat straw in deep eutectic solvent of Choline/L-Lysine hydrochloride. **Ke Ai, China**, 5, 232-239, mar/2020. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.03.010>.

WANG, N.; XU, B.; WANG, X.; LANG, J.; ZHANG, H. Chemical and Structural Elucidation of Lignin and Cellulose Isolated Using DES from Bagasse Based on Alkaline and Hydrothermal Pretreatment. **Polymers**, v. 14, n.14, 2022.

WANG, S; DAI, G; YANG, H. and LUO, Z. “Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review,” **Prog. Energy Combust. Sci.**, vol. 62, pp. 33–86, 2017.

YAN, Guihua et al. Recent advances on sustainable cellulosic materials for pharmaceutical carrier applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 244, p. 116492, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116492>.

YANG, J.; HE, Q. S.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, n. May, p. 926–945, 2019.

YAO, L.; CUI, P.; CHEN, X.; YOO, C. G.; LIU, Q.; MENG, X.; XIONG, L.; RAGAUSKAS, A. J.; YANG, H. A combination of deep eutectic solvent and ethanol pretreatment for synergistic delignification and enhanced enzymatic hydrolysis for biorefinery process. **Bioresource Technology**, v. 350, 2022.

YOON, L.W.; RAFIB, I. S.; NGOHC, G. C. Feasibility of eliminating washing step in bioethanol production using deep eutectic solvent pretreated lignocellulosic substrate. **Chemical Engineering Research and Design**, n. 179, p. 257–264, 2022.

ZHANG, Lihua et al. Swelling and dissolution of cellulose in binary systems of three ionic liquids and three co-solvents. **Cellulose**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 4643–4653, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03844-4>.

ZHANG, Q.; VIGIER, K. D. O.; ROYER, S.; JEROME, F., **Chemical Society Reviews** 2012a, 41, 7108-7146.

Zhang QH, Benoit M, Vigier KD, Barrault J, Jerome F (2012b) Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization. **Chem Eur J** 18:1043–1046

ZHAO, Qiuling et al. Feasibility of solar thermochemical natural gas desulphurization and hydrogen generation with a membrane reactor. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v.