UNIVERSIDADE DO VALE DO JEQUITINHONHA E MUCURI UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS **UFVJM**

NATHÁLIA DIAS ARAÚJO

PRÉ – TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DE PALHA E SABUGO DE MILHO, E DE PALHA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G

NATHÁLIA DIAS ARAÚJO





PRÉ – TRATAMENTO ORGANOSSOLVE DE PALHA E SABUGO DE MILHO, E DE PALHA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, VISANDO A PRODUÇÃO DE ETANOL 2G

Dissertação apresentada ao Programa de Pósgraduação em Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia/ Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Coorientadoras: Profa. Dra. Milla Alves Baffi

Profa. Dra. Líbia Diniz Santos

UBERLÂNDIA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A659a Araújo, Nathália Dias, 1994-

2022

Pré – tratamento organossolve de palha e sabugo de milho, e de palha e bagaço de cana-de-açúcar, visando a produção de etanol 2G [recurso eletrônico] / Nathália Dias Araújo. - 2022.

Orientador: Daniel Pasquini. Coorientadora: Milla AlvesBaffi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5082

Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.

1. Biocombustiveis. I. Pasquini, Daniel, 1977-, (Orient.). II. Baffi, Milla Alves, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. IV. Título.

CDU: 620.95

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902



Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| Programa de Pós- Graduação em: | Biocombustíveis | | | | | |
|--|---|-----------------|-------|--------------------------|-------|--|
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado Acadêmico, 044, PPBIC | | | | | |
| Data: | 30 de setembro de 2022 | Hora de início: | 08:00 | Hora de encerramento: | 10:45 | |
| Matrícula do Discente: | 12012PGB002 | | | | | |
| Nome do Discente: | Nathália Dias Araújo | | | | | |
| Título do Trabalho: | Pré-tratamento organossolve de palha e sabugo de milho, e de palha e bagaço de cana-de-açúcar, visando a produção de etanol 2G | | | | | |
| Área de concentração: | Biocombustíveis | | | | | |
| Linha de pesquisa: | Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis | | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado | | | | | |

Reuniu-se em ambiente virtual com link meet.google.com/jpt-gxqx-zex, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia; Daniel Alves Cerqueira, da Universidade Federal do Triângulo Mineira; e Daniel Pasquini, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 10:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/09/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Alves Cerqueira**, **Usuário Externo**, em 30/09/2022, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539</u>, <u>de 8 de outubro de 2015</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?
acesso_externo=0, informando o código verificador **3896423** e o código CRC **1580D21B**.

Referência: Processo nº 23117.065812/2022-11 SEI nº 3896423

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela graça da vida e saúde para que hoje eu possa concluir minha dissertação;

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Pasquini, por aceitar orientar o meu trabalho de pesquisa e me conduzir com calma e sabedoria, indicando a direção correta que o trabalho deveria trilhar:

A minha professora de curso Prof^a Dr^a Milla Alves Baffi, pela dedicação e atenção essenciais para que meu trabalho fosse concluído satisfatoriamente;

Sou grata à minha família pelo apoio que sempre me deram durante toda a minha vida, minha avó Juraci Rodrigues Barbosa que sempre me incentivou nos estudos, e a nunca desistir dos objetivos, por mais ásperos que pudessem ser;

Quero agradecer a Sueli Carneiro Ramos, que diversas vezes me auxiliou em minhas pesquisas;

Agradeço a Dra. Patrísia de Oliveira Rodrigues, por todo comprometimento e atenção empenhados no meu trabalho;

Também quero agradecer à Universidade Federal de Uberlândia e ao seu corpo docente, o qual demonstrou estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

RESUMO

A produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos agroindustriais, evitando sentido fontes vegetais alimentícias é uma alternativa para substituir combustíveis e produtos derivados do petróleo. Quando se trata de materiais lignocelulósicos para a produção-doetanol 2G, encontra-se uma ampla variedade de biomassas, como é o caso da palha e sabugo do milho e da palha e bagaço da cana-de-açúcar. Entretanto, devido à complexidade do material se faz necessário realizar um pré-tratamento da biomassa para que essa estrutura se torne mais acessíveis e posteriormente ser realizado o processo de hidrólise, nos tempos de 24 horas, 48 hporas e 72 horas, com temperatura de 50°C e rotação de 150 rpm. Neste trabalho foi realizado o pré-tratamento organossolve etanol/água com palha e sabugo do milho e palha e bagaço da cana-de-açúcar, com intuito de se obter uma polpa rica em celulose para posterior uso em hidrólise enzimática e produção de etanol de segunda geração. As biomassas e as polpas obtidas foram caracterizadas quanto a sua principal composição química (celulose, hemiceluloses, lignina). As biomassas pré-tratadas foram submetidas ao processo de hidrólise enzimática e a eficiência das hidrólises foram inicialmente avaliadas com relação aos teores deaçúcares redutores totais obtidos, todas as biomassas analisadas tiveram boa quantidade de açúcares fermentáveis, apesar do bagaço de cana apresentar maior disponibilidade de celulose para se fracionar, o sabugo de milho apresentou melhor reação ao processo organossolve com um bom índice de solubilização de hemiceluloses e disponibilidade de celulose, consequentemente, ocasionou uma quantidade de açúcares redutores totais superior as demais biomassas avaliadas, em qualquer tempo avaliado neste trabalho, tendo como ponto ótimo de reação 72 horas.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; Pré-tratamento; Hidrólise; Fermentação.

ABSTRACT

The production of second-generation ethanol from agro-industrial residues, avoiding in this sense plant food sources, is an alternative to replace fuels and petroleum-derived products. When it comes to lignocellulosic materials for the production of 2G ethanol, there is a wide variety of biomasses, such as corn straw and cob and sugarcane straw and bagasse. However, due to the complexity of the material, it is necessary to carry out a pre-treatment of the biomass so that these structures become more accessible and then carry out the hydrolysis process, in the times of 24 hours, 48 hours and 72 hours, with a temperature of 50 °C and rotation of 150 rpm. In this work, an organosolve ethanol/water pretreatment with corn straw and cob and sugarcane straw and bagasse was carried out, in order to obtain a pulp rich in cellulose for later use in enzymatic hydrolysis and production of ethanol from second generation. The biomasses and pulps obtained were characterized as to their main chemical composition (cellulose, hemicelluloses, lignin). The pre-treated biomasses were submitted to the enzymatic hydrolysis process and the hydrolysis efficiency was initially evaluated in relation to the levels of total reducing sugars obtained. cellulose to fractionate, the corn cob showed a better reaction to the organosolve process with a good index of hemicellulose solubilization and cellulose availability, consequently, it caused a higher amount of total reducing sugars than the other evaluated biomasses, at any time evaluated in this work, having as optimal reaction point 72 hours.

Keywords: Lignocellulosic biomass; Pre-treatment; Hydrolysis; Fermentation.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1. Representação esquemática da parede celular da célula vegetal |
|---|
| Figura 2. Representação das ligações de hidrogênio supramolecular da celulose |
| Figura 3. Estruturas dos álcoois cumarílico(I), coniferílico (II) e sinapílico (III) |
| Figura 4.Esquema de uma estrutura química da lignina |
| Figura 5. Representação da cana-de-açúcar |
| Figura 6. Componentes externos do sabugo do milho |
| Figura 7. Esquema ilustrando a ruptura das interações entre os três principais constituintes de biomassa lignocelulósica |
| Figura 8. Composição da biomassa in natura |
| Figura 9. Composição química das biomassas obtidas após o pré-tratamento |
| Figura 10. Açúcares Redutores Totais Sabugo de Milho bruto e Pré-tratada(g/L) produzidos apó |
| hidrólises, nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas |
| apóshidrólises, nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas |
| Figura 12. Açúcares Redutores Totais Palha de Milho Bruto e Pré-tratada (g/L) produzidos |
| apóshidrólises, nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas40 |
| Figura 13. Açúcares Redutores Totais Bagaço de cana Bruto e Pré-tratada (g/L) |
| produzidos apóshidrólises, nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas41 |
| Tabela: |
| Tabela 1. Principais Técnicas De Pré-Tratamento De Biomassa Lignocelulósica |

SUMÁRIO

| 1. | INTRODUÇÃO | 11 |
|----------------|--|----------|
| 2. | OBJETIVOS | 13 |
| 2.1. | Objetivo geral | 13 |
| 2.2. | Objetivos específicos | |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 3.1. | Resíduos lignocelulósicos | 14 |
| 3.2. | Pricipais constituintes da biomassa lignocelulósica | |
| | .Celulose | |
| | 2. Lignina | |
| 3.2 | Bagaço e a palha da cana-de açúcar | |
| 3.34. | Cultura do Milho | 20 |
| 3.5. | Pré-tratamentos | 21 |
| 3. 6. | Processos Organossolve | |
| 3.7. | Hidrólise enzimática | |
| <i>3.7.</i> 4. | MATERIAL E MÉTODOS | |
| 4.1 | Matéria Prima | |
| | Pré-Tratamento organossolve | |
| 4.3 | Caracterização da biomassa e das polpas | |
| 4.4 | Teor de lignina Klason insolúvel | 20 28 |
| 4.5 | Teor de lignina Klason solúvel | |
| | Teor de polissacarídeos | |
| 4.7 | Teor de cinzas | |
| 4.8 | Hidrólise Enzimática | |
| 4.9 | Quantificação dos Açúcares Redutores totais (ART) | |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | |
| 5.1 | Composição Química da Matéria-prima | |
| | | |
| 5.2 | Pré-tratamento e caracterização das biomassas pré-tratadas | |
| 5.3 | Açúcares Redutores obtidos na hidrólise enzimática | |
| 6. | Conclusão | |
| 7. | Referências | 42 |

1. INTRODUÇÃO

A ampla vinculação do planeta em relação ao petróleo e seus derivados, até o dado momento, tem sido motivo de debates entre as maiores potências econômicas internacionais na questão da geração de energia. A plausível diminuição na oferta de tais combustíveis e o acréscimo na emissão de poluentes, originando mudanças climáticas graves, têm impulsionado a procura por fontes de energia sustentáveis (ISLAM; WANG; REHMAN; DONG; HSU; LIN; LEU, 2020)

O Brasil possui ampla capacidade agroindustrial, aumentando assim a escala de resíduos gerados, e consequentemente os impactos ao meio ambiente e a saúde da população. Desta forma, inovações tecnológicas são empregadas com o objetivo de reciclar e reutilizar os materiais agropecuários de maneira correta (MOHAN et al., 2016).

A produção de etanol utilizando resíduos de biomassa é denominada como etanol de segunda geração ou etanol celulósico (2G). Diante a sua não competitividade com fontes alimentícias, os materiais lignocelulósicos tem sido uma alternativa com alto potencial para substituir combustíveis e produtos derivados do petróleo (ROSALES-CALDERON e ARANTES, 2019).

Além da versatilidade, a biomassa lignocelulósica proporciona uma gama de benefícios em relação as outras fontes, como a multiplicidade e disponibilidade existentes a nível global, além de fornecer a probabilidade de produção local, através da utilização de resíduos (BURUIANA et. al 2014). Nesta perspectiva, o uso de biomassas lignocelulósicas possui ainda mais destaque, pois está disponível em abundância, tanto na sua forma natural (florestas, capim, entre outros) com fins energéticos ou não, quanto na forma de resíduos da agroindústria (bagaço de cana- de- açúcar, palha de milho, palha de cana-de-açúcar entre outros), o que faz com que se maximize a lucratividade do cultivo. No entanto, a utilização de biomassa lignocelulósica acarreta um problema essencial no seu reaproveitamento, que consiste na escassez de processos que sejam economicamente acessíveis para realizar a quebra da biomassa em seus constituintes (celulose, hemiceluloses e lignina). A desconstrução deste material pode ser alcançada através de um pré-tratamento, que tem sido alvo de diversos estudos (MUSSATO, 2016). Os processos de pré-tratamentos em geral tem como função alterar as interações entre lignina, hemicelulose e celulose, reduzir a ação protetora da lignina, reduzir a estrutura cristalina da celulose, tornando a estrutura mais porosa, de forma a tornar os compostos de interesse mais acessíveis. Quando o objetivo é a produção do etanol 2G, o pré-tratamento da biomassa tem como objetivo tornar a celulose apta à hidrólise, aumentando a catálise enzimática, e por consequência o rendimento de açúcares

fermentescíveis. Existem uma gama de tratamentos que podem ser aplicados para esse fim, os quais podem incluir métodos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação de métodos. Os mais utilizados são os processos organossolve, kraft, sulfito e explosão a vapor (BULKAN; FERREIRA; TAHERZADEH, 2021).

Conforme Wei-Kit et al. (2017), menciona o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica através do processo organossolve é feito com uma combinação de solventes orgânicos e água em alta temperatura. Existem muitos tipos de solventes, os mais usados são: etanol, metanol acetona. Em associação com os solventes, também são empregados ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico)(NAIR; SIVAKUMAR, 2020) A alternativa do solvente é determinada pelo processo que está sendo investigado e pelo custo e facilidade de aquisição do solvente. O principal solvente usado no processo organosolve é o etanol, em razão do seu custo ser relativamente baixo, não poluente, fácil recuperação porque tem menor ponto de ebulição podendo ser recuperado por destilação. (BARUAH et al., 2018). Embora existam diversas vantagens ambientais do etanol 2G, a eficiente degradação da lignocelulose representa um gargalo na produção e comercialização biocombustível em grande escala (HONGZHANG; WANG, 2017). Isso se deve a presença de uma lignina de natureza recancitrante e com ligações químicas complexas, que impede a eficiente desestruturação da biomassa, (CHUNG, 2016; PARK; et al., 2018). Dessa forma, é imprescindível a deslignificação da lignocelulose, com a aplicação de pré-tratamentos que permitam diminuir a resistência desses materiais à ação de enzimas hidrolíticas, promovendo a liberação de açúcares fermentescíveis para a produção do etanol 2G (PARK; et al., 2017).

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivo geral

Nesse sentido, visando o reaproveitamento da fração sólida (polpa) de amostras de bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, palha de milho e sabugo de milho serão submetidas a pré-tratamento organossolve para a separação de lignina e hemiceluloses, com a finalidade de avaliar em qual dessas biomassas esse fracionamento será mais efetivo, basendo-se na formação de uma polpa de celulose mais pura.

Investigar a eficiênciado pré-tratamento organossolve na separação da lignina e hemiceluloses, em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar, sabugo e palha de milho, baseando-se na formação de uma polpa de celulose mais pura e sua contribuição na hidrólise enzimática

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a composição da estrutura das biomassas;
- ➤ Realizar o pré-tratamento organossolve etanol/água;
- Quantificar as proporções de açúcares de interesse para a produção de biocombustíveis, entre outros produtos que possam oferecer valor comercial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são a fonte renovável mais abundante na natureza, consistindo principalmente em matérias-primas agroindustriais, resíduos urbanos e madeira de angiospermas e gimnospermas. Essas biomassas são formadas essencialmente por três componentes estruturais que integram a parede celular das plantas: celulose, hemiceluloses, e lignina (Figura 1), numa estrutura cristalina vegetal altamente estável (CALIARI *et al.*, 2017)

Dos materiais citados, os resíduos agroindustriais em particular os residuos agroindustriais de culturas como milho, soja, cana-de-açúcar que possuem destaque para usos energéticos, por serem uma materia prima de facil estocagem, baixo custo e abranger uma vasta variedade. (DHYANI e BHASKAR, 2018)

Vegetal

Lignina

Hemicelulose

Celulose

Citano

Amicrofibrilas de celulose

Figura 1-Representação esquemática da parede celular da célula vegetal

Fonte: Adaptado de RITTER, 2008

Aproximadamente 40 milhões de toneladas de materiais vegetais não comestíveis, abrangendo os caules de trigo, palha de milho (os talos e folhas) e restos da exploração madeireira, que são, em sua maioria, descartados. (FERNANDES,2017). Biomassas como

bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha da canade-açúcar e o sabugo do milho, podem ter um novo aproveitamento para a produção de bioprodutos de valor agregado e também para a produção de biocombustíveis (BAÊTA; *et al.*, 2016; TRAVAINI; *et al.*, 2016).

Além dessa versatilidade vegetal, a biomassa lignocelulósica proporciona uma gama de benefícios em relação a outras fontes, como a multiplicidade e disponibilidade existentes a nível global, pouca conexão de fatores ambientais, além de seu uso representar baixa competição com alimentação humana e animal (BURUIANA; *et. al*, 2014). Nesta perspectiva, reaproveitamento de biomassas lignocelulósicas se destaca, pela alta disponibilidade, tanto na sua forma natural (florestas, capim, entre outros), com fins energéticos ou não, quanto na forma de resíduos da agroindústria (bagaço de cana-deaçúcar, palha e sabugo de milho, palha de cana-de-açúcar, entre outros), o que faz com que se maximize a lucratividade do cultivo. (VALLEJOS; *et. al.*2012).

3.2. Pricipais constituintes da biomassa lignocelulósica

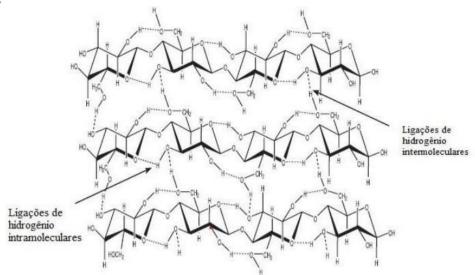
3.2.1. Celulose

É um polissacarídeo, homopolímero de unidades repetidas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo β-1,4 (GALIWANGO et al., 2019)e de estrutura linear abrangendo regiões cristalinas e amorfas e as regiões cristalinas altamente arranjadas conferem proteção e resistência celular na degradação por agentes externos, o que não ocorre com as regiões amorfas, onde a orientação é mais fraca, intermolecular e mais sensível à degradação (BHAT *et al.*, 2019)

As cadeias de celulose são envolvidas em microfibrilas, que são consolidadas por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares, que proporcionam resitência à celulose, essas interações intermoleculares entre as hidroxilas (Figura 2), são responsáveis pela formação das fibras vegetais, tornando a microfibrila mais rigida (ZABED *et al.*, 2016)

De acordo com Isenmann (2016), celulose é uma macromolécula extensa e linear que é constituída por unidades de celobiose, seu indice de cristalinidade variam de acordo com a origem e processsamento de nateria prima, além disso em conjunto com a hemicelulose contêm agrupamento hidroxilas que são responsáveis pela absorção da umidade e pelas ligações de hidrogênio.

Figura 2. Representação das ligações de hidrogênio supramolecular da celulose



Fonte: SANTOS et al. (2012)

3.1.1. Hemiceluloses

As hemiceluloses, também denomidadas de polioses, são heteropolissacarídeos ramificados complexos, que se encontram na fibra vegetal associadas à celulose e lignina, contribuindo para a rigidez da parede celular das plantas (TERRONE et al., 2018) (figura 3). De maneira geral, as hemiceluloses são divididas em quatro grupos de polissacarídeos com estruturas diferentes: (1) xiloglicanos (xilanos); (2) manoglicanos (mananos); (3) xiloglucanos (XG); e (4) β-glucanos de ligação mista. Os polissacarídeos do tipo xilana são os principais componentes da hemicelulose, também denominada de cadeia principal, correspondendo certa de 20 a 30% da massa seca total do tecido vegetal, possuem poucas regiões cristalinas e sua macroestrutura é mais suscetível à entrada de agentes químicos e biológicos (REN; SUN, 2010)

Esses heteropolissacarídeos, com dimensões oligômeras, possuem uma variedade de açúcares nas cadeias, como por exemplo: pentoses (β-D-xilose; α-L-arabinose), hexoses (β-D-manose; β-D-glicose; α-D-galactose) e ácidos (4-ácido metil glucurônico; α-D-galacturônico) (JUNG et al., 2015). As hemiceluloses diferem da celulose por terem diferentes açúcares, cadeias ramificadas e uma massa molecular mais baixa, sendo que seu grau de Polimerização varia de menos de 100 a no máximo 200 (Sun *et al.*, 2014). Devido à esta menor massa molecular, por suas moléculas serem ramificadas com cadeias laterais curtas e estrutura mais amorfa, elas são mais suscetíveis à hidrólise do que a lignina e a celulose (AJAO *et al.*;2018).

3.2.2. Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa, formada essencialmente por componentes fenólicos derivados dos precursores monoméricos: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcoolp-coumarílico (Figura 3)((KELLOCK *et al.*, 2016)

Figura 3. Estruturas dos álcoois cumarílico(I), coniferílico (II) e sinapílico (III).

Fonte: Fengel e Wegener (1989).

Seu material é hidrofóbico e estruturalmente tridimensional, com grande número de ramificações, podendo ser considerada um polifenol, o qual é composto por um arranjo irregular de várias uniões de fenilpropano, que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (VIEIRA,2016) Na literatura, existem diversos modelos de lignina construídos por análises espectroscópicas e funcionais. Na Figura 4 é demostrado um modelo estrutural da lignina adaptada por Silva (2010); Ferreira (2015).

Figura 4. Esquema de uma estrutura química da lignina

Fonte: Adaptado de SILVA (2010) e FERREIRA (2015).

Dependendo da espécie de planta, sua morfologia e reagentes empregados no processo de isolamentos dessas plantas, as distribuições desses grupos funcionais presentes na lignina sofrem variações (SCHUTYSER, W. et al.;2018) Portanto, seu grau de polimerização e sua diversidade, tem relação com sua origem, sendo bem poucas as possibilidades de existência de duas macromoléculas de lignina idênticas com o mesmo sequenciamento de unidades fenólicas (SCHUTYSER, W. et al.;2018)

A lignina tem como característica conferir rigidez e força no caule e tecido, nos materiais lignocelulósicos, fazendo com que se obtenha crescimento ascendente permitindo o fluxo de sais minerais e água, que circulam através do xilema sob pressão negativa, sem gerar colapso do tecido. A aderência entre as fibras de celulose e a lignina é aumentada pelas ligações covalentes entre das cadeias de lignina e os constituintes da celulose e das hemiceluloses (LIU, 2012)

A aptidão de sintetizar da lignina foi uma adequação importante para as plantas, que permitiu que estas se expandam pelo ambiente terrestre. Esta resistência gerada nas plantas diminui a predação de herbívoros, pois, sua estabilidade química faz com que seja indigerível por estes animais (TAIZ; ZEIGER, 2004).

3.2. Bagaço e a palha da cana-de açúcar

O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são geradosnas usinas de açúcar e álcool, como subprodutos resutante da colheita, moagem e esmagamento da cana-de-açucar para extração do caldo da cana. Essa etapa é utilizada no processo de fabricação do açúcar e etanol de primeira geração (1G) (VAZ, 2020)

No país o resíduo que é mais gerado a partir do processamento da can-de-açúcar é o bagaço, fazendo com que sua utilizaçãoa seja visto de maneira positiva no uso de biorrefinarias, pois terá menor custo e possui bastante disponibilidade(CARPIO;Souza,2017;CHANDELL et al.; 2021). A safra de 2021/2022 teve estimativa de produção de 570 milhões de toneladas (CONAB,2022), considerando que 15% desse material é bagaço de cana-de-açúcar somando 85 milhões toneladas de bagaço, que tem como principal destinação a queima em caldeiras de combustão para geração de vapor e eletricidade CARPIO;Souza,2017;CHANDELL et al.; 2021).

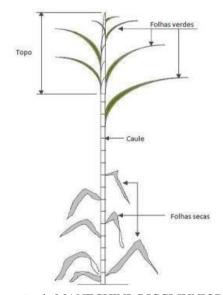
Sua composição (polissacarídeos, lignina e cinzas) é avaliada quimicamente e fisicamente, levando em consideração volume de poros, tamanho e cristalinidade. Tais parâmetros possuem grande influência no tipo de processamento que será adotado para o bagaço de cana e por isso devem ser estudados (VAZ, 2020)

O bagaço da cana-de-açúcar, em relação a seus componentes macromoleculares estruturais, é composto por celulose ($C_5H_{10}O_5$), hemiceluloses ($C_5H_8O_4$) e de lignina($C_7H_{10}O_3$).e sua e por uma macromolecula que passa por inúmeras modificações se torna interessante para produção de materias distintos e também aplicações diversas(BEZERRA W.F.P; *et al.*;2022)

Os resíduos da cana também são utilizados na coogeração de energia elétrica. Para se determinar o poder calorífico deste material é necessário o conhecimento das propriedades físicoquímicas de cada componente. Energeticamente, o bagaço da cana demonstra ser uma opção acessível, mostra-se uma opção viável e atrativa. No caso de o bagaço e a palha da cana-deacúcar serem utilizados exclusivamente para a produção de energia elétrica, seria possível produzir cerca de 200 kW/h de energia elétrica por tonelada de cana em sistemas eficientes; as usinas produzem menos do que 50 kW/h por tonelada. Com a reforma do setor elétrico, em 1999, o produtor independente de energia passou a ter acesso à rede de transmissão e distribuição, o que permitiu que usinas de cana-de-açúcar conseguissem monetizar a energia eletrica (DIAS *et.al*;2013).

A palha da cana-de-açúcar é um resíduo gerado pelo desfolhamento da cana a partir do processo de colheita mecanizada, constitui cerca de 25% de toda massa vegetal da planta, e composta por folhas secas, verde e ponteiras que são o topo da cana-de-açucar (RIPOLI; *et al.*,2000), conforme esquema demostrado na Figura 5.

Figura 5. Representação da cana-de-açúcar



Fonte: Adaptação de MANECHINI, RICCI JUNIOR; DONZELLI (2005)

Sua composição é descrita por Santos (2014) que demostrou que a palha de cana *in natura* possui constituição de cerca de 38% de celulose, 29% de hemiceluloses e 24% de lignina.

Embora a palha tenha alto potencial energético, seu uso não é considerado viável para cogeração de energia, pois, a mesma detém grandes obstáculos como o alto custo de operação e transporte, neste contexto, a palha de cana-de-açúcar possui apenas a função de proteção do solo, pois, estudos demonstram que camadas de palha agregam benefícios para o solo, como nutrição e diminuição de erosão (ROSSETTO; *et al.*,2010).

3.3. Cultura do Milho

No Brasil, os resíduos do setor sucroalcooleiro são os mais amplamente estudados, diante da vasta disponibilidade de matéria-prima, entretanto, existem diversos tipos de resíduos lignocelulósicos que se apresentam como promissores para a produção do etanol desegunda geração, como é o caso dos resíduos do milho.

O milho é originário da América Central e pertencente à família das gramíneas. É uma cultura que possui colheita anual e, devido a seu valor nutritivo, é utilizado principalmente na indústria alimentícia, para alimentação humana e animal. O milho se encontra entre as três espécies vegetais mais cultivadas no mundo, depois do arroz e do trigo (MELO, 2010). No ano de 2022 o país produziu cerca de 261,4 milhões de toneladas de milho (CONAB,2022). Existe grande geração de resíduos da produção de milho em todo mundo, estima-se quepara cada 100 espigas de milho, são produzidos 18 quilos de sabugo, e sendo 10% de sua massa representada pela palha (MELO, 2010; FaoStat, 2008) que são, na maioria dos casos, subutilizados, mostrando-se promissores para a produção de etanol de segunda geração (etanol 2G).

A palha de milho é um material promissor para a produção de etanol lignocelulósico devido ao seu teor de carboidratos, abundância e renovabilidade. De acordo com estudos que mediram o potencial de produção do etanol celulósico a partir da palha, sua composição lignocelulósica é de cerca de 36 % de celulose, 34% de hemiceluloses e 14% de lignina(ROCHA *et al.*2017).

É um subproduto que muitas vezes é deixado de lado após a colheita do milho e por isso se torna um resíduo excedente e embora seja também muito utilizado em artesanatos sua utilização ainda é sem definição pré-definida, mesmo tendo uma quantidade que é considerávelrepresentando 10% do peso da planta (PAES, 2008).

Dos resíduos do milho, o sabugo localiza-se na parte central das espigas, onde os grãosficam presos. É o rejeito que se obtém após a espiga ser debulhada para a retirada dos grãos demilho. A composição do sabugo de milho, apresenta cerca de 35% de celulose, 26% de hemiceluloses, 18% de lignina (ROCHA *et al.*2017).

O sabugo apresenta grande concentração de celulose e hemiceluloses que podem tornar- se fontes de açúcares fermentescíveis para a geração de etanol celulósico, sendo formado por quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula. A palha fina está na parte externa do sabugo e representa 4,1% de todo seu peso. A palha grossa segue à palha finae representa 33,7% do peso do sabugo de milho. O anel lenhoso apresenta-se no interior do sabugo com 60,3%, recobrindo a medula, que com 1,9% do peso total (KAZIENKO, 2009; SANTOS, A. F, 2010) conforme Figura 6.



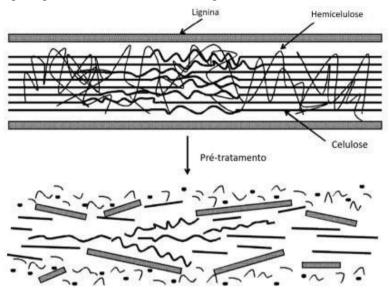
Figura 6. Componentes externos do sabugo do milho

Fonte: Adaptado de FOLEY e VANDER-HOOVEN, 1981 apud SILVEIRA (2010)

3.1. Pré-tratamentos

A bioconversão da biomassa lignocelulose em bioetanol e outros produtos de valor agregado é limitada pela complexa associação entre lignina-hemicelulose-celulose, pois as fibras desses materiais são resistentes à degradação (MEIGHAN; *et al.*, 2017). Devido à recalcitrância da lignocelulose, para o isolamento dos principais componentes da biomassa, é necessário aplicar um pré-tratamento, que promova a redistribuição e modificação da estrutura dessa biomassa, influenciando diretamente no sucesso das etapas de hidrólise e fermentação microbiana(ZIAEI-RAD *et al.*, 2021) (figura 7)

Figura 7. Esquema ilustrando a ruptura das interações entre os três principaisconstituintes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Chaturvedi; Verma,(2013)

Na literatura, vários autores têm descrito técnicas para pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica, tais como: osfísicos, químicos, biológicos ou combinações entre estes (tabela 1). A escolha do método a ser aplicado está diretamente ligado ao resultado desejado, pois diferentes mecanismos de ação podem levar à geração de vários produtos (GUTSCH, *et al.*, 2012). De maneira geral, os pré-tratamentos ideais devem ter baixo custo de capital e operação, serem eficientes na desconstrução das fibras de diferentes biomassas, além de permitirem a utilização de menos reagentes ou biomassa tratada (ZHU; *et. al*, 2015). Na matriz lignocelulosica eles dever ser eficientes para quebrar a lignina, aumentar a porosidade do material, reduzir a cristalinidade da celulose, facilitando o acesso as cadeias poliméricas (ZABEHD *et al.*; 2016).

Tabela 1 - Principais Técnicas De Pré-Tratamento De Biomassa Lignocelulósica.

| | Processo | Descrição | Referência |
|------------|---|---|------------------------------------|
| BIOLÓGICO | Bactérias Fungos Enzimas | Adquire a eficacia da biodegradação da biomassa lignocelulósica ara otimizar a eficacia do processo de hidrólise.Neste processo os fungos podres brancos são frequentemente | |
| FÍSICO | Moagem | Reduz do tamanho da partícula e aumenta a área superficial, fazendo com que a estrutura lignocelulósic fique exposta. | Kucharska <i>et al.</i> , 2018. |
| | Microon | Aumento da área de superfície de contato, facilitando acessibilidade para a hidrólise enzimática | Puligundla <i>et al.</i> ,201 |
| | Utrassom | Modificação estrutural através do processo de cavitação | Bussemaker etal., 20 |
| ОПІМІСО | Hidrolise ácida | Parte da hemicelulose do material é hidrolisado e uma fração da lignina é solubilizada, fazendo com que promova um maior contato com a celulose. | Jiang et al., 2013 |
| | Hidrólise alcalina | Reduz a cristalinidade da celulose, extrai lignina e desacetila e hidrolisa o ácido urônico presente nas hemiceluloses | .Kumar <i>et al.</i> ,2009. |
| | Líquido iônico | Possui agentes deslignificantes que pronmovem interações fortes entre as moleculas, podendo agir também sobre a celulose. | Silveira <i>et al.</i> , 2015b. |
| | CO2 | Hidrolisa parcialmente as hemiceluloses, reduz a cristalinidade da celulose, e aumenta á acessibilidade para hidrólise enzimática | Serna et al. 2016. |
| COMBINAÇÃO | Explosão a vapor | Rompe estruturalmente parede celular pela hidrólise ácida de hemiceluloses e modifica e redistribui a lignina. | Agbor et al., 2011. |
| | Organosolv | Extrai seletivamente a lignina, com melhores resultados quando existe a presença de catalizadores, podendo ser eles ácidos ou básicos | Zhao et al., 2009. |
| | AFEX (Ammonia fibre expansion) | Separação física de fibras do material com descristalização de celulose, remove parcialmente hemiceluloses, e possui potencia de modificação da lignina | 0.1 |

FONTE: Adaptado de Ramos et al (2019).

3.1.1. Processos Organossolve

Os pré-tratamentos tipo organossolve surgiram em 1970, como uma alternativa de substituição aos processos Kraft e sulfito utilizados na produção de papel, devido a estes últimos produzirem poluentes para o ar e a água (RODRIGUES, 2017) . Os pré tratamentos consistem em uma combinação de solventes orgânicos sendo eles: metanol, etanol, acetona dentre outros, podendo existir ou não em sua composição um catalisador, que é empregado no ropimento de ligações no complexo lignocelulósico (KUMAR; SHARMA, 2017) A vantagem desses tipo de pré-tratamento é permitir a recuperação e reutilização do solvente orgânico, além do isolamento da lignina, como um material sólido para utilização na industria ((PICCININO et al., 2018). Por isso, tem atraído atenção dos pesquisadores, devido à sua capacidade em permite o fracionamento de biomassa vegetal em celulose, hemiceluloses e lignina com grau de pureza relativamente elevado. Por outro lado, a escolha do solvente utilizado neste processo pode limitar seu desenvolvimento devido alto ao custo. que não é favoravel à indústria, sendo importante selecionar um solvente de baixo valor para um processo eficiente e economicamente viável(SUN; et al., 2016).

Dentre os solventes orgânicos, o mais vantajoso para promover a desprotonação é o etanol. Adicionalmente, devido ao seu alto índice de redução, baixo custo e condições de operação favoráveis (baixo ponto de ebulição), promove sua recuperação por destilação simples (MEIGHAN et al., 2017). Além disso, álcoois primários como o etanol e o metanol apresentam melhor seletividade para separação do que os álcoois secundários e terciários. O uso do etanol é menos tóxico e o pré-tratamento pode ser realizado com uma menor concentração desse solvente, em comparação com o pré-tratamento com metanol (ROMAMI et al., 2016) O pré-tratamento organossolve também é eficiente, por ter a capacidade de espaçar pequenas frações de materiais lignocelulósicos com pureza relativamente alta. Em relação aos obstáculos do processo, a redução da temperatura e/ou concentração de etanol na etapa de lavagem da polpa, reduz a solubilidade da lignina, causando reaparecimento da lignina na superfície da fibra. Segundo Chin et al. (2014) isso acontece devido ao desenvolvimento de ligações intermoleculares entre os fragmentos de lignina, causando condensação desses fragmentos solúveis.

Após o pré-tratamento, a fração de celulose pode ser transformada em glicose para produzir etanol e outros produtos químicos (LIMA *et al.*;2019) As hemiceluloses solúveis em água podem ser hidrolisadas em monômeros (principalmente xilose) que podem ser

fermentados em etanol ou convertidos em furfural, xilitol e outros produtos. A lignina gerada no processo organossolve é de alta qualidade, com alto grau de pureza, já que é livre de enxofre e pode ser usada como resina fenólica em pós de poliuretanoe resinas epóxi e em muitos outros produtos (ZHANG K, PEI Z, WANG D.;2016).

3.2.Hidrólise enzimática

Uma das etapas para a produção do etanol celulósico é o processo de hidrolise. A hidrólise consiste na quebra das cadeias políméricas da biomassa lignocelulósica e transformação dos carboidratos presentes em monomeros de açúcar.(SRIVASTAVA N. et al.;2020); Duas vias são comumente usadas para hidrólise, sendo elas: hidrólise ácida e hidrólise enzimática das matérias-primas pré-tratadas. Nos dois casos existem vários modos de operação, a escolha de qual se adequa deve ser baseada em uma variedade de considerações, tais como qual produto bruto será utilizado, o organismo usado para fermentar os açúcares liberados e o custo benefício.

A hidrólise ácida acontece quando um ácido mineral (ácido obtido a partir de uma substância mineral inorgânica) é utilizado em uma solução aquosa, que pode ser diluída ou concentrada. Os ácidos mais utilizados nesta reação de hidrólise, são ácidos sulfúricos (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl). (OLIVEIRA *et al.*; 2017) Ahidrólise ácida concentrada é realizada a baixa temperatura (cerca de 30°C) e gera altos rendimentos de hexoses e pentoses, causam apenas uma quantidade limitada de produtos de degradação do açúcar, porém,o uso de grandes quantidades de ácido requer, durante a hidrólise, uma recuperação de ácido eficiente (ANDRADE *et al.*, 2019).

Atualmente, a hidrólise enzimática tem recebido destaque, porque nela as reações são muito específicas, o que minimiza a geração de subprodutos indesejáveis (por exemplo, furanos) nestas reações a hidrólise é alcançável sob condições de operação menos drásticas (pH em torno de 5, temperatura abaixo de 50°C e pressão atmosférica) (FLORENCIO; BADINO; FARINAS, 2017), resultando em menor consumo de energia e menor dano ambiental. Além disso, evita os problemas de corrosão de equipamentos causados pelo uso de ácidos minerais (MARTÍN; et al., 2007; WOLF, 2011; MEIGHAN, 2016) e proporciona altos rendimentos de glicose com pouca formação de subprodutos, facilitando as condições para o uso do hidrolisado em processos subsequentes de bioconversão. No entanto, para obter um bom rendimento com hidrólise enzimática, é necessário um tempo de reação prolongado e para melhorar a acessibilidade da enzima à celulose, conforme mencionado, as matériasprimas devem ser submetidas à etapa de pré-

tratamento (WOLF, 2011; MARABEZI, 2014; SANTOS, L. C, 2017).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima

As amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar, colhidas na safra de 2020 através do método de colheita mecanizada, foram cedidas pela empresa Bionergética Aroeira S/A localizada em Rodovia BR-452, Tupaciguara – MG. O sabugo de milho foi gentilmente cedido pela empresa JC Rações e Insumos Siderúrgicos Ltda, localizada em Uberlândia-MG, e a palha de milho foi obtida na fazenda Bom Jardim Colombo em Araguari-MG.

O bagaço de cana foi utilizado da forma como foi recebido pela usina após a saída da moenda, com teor umidade de 51%. Depois de secas, as palhas de milho e de cana-de-açúcar foram trituradas em liquidificador, até atingirem dimensões inferiores a 4mm. O sabugo de milho foi triturado em um triturador de forragens e peinereado, sendo selecionadas partículas com dimensões inferiores a 2mm.

4.2 Pré-Tratamento organossolve

O processo de pré-tratamento das diferentes biomassas foi realizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQSC-USP), na cidade de São Carlos - SP. As reações foram realizadas em um retor de alta pressão, com capacidade de 7L, controle de agitação e aquecimento, a um temperatura de 180° C, constituindo uma liga altamente resistente à corrosão e pressão

Para o pré-tratamento foram utilizados 500 g (massa seca) de biomassa e 5 L da solução etanol/água (1:1, v:v), nas condições: temperatura de 180°C, tempo de 2 horas, em sistema estático. A relação sólido-líquido foi fixada em 1:10 (m/v). Após o pré-tratamento, as polpas obtidas foram dispersas em um desfibrador e foram filtradas à vácuo para remoção do licor. Após esta etapa as polpas foram lavadas com água em abundância até que a água não apresentasse mais resíduos. Em seguida as polpas foram filtradas a vácuo e armazendas para as etapas seguintes do estudo. Posteriormente, foi determinado o rendimento em massa do prétratamento a partir da Equação 1.

$$R = \frac{M_f}{M_i} x 100$$

Sendo:

R = Rendimento do pré-tratamento (%)

 $M_{\rm f}$ = Massa seca final da biomassa após o prétratamento. $M_{\rm i}$ = Massa seca da biomassa inicial (in natura).

4.3 Caracterização da biomassa e das polpas

Todas as biomassas utilizadas neste estudo, bem como as polpas obtidas após serem submetidas ao processo de pré-tratamento orgassolve, foram caracterizadas quanto a sua composição química. As caracterizações realizadas estão descritas a seguir.

4.4 Teor de lignina Klason insolúvel

A determinação da quantidade de teor de lignina Klason insolúvel, foi realizada seguindoa norma Tappi T22 on-98. Foi pesado 1 grama de amostra e transferida para um almofariz com 15 mL de ácido sulfúrico 72%. Este composto foi masserado até conseguir extrair o máximo de desfibramento, sendo que esse processo foi realizado por 2 horas. Após esta etapa, a mistura foi transferida para um balão de 1 L, completou-se com um volume de 0,56 L de água destiladae a mistura resultante foi aquecida sob um sistema de refluxo por 4 horas. A seguir, a solução foi filtrada utilizando um funil de vidro sinterizado nº 4, previamente tarado. Coletou-se o filtrado para se analisar posteriormente a lignina Klason solúvel e também o teor de polissacarídeos por HPLC. O material retidono funil de vidro foi seco em uma estufa a 105 °C por 24 horas e resfriada em um dessecador até se ober resultados de massa constante. A massade lignina Klason insolúvel seca foi obtida pela subtração da massa do funil seco, da massa final seca do funil com lignina. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela Equação 2.

$$\%Lignina = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

Sendo::

% Lignina insolúvel= teor percentual de lignina Klason insolúvel

m₁= massa (g) de lignina Klason insolúvel seca

 $m_2 = massa$ (g) de biomassa/polpa inicial seca

4.5 Teor de lignina Klason solúvel

A quantidade de lignina solúvel em meio ácido foi analisada através de espectroscopia na região ultravioleta que foi medida da seguinte forma: as soluções para análise foram preparadas usando o filtrado retirado da etapa anterior (item 3.3.1) e diluído com água destiladaaté a concentração final de ácido sulfúrico de 0,05 mol/L. Foi medida a absorbância do filtrado nos comprimentos de onda de 280nm e 215 nm. A contração g/L de lignina klason solúvel foicalculada pela Equação 3.

$$C_{g/L} = \frac{(4,53xA_{215}) - A_{280}}{300}$$

Sendo:

 $C_{g/L}$ = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido

 A_{215} = valor da absorbância a 215nm

 A_{280} = valor da absorbância a 280nm

A Equação opera os princípios da Lei de Beer. Os dois valores de absorbância refletem a necessidade de corrigir os compostos de furfural formados durante a hidrólise, que interferem na medição da lignina Klason solúvel. A absorbância em 280 nm é uma correção para compostos de furfural e a absorbância em 215 nm é uma medida da concentração de lignina solúvel, conforme mostrado nas equações 4 e 5, respectivamente:

$$A_{280} + 0.68_{CD} + 18_{CL}$$

$$A_{215} + 0.15_{CD} + 70_{CI}$$

A₂₈₀= valor da absorbância a 280 nm

A₂₁₅= valor da absorbância a 215 nm

CD= concentração dos carboidratos (g/L)

CL= concentração da lignina solúvel (g/L)

Os valores 0,68 e 0,15 são a absorbância molar dos produtos de decomposição de carboidratos a 280 nm e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são a absorbância molarde lignina solúvel em 280 nm e 215 nm, respectivamente.

A partir da concentração de lignina solúvel obtida pela Equação 3, foi determinda a massa de lignina solúvel ajustada para 575 mL. Com esta massa, foi então determinada a porcentagemde lignina klason solúvel utilizando a equação

4.6 Teor de polissacarídeos

O teor de polissacarídeos foi determinado por análise cromatográfica a partir da análisedo filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason insolúvel (item 3.3.1), por meio da detecção dos seguintes compostos que foram hidrolisados: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). As soluções contendo os hidrolisados foram filtradas através da membrana SEP PAK C18 (Água) para separar lignina solúvel e demais produtos de degradação. As demais condições da análise foram:

POLIOSES; HIDROXIMETILFURFURAL E FURFURAL:

- Cromatógrafo Waters (Alliance e2695) , Detector Índice de Refração 2414 RI
 Detector de arranjo de fotodiodos 2998 PDA;
- Coluna Aminex HPX 87 H (300 x 7,8mm BIO-RAD). Eluente H_2SO_4 0,005mol. L^{-1} . Fluxo 0,6 mL.min $^{-1}$;
- Determinação furfural e 5-HMF: detector de arranjo de diodos (PDA) no comprimento de ondade 274nm;
- Determinação dos ácidos e açúcares: detector de arranjo de diodos (PDA) no comprimento deonda de 210 nm;

Após a quantificação dos compostos por HPLC, a celobiose e a glicose foram convertidas em equivalentes de celulose; xilose e arabinose no xilano e arabinanos e ácido acético no grupo acetil. O componente HMF foi convertido em celulose e o componente FF em xilano. Portanto, a determinação dos teores de celulose e hemiceluloses foram realizadas multiplicando-se a quantidade de cada analito determinada por HPLC por seus respectivos fatores de conversão. A conversão dos componentes do hidrolisado em celulose e hemiceluloses foi realizada de acordo com as Equações 6 e 7 (GURGEL, 2016).

$$Celulose\% = \left[\frac{(0.95 \text{ xCel}\% + 0.90 \text{ xGli}\% + 1,29 \text{ xHMF}\% + 3,52 \text{ xAF}\%)V_{H_2O + H_2SO_4}}{m_i}\right] \times 100$$
 (6)

$$Hemiceluloses\% = \left[\frac{(0.088xXil_{\%} + 0.88 xAra_{\%} + 1,375 xFF_{\%} + 0,717 xAA_{\%})V_{H_{2}O + H_{2}SO_{4}}}{m_{i}}\right] \times 100$$
 (7)

4.7 Teor De Cinzas

1g de material é inserido em um cadinho de porcelana préviamente seco e tarado, e este foi levado à uma mufla com temperatura de 800°C por 2 horas. O cadinho após resfriar é pesado e determinado a massa do cadinho com as cinzas. A massa de cinzas seca foi obtida pela subtração da massa do cadinho vazio seco, da massa final seca do cadinho com cinzas. A porcentagem de cinzas foi determinada pela Equação 9.

$$\%Cinzas = \frac{m_1}{m_2} x 100$$
 (9)

Onde:

% Cinzas= teor percentual de cinzas contido nas amostras

m1 = massa (g) de cinzas seca

m2 = massa (g) de biomassa inicial seca

4.8 Hidrólise Enzimática

Após o pré-tratamento das quatro biomassas, as frações sólidas foram hidrolisadas utilizando o coquetel enzimático Cellic® CTec3 (Novozymes). Os ensaios foram conduzidos em frascos do tipo erlenmeyer de 50 mL, em tampão citrato de sódio, 0,05 mol/L, pH 4,8, comcarga enzimática de 10 FPU/g de celulose, sendo a mistura composta de 5% de sólidos totais evolume final da reação de 25 mL. Os frascos foram mantidos a uma temperatura de 50°C, sob agitação de 150 rpm por 72 horas. As hidrólises foram realizadas em triplicatas.

4.9 Quantificação dos Açúcares Redutores totais (ART)

Após as hidrólises, as frações líquidas contendo os açúcares foram centrifugadas a 10.000 rpm (8760 G) por 10 minutos e filtradas em membrana de 0,20μm (Chromafil® Xtra CA-20/25). Os açúcares foram quantificados pelo método do ácido 3,5 dinitrosalissílico - DNS (MILLER, 1959). As reações foram realizadas com 100 μL de hidrolisado e 100 μL de DNS por 10 minutos no banho-maria em ebulição. Após esse período, a reação foi resfriada em banho de gelo e adicionado 800 μL de água destilada e lidas a 540nm. Todas as dosagens foram realizadas em triplicatas.

A concentração de ART (g/L) foi calculada conforme Equação 9.

$$ART_{(g/L)} = \frac{((((ABS + 0.0393)/0.0035)/0.1)xd}{1000}$$

(9)

Sendo,

ABS = Absorbância do teste;

d = Diluição do hidrolisado antes da leitura;

1000 = Fator de conversão de μg/ mL para g/L;

0, **1**= Volume de amostra do hidrolisado (mL);

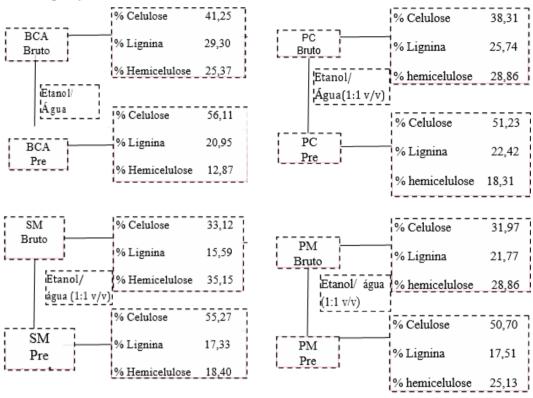
0,0393 = Coeficiente linear da reta (a); 0,0035 = Coeficiente angular da reta (b); a e b foram determinados a partir de uma curva padrão utilizando glicose, com açúcarredutor de referência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química da Matéria-prima

Para determinar se o pré-tratamento foi efetivo na desestruturação da lignocelulose das biomassas avaliadas, os materiais brutos foram caracterizados. Desta maneira foram obtidas as quantificações de lignina, hemiceluloses, celulose e cinzas de cada uma das biomassas (Figura 8).

Figura 8: Composição da biomassa in natura



Podemos verificar nos dados apresentados na Figura 8, que a biomassa que apresentou maior teor de celulose foi o bagaço de cana-de-açúcar com um percentual-de 41,25 % de celulose, este valor é semelhante ao citado por Costa B.E.B *et al.* (2021) querelatam valores 32-48% de celulose e 19-24% de hemiceluloses. A palha de cana-de-açúcar apresentou teor de 38,31-% de celulose, cujo valor também é bastante semelhante ao relatados por Costa B.E.B *et al.* (2021) que expõem indíces de 40-44% de celulose e 30-32% de hemiceluloses.

Para a palha de milho, os percentuais de celulose e lignina encontrados são de 31,97% e 21,77% respectivamente, dados que estão poucos menores aos reportados por Rocha *et al.* (2017) que demostram percentuais de 36,70% de celulose e 34,2 % de hemicelulose.O percentual de celulose e lignina encontrado para sabugo de milho neste trabalho foi de 33% e 19,54% respectivamente, resultados próximos aos encontrados por Gomes M.G. *et al.* (2020) que em suas análises encontrou 39,84% de celulose e 22,25% de lignina .Esses dados mostram que essas matérias-primas são bastante promissoras para a produção de etanol de segunda geração que é o etanol produzido de material lignocelulósico, mais específicamente da fração celulósica, devido ao volume gerado e a composição majoritária de celulose que as compõem.

Quando as duas biomassas geradas pela cana-de-açúcar (palha e bagaço) são

comparadas com as outras matérias-primas abordadas neste trabalho geradas do milho (palha e sabugo) o bagaço da cana apresentou uma quantidade maior de lignina em sua constituição sendo 27,03 %, valor semelhante ao encontrado pelo autorH. Yu *et al.* (2015) que foi de 26,4%, para a palha da cana-de-açúcar, dado este que também é semelhante ao citado por que obteve 22-25% de lignina. Esses dados demostram que essas biomassas necessitam de um pré-tratamento mais eficaz para separação dessa lignina da celulose, para se obter uma hidrólise mais eficiente. Enquanto a palha e o sabugo de milho possuem uma maior facilidade de se realizar a hidrólise enzimática, pois as mesmas apresentaram menor quantidade de lignina, assim possuem uma maior facilidade da enzima chegar até a celulose, que é a molécula de interesse para hidrólise.

Este estudo também avaliou o percentual de hemiceluloses em cada uma das biomassas e verificou que esses heteropolissacarídeos estão presentes em maior quantidade na palha e o sabugo de milho. As hemiceluloses, assim como a celulose e a lignina, também podem ser reaproveitadas e gerar uma série de produtos. O seu fracionamento, liberam monossacarídeos, a maioria de xilose e arabinose, manose, galactose, glicose em menor quantidade e alguns ácidos, que podem ser convertidos(a) em açúcares, biocombustíveis, produtos químicos entre outros (Ren and Sun, 2010; Chandel, et al., 2018)

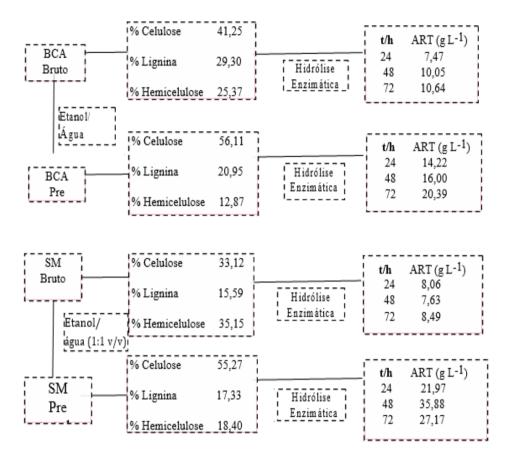
A análise do teor de cinzas de bagaço e palha de cana-de-açúcar estão de acordo com os valores reportados na literatura por FREDERICC. *et al.* 2012 e por Cordeiro *et al.* (2018). O teor de cinzas é um dado importante e de relevância, já que esses componentes podem interferir no processo de fermentação, pois baixos índices de cinzas favorecem a condição tamponante da matéria-prima, e faz com que aconteça parcialmente a neutralização de catalizadores ácidos (MOREIRA; *et. al.*, 2015).

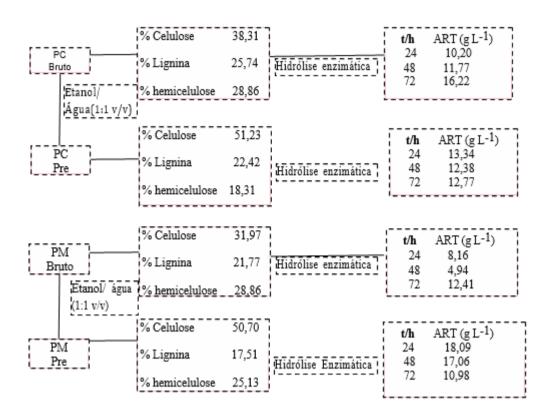
5.2 Pré-tratamento e caracterização das biomassas pré-tratadas

Os pré-tratamentos tem por objetivo modificar a complexa estrutura lignocelulósica, removendo a lignina e hemiceluloses, bem como reduzir o grau de polimerização, o tamanhodas partículas, a cristalinidade da celulose e aumentar os poros da área superficial (FERREIRA; TAHERZADEH, 2020). Neste estudo, amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar, palha e sabugo de milho *in natura* foram pré-tratadas por organossolve para a separação da fração de lignina e hemiceluloses. Os rendimentos de polpas obtidos após os pré-tratamentos foram de 65,95% para o bagaço de cana, 51,00% para a palha de cana, 52,37% para a palha de milho e 49,41% para o sabugo de milho.

Portanto, observou-se uma perda de massa de: 34,05% no bagaço de cana, 49,00% na palha de cana, 47,63% na palha de milho e 50,59% no sabugo de milho. A Figura 9 apresenta os valores de caracterização de cada uma das biomassas apóso pré-tratamento organossolve e seus respectivos desvios-padrões.

Figura 9: Composição química das biomassas obtidas após o pré-tratamento.





Um pré-tratamento de boa eficiência visa separar a maior quantidade possível de celulose das outras frações que compõem os materiais lignocelulósicos, sendo assim, se faz necessário realizar uma comparação das biomassas antes e após o pré-tratamento para se obter um dimensionamento mais adequado de como foi a eficiência desse processo. Observando de maneira geral, todas as biomassas analisadas obtiveram um aumento nos teores de celulose emsua composição após o pré-tratamento. Este aumento é consequência da remoção dos demais componentes durante o pré-tratamento.

A amostra que apresentou uma maior quantidade de celulose disponível para se fracionar posteriormente em glicose foi o bagaço de cana-de-açúcar, que obteve uma disponibilidade de celulose com valores em torno de 56,11%, o que aumentou de forma positivaa disponibilidade de celulose que anteriormente ao pré-tratamento era de 41,25%.

Nas hemiceluloses no bagaço de cana, houve redução em 16,43 % em sua composição, e também houve um decréscimo de lignina total ao final do pré-tratamento, finalizando com 21,05% de lignina, dados pouco melhores aos encontrados por Borges *et al.* (2021), que com as mesmas condições de pré-tratamento, obteve dados de 53,3% de celulose, 20,80 % de hemiceluloses e 31,0 % de lignina, essa pequena diferença pode ocorrer pela disparidade de cultivares plantadas e índices temporais que podem ser distintos.

As hemiceluloses são os componente mais complexos da parece celular da lignocelulose, isso porque esses heteropolissacarídeos forma ligações complexas com a

celulose e a lignina, além de estruturalmente, junto com as pectinas, fornecerem a matriz na qual as fibrilas elementares de celulose cristalina estão incorporadas (JEOH *et al.*, 2007) Por ter essa conformação na parece celular de vegetais como madeira, palha e gramíneas, as hemiceluloses se tornar uma barreira para uma completa utilização da celulose. (JEOH *et al.*, 2007). Assim, para uma eficiente produção de etanol celulólico, essas interações devem ser levadas em consideração, antes de da total remoção das hemicelulloses (REN; SUN, 2010)

A maior remoção de lignina ocorreu na biomassa do bagaço-de-cana (22,12%,) seguida da palha de milho (19,56), Palha de cana (12,89) e sabugo de milho (9,21), porém o sabugo de milho também teve a melhor porcentaual de lignina no seu estado bruto.

Os subprodutos gerados pelo milho, apesar de apresentarem percentuais menores de celulose no material bruto, mostraram que o pré-tratamento organossolve foi eficiente, comparado às outras biomassas, pois, ambos resultados obtiveram números que diferiram em mais de 20% na presença de celulose na amostra após o pré-tratamento organossolve, no sabugo de milho, Freitas (2011) também realizou pré-tratamento organossolve etanol/água de sabugo de milho, tendo dados com 47,9% de celulose em sua composição, dados que ficaram próximos aos encontrados no presente trabalho, que foram de 55,27%.

Com relação ao teor de hemiceluloses, Freitas (2011) reportou ter encontrado após o pré-tratamento, o valor de 18,2%, sendo este valor similar ao obtido neste estudo que foi de 18,40% de hemiceluloses. Estes valores também representam um decréscimo ao final de sua reação, sendo que, inicialmente o sabugo in natura obtinha em sua composição 35,15%, e com essa diminuição no percentual de hemiceluloses, provavelmente será gerada uma quantidade menor de inibidores em sua composição, favorecendo o processo de fermentação. Em relação a quantidade de lignina, os dados obtidos por Freitas (2011) e os resultados encontrados neste trabalho tiveram dados um pouco diferentes, pois, no trabalho de Freitas (2011) teve um decréscimo significativo de lignina após o prétratamento finalizando com apenas 5% de ligninas totais em seu resultado, essa diferença se deve ao fato de que aquele artigo usou, para aumentar sua remoção de lignina durante a lavagem da polpa, hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 1%, o que não foi usado no presente trabalho, para minimizar os contaminantes, diminuir o custo de produção e reduzir as etapas de processo, uma vez que, sem usar esse composto não terá que equilibrar novamente o pH, e também economizará custos em relação a recuperação de álcali. Houve uma mudança na estrutura da lignina após o pré-tratamento, uma vez que elas tiveram uma redução na lignina solúvel, isso se deve a solubilização de ligninas após o pré-tratamento. Um fato também relevante para se mencionar é que as ligninas podem estar dispersas na amostra, porém, não aderidas na celulose e hemiceluloses, pois, não foram usados químicos para essa retirada, então esses valores podemser ainda maiores.

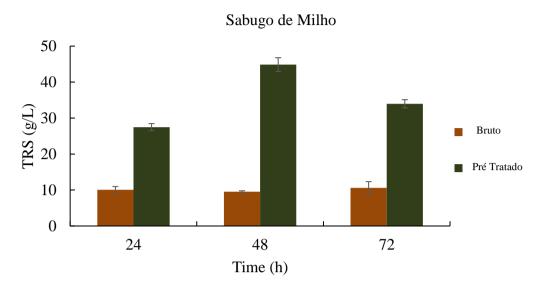
Assim como o sabugo, a palha de milho reagiu muito bem ao pré-tratamento organossolve utilizando etanol/água, pelo fato de aumentar consideravelmente a disposição decelulose em sua composição, ao final do processo encerrou com 50,72 % de celulose, dado que a palha de milho in natura alcançou somente 31,97%. Com relação às hemiceluloses, a reação foi concluída com 25,12% de hemiceluloses, resultados com teores 9,12% menores do que possuía anteriormente ao processo organossolve. Já a lignina não teve um decréscimo muito elevado, concluindo com um percentual de 17,51% de lignina, decaindo somente o percentual de 1,71% em sua composição final de lignina. Não foram encontrados na literatura outros trabalhos que realizaram o processo organossolve etanol/água nesta biomassa, porém, Santana (2020), realizou processo organossolve utilizando glicerol, empregando ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) como catalizador na reação, totalizando o seu percentual de celulose em 69,4%, e tendo resultados ainda melhores na redução de lignina e hemiceluloses, com 15,7 % de ligninae 5,7 % de hemiceluloses. Apesar de seu percentual de hemiceluloses serem bem pequenos e assim devendo gerar uma menor quantidade de inibidores, nesse processo terá que realizar um procedimento a mais ao final de sua reação, pois a presença de ferrita de cobalto poderá interferir no processo de fermentação e a mesma deve ser removida.

5.3 Açúcares Redutores obtidos na hidrólise enzimática

Neste estudo foram avaliadas as biomasas antes e após o pré-tratamento, com cargas de sólidos de 5%, em diferentes tempos de reação; 24, 48 e 72 horas Diversos estudos fazem aplicação de extrato enzimático no material, de acordo com a quantidade de massa, neste trabalhose introduziu a quantidade de enzimas inseridas no meio, de acordo com o percentual de celulose disponível, que foi anteriormente quantificada como reportado anteriormente.

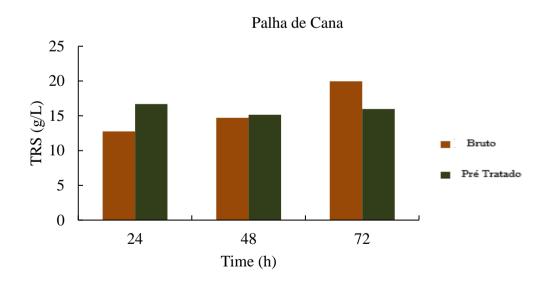
Dentre todas as amostras avaliadas, a que apresentou maior concentração foi o sabugo de milho pré-tratado no tempo de 48 e 72 horas, respectivamente, com concentrações de 35,88 e 27,17 de g/L, valores que foram consideravelmente aumentados pois anteriormente os mesmos obtinham percentuais de 7,63 e 8,49 g/L de ART (Figura 10). Resultados semelhantes foram encontrados por Costa-Filho (2021), que através de um processo organossolve, obteve um percentual de 42,72% de celulose e após hidrólise enzimática no tempo de 48 horas obteve ARTde 28,22 g/L.

Figura 10: Açúcares Redutores Totais Sabugo Bruto e Pré-tratada (g/L) produzidos após hidrólises, nostempos de 24 horas, 48 horas e 72 horas.



Quando se compara os tempos de reação de cada uma das biomassas pode-se notar que oaumento da concentração de ART não está relacionado com a quantidade de tempo que acontece a reação, isso ocorre em todas as biomassas estudadas, pois, cada uma tem um tempo de reação ótimo para se hidrolisar e ter melhores resultados. Na palha da cana prétratada o tempo que tevemaior teor de ART foi em 24 horas com 13,34 g/L (Figura 11).

Figura 11: Açúcares Redutores Totais Palha de cana Bruto e Pré-tratada (g/L) produzidos após hidrólises, nos tempos de 24 horas, 48 horas e 72 horas.

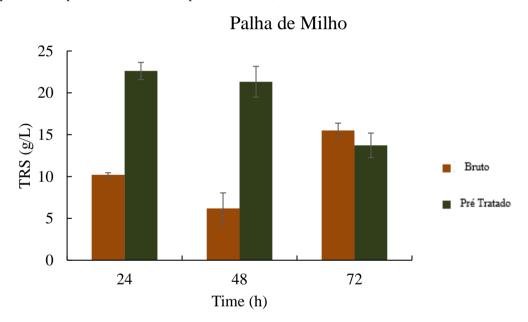


Pode-se notar também que neste material (palha de cana) no tempo de 72 horas observaseum declínio da concentração de ART em sua composição comparando o material bruto com o pré-tratado. Este dado pode ser explicado por existirem muitos elementos

determinantes no momento da hidrólise enzimática, tais como a presença de inibidores (ALVES, 2014), que coma queda de hemiceluloses na composição da biomassa durante o pré-tratamento, pode ter gerado uma quantidade de inibidores maior no tempo de 72 horas, podendo ter ocasionado uma quebra da produção glicosídica neste tempo, de forma a ser mais viável neste tipo de material que se realize a hidrólise em 24 horas de reação.

Para a palha de milho foi observado sua maior produção de ART no tempo de 24 horas com 18,09 g/L para o material pré-tratado, e essa porção entra em decréscimo em cada um dos tempos, tendo a maior baixa no tempo de 72 horas, com quantificação de 10,98% (Figura 12). Verifica-se também que para o tempo de 72 horas a biomassa pré-tratada apresentou resultados piores que a biomassa bruta.

Figura 12 Açúcares Redutores Totais Palha de Milho Bruto e Pré-tratada (g/L) produzidos após hidrólises, nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas.

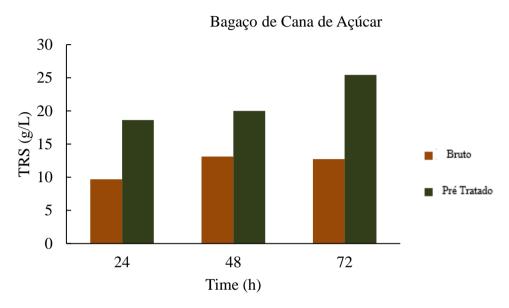


Ainda com relação a palha de milho, também houve um grande decréscimo de hemiceluloses no seu arranjo quando comparado com seu material *in natura*, porém, de acordo com MOON; LIU (2012), pré-tratamentos geralmente aplicam altas temperaturas em sua realização, e esse fato faz com que os produtos hidrolíticos, principalmente hemiceluloses, gerem compostos inibidores provenientes de furano, como furfural, que é advindo da quebra de pentoses (xilose e arabinose) e o hidroximetilfurfural (HMF), que é gerado pela deterioração das hexoses (glicose, manose e galactose). Esses inibidores retornam para as células e inibem o crescimento celular, fazendo com que, reduzam as atividades enzimáticas, tenha dano no DNA (ácido desoxirribonucleico) e iniba proteínas e sínteses de RNA (ácido ribonucleico) (OLEA.; *et. al.*, 2012).

Para o bagaço de cana-de-açúcar foram observados acréscimos de ART em cada um

dos tempos avaliados, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a amostra prétratada, que teve inicialmente um teor de 14,22 g/L no tempo de 24 horas, e finalizou com o número de maior importância de sua biomassa em 72 horas: 20,39 g/L (Figura 13).

Figura 13: Açúcares Redutores Totais Bagaço de cana Bruto e Pré-tratada (g/L) produzidos após hidrólises,nos tempos de 24 horas,48 horas e 72 horas.



Comparando com as demais biomassas analisadas, estudos feitos por Pereira *et. al.* (2016), citam que o bagaço de cana-de-açúcar contém um índice de cristalinidade maior que as palhas avaliadas, isso faz com que se tenha maior facilidade de romper as frações sacarídicas, além do que, a parede celular também possui tamanhos distintos entre si.

De todas as biomassas estudadas no presente a que obteve uma menor quantidade de hemiceluloses após o pré-tratamento foi o bagaço de cana-de-açúcar, isso também facilita o processo de hidrólise, pois assim poderá gerar uma quantidade reduzida de inibidores e fazer comque haja um crescimento gradativo na hidrólise enzimática.

6. Conclusão

As caracterizações de todas as biomassas estudadas demonstraram que todas elas têm um bom potencial para produção de etanol de segunda geração, visto que todas possuem uma grande quantidade de polissacarídeos que estariam disponíveis para obter açúcares fermentáveis.

A etapa de pré-tratamento conseguiu enriquecer a biomassa em relação a fração de celulose, e remover parte da lignina e das hemiceluloses, podendo assim facilitar o acesso de enzimas e maximizar o processo de hidrólise para se transformar esses materiais em glicose e aumentar o rendimento na fermentação.

Dentre todas as biomassas estudadas, a que teve uma maior disponibilidade de celulose, que é o polissacarídeo de maior interesse, foi o bagaço da cana-de-açúcar com 41,25 % de celulose disponível antes da etapa de pré-tratamento e 56,11 % após o pré-tratamento organossolve.

Após o pré-tratamento, a amostra que teve maior quantidade de celulose disponível, emrelação a todas as biomassas estudadas, foi o bagaço de cana-de-açúcar finalizando com 56,11% de celulose disponivel em sua composição, no entanto, o processo foi melhor maximizado no sabugo de milho pelo fato de ter aumentado em sua composição final 18,05% de celulose, enquanto o bagaço de cana-de-açúcar acrescentou 14,87% de celulose.

Em relação a eficiencia na formação de glicose, o sabugo de milho teve uma produção de açúcares bem maior em relação as demais biomassas estudadas, totalizando, em seu melhor tempo de reação que foi 72 horas, 35,88 g/L de ART para a amostra prétratada, e também obtendo uma quantidade de ART considerável nos tempos de 24 e 72 horas de hidrólise, gerando valores maiores que as demais biomassas em qualquer tempo.

4. REFERÊNCIAS

- ACHYUTHAN, K. E.; *et al.* **Supramolecular Self-Assembled Chaos: Polyphenolic Lignin's Barrier to Cost-Effective Lignocellulosic Biofuels**. Molecules. v. 15. 2010. p. 8641-8688. Disponível em: https://doi.org/10.3390/molecules15118641. Acesso em 20 jan. 2022.
- ANDRADE, Thaysi C. C.; BITENCOURT, Waldo C.; BOMTEMPO, Fabrícia V. S.; ALVES, Filipe S.; BARBOSA, Robson S.; GUARDA, Emerson A.. **Hidrólise Enzimática de Celulose para Obtenção de Glicose Utilizando Líquido Iônico como Meio Solvente**. Revista Virtual de Química, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 310-325, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20190022. Acesso em 04 fev. 2022.
- AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B. **Biomass**
- **pretreatment: Fundamentals toward application**. Biotechnology Advances, v. 29. 2011. p. 675-685. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005. Acesso 4 jan. 2022.
- AGUIAR, C. M. Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Centro e Engenharias e Ciências Exatas, Toledo.
- AJAO, O.; MARINOVA, M.; SAVADOGO, O.; PARIS, J. Hemicellulose based integrated forest biorefineries: implementation strategies. **Industrial Crops & Products**. v. 126, p. 250–260, 2018.
- ALKASRAWI, M.; ERIKSSON, T.; BÖRJESSON, J.; WINGREN, A.; GALBE, M.:
- TJERNEDLD, F.; ZACCHI, G. The effect of Tween-20 on simultaneous saccharification and fermentation of softwood to ethanol. Enzyme and Microbial Technology. v. 33, 2003. p. 7178.
- ALVES, R. E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. 2011. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, 2011.
- ALVES, S. T. **Fatores que Influenciam na Fermentação Etanólica do Hidrolisado de** *Eucalyptus urophylla*. Embrapa Agroenergia. Separatas, 2014. Disponível em: http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=1004069&biblioteca=vazio&bus ca=1004069&qFacets=1004069&sort=&paginaCao=t&paginaAtual=1. Acesso em 28 fev. 2022.
- ANDRADE, J. B.; FERRARI JUNIOR, E.; HENRIQUE, W.; NOGUEIRA, J. **Porcentagem de grão, palha e sabugo na espiga de 20 cultivares de milho**. Boletim de Indústria Animal. v.53. 1996. p.87-90. Disponível em: http://www.iz.sp.gov.br/bia/index.php/bia/article/view/997. Acesso em 12 fev. 2022.
- AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping a review. Tappi Journal, v. 72. 1989.

- p.169175.
- BAÊTA, B. E. L. et al. **Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates** *in* **a biorefinery concept**. Bioresource Technology, v. 200. 2016 p.137–146.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. Energy Conversion and Management. Trabzon, 2010. p.858-875. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.013. Acesso em 8 jan. 2022.
- BALLESTEROS, I.; *et al.* Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particle sizes. Process Biochemistry. v.38. 2002. p.187192. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00070-5. Acesso em 20 jan. 2022.
- BANERJEE, R.; PANDEY, A. **Bio-Industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective.** International Sugar Journal, v. 104, n. 1238, 2002. p.64-67. BAYER, E. A.; *et al. In.* DOYLE, R. J. **Glycomicrobiology.** 1. ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2000. p. 387.
- BENAR, P. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 1992. 71 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992. Disponível em:http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249490. Acesso em 20 jan. 2022.
- BENDZALA, J.; KOKTA, B.V. **Optimization and fundamentals of high-yeld pulping with etanol.** Wood Science Technology. v. 29. 1995. p. 467-479. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF00194205. Acesso em 03 mar. 2022.
- BEZERRA W.F.P *et al.* In Matéria (Rio J.) 27 (1) 2022 https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1342
- BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. 1995. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- BORGES, Celson *et al.* Pré-tratamento de material lignocelulósico em bancada. **Enciclopédia Biosfera**, [S.L.], v. 18, n. 38, p. 1-13, 30 dez. 2021. Anual. Centro Cientifico Conhecer. http://dx.doi.org/10.18677/encibio_2021d42.
- BOTARO, V. R.; CURVELO, A. A. D. **Monodisperse lignin fractions as standers in sizeexclusion analysis Comparison with polystyrene standards**. Journal of Chromatography A, v. 1216. n. 18. 2009. p.3802-3806. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.039. Acesso em 5 jan. 2022.
- BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. Quím. Nova. v.24. 2001. p. 819829.

BRODEUR, G. et al. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. Enzyme Research, Tallahassee, 2011. p.1-17.

BURUIANA, C. T.; VIZIREANU, C.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J. C; Optimization of corn

stover biorefinery for coproduction of oligomers and second-generation bioethanol using non-isothermal autohydrolysis. Industrial Crops and Products. v. 54. 2014. p. 32–39. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.003. Acesso em 5 jan. 2022.

BULKAN, Gülru; FERREIRA, Jorge A.; TAHERZADEH, Mohammad J.. Retrofitting analysis of a biorefinery: integration of 1st and 2nd generation ethanol through organosolv pretreatment of oat husks and fungal cultivation. **Bioresource Technology Reports**, [S.L.], v. 15, p. 100762, set. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100762.

BUSSEMAKER, M. J.; XU, F.; ZHANG, D. Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 15-23, 2013.

BARUAH, J.; NATH, B. K.; SHARMA, R.; KUMAR, S.; DEKA, R. C. BARUAH, D. C.; KALITA, E. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for ValueAdded Products. Frontier Energy Research, v. 6, no. 141, p. 1-19, 2018.

CHANDEL, Anuj K.; ANTUNES, Felipe A.F.; TERÁN-HILARES, Ruly; COTA, Junio; ELLILÄ, Simo; SILVEIRA, Marcos H.L.; SANTOS, Júlio C. dos; SILVA, Silvio S. da. Bioconversion of Hemicellulose Into Ethanol and Value-Added Products. **Advances In Sugarcane Biorefinery**, [S.L.], p. 97-134, 2018. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-804534-3.00005-7.

CARASCHI, J.C.; FILHO, S.P.C.; CURVELO, A.A.S. **Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. Scientific & Technical Article.Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 6. N. 3. 1996. p. 24-29. Disponível em: https://revistapolimeros.org.br/journal/polimeros/article/5883713e7f8c9d0a0c8b47d6. Acesso 03 mar. 2022.

CARVALHO, F. C. Disponibilidade de resíduos agroindustriais e do beneficiamento de produtos agrícolas. Informações Econômicas. v. 22. 1992.

CASARA, V. P.; BOHN, L. R.; DRESCH, A. P.; MIBIELLI, G. M.; BENDER, J. P.; CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DE MILHO. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Blucher Chemical Engineering Proceedings. v.1, 2017. p. 1295-1300. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/chemengcobeqic2017-234. Acesso em 5 jan. 2022.

CARPIO, R.R.; SECCHI, S.G.; BARROS, R.O.; OLIVEIRA, R.A.; QUEIROZ, S.; TEIXEIRA, R.s.s.; BON, E.P.s.; SECCHI, A.R.. Techno-economic evaluation of second-generation ethanol from sugarcane bagasse: commercial versus on-site produced enzymes and use of the xylose liquor. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 369, p. 133340, out. 2022. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133340.

CHANDRA, R. P.; BURA, R.; MABEE, W. E.; BERLIN, A.; PAN, X.; SADDLER, J. N.

Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?

Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, v.108. 2007. p. 67–93.

- CHATURVEDI, V.; VERMA, P. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value-added products. 3Biotech, v.3. 2013. p. 415-431. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13205-013-0167-8. Acesso em 5jan.2022.
- CHEN, M.; ZHAO, J.; XIA, L. Comparison of four different chemicals pretreatment of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. Biomass and energy, n. 33. 2009. p. 1381-1385.CHUM, H. L.; JNSON, D. K.; BLACK, S. K.; OVEREND, R. P. Pretreatment-catalyst effects and the combined severity parameter. Applied Biochemistry and Biotechnology. v. 24-25, n.1.London, 1990. p. 1-14.
- CHIN, S. X.; CHIA, C. H.; FANG, Z.; ZACARIA, S.; LI, X. K.; ZHANG, F. A kinetic study on acid hydrolysis of oil palm fruit bunch fibers using a microwave reactor system. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 2589-2597, 2014. https://doi.org/10.1021/ef402468z
- CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. **Extraction and Types of Lignin**. Lignin in Polymer Composites. 2016. p.13–25. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-355650.00002-
- 3. Acesso em 4 jan. 2022.
- CONAB COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar.** 3º Levantamento Safra 2021/2022. Novembro, 2021. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-canadeacucar. Acesso em 5 jan. 2022.
- CONAB COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim da Safra de Grãos**. 5º Levantamento Safra 2021/2022. Fevereiro, 2022. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos. Acesso em 12 fev. 2022.
- CORDEIRO, G. C., BARROSO, T. R., TOLEDO FILHO, R. D. "Enhancement the properties of sugar cane bagasse ash with high carbon content by a controlled re-calcination process", KSCE Journal of Civil Engineering, v. 22, n. 4, p. 1250–1257, 2018.
- CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista Brasileira de Energia, vol. 2. n° 2. 1992.
- COSTA, B. E. B. *et al.* Comparison Between Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: a review. Revista Virtual de Química, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 242-259, 2021. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200140.
- COSTA FILHO, J. D. B. Valorização de sabugo de milho: potencial para produção de etanol de segunda geração e uso de lignina residual da hidrólise enzimática como adsorvente de corante catiônico. 2021. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2021.

CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C.; BALOGH, D. T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V. R. **Seletividade em processos organosolv de deslignificação**. *In*: I Congresso Latino-Americano de Deslignificação. Vitória, 1994. p. 67-71.

DAMASCENO, L. A. **Produtividade do milho em sucessão a plantas de cobertura de solo**. 2019. 68 f. Tese (Doutorado em Agronomia Tropical) - Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2019.

DANMALIKI, G. I.; MUHAMMAD, A. M.; SHAMSUDDEEN, A. A.; USMAN, B. J. **Bioethanol Production from Banana Peels**. Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology. v. 10. 2016. p.2319–2399. Disponível em: https://www.iosrjournals.org/iosrjestft/papers/vol10-issue6/Version-2/H1006025662.pdf. Acesso em 12 fev. 2022.

ERISMANN, N. M.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. **Organosolv pulping VII:**

Delignification Selectivity of formic acid pulping of Eucalyptus grandis. Bioresource Technology, v. 47. 1994. p. 247-256.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.

FERNANDEZ, N.; *et al.* **Carbon-13 NMR-Study on lignin from bagasse**. Holzforschung, v.44. n.1. 1990. p.35-38. Disponível em: https://doi.org/10.1515/hfsg.1990.44.1.35. Acesso em 04 jan.2022.

FERREIRA, J. A.; TAHERZADEH, M. J. **Improving the economy of lignocellulose-based biorefineries with organosolv pretreatment**. Bioresource Technology. v.299. 2020. p.122695.Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122695. Acesso em 12 fev. 2022.

FERREIRA, V. Produção de β-glucosidase em Saccharomyces cerevisiae recombinante e avaliação de seu emprego no processo de hidrólise enzimática simultânea à fermentação para a produção de etanol de segunda geração. Tese (Doutorado em Engenharia de ProcessosQuímicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

FLORENCIO, Camila; BADINO, Alberto C.; FARINAS, Cristiane S.. Current challenges on the production and use of cellulolytic enzymes in the hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Química Nova**, [S.L.], v. 9, n. 40, p. 1-5, 4 ago. 2017. Mensal. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170104.

FOLEY, K. M.; VANDER-HOOVEN, D. I. B. **Properties and industrial uses of Corncobs.** *In:* POMERANZ, Y.; MUNCK. L. Cereals – a renewable resourse. The American Association of Cereal Chemists: St. Paul, 1981.

FREDERICCI, C. *et al*. Caracterização De Cinzas De Bagaço De Cana Como Matéria Prima Para A Produção De Ceramica. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**: 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials,

- Curitiba, Pr, v. 1, n. 1, p. 1-12, 06 jul. 2012. Anual. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/051/46051914.pdf. Acesso em: 21 ago. 2022.
- FREITAS, S. S. Avaliação de pré-tratamentos em resíduo oriundo do cultivo do milho. 59p.Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Universidade Tiradentes. Aracaju, 2011.
- FUENTES, L. L. G. Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de canade açúcar e da hidrólise enzimática no pré-tratamento com hidróxido de cálcio. 169f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009
- GALBE, M.; ZACCHI, G. **A review of the production of ethanol from softwood.** Appl. Microbiol Biotechnol 59, 2002. p.18-628. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00253-002-
- 1058-9. Acesso em 4 jan.2022.
- GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed Naceur. The State of the Art. **Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources**, [S.L.], p. 1-16, 2008. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-045316-3.00001-6.
- GARCÍA-CUBERO, M. T.; GONZALEZ-BENITO, G.; INDACOECHEA, I.; COCA, M.;
- BOLADO, S. **Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw**. Bioresource Technology, v.100. 2009. p.1608–1613. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.012. Acesso em 4 jan. 2022.
- GÜTSCH, J. S.; NOUSIAINEN, T.; SIXTA, H.; **Comparative evaluation of autohydrolysis and acid-catalyzed hydrolysis of Eucalyptus globulus wood**. Bioresource Technology. v. 109. 2012. p. 77–85. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.018. Acesso em 4 jan.2022.
- GURGEL, L. V. A.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S. Ethanol-water organosolv delignification of liquid hot water (LHW) pretreated sugarcane bagasse enhanced by high-pressure carbon dioxide (HP-CO2). Industrial Crops and Products. v. 94. 2016. p. 942–950. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.003. Acesso em 4 jan. 2022.
- HAGHIGHI MOOD, S. et al. **Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 27. 2013. p. 77–93. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033. Acesso em 4 jan. 2022.
- HAMELINCK C.N.; HOOIJDONK, G.V.; FAAIJ, A.P. **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term.** Biomass and Bioenergy. v. 28. 2005. p. 384-410. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002. Acesso em 4 jan. 2022.

- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology. v.100. 2009. p.10-18. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027. Acesso em 4 jan. 2022.
- HONGZHANG, C.; LAN, W. **Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Biomass.** Technologies for Biochemical Conversion of Biomass. 2017. p. 65-99 Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802417-1.00004-1. Acesso em 4 jan. 2022.
- ISLAM, Md Khairul; WANG, Huaimin; REHMAN, Shazia; DONG, Chengyu; HSU, Hsien-Yi; LIN, Carol Sze Ki; LEU, Shao-Yuan. Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 298, p. 122558, fev. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122558.
- JEFFRIES, T.W. **Biodegradation of lignin and hemicelluloses**. Biochemistry of microbial degradation. Dordrecht, 1994. p. 233–277. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-0111687-9_8. Acesso em 4 jan. 2022.
- JEOH, Tina *et al.* Cellulase digestibility of pretreated biomass is limited by cellulose accessibility. **Biotechnology And Bioengineering**, [S.L.], v. 98, n. 1, p. 112-122, 2007. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/bit.21408.
- JIANG, L.; FANG, Z.; LI, X.; LUO, J.; FAN, S. Combination of dilute acid and ionicliquid pretreatments of sugarcane bagasse for glucose by enzymatic hydrolysis.**Process Biochemistry.** v. 48, p. 1942-1946, 2013.
- JOFFRES. al.Catalytic hydroconversion of wheat soda B.; et straw lignin: Characterization of the products and the lignin residue. Applied Catalysis B: Environmental, p.167-176. Disponível v. 145. 2014. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.039. Acesso em 20 jan.2022.
- JOHN, M. J.; THOMAS, S.; **Biofibres and Biocomposites**. Carbohydrate Polym. v. 71. 2008.
- p. 343-364. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040. Acesso em 4 jan.2022.
- KAZIENKO, N. C. B. Gerenciamento de resíduos agroindustriais gerados na pré limpeza de grãos de milho em Santa Fé del Paraná, Paraguai. 2009. p. 23. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental) Faculdade Dinâmica de Cataratas. Foz do Iguaçu, 2009.
- KELLOCK, M.; RAHIKAINEN, J.; MARJAMAA, K.; KRUUS, K. Lignin-derived inhibition of monocomponent cellulases and a xylanase in the hydrolysis of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, 232, p. 183-191, 2016.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKECHT, W. Comprehensive cellulose chemistry: Fundamentals and Analytical Methods. v. 1. 1998. 263p. Disponível em:https://doi.org/10.1002/3527601929. Acesso em 4 jan. 2022.
- KLEINERT, T. N. **Organosolv pulping with aqueous alcohol**. Tappi Journal. v.57. 1974. p. 99-102.

- KLINKE, H.B.; THOMSEN, A.B.; AHRING, B.K. Potential inhibitors from wet oxydantion of wheat straw and their effect on ethanol production of Saccharomyces cerevisiae: wet oxidation and fermentation by yeast. Biotechnology and bioengineering. v.81. 2003. p.738747. Disponível em: https://doi.org/10.1002/bit.10523. Acesso em 20 jan.2022.
- KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. **Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production**. Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 48. 2009. p. 3713–3729. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie801542g. Acesso em 4 jan. 2022.
- KUCHARSKA, K.; RYBARCZYK, P.; HOLOWACZ, I.; LUKAJTIS, R.; GLINKA, M; KAMINSKI, M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. **Molecules**, v. 23, no. 2937, p. 1-32, 2018.
- KUMAR, Adepu Kiran; SHARMA, Shaishav. **Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks**: a review. Bioresources And Bioprocessing, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1-19, 18 jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: https://bioresourcesbioprocessing.springeropen.com/track/pdf/10.1186/s40643-017-0137-9.pdf. Acesso em: 4 jan. 2022.
- LANDELL, M. G. A.; SILVA, M. A. **As estratégias de seleção da cana em desenvolvimento no Brasil**. ESALQ USP. Visão Agrícola. v. 1. 2004. p. 18-23. Disponível em: https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/cana-melhoramentogenetico.pdf. Acesso em 5 jan. 2022.
- LJUNGDAHL, L.G.; ERIKSSON, K.-E. *In.* MARSHALL, K.C. **Advances in Microbial Ecology.** ed. Plenum Pub. Corp.: New York, 1985. p. 237.
- LIMA, D. R. S. **Avaliação de rotas tecnológicas para o aproveitamento energético do bagaço de cana-de-açúcar.** 2018. 275f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2018.
- LIMA, Izabela Silva; BARCELOS, Vítor Babilônia; REZENDE, Mylene Cristina Alves Ferreira; ROSSA, Vinicius; SOARES, Ricardo Reis. Obtenção de lignina a partir de prétratamento organossolve da biomassa de eucalipto usando glicerina bruta. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. 22702-22708, 2019. Brazilian Journal of Development. http://dx.doi.org/10.34117/bjdv5n11-004.
- LIU, Chang-Jun. Deciphering the Enigma of Lignification: precursor transport, oxidation, and the topochemistry of lignin assembly. **Molecular Plant**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 304-317, mar. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1093/mp/ssr121.
- LIU, L.; SUN, J.; CAI, C.; WANG, S.; PEI, H.; ZHANG, J. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. Bioresource Technology. v.100. 2009. p.5865-5871. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.048. Acesso em 20 jan. 2022.

- LOPES, M. M. Avaliação do hidrolisado hemicelulósico de sabugo de milho suplementado com proteína de farelo de soja solubilizada para obtenção de bioethanol. 2015. 106p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, 2015.
- MACHADO, R. As ciências da Terra e sua importância para a humanidade. A contribuiçãoBrasileira para o Ano Internacional do Planeta Terra AIPT. 2008. 141 p.
- MANECHINI, C.; RICCI JÚNIOR, A.; DONZELLI, J. L. Benefits and problems of trash leftin the field. *In book:* HASSUANI, S.J.; LEAL, M. R, L. V.; MACEDO, I. C. Biomass power generation: sugarcane bagasse and trash. Piracicaba: CTC-PNUD, 2005. p.19-23.
- MARABEZI, K. Deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar: reações, isolamento e utilização de ligninas. 2014. 240f. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- MARTÍN, C.; ALMAZÁN, O.; MARCET, M.; JÖNSSON, L. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. International Sugar Journal. v.109. 2007. p.33-39. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279623571_A_study_of_three_strategies_for_improving_the_fermentability_of_sugarcane_bagasse_hydrolysates_for_fuel_ethanol_production. Acesso em: 12 fev. 2022.
- MAZIERO, P. Estudos topoquímicos durante obtenção de etanol a partir de celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Conversão de Biomassa. Universidade de São Paulo, 2013.Disponível em: https://doi.org/10.11606/T.97.2013.tde-10092014-150019. Acesso em 5 jan.2022.
- McDONOUGH, T.J. **The Chemistry of Organosolv delignification**. Tappi Journal, v. 76. n. 8.1992. p. 186-193. Disponível em: https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/2069/tps455.pdf. Acesso em 5 jan. 2022.
- MEIGHAN, B. N. Fracionamento de bagaço de cana-de-açúcar por processo hidrotérmico e organossolve no contexto da biorrefinaria lignocelulósica. 2016. 135f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- MEIGHAN, B. N.; LIMA, D.; CARDOSO, W.; BAÊTA, B.; ADARME, O.; SANTUCCI, B.; PIMENTA, M.; DE AQUINO, S.; GURGEL, V. **Two-stage fractionation of sugarcane bagasse by autohydrolysis and glycerol organosolv delignification in a lignocellulosic biorefinery concept**. Industrial crops & Products, v. 108, p. 431- 441, 2017. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.049
- MELO, S. R. F.; **Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010. p. 84.
- MOHAN, S. V.; MODESTRA, J. A.; AMULYA, K.; BUTTI, S. K.; VELVIZHI, G. A circular bioeconomy with biobased products from CO2 sequestration. **Trends Biotechnol,** v. 34, p. 506–519, 2016

- MOON, J.; LIU, Z. L.; Engineered NADH-dependent GRE2 from Saccharomyces cerevisiae by directed enzyme evolution enhances HMF reduction using additional cofactor NADPH Enzyme Microb Technol. v. 50. 2012. p. 115-120. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Chemical analysis of Pinus oocarpa wood. part I quantification of macromolecular components and volatile extractives. Revista Árvore. v. 29. n. 3. 2005. p. 461-470. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014. Acesso em 03 mar. 2022.
- MOREIRA, R.; *et al.* **Physicochemical characterization of white, yellow and purple maize flours and rheological characterization of their doughs**. Journal of Food Science and Technology, v. 52. 2015. p. 7954–7963. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13197-0151953-6. Acesso em 20 jan. 2022.
- MORIYA, R.Y. Uso de xilanases e lacases de microrganismos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos. 2007. 141f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 2007.
- MORIYA, R. Y.; GONÇALVES, A. R. Estudos De Polpação Organosolv De Palha De Cana-De-Açúcar E Branqueamento Enzimático Com Xilanase Das Polpas Obtida**S**. *In:* Iberoamerican Congress on Pulp and PaperResearch. Santiago, 2006. MUSSATO, S.I. **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock**

basedbiorefinery. Amsterdam: Elservier, 2016. p. 648.

- NIMZ, H. **Note on the occurrence of non-cyclic benzyl ether bonds in lignin**. Wood Sci. Technol. v. 15. 1981. p. 311-316. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF00350948. Acesso em 20 jan. 2022.
- NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI-FILHO, W. G. **Aguardente de cana**. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agronômicas. Botucatu, 2005. Disponível em: https://www.fca.unesp.br/Home/Instituicao/Departamentos/Gestaoetecnologia/Aguardente. Acesso em 20 jan. 2022.
- ÖHGREN, K.; BURA, R.; SADDLER, J.; ZACCHI, G. **Effect of Hemicellulose and Lignin Removal on Enzymatic Hydrolysis of Steam Pretreatred Corn Stove.** Bioresource Technology. v.98. 2007. p.2503-2510. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.003. Acesso em 20 jan. 2022.
- ODEGA, T. L.; PETRI, D. F. **Hidrólise enzimática de biomassa**. Química Nova. n.7. v.33. 2010. p.1549-1558. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023. Acesso 20 jan. 2022.
- OJEDA, K.; *et al.* Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production Part 1. Chemical Engineering Research and Design, v. 89. 2011. p. 270–279. Disponível em:

- https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.07.007. Acesso em 20 jan. 2022.
- OLIVEIRA, D.S.; Estudo da Hidrólise Ácida da Cyperus esculentus para **Produção de Etanol**.Revista Virtual Química.2017.9(6).2427- 2441. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/.
- OLEA, E.H.; CARRILLO, E.P.; SALDÍVAR, S.O.S. Effects of different acid hydrolyses on the conversion of sweet sorghum bagasse into C5 and C6 sugars and yeast inhibitors using response surface methodology. Bioresource. Technology. v. 119. 2012. p. 216-223. Disponívelem: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.122. Acesso em 28 fev. 2022.
- PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S. Composição Química da Palha de Milho com Qualidade para Artesanato. Embrapa Milho e Sorgo. Sete Lagoas, 2008. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/30082/1/Composicao-quimica.pdf. Acessoem 20 jan. 2022.
- PARK, J.; *et al.* Understanding the relationship between the structure and 150 depolymerization behavior of lignin. Fuel. v. 217. 2018. p. 202–210. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.079. Acesso em 20 jan. 2022.
- PULIGUNDLA, P.; OH, S-E.; MOK, C. Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: A review. **Carbon Letters.** v.17, p. 1-10, 2016.
- PICCININO, Davide; CAPECCHI, Eliana; BOTTA, Lorenzo; BIZZARRI, Bruno Mattia; BOLLELLA, Paolo; ANTIOCHIA, Riccarda; SALADINO, Raffaele. Layer-by-Layer Preparation of Microcapsules and Nanocapsules of Mixed Polyphenols with High Antioxidant and UV-Shielding Properties. Biomacromolecules, [S.L.], v. 19, n. 9, p. 3883-3893, 8 ago. 2018. American Chemical Society (ACS). Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01006. Acesso em 20 jan. 2022.
- PEREIRA, S. C; *et al.* Caracterização do bagaço, palha e ponteiras da cana-de-açúcar paraa produção de etanol 2g. *In:* Anais do Congresso Brasileiro de EngenhariaQuímica. Anaiseletrônicos. Campinas: Galoá, 2016. Disponível em: https://proceedings.science/cobeq/cobeq2016/papers/caracterizacao-do-bagaco--palha-e-ponteiras-da-cana-de-acucar-para-a-producaode-etanol-2g. Acesso em 28 fev. 2022.
- PRATTO, B.; DE SOUZA, R. B. A.; SOUSA, R.; DA CRUZ, A. J. G. **Enzymatic Hydrolysis**
- **of Pretreated Sugarcane Straw: Kinetic Study and Semi-Mechanistic Modeling**. Applied Biochemistry and Biotechnology. v.178. 2016 p.1430-1444. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12010-015-1957-8. Acesso em 12 fev. 2022.
- RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2010.
- RAMOS, L. P.; The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials.Quím. Nova. v. 26. 2003. p. 863-871. Disponível em:

http://dx.doi.org/10.1590/S010040422003000600015. Acesso em 20 jan. 2022.

REN, Jun-Li; SUN, Run-Cang. Hemicelluloses. **Cereal Straw As A Resource For Sustainable Biomaterials And Biofuels**, [S.L.], p. 73-130, 2010. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-53234-3.00004-3.

RIBEIRO, E. A. M.; **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulosea partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração**. Quim. Nova, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140070. Acesso em 20 jan. 2022.RITTER, S.K. Lignocellulose: A complex biomaterial. Chemical and Engineering News. v.86, n.49, p. 10-15, 2008.

RIPOLI, T. C.; MOLINA Jr., W. F.; RIPOLI, M. L. Energy potential of sugarcane biomass in Brazil. Scientia Agricola. n.4 v.57. 2000. p.677-681. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0103-90162000000400013. Acesso em 12 fev. 2022.

ROCHA, M. S.R.S. *et al.* **Evaluation of energy potential of the agroindustrial residues from different brazilian regions**. Engevista, [s. l], v. 19, n. 1, p. 217-235, 01 jan. 2017. Mensal. Disponível em: http://www.uff.br/engevista/seer/. Acesso em: 21 ago. 2022

RODRIGUES, A. A.; CRUZ, G. M.; BATISTA, L. A. R. **Qualidade de dezoito variedades decana-de-açúcar como alimento para bovinos**. *In:* Reunião da SBZ. Piracicaba, 2001. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPPSE/13853/1/PROCIAAR2001.00138.PD F.Acesso em 20 jan. 2022.

RODRIGUES, Dasciana de Sousa. **Processo Organosolv para fracionamento de biomassa lignocelulósica**. Embrapa Agroenergia, v. 25. 2017. Disponível em: https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1085326/1/DOC25CNPAE.p df. Acesso em 5 jan. 2022.

RODRIGUES, A.; *et al.* **Estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir da vinhaça**. Acta Iguazu. Cascavel, 2012. v.1. n. 2. p. 80-93. Disponível em: https://erevista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/view/7040/5192. Acesso em 20 jan. 2022.

RODRIGUES, R. C. L. B.; ROCHA, G. J.; RODRIGUES, D.; FILHO, H. J.; FELIPE, M. G.; PESSOA, A. Scale-up of diluted sulfuric acid hydrolysis for producing sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate (SBHH). Bioresource Technology. v. 101. n. 4. 2010. p. 1247-1253. Disponível em: https://zh.booksc.eu/book/3048156/ee0cb9. Acesso em 20 jan. 2022.

RODRÍGUEZ-CHONG, A.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M.**Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment.** Journal of FoodEngineering. v. 61. 2004. p. 143-152. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S02608774(03)00080-3. Acesso em 20 jan. 2022.

ROMANÍ, Aloia; RUIZ, Héctor A.; TEIXEIRA, José A.; DOMINGUES, Lucília.

- Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: an integrated and intensified approach. Renewable Energy, [S.L.], v. 95, p. 1-9, set. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.106. Acesso em 04 fev. 2022
- ROSALES-CALDERON, O.; ARANTES, V. A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. Biotechnol Biofuels. v. 12. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1186/s13068-019-1529-1. ROSSETTO, R.; et al. Manutenção da fertilidade e recuperação dos solos na cultura da cana-de-açúcar. In book: CORTEZ, L. A. B. Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para a produtividadee sustentabilidade. São Paulo: Blucher, 2010. p. 381-404.
- RIVAS, B.; MOLDES, A. B.; DOMINGUEZ, J. M.; PARAJÓ, J. C. Lactic acid production
- from corn cobs by simultaneous saccharification and fermentation: a mathematical interpretation. Enzyme and Microbial Technology. v. 34. 2004. p. 627-634. Disponível em: https://ur.booksc.eu/book/3075534/0aa223. Acesso em 20 jan. 2022.
- SANDERSON, K. **Lignocellulose: A chewy problem.** Nature. v. 474. 2011 p. 12-4. Disponívelem: https://doi.org/10.1038/474S012a. Acesso em 20 jan. 2022.
- SANTOS, F. A.; *et al.* **Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana- de açúcar visando à produção de etanol celulósico**. Quím. Nova. v. 37. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100011. Acesso em 20 jan. 2022.
- SANTOS, L. C. **Tratamento oxidativo de cascas de café com ozônio com vistas à produção de biogás e etanol 2g**. 2017. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2017. cap.5.
- SANTOS, L. D. *et al.* **Continuous ethanol fermentation in tower reactors with cell recyclingusing flocculent Saccharomyces cerevisiae**. Process Biochemistry. v. 50. 2015. n. 11. p. 1725–1729. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.07.020. Acesso em 03 mar. 2022.
- SANTOS, A. F. Imobilização de invertase comercial e de *Saccharomyces cerevisiae* em sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010. p. 92. Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/88621. Acesso em 20 jan. 2022.
- SANTOS, M. S. R. Estudo de Pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G. 2014. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.
- SANTOS-ROCHA M. S. R.; PRATTO, B.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G. **Otimização** de parâmetros operacionais do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar. Scientia Plena. v. 13. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.14808/sci.plena.2017.034203. Acesso em 20 jan.2022.
- SANCHEZ, E. M. S.; *et al.* Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de canade-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. Polímeros. v. 20. n.3.2010. p. 194-200. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000034. Acesso

em 20 jan. 2022

- SERNA, L. V. D.; ALZATE, C. E. O.; ALZATE, C. A. C. Supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 113-120, 2016.
- SILVA, S. R.; *et al.* **Aplicação da Propriedade Termodinâmica Exergia na Avaliação de Processos de Produção de Etanol Lignocelulósico: Uma Revisão.** Revista Virtual de Química.2018. p. 1263-1279. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n5a10.pdf. Acesso em 12 fev. 2022.
- SILVA, V.F.N. Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.11606/D.97.2010.tde-22082013084521.Acesso em 4 jan. 2022.
- SANTANA, J.C. **Pré-Tratamento de Biomassa pelo Método Organosolv Utilizando Glicerolpara Obtenção de Açúcares Redutores.** 2020. 126f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Sergipe, 2020.
- SANTOS-ROCHA, M. S. R.; *et al.* Otimização de parâmetros operacionais do pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar. Scientia Plena. v. 13. 2017. p. Disponível em: https://doi.org/10.14808/sci.plena.2017.034203. Acesso em 28 fev. 2022.
- SARKAR, N.; et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.
- Renewable Energy. v.37. 2012. p.19-27. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045. Acesso em 4 jan. 2022.
- SILVEIRA, M. H. L.; MORAIS, A. R. C.; DA COSTA, A. M. L.; OLEKSZYSZEN, D. N.;BOGEL-LUKASIK, R.; ANDREAUS, J.; RAMOS, L. P. Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol & biorefineries **ChemSusChem.** v. 8, p.3366-3390, 2015a.
- SILVEIRA, M. H. L; VANELLI, B. A.; CORAZZA, M. L; RAMOS, L P. Supercritical carbon dioxide combined with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and ethanol for the pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 389-396, 2015b.
- SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass An overview. **Bioresource Technology**, v.199, p.76-82, 2016.
- SONG, Z., GAIHEYANG, LIU, X., YAN, Z., YUAN, Y., LIAO, Y. Comparison of seven chemical pretreatments of corn straw for improving methane yield by anaerobic digestion. PloS One, v.9, p.93801, 2014
- SUN, F. F.; *et al.* The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and **enzymatic hydrolyzability of wheat straw**. Bioresour. Technol. v.187. 2015. p. 354-361. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.051. Acesso em 20 jan. 2022.

- SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: review**.Bioresource Technology. v. 83. 2002. p. 1-11. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S09608524(01)00212-7. Acesso em 4 jan. 2022.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. Peer-reviewed Review Article. Bioresources. v.2. 2007. p.707-738. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/26485512_Enzymaticbased_hydrolysis_processes_for_Ethanol. Acesso em 12 fev. 2022.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. cap.15. p.339364.
- TERRONE, Cárol Cabral; FREITAS, Caroline de; TERRASAN, César Rafael Fanchini; ALMEIDA, Alex Fernando de; CARMONA, Eleonora Cano. Agroindustrial biomass for xylanase production by Penicillium chrysogenum: purification, biochemical properties and hydrolysis of hemicelluloses. **Electronic Journal Of Biotechnology**, [S.L.], v. 33, p. 39-45, maio 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbt.2018.04.001.
- TRAVAINI, R.; *et al.* **Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited**. Bioresource Technology. v.199. 2016. p.2–12. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143. Acesso em 4 jan. 2022.
- VALLEJOS, M. E.; ZAMBON, M. D.; AREA, M. C.; CURVELO, A. A. S.; Low liquid-solid
- ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse. Green Chemistry. v. 14. 2012. p. 1982-1989. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C2GC35397K. Acesso em: 20 jan. 2022.
- VAZ, Sílvio. Sugarcane for renewable chemistry. **Sugarcane Biorefinery, Technology And Perspectives**, [S.L.], p. 165-178, 2020. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-814236-3.00009-3.
- WEI-KIT, D.; LIM, S.; YEAN-LING, P.; KAM-HUEI, W. Application of Organosolv Pretreatment on Pennisetum Purpureum for Lignin Removal and Cellulose Recovery. ACM ISBN. p. 84-90, 2017
- WOLF, L. D.; ROSSELL, C. E. V.; ROCHA, G. J. M.; GIORDANO, R. L. C.; GIORDANO, R.C. Influence of the Organosolv Pretreatment conditions in the glucose and ethanol production from sugarcane bagasse. *In:* 33rd Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Seattle, 2011. v.1. p.1-1.
- WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol e obtenção de xilooligômeros.** 2011. 147f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas daTerra) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- WU, M.; PANG, J.; ZHANG, X.; SUN, R. Enhancement of Lignin Biopolymer Isolation from Hybrid Poplar by Organosolv Pretreatments. International Journal of Polymer Science, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2014/194726. Acesso em 20 jan. 2022.
- YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with

- water. Bioresource Technology. v.99. 2008 p.5756–5762. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.054. Acesso em 4 jan. 2022.
- YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. **Developments in Organosolv Pulping An Overview**. *In:* Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry. New York: John Wiley& Sons, 1998. p. 5-69.
- YU, Hailong; YOU, Yanzhi; LEI, Fuhou; LIU, Zuguang; ZHANG, Weiming; JIANG, Jianxin. Comparative study of alkaline hydrogen peroxide and organosolv pretreatments of sugarcane bagasse to improve the overall sugar yield. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 187, p. 161-166, jul. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.123.
- ZHAO, X. B.; CHENG, K. K.; LIU, D. H. *Organosolv* pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82,p. 815-827, 2009
- ZHANG, R.; LU, X.; SUN, Y.; WANG, X.; ZHANG, S. Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. v. 86. 2010. p.306–314. Disponível em: https://doi.org/10.1002/jctb.2529. Acesso em 20 jan. 2022.
- ZHANG K, PEI Z, WANG D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresour Technol**. 2016; 199:21–33.
- ZIAEI-RAD, Z. *et al.*J Lignocellulosic biomass pre-treatment using low-cost ionic liquid for bioethanol production: An economically viable method for wheat straw fractionatio.**Biomass and Bioenerg.**151,2021.Disponível em:https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106140.
- ZHOU, C. H.; XIA, X.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; BELTRAMI, J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. Chemical Society Reviews. v.40. n.11. 2011. p.5588-5617. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C1CS15124J. Acesso em 20 jan. 2022.
- ZHU, M. Q.; WEN, J. L.; SU, Y. Q.; WEI, Q.; SUN, R. C.; Effect of structural changes of lignin during the autohydrolysis and organosolv pretreatment on *Eucommia ulmoides* Oliver for an effective enzymatic hydrolysis. Bioresource Technology. v.185. 2015 p.378-385.Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.061. Acesso em 20 jan. 2022.
- ZHUANG, X.; WANG, W.; YU, Q.; QI, W.; WANG, Q.; TAN, X.; ZHOU.; YUAN, Z. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products, **Bioresource Technology**, v. 199, p. 68-75, 2016.

57