

Universidade Federal de Pelotas
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

Efeito dos tempos de moagem no *Arundo donax* L. após os pré-tratamentos químicos.

Patricia Oliveira Schmitt

Pelotas, 2023

Patricia Oliveira Schmitt

Efeito dos tempos de moagem no *Arundo donax* L. após os pré-tratamentos químicos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Professor Orientador: Dr. André Luiz Missio
Professora Coorientadora: Dr^a. Cláudia Fernanda Lemons e Silva

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S355e Schmitt, Patricia Oliveira

Efeito dos tempos de moagem no Arundo donax L. após pré-tratamentos químicos / Patricia Oliveira Schmitt ; André Luiz Missio, orientador ; Cláudia Fernanda Lemons e Silva, coorientadora. – Pelotas, 2023.

108 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Granulometria. 2. Biomassa. 3. Lignocelulósico. 4. Moinho de bolas. 5. Hidrólise. I. Missio, André Luiz, orient. II. Silva, Cláudia Fernanda Lemons e, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figs Machado CRB: 10/1612

Patricia Oliveira Schmitt

Efeito dos tempos de moagem no *Arundo donax* L. após os pré-tratamentos químicos.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 03/03/2023

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Luiz Missio (Orientador)
Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Cláudia Fernanda Lemons e Silva (Coorientadora)
Doutora em Fitotecnia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Amanda Dantas de Oliveira (Membro 1)
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Rogério Antônio Freitag (Membro 2)
Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe, que me apoia e me incentiva muito aos meus estudos e por torcer por mim para que as coisas dei certo na minha vida seja elas qual for as minhas escolhas.

Agradeço ao meu orientador Professor André Luiz Missio pela excelência na minha orientação, por todo conhecimento passado para mim, por ter paciência comigo, compreensão, dedicação, disposição por me auxiliar e contribuir no meu trabalho.

Agradeço aos meus coorientadores, a Professora Claudia Fernanda Silva e Lemons, e o Professor Darci Alberto Gatto por toda ajuda, disponibilidade e contribuição no meu trabalho de pesquisa.

Agradeço as doutoras Camila e a Silvia que contribuíram bastante no meu trabalho e não mediram esforços para me ajudar e me auxiliar na minha pesquisa, imensamente grata.

Agradeço a minha colega Debora e o meu colega Matheus pela ajuda e contribuição no meu trabalho e pela parceria na pesquisa.

Agradeço a Embrapa Clima Temperado que disponibilizou as biomassas de arundo para estudos da minha pesquisa, na realização da minha dissertação.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por ter me dado auxilio e oportunidade da realização de meu mestrado.

IMENSAMENTE, GRATA A TODOS!

Resumo

SCHMITT, Patricia Oliveira. **Efeito dos tempos de moagem no *Arundo donax* L. após pré-tratamentos químicos**. 2023. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Este trabalho relata sobre pré-tratamentos na obtenção de diferentes precursores de materiais lignocelulósicos para analisar a moagem sob os efeitos do processo de moinho de bolas à seco da planta de *Arundo Donax*. Os métodos desta pesquisa foram analisar o comportamento de precursores da planta de arundo obtidas a partir dos diferentes tempos de moagem da matéria-prima *in natura* e submetida a pré-tratamentos químicos (alcalino, ácido e de branqueamento). Objetivou-se analisar caracterização química, propriedades estruturais e morfológicas das diferentes granulometrias de pré-tratamentos, assim, foram realizadas as análises de caracterização química, colorimétrica, densidade, distribuição granulométrica, morfológica através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimétrica (TGA), espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Análise Estrutural através de difração de raio-X (DRX). Nos resultados desse trabalho comparando entre todas as amostras se destacou o tratamento químico com hipoclorito de sódio, que apresentou um alto índice de celulose, com menor tamanho de partícula, com maior luminosidade e alteração de cor. Ainda, alcançou maior densidade na estrutura cristalina e considerando o tempo ideal para moagem é de 10 horas para todos os pré-tratamentos. Desta forma, verifica-se que a moagem de baixo custo em moinho de bolas foi eficiente para redução do tamanho de partículas, sendo que o material final obtido poderá ser utilizado para elaboração de produtos micro ou nanoestruturados, como filmes e embalagens funcionalizadas.

Palavras-chave: granulometria; biomassa; lignocelulósico; moinho de bolas; hidrólise.

Abstract

SCHMITT, Patricia Oliveira. **Effect of grinding times on Arundo donax L. after chemical pre-treatments**. 2023. 108f. Dissertation (Master in Materials Science and Engineering) - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering at the Center for Technological Development of the Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

This work reports on pretreatments in obtaining different precursors of lignocellulosic materials to analyze grinding under the effects of the dry ball mill process at the Arundo Donax plant. The methods of this research were to analyze the behavior of precursors of the arundo plant obtained from the different grinding times of the raw material in natura and submitted to chemical pre-treatments (alkaline, acid and bleaching). The objective was to analyze the chemical characterization, structural and morphological properties of the different granulometries of pre-treatments, thus, the analyzes of chemical, colorimetric, density, granulometric and morphological characterization were carried out through analysis of scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Structural Analysis through X-Ray Diffraction (XRD). In the results of this work, comparing all the samples, the chemical treatment with sodium hypochlorite stood out, which presented a high cellulose index, with smaller particle size, with greater luminosity and color change. Still, it reached greater density in the crystalline structure and considering the ideal time for milling is 10 hours for all pre-treatments. In this way, it appears that the low-cost grinding in a ball mill was efficient for reducing the particle size, and the final material obtained can be used for the elaboration of micro or nanostructured products, such as films and functionalized packaging.

Keywords: granulometry; biomass; lignocellulosic; ball mil; hydrolysis.

Lista de Figuras

Figura 1- Composição média da biomassa lignocelulósica.....	15
Figura 2 - Valorização da biomassa lignocelulósica em diversos bioprodutos.....	17
Figura 3 - Plantas de Arundo donax.....	18
Figura 4 - Distribuição de “Arundo donax” no mundo (pontos amarelos). O mapa está desatualizado para algumas localidades (exemplo: Brasil), porém serve de fonte de informação.....	18
Figura 5 - Esquema geral para uma biorrefinaria de materiais lignocelulósicos.	22
Figura 6 - Precursores da lignina.	24
Figura 7 - Estrutura geral da lignina.	25
Figura 8 - Estrutura geral da celulose.	26
Figura 9 - Estrutura geral da hemicelulose.....	27
Figura 10 - Esquema das transformações que sofre a biomassa lignocelulósica durante o pré-tratamento.	29

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resumo das características dos conceitos das biorrefinarias.	20
---	----

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Justificativa e estrutura da dissertação.....	11
1.2	Objetivos	14
2	Revisão Bibliográfica	15
2.1	Biomassa Lignocelulósica	15
2.2	A Biomassa de <i>Arundo donax</i>	17
2.3	Biorrefinaria Lignocelulósica	19
2.4	Componentes Químicos da Parede Celular	23
2.5	Pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos	27
3	Artigo	35
3.1	Introdução	36
3.2	Materiais e Métodos	38
3.2.1	<i>Preparo do Material</i>	38
3.2.2	<i>Pré-tratamentos Químicos</i>	38
3.2.3	<i>Tratamento físico em Moinho de Bolas</i>	39
3.2.4	<i>Técnicas de caracterização</i>	39
3.3	Resultados e discussão.....	41
3.3.1	<i>Caracterização Química</i>	41
3.3.2	<i>Análise colorimétrica</i>	44
3.3.3	<i>Caracterização física - (Densidade)</i>	47
3.3.4	<i>Distribuição granulométrica</i>	48
3.3.6	<i>Análise Térmica</i>	56
3.3.7	<i>Análise de FTIR</i>	59
3.3.8	<i>Análise Estrutural (DRX)</i>	60
3.4	Conclusão	62
3.5	Referências	63
4.	Considerações finais.....	69
	Referências.....	72
	APÊNDICES	91

1 Introdução

1.1 Justificativa e estrutura da dissertação

A planta de arundo é conhecida também como cana do reino, sendo considerada uma espécie exótica por ter facilidade de adaptação em diversos tipos de ambientes. Desta forma, acaba ameaçando outras espécies nativas, causando impactos negativos ao meio ambiente, elevando o investimento em programas de erradicação e de controle dessa planta (CASTILHO et al, 2016; MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018). Entretanto, a busca por matérias-primas renováveis e biodegradáveis tem despertado interesse mundial, fazendo com que espécies desconhecidas ou não utilizadas tenham seus valores agregados no mercado produtivo. Assim, outra maneira de controle populacional da planta pode ser o direcionamento dos esforços ao manejo adequado e a aplicação industrial deste material lignocelulósico.

A biomassa lignocelulósica, oriunda da matéria-prima vegetal é constituída principalmente de celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%), lignina (10-25%) e, normalmente, de uma pequena quantidade de cinzas e extrativos (SANTOS et al., 2012; Yahya et al., 2018). Essa biomassa apresenta como vantagem a baixa densidade, baixo custo, excelente resistência a solventes e à temperatura, sendo atóxicas e não abrasivas, podendo ser facilmente modificadas por agentes químicos (DAHLKE et al., 1998). Essas características tornam a biomassa lignocelulósica um dos materiais tecnologicamente mais interessantes, podendo ser aplicada em diversas finalidades, desde a área têxtil até reforços para matrizes poliméricas (SILVA et al., 2009)

Outro setor industrial, o alimentício, têm apontado a celulose (em escala micro ou nanométrica) como um material promissor no desenvolvimento de embalagens modernas, apresentando alta resistência mecânica, baixo peso, com excelente estabilidade térmica e altamente cristalinidade (HOFFMANN et al, 2021). Para obtenção de nanocelulose é necessário a remoção dos constituintes não celulósicos (lignina e hemiceluloses) por meio dos pré-tratamentos químicos (alcalino, ácido e branqueamento) (PEREIRA, N. R. L.; ANJOS, F. E., 2019). Porém, o pré-tratamento pode eventualmente enfraquecer e danificar os constituintes lignocelulósicos, prejudicando suas propriedades térmicas e mecânicas (KABIR et al., 2012), sendo assim necessário um equilíbrio entre intensidade dos pré-tratamentos, tipos de

biomassas utilizadas e tratamentos com mais etapas, unindo processos químicos a processos mecânicos.

Um processo mecânico seria a moagem, podendo ser utilizado em combinação com pré-tratamentos químicos. A moagem de materiais lignocelulósicos é um processo que consiste em reduzir o tamanho e a consistência de materiais de origem vegetal, facilitando o acesso dos reagentes químicos às moléculas de lignocelulose, permitindo assim que sejam convertidas em produtos úteis de alto valor agregado. Após o processo de moagem o tamanho e a distribuição dos tamanhos das partículas serão modificados, sendo a homogeneidade e os tamanhos obtidos parâmetros influentes na aplicação futura. Ainda, a composição de cada matéria-prima vegetal utilizada no processo de moagem pode afetar o processo de moagem (MAYER-LAIGLE ET AL., 2018A; OYEDEJI ET AL., 2020). Siro et al. (2011) relata o impacto da moagem e o grau de homogeneização sobre as propriedades mecânicas dos filmes nanocelulósicos, isto é, o aumento das propriedades mecânicas dos filmes foi obtido a partir do aumento da área superficial das fibras após a moagem. Segundo Braga (2019), maiores tempos de moagem das fibras do açaí pré-tratada com NaOH, favoreceram a retirada de grande quantidade de lignina e hemicelulose.

Mediante a esses fatos, ainda se tem poucos estudos relacionados a combinação de pré-tratamentos químicos e mecânicos com diferentes tempos de moagem. Assim, esse estudo se torna importante para o conhecimento em vários aspectos relevantes relacionados ao processo de valorização da biomassa do arundo, podendo ser uma alternativa atrativa para novas descobertas e diversas aplicações. Nesse sentido, este trabalho buscou avaliar os efeitos dos diferentes pré-tratamentos químicos (alcalino, ácido e branqueamento) e tempos de moagem através das análises físicas, químicas, morfológicas e térmicas do material, direcionando novas matérias-primas com maior área superficial para produção de produtos de maior valor agregado.

Para melhor entendimento do desenvolvimento desta pesquisa, essa dissertação está dividida com justificativa e estrutura, revisão bibliográfica, um artigo completo sobre o tópico pesquisado e considerações finais. A revisão bibliográfica apresenta a fundamentação sobre os temas de biomassa da planta de arundo, materiais lignocelulósicos, biorrefinarias, pré-tratamentos químicos, e o método mecânico de moinho de bolas.

No artigo científico que descreve as análises realizadas sobre as partículas de arundo após a moagem mecânica em diferentes tempos no moinho de bolas a seco.

A moagem foi realizada na biomassa *in natura* e tratada quimicamente (alcalino, ácido e branqueamento). Foram realizadas análises de caracterização química para identificar a composição de cinzas, umidade, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose. Para verificar se a modificação das partículas modificou as propriedades físico-químicas foram feitas análises termogravimétricas (TGA) e difração de raios-X (XDR). A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar o efeito dos pré-tratamentos na morfologia das amostras. A eficiência dos pré-tratamentos propostos para remoção e/ou modificação dos teores de celulose, lignina e hemiceluloses foi investigada por análise composicional e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Outras análises foram realizadas, como a densidade, colorimetria e distribuição granulométrica. Por fim, conclui-se esse artigo, em que foram verificados resultados satisfatórios definindo um melhor tempo de moagem para os diferentes pré-tratamentos. O artigo será submetido na revista "*Biomass Conversion and Biorefinery*".

Nas considerações finais tentou-se unir as ideias descritas de todo trabalho, resultando em um fechamento das hipóteses lançadas, realçando os objetivos alcançados e sugerindo novas pesquisas nessa área.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a influência do experimento do moinho de bolas a seco obtida a partir dos diferentes tempos de moagem da matéria-prima *in natura* e submetida a pré-tratamentos químicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a matéria-prima quanto à composição química da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, cinzas e umidade) da planta de arundo;
- Obter diferentes precursores a partir da matéria-prima *in natura* utilizando pré-tratamentos químicos (alcalino, ácido e de branqueamento).
- Caracterizar os precursores de cada pré-tratamento (ácido, alcalino e branqueamento);
- Analisar as propriedades superficiais, térmicas e morfológicas das diferentes granulometrias obtidas dos pré-tratamentos em diferentes tempos de moagem no moinho de bolas à seco.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é definida como qualquer matéria orgânica renovável podendo ser de culturas energéticas, árvores, alimentos e rações agrícolas, resíduos de culturas, de madeira, de origem animal e outros materiais residuais utilizáveis para fins industriais (USDOE, 2000). A biomassa lignocelulósica é um tipo de biomassa composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que são os principais componentes da parede celular de plantas e outros organismos lignocelulósicos, podendo também conter pequenas concentrações de cinzas, extrativos, proteínas e amido (BANU et al., 2021; SUN ET AL., 2011) (Figura 1). Fatores como o tipo de biomassa, tipo de tecido, a idade da planta e as condições de crescimento irão influenciar na quantidade destes componentes (SANTOS et al., 2014).

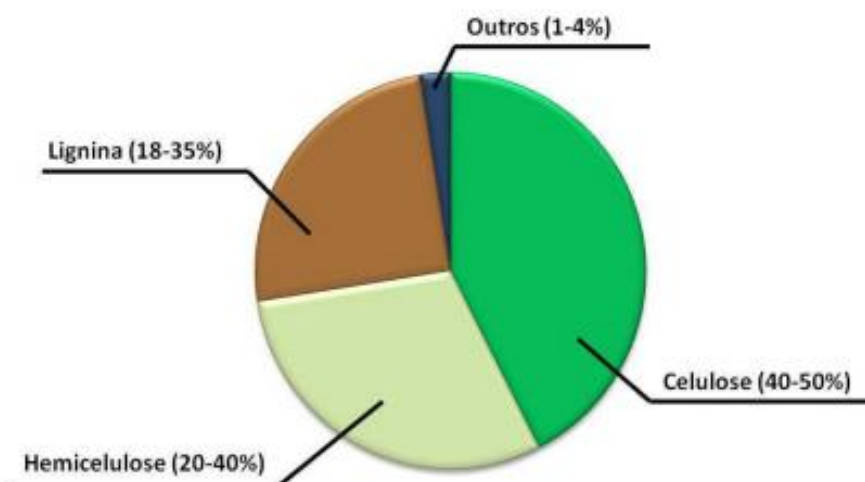


Figura 1: Composição média da biomassa lignocelulósica.

Fonte: SUN et al., 2011.

A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como recurso sustentável favorecendo uma redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, assim ocorrendo o equilíbrio entre a sua produção e utilização, podendo se alcançar um futuro com menos agressão ao meio ambiente e menos emissões de gases tóxicos (KHAN et al., 2019). Além disso, os materiais lignocelulósicos não competem com a agricultura voltada para alimentação humana e animal, sendo encontrada em abundância e a baixo custo (RUBIN, 2008).

Com isso, pode-se dizer que a biomassa tem um alto potencial de aumentar a participação das energias renováveis na matriz brasileira, através das quantidades de resíduos gerados nos setores agrícola, industrial e urbano (FERREIRA *et al.*, 2018). A matéria-prima reaproveitada pode ser encontrada em palhas, cascas, bagaços, colmos e folhas e afins, sendo de interesse para o setor energético é o material lignocelulósico (JULIO, 2020).

Entretanto, as pesquisas estão avançando para trabalhar com rotas de conversão para aquisição de bioprodutos tendo como uma alternativa sustentável para substituir compostos de origem fóssil. Neste contexto, têm sido desenvolvidas biorrefinarias que envolvem a utilização da biomassa com aplicações baseada em recursos naturais que abrange a produção de energia, mas também de biomateriais e químicos (PARADA *et al.*, 2017; JULIO, 2020).

Cada componente da biomassa pode ser funcionalizado para produzir vários bioprodutos por abordagens termoquímicas, enzimáticas e/ou microbianas, tais como; pirólise, gaseificação, torrefação, hidrólise enzimática e fermentação microbiana (Karp *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2019). Existem muitas técnicas de valorização disponíveis que podem ser utilizadas para produzir mais de 200 bioquímicos de interesse comercial a partir de biomassa lignocelulósica (CHANDEL *et al.*, 2018). A Figura 2 representa os vários bioprodutos que podem ser derivados da biomassa lignocelulósica.

A ideia da conversão da biomassa em diversos materiais contempla o conceito de biorrefinaria lignocelulósica. Uma biorrefinaria lignocelulósica é uma instalação que processa biomassa lignocelulósica em uma variedade de produtos de alto valor, incluindo biocombustíveis, produtos químicos renováveis, materiais avançados e produtos alimentares. O processo de conversão da biomassa lignocelulósica envolve várias etapas, como pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e destilação. O pré-tratamento é a etapa inicial na qual a biomassa lignocelulósica é tratada para separar a celulose e a hemicelulose dos compostos de lignina e outros compostos não desejados, tornando a celulose e a hemicelulose mais acessíveis para a hidrólise enzimática. A biorrefinaria lignocelulósica tem várias vantagens em comparação com as refinarias de petróleo tradicionais, incluindo a redução da dependência de combustíveis fósseis e a utilização de materiais renováveis (BENEVENUTI; PEREIRA, 2016).

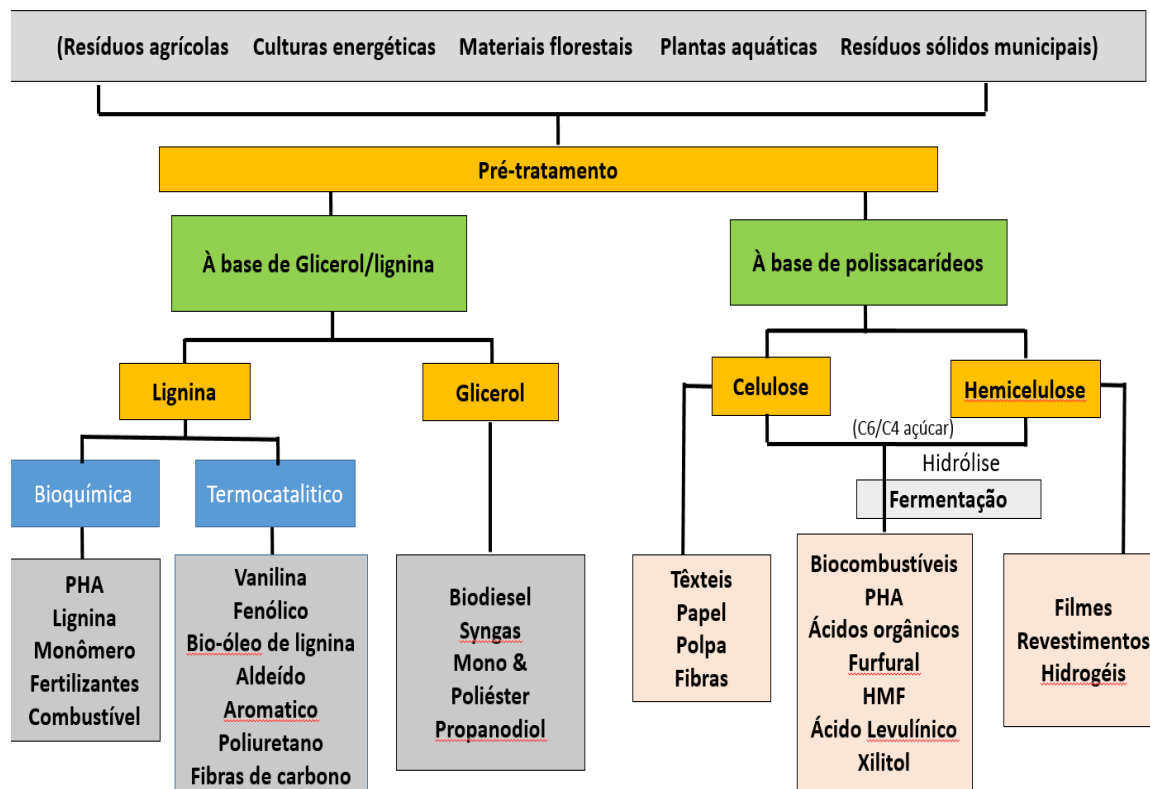


Figura 2 - Valorização da biomassa lignocelulósica em diversos bioprodutos.

Fonte: adaptado de SINGH, 2022.

As biorrefinarias de lignocelulósicos baseiam-se no fracionamento de biomassa rica nestes materiais para a produção de correntes intermediárias de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser posteriormente processadas para obtenção de um portfólio de produtos finais, conforme esquematiza a Figura 2. Isto consiste no aproveitamento das três frações químicas básicas presentes nessas matérias-primas, as hemiceluloses, a celulose e a lignina (FERNANDO et al, 2006).

2.2 A Biomassa de *Arundo donax*

O *Arundo donax* (Figura 3), conhecida como cana do reino, é uma planta considerada exótica pela facilidade de crescer e se adaptar em condições adversas de terras e nas águas salinas e também por serem imunes a pragas e doenças (CASTILHO et al, 2016). Conforme Fuentes et al. (2011), esta espécie geralmente cresce em pântanos, drenagens e cabeceiras úmidas, com ampla distribuição geográfica (de zonas temperadas a tropicais), muito semelhante ao junco comum, crescendo de 2 m a 4 m em altura. Além disso, têm uma vida útil entre 20 a 25 anos,

podendo fazer colheita da planta a cada 6 meses (CASTILHO et al., 2016). Outros nomes populares que lhe são dados são: cana comum, junco, bambu falso e junco gigante (FUENTES et al., 2011).



Figura 3 - Plantas de Arundo donax.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Conforme Martinez-Sanz et al. (2018), devido a sua grande adaptabilidade a diversos ambientes e sua alta taxa de crescimento, esta espécie acabou se tornando uma invasora muito problemática no mundo (Figura 4). O arundo está entre as 100 piores espécies exóticas invasoras descritas pelo Banco de Dados Global de Espécies Invasivas (Global Invasive Species Data base, 2022).

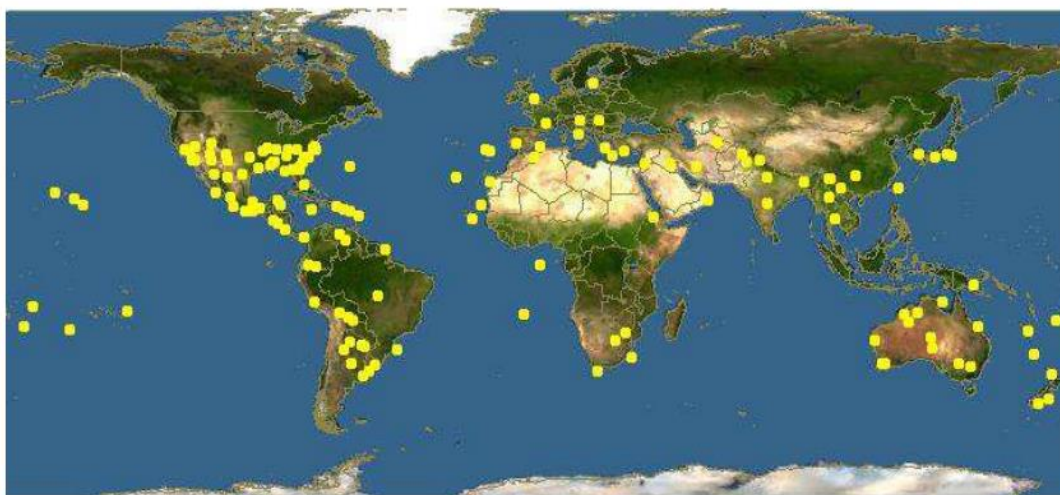


Figura 4 - Distribuição de “Arundo donax” no mundo (pontos amarelos). O mapa está desatualizado para algumas localidades (exemplo: Brasil), porém serve de fonte de informação.

Fonte: Discover Life (2012).

Disseminação de espécies exóticas de plantas aquáticas é uma preocupação crescente na Europa por causa de seus impactos ecológicos, bem-estar humano e

consequências econômicas como perdas na produção de recursos naturais, além dos altos custos para o controle e programas de erradicação (MARTÍNEZ-SANZ et al., 2018).

Entretanto, umas das formas de tirar proveito dessa produção, seria a obtenção de produtos e geração de riqueza a partir de sua exploração econômica, similar ao que ocorre com outras espécies invasoras, como a cana-de-açúcar e o eucalipto. O Arundo representa uma planta de grande potencial de rendimento de biomassa, podendo ser explorado de diferentes formas. Em termos de composição química, a biomassa apresenta valores que variam de 11,2% a 21,6% para extrativos, 29,2% a 39,1% de celulose, 14,5% a 32,0% de hemicelulose, 19,2% a 24,3% de lignina e 4,2% a 6,1% de cinzas. (CORNO *et al.co*, 2014).

Assim, busca-se novas alternativas que visam valorizar a biomassa de *Arundo donax* pela extração de frações lignocelulósicas com potencial para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis. Conforme a pesquisa de Martínez-Sanz et al. (2018), uma das alternativas foi utilizar as frações extraídas para produzir filmes por um simples processo de filtração a vácuo de suspensões aquosas. Os filmes apresentaram propriedades com potencial utilização em embalagens de alimentos. O arundo já é utilizado na fabricação de instrumentos musicais, como material de construção e para varas de pesca e também se faz uso por propriedades medicinais (CHAVES, 2020).

2.3 Biorrefinaria Lignocelulósica

A biorrefinaria é um termo que se refere ao uso de matérias-primas renováveis e de seus resíduos (biomassas), de forma integral e diversificada, para a produção, por rota química ou biotecnológica, de uma variedade de substâncias e energia, com a mínima geração de resíduos e emissões de gases poluidores, ou seja, é uma instalação que integra processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos, materiais, alimentos, rações e energia (JONG *et al*, 2005; RAGAUSKAS *et al*, 2006). O objetivo de uma biorrefinaria é otimizar o uso de recursos e minimizar os efluentes, maximizando os benefícios e o lucro.

O biorrefinamento de biomassa lignocelulósica, como palha, biomassa lenhosa, resíduos agroindustriais e culturas energéticas, utilizando uma abordagem sistêmica, pode gerar uma variedade de combustíveis renováveis comercializáveis

(DE BHOWMICK *et al.*, 2018), produtos químicos de valor agregado (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021), substrato para bioprocessos (SINGHANIA *et al.*, 2008) e biomateriais (PATEL; SHAH, 2021). Isso pode ser amplamente denominado como biorrefinaria lignocelulósica ou refinaria de base biológica. A substituição de produtos químicos à base de combustíveis fósseis por biomassa renovável é vital para sustentar o crescimento das indústrias químicas e o desenvolvimento da bioeconomia global (Govil *et al.*, 2020).

O conceito de biorrefinaria é dinâmico e ainda está em desenvolvimento e, portanto, não há modelos e padrões consagrados. Todavia, podem ser apontados exemplos de biorrefinarias que já funcionam na prática, como as usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade a partir da cana-de-açúcar e as fábricas de óleo, rações, biodiesel e diversos outros derivados a partir da soja.

Na literatura, é possível encontrar diferentes categorias de biorrefinaria. Os autores Ree; Annevelink (2007) classificam em sete tipos de biorrefinarias conforme descrição na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Resumo das características dos conceitos das biorrefinarias.

Conceito	Tipo de matéria-prima	Tecnologia predominante	Fase de desenvolvimento
Biorrefinarias verdes	biomassa úmida: gramas verdes e as colheitas verdes	pré-tratamento, prensagem, fracionamento, separação de digestão	Planta piloto (e P&D)
Biorrefinarias de Cereais	cereais como trigo, centeio e milho	moagem a seco ou úmida, conversão bioquímica	Planta piloto (e Demonstração)
Biorefinarias de Lignocelulose	Biomassa rica em lignocelulósica: por exemplo, palha, junco, madeira	pré-tratamento, hidrólise química e enzimática, fermentação, separação	P&D/Planta piloto e Demonstração (EUA)
Biorrefinarias de Duas Plataformas	Todos os tipos de biomassa	combinação da plataforma de açúcar (conversão bioquímica) e uma plataforma de gás de síntese (conversão termoquímica)	Planta Piloto
Biorrefinarias Termoquímicas	Todos os tipos de biomassa	conversão termoquímica: torrefação, pirólise, gaseificação, separação de produtos, síntese catalítica	Planta piloto (P&D e Demonstração)
Biorrefinarias Aquáticas	Biomassa aquática: microalga e macroalga	rompimento celular, extração de produtos e separação	P&D (e Planta Piloto)

Fonte: REE & ANNEVELINK (2007).

Atualmente, o modelo de biorrefinaria lignocelulósica são indústrias que adotam processamento sustentável de biomassa para que ela possa ser transformada e utilizada para geração de produtos químicos, biocombustíveis, biomateriais e energia (BENEVENUTI *et al.*, 2016). Conforme Benevenuti *et al.* (2016), “A biomassa lignocelulósica é composta por três frações químicas denominadas: celulose (biopolímero composto apenas de moléculas de glicose), hemicelulose (macromolécula constituída de açúcares de cinco e seis carbonos) e lignina (macromolécula de natureza polifenólica)”.

As biorrefinarias de lignocelulósicos baseiam-se no fracionamento de biomassa rica nestes materiais para a produção de correntes intermediárias de celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser posteriormente processadas para obtenção de um portfólio de produtos finais, conforme esquematiza na Figura 5. Consiste no aproveitamento das três frações químicas básicas: hemicelulose, celulose e lignina, (FERNANDO *et al.*, 2006).

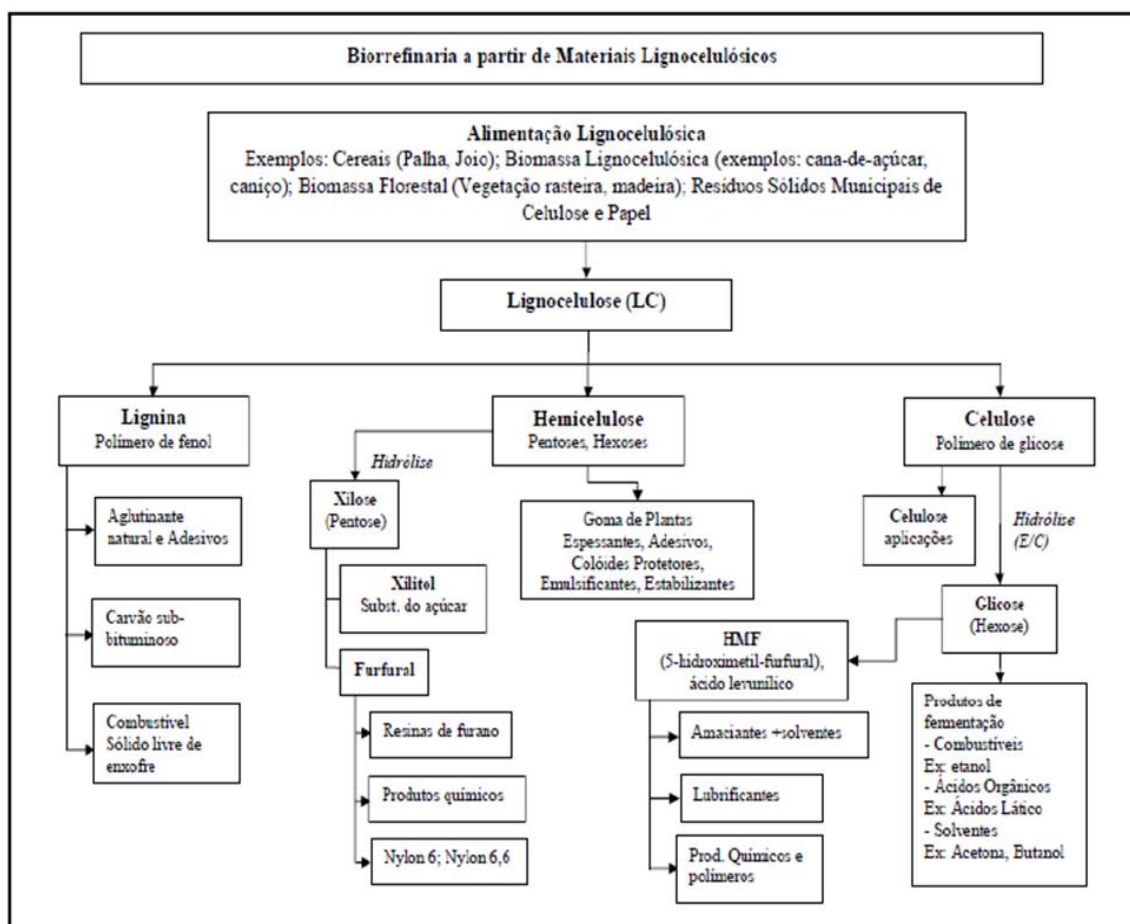


Figura 5 - Esquema geral para uma biorrefinaria de materiais lignocelulósicos.

Fonte: KAMM & KAMM (2007).

As matérias-primas utilizadas dentro de uma biorrefinarias são obtidas por meio de culturas energéticas, culturas alimentares ou ainda resíduos. Elas podem ser divididas em dois grupos principais, os produtos energéticos e os materiais e, para que possam ter um melhor aproveitamento, passam por processos de conversão que podem ser bioquímicos, termoquímicos, químicos ou mecânicos (DEMIRBAS, 2009; IEA BIOENERGY, 2011). Considerando que o Brasil tem a maior disponibilidade de biomassa e tem um menor custo econômico do mundo, proveniente da colheita e processamento de culturas agrícolas, acaba se mostrando bem atraente para o desenvolvimento de tecnologias no aproveitamento da biomassa residual de composição lignocelulósica (BENEVENUTI *et al.*, 2016).

O principal objetivo de uma biorrefinaria para que tenha os produtos de alto valor agregado precisa que as instalações estejam adaptadas de forma a diversificar a utilização da matéria-prima e diminuir a geração de resíduos. Assim, aumenta-se a rentabilidade e a lucratividade da empresa e os produtos de pouco valor agregado

ajudam a atender à demanda energética, favorecendo um menor custo médio de operação dos processos que integram as biorrefinarias (SANDUN et al., 2006; BENEVENUTI et al., 2016). Entretanto, devido às crescentes questões ambientais sobre a utilização de recursos não renováveis derivados do petróleo, há um foco crescente no desenvolvimento eficiente de biocombustíveis, compósitos sustentáveis e alguns bioplásticos de várias matérias-primas de biomassa (RESHMY et al., 2022)

A utilização de biomassas celulósicas para produtos de alto valor agregado tornou-se mais barata devido à sua disponibilidade abundante e fácil processabilidade para uma ampla gama de produtos em uma biorrefinaria (RESHMY et al., 2022). De acordo com Vijayendran (2010), até o ano de 2025, o uso de bioprodutos ou derivados de biomassa pela indústria química terá um aumento de 25%, o que torna o desenvolvimento de novas tecnologias para plataformas de biorrefinarias indispensáveis.

2.4 Componentes Químicos da Parede Celular

2.4.1. Lignina

Conforme Benevenuti et al. (2016), a biomassa lignocelulósica é composta por três frações químicas que são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. A lignina é um componente estrutural importante encontrado em plantas ocupando a segunda posição como macromolécula orgânica mais abundante, devido a sua representação de 10-25% de massa em biomassas lignocelulósicas. É responsável pela rigidez e resistência mecânica dos tecidos vegetais. É uma macromolécula complexa e insolúvel em água, composta de unidades fenólicas e alifáticas, que são altamente cruzadas com estrutura complexa, heterogênea, tridimensional, com alto teor de carbono. A lignina desempenha um papel importante na manutenção da integridade estrutural dos tecidos vegetais (BOERJAN et al., 2003). A lignina sempre está associada à hemicelulose na parede celular, por meio de ligações covalentes, e é uma macromolécula aromática irregular e amorfa. Diferente da celulose e hemicelulose, a lignina não é formada por polissacarídeos, mas sim por outra unidade básica estrutural: o fenil-propano, que é composto por um anel aromático e unidades de propano (carbonos α , β e γ) (ROWELL, 2005). A lignina é derivada do metabolismo secundário da planta, através da síntese de precursores primários como o álcool

cumarílico, que origina a lignina do tipo P-hidroxifenila, presente em maiores proporções nas gramíneas; o álcool coniferílico, que origina a lignina guaiacila, que predomina no lenho das coníferas; o álcool sinapílico, que origina a lignina siringila, que predomina no lenho das folhosas, conforme mostrado na Figura 6.

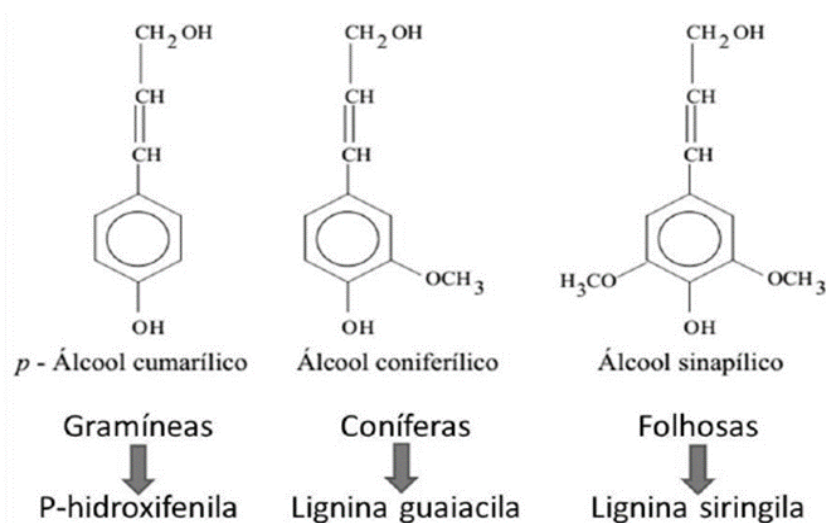


Figura 6 - Precursores da lignina.

Fonte: Adaptado de Klock et al. (2005).

A lignina apresenta grupos funcionais metoxílicos (OCH₃), hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH) e, de modo geral, moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio formam a composição básica da lignina; no entanto, sua estrutura química não é totalmente conhecida, pois sofre muitas alterações durante as práticas de seu isolamento da madeira, que são bastante drásticas (Figura 7) (KLOCK et al., 2013). A lignina tem funções muito importantes na planta, pois é o produto final do metabolismo responsável pela lignificação dos tecidos, o que confere rigidez à parede celular e aumento na resistência da árvore à compressão. Por ser um composto hidrofóbico, reduz a permeabilidade da parede celular à água e protege o lenho do ataque de microrganismos (BARRICHELO; BRITO, 1985). Além disso, a lignina é um importante produto da biomassa lignocelulósica, que pode ser, convertido em vários produtos úteis, como biocombustíveis e produtos químicos. Segundo Braun et al. (2005), a lignina é componente de recursos renováveis, com grande potencial para produção da fibra de carbono.

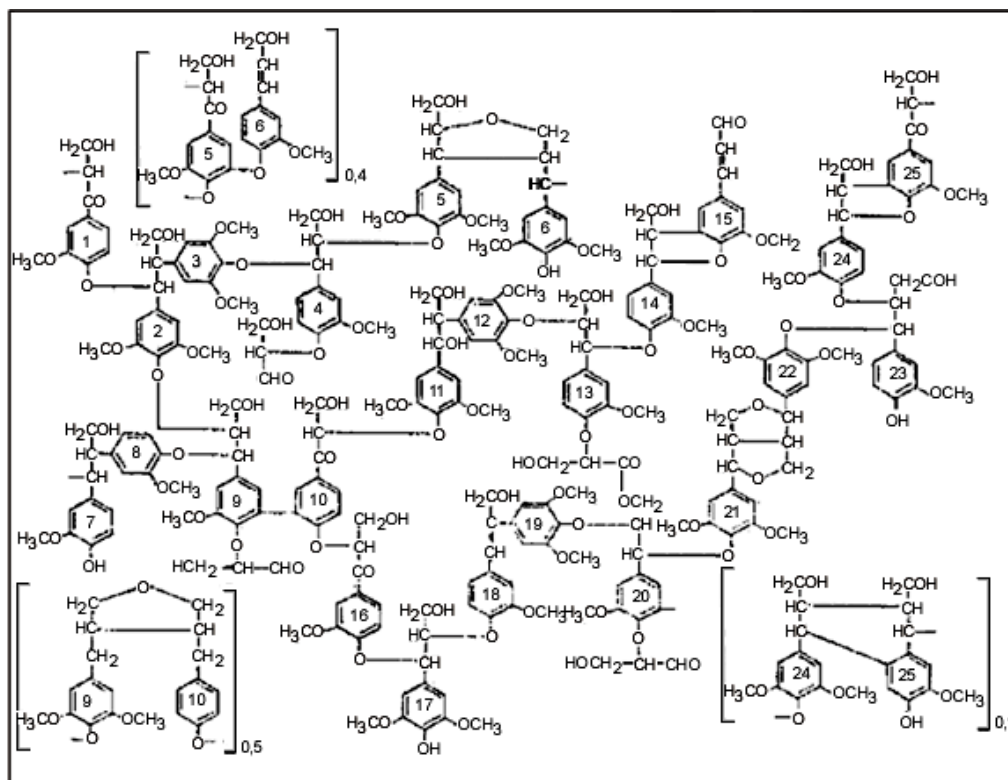
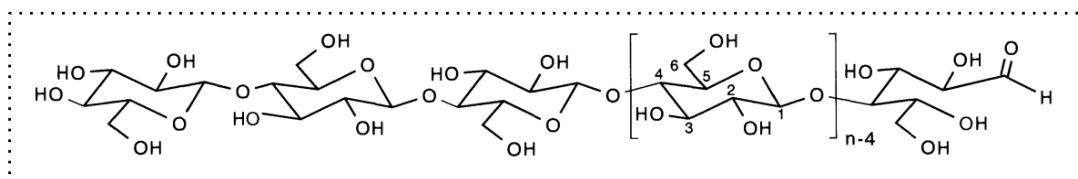


Figura 7 - Estrutura geral da lignina.

Fonte: PILÓ-VELOSO *et al.* (1993).

2.4.2. Celulose

A celulose é um polímero de glicose, que é um açúcar simples, constituído pela unidade repetitiva da celulose, composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 8). É o componente principal da parede celular das plantas e é a substância mais abundante na natureza, sendo um dos materiais mais amplamente utilizados no mundo (RESHMY *et al.*, 2021). A celulose é produzida por meio da fotossíntese nas plantas, e é encontrada em uma variedade de fontes, incluindo madeira, algodão, palha e outras plantas (PENNELLS *et al.*, 2020).



Caracteriza-se por ser uma molécula linear composta por milhares de unidades de glicose ligadas por meio de ligações glicosídicas (CHAMI KHAZRAJI; ROBERT, 2013; IBRAHIM, 2018).

Figura 8 - Estrutura geral da celulose.
Fonte: PILÓ-VELOSO *et al.* (1993).

A celulose tem várias propriedades físicas e químicas únicas, como alta resistência à tração, baixa solubilidade em água e resistência à decomposição biológica (KARIMIAN *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2021). Devido a essas propriedades, a celulose é amplamente utilizada em uma variedade de aplicações, incluindo na fabricação de papel, têxteis, plásticos, explosivos, alimentos, medicamentos e muitos outros produtos (BHAT *et al.*, 2019; KARIMIAN *et al.*, 2019).

A celulose é normalmente extraída da madeira por meio de um processo de polpação química ou mecânica (SOUZA, 2009). O processo químico utiliza uma série de produtos químicos para separar a celulose da madeira, enquanto o processo mecânico envolve a trituração da madeira para separar as fibras de celulose (MOURA *et al.*, 2018). A celulose também pode ser produzida a partir de fontes renováveis, como resíduos agrícolas e florestais (DEBNATH *et al.*, 2021; KASSAB *et al.*, 2020). A conversão da celulose em produtos úteis é realizada por meio de processos de degradação enzimática, mecânica ou química, que quebram as ligações entre as moléculas de glicose e liberam açúcares fermentáveis, como a glicose, para produção de biocombustíveis, produtos químicos e materiais nanoestruturados (SOMERVILLE *et al.*, 2004).

2.4.3. Hemiceluloses

As hemiceluloses ou polioses, representam um polissacarídeo ramificado e amorfo, composto por uma mistura de cadeias poliméricas de polissacarídeos de baixo grau de polimerização, às quais estão associadas à celulose nas paredes celulares de plantas. Sua estrutura e composição variam de acordo com a fonte natural, estágio de desenvolvimento da planta e seu tipo de tecido (SOUZA, 2013).

As hemiceluloses apresentam-se divididas em quatro polissacarídeos não celulósicos, xilanas, mananas, galactanas e galacturonanas que possuem suas unidades monossacarídicas unidas por ligações do tipo glicosídica (SANTOS, 2012). Algumas hemiceluloses tem a função de estabilizar a parede celular a partir da ligação do hidrogênio com a celulose e de ligações covalentes com a lignina, e outras servem

como energia extracelular, armazenagem de produtos brutos e mecanismo de retenção de água (WYMAN *et al.*, 2005).

A celulose e a hemicelulose são bastante similares, a principal diferença está nas ramificações com cadeias curtas, presente na hemicelulose (PEREIRA, 2010).

As hemiceluloses são polímeros que podem ser formados por diferentes compostos de açúcares, como a xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido 4-O-metil glucirônico e resíduos de ácido galactorônico, conforme mostrado na Figura 9 (PARDO *et al.*, 2019).

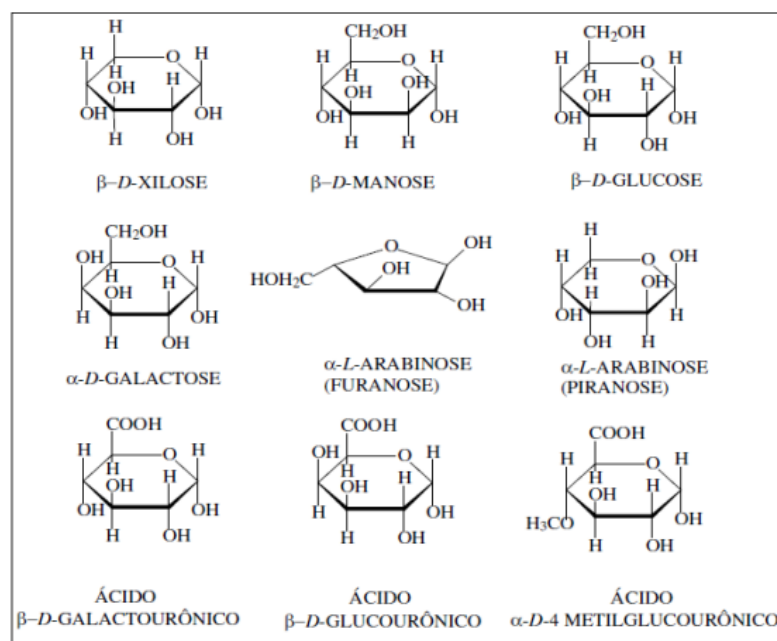


Figura 9 - Estrutura geral da hemicelulose.

Fonte: N-S Hon e Shiraishi, 2000.

2.5 Pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, como a madeira, a palha e o bagaço de cana-de-açúcar, são fontes importantes de biomassa que podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis (ÁVILA *et al.*, 2018).

No entanto, antes de serem utilizados como matéria-prima, esses materiais precisam ser submetidos a um processo de pré-tratamento que tem a função de melhorar a liberação de açúcares para que a celulose, a hemicelulose e a lignina, possam ser separadas e tornem-se mais acessíveis para conversão, alterando a sua composição química e estrutural, facilitando, de forma rápida e eficiente, a hidrólise (KUMAR *et al.*, 2009; MADADI *et al.*, 2017).

Os pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos visam romper a estrutura complexa desses materiais, facilitando o acesso das enzimas ou catalisadores que serão usados na conversão da celulose em açúcares fermentáveis, promovendo a acessibilidade das enzimas aos materiais celulósicos (SUN; CHENG, 2002). Alguns dos pré-tratamentos mais comuns incluem:

Tratamento térmico: O tratamento térmico, como a torrefação, a carbonização e a pirólise, utiliza altas temperaturas para quebrar as ligações químicas que mantêm a estrutura dos materiais (HE *et al.*, 2022). Este pré-tratamento pode aumentar a disponibilidade da celulose, reduzir o teor de lignina e aumentar a porosidade dos materiais (Araújo, 2022).

Tratamento químico: O tratamento químico, como a acidificação, a alcalinização e a oxidação, utiliza agentes químicos para quebrar as ligações químicas dos materiais e aumentar a solubilidade dos componentes da parede celular (KUMAR *et al.*, 2009; MADADI *et al.*, 2017). Este pré-tratamento pode reduzir o teor de lignina e hemicelulose, além de aumentar a acessibilidade da celulose (CHEN; ZHAO, 2012).

Tratamento biológico: O tratamento biológico, como a hidrólise enzimática e a fermentação, utiliza microrganismos ou enzimas para degradar a parede celular e liberar a celulose (CARRILLO-REYES *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2019). Este pré-tratamento é menos agressivo e menos tóxico do que os tratamentos químicos e térmicos, mas pode ser mais lento e menos eficiente (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Tratamento físico: O tratamento físico, como a moagem, a trituração e a explosão a vapor, utiliza forças mecânicas para quebrar a parede celular dos materiais e aumentar a superfície de contato (KUMAR *et al.*, 2009). Este pré-tratamento pode aumentar a acessibilidade da celulose, mas pode ser menos eficaz na redução do teor de lignina e hemicelulose (LIMA, 2018; PAOLA; CRUZ, 2017).

Em resumo, os pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos são etapas críticas no processo de conversão de biomassa em biocombustíveis e produtos químicos renováveis. Cada método de pré-tratamento tem suas vantagens e desvantagens e a escolha do método mais adequado dependerá das características da biomassa, do processo de conversão e dos requisitos de produção.

Por métodos de pré-tratamentos é necessário desconstruir a parede celular da planta (CANILHA *et al.*, 2010) para obter alguns precursores lignocelulósico para remover uma parte da lignina e hemicelulose, aumentando a área superficial e

diminuindo o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (JANKOVIĆ *et al.*, 2019) (Figura 10).

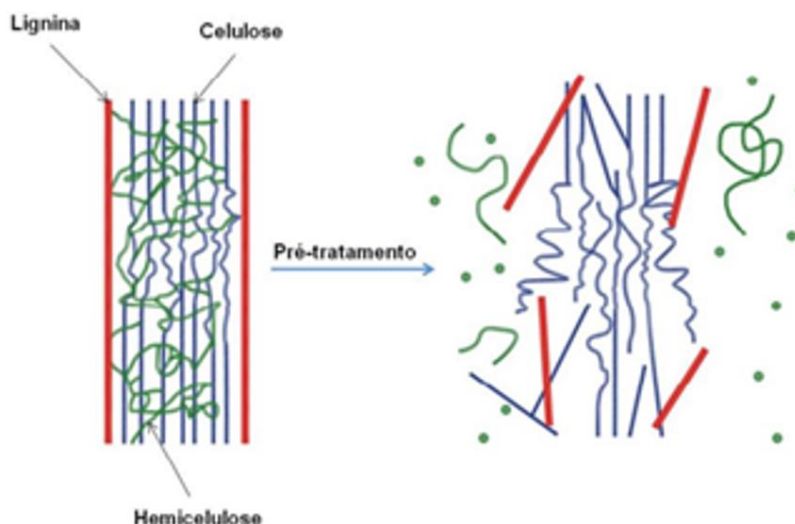


Figura 10 - Esquema das transformações que sofre a biomassa lignocelulósica durante o pré-tratamento.

Fonte: ESTEVAM-ALVES; GUIMARÃES, 2009; MOSIER *et al.*, 2005.

2.5.1 Pré-tratamento Químico

Os pré-tratamentos químicos são operações destinadas a modificar as propriedades físicas e químicas da biomassa lignocelulósica na presença de um catalisador químico visando mudanças conformacionais na sua estrutura, (TREICHEL *et al.*, 2020). Também, é um dos principais métodos utilizados para tornar a biomassa lignocelulósica mais acessível para a conversão em biocombustíveis e produtos químicos renováveis.

Nesse processo, agentes químicos, como ácidos, bases ou oxidantes, são utilizados para quebrar as ligações químicas presentes na estrutura da biomassa, separando seus principais componentes, celulose, hemicelulose e lignina (TREICHEL *et al.*, 2020).

Os pré-tratamentos químicos têm a função de extrair frações lignocelulósicas, dependendo do método utilizado, concentrações químicas e do material, influenciando na quantidade adquirida dos componentes de hemicelulose, lignina e celulose, podendo assim, tornar a celulose mais acessível para conversão em açúcares fermentáveis, reduzindo a cristalinidade da celulose, aumentando sua superfície específica, e reduzindo sua interferência na conversão da celulose e aumentando a qualidade do produto final (ZHAO *et al.*, 2012).

2.5.1.1 Pré-tratamento ácido

Nesse método, a biomassa é tratada com ácidos em concentrações altas ou diluídas, com ácidos inorgânicos ou orgânicos, geralmente mais utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido acético (CH_3COOH) (TREICHEL *et al.*, 2020). A acidificação pode solubilizar a hemicelulose e remover parte da lignina, aumentando a acessibilidade da celulose. No entanto, é um processo que requer cuidados em relação à segurança, devido à alta toxicidade dos ácidos utilizados (TIAN *et al.*, 2017).

A hidrólise com ácido diluído tem a vantagem de ter baixo custo econômico, além de conseguir obter as modificações pretendidas da matéria-prima em apenas um único passo (GUO *et al.*, 2008; HERRERA *et al.*, 2004). A hidrólise ácida das hemiceluloses nos materiais lignocelulósicos é geralmente mais fácil de obter do que a da celulose, isto devido à baixa acessibilidade/solubilidade da celulose cristalina comparada com a elevada acessibilidade e solubilidade das hemiceluloses amorfas (VIANA *et al.*, 2019). Assim, os monômeros das hemiceluloses são libertados mais cedo, sendo sujeitos aos efeitos do ácido durante um período de tempo maior, comparando com a glicose derivada da celulose. Os açúcares das hemiceluloses são provavelmente mais degradados quimicamente durante tempos de hidrólise maiores em condições mais extremas, geralmente para a hidrólise completa da celulose cristalina (FOYLE *et al.*, 2007).

Em aplicações industriais, pré-tratamentos químicos com ácido sulfúrico diluído com concentrações entre 0,5 e 1,5%, tempo de imersão da matéria-prima variável entre alguns minutos a até 1 h sob temperatura de 160°C favorecem a obtenção de elevados teores de açúcares das hemiceluloses. Esse processo de pré-tratamento pode direcionar a obtenção de rendimentos em xilose (principal hemicelulose das folhosas) de 75 a 90% (SUN; CHENG, 2002).

Estudos mostram que o pré-tratamento com ácido sulfúrico com uma concentração de 1,2% se destacou em comparação a outras concentrações, como por exemplo, realizadas com a palha de centeio por 60 minutos, indicando um melhoramento significativo em relação a hidrólise enzimática, existindo uma influência na percentagem do ácido, da temperatura e do tempo da realização do pré-tratamento (SUN; CHENG, 2005).

2.5.1.2 Pré-tratamento alcalino

Nesse método, a biomassa é tratada com soluções alcalinas, geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. A alcalinização pode solubilizar a hemicelulose e parte da lignina, reduzindo a recalcitrância da biomassa. Além disso, o método é menos tóxico do que a acidificação. No entanto, a alcalinização pode causar degradação da celulose e diminuir a qualidade do produto (HAMELINCK *et al.*, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

A aplicação de soluções alcalinas remove parte da lignina (HAMELINCK *et al.*, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007), e vários ácidos urônicos substituintes nas hemiceluloses que são inibidores da acessibilidade das enzimas à celulose e hemiceluloses (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Contudo a celulose e hemiceluloses permanecem quase intactas, pelo que são necessárias mais enzimas para digerir tanto as hemiceluloses como a celulose, aumentando assim o uso de enzima no processo (GRAY *et al.*, 2006).

Os pré-tratamentos alcalinos utilizam produtos químicos como hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio (HAMELINCK *et al.*, 2006), e o seu resultado depende da composição química dos materiais. O tratamento de materiais lignocelulósicos com NaOH diluído provoca o intumescimento, levando a um aumento da área superficial, ao decréscimo do grau de polimerização, ao decréscimo da cristalinidade, à quebra de algumas ligações estruturais entre lignina e hidratos de carbono e à ruptura da estrutura da lignina (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008; SUN; CHENG, 2002).

De fato, a utilização de reatores para processos químicos pode apresentar custos mais baixos do que os métodos ácidos, especialmente em grande escala, devido à sua maior eficiência e menor consumo de energia. No entanto, é importante considerar o impacto ambiental da utilização de concentrações alcalinas mais elevadas (HAMELINCK *et al.*, 2006).

A utilização de concentrações alcalinas elevadas em reatores pode resultar na produção de resíduos tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, como metais pesados e produtos químicos perigosos. Além disso, o manuseio e o descarte desses resíduos podem ser complexos e caros, o que pode aumentar os custos gerais do processo (BRUNNER *et al.*, 2015)

Portanto, é necessário avaliar cuidadosamente os riscos ambientais associados à utilização de reatores com concentrações alcalinas mais elevadas e considerar medidas de mitigação, como a recuperação de subprodutos e a utilização de processos mais limpos e seguros (GHOSH et al., 2005)

2.5.1.3 Branqueamento

O branqueamento de fibras vegetais é realizado com o intuito de solubilizar e remover derivados de lignina e hemicelulose remanescentes através do uso de agentes oxidantes, em condições controladas para proteger os monossacarídeos presentes na celulose, conferindo assim, um melhor aspecto à celulose e aumentando seu valor agregado. Fatores como o uso do reagente ou solução, a concentração, o tempo de exposição e a temperatura devem ser investigados. Alguns exemplos de reagentes utilizados são: cloro; hipocloritos de sódio e de cálcio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; e ozônio. Esse tratamento, além de conferir alvura à substância, também ajuda a estabilizar a celulose e deixa as fibrilas mais expostas para possíveis tratamentos como os aplicados para extração de nanocristais de celulose que utilizam a hidrólise ácida (LIMA, 2018; PEREIRA, 2010).

Uma vez que, em geral, a hidrólise dos componentes estruturais do material lignocelulósico é comprometida pela cristalinidade da celulose, umidade, grau de polimerização e acessibilidade da área superficial, o pré-tratamento se faz uma etapa essencial para melhorar a reatividade da fibra de celulose. Esse processo tem por objetivo romper a barreira física da parede celular, solubilizar a hemicelulose, além de, modificar a estrutura da lignina. Sendo assim, essa etapa facilita uma posterior hidrólise através da criação de locais acessíveis para que ocorra a reação (LIMA, 2018; PAOLA; CRUZ, 2017).

2.5.2 Pré-tratamento Físico

O pré-tratamento físico é um conjunto de operações unitárias que têm como objetivo modificar as propriedades físicas da biomassa residual sem a adição de reagentes químicos ou microrganismos (TREICHEL et al., 2020). Isso é feito para aumentar a disponibilidade de componentes da biomassa para posterior

processamento e para melhorar a eficiência global do processo (BHUTTO *et al.*, 2017).

As técnicas de pré-tratamento físico incluem várias operações unitárias, como a moagem, peneiramento, ultrassom, micro-ondas e calor (TREICHEL *et al.*, 2020).

A moagem e peneiramento são usados para reduzir o tamanho das partículas da biomassa e melhorar a área superficial disponível para reações químicas e biológicas posteriores. A extrusão é usada para romper a estrutura celular da biomassa e liberar seus componentes (CHE KAMARLUDIN *et al.*, 2014). O ultrassom e o micro-ondas são técnicas que utilizam energia mecânica e eletromagnética, respectivamente, para induzir mudanças físicas na biomassa, tais como a ruptura da parede celular e a liberação de componentes celulares. O calor é utilizado para amolecer a biomassa e facilitar sua ruptura, mas deve ser controlado para evitar a degradação ou a desnaturação de componentes termossensíveis da biomassa (CHEN *et al.*, 2015).

Cada técnica de pré-tratamento físico tem suas vantagens e desvantagens, e a escolha da técnica apropriada depende das características da biomassa e das condições do processo. O pré-tratamento físico é geralmente usado em combinação com outras técnicas de pré-tratamento, como a hidrólise enzimática ou a fermentação, para maximizar a conversão de biomassa em produtos de valor agregado (THANIGAIVEL, S. *et al.*, 2022)

2.5.2.1 Análise de Moinho de bolas

O processo de moagem de bolas a seco é uma técnica de pré-tratamento físico que consiste em fragmentar a biomassa lignocelulósica (KUMAR *et al.*, 2009). Esse processo faz parte do conjunto de técnicas mecânicas utilizadas para reduzir o tamanho de partícula da biomassa e melhorar a disponibilidade de seus componentes para processos posteriores (GAFFET, 2004).

A moagem de bolas a seco é uma técnica que utiliza bolas de porcelana ou outro material como meio de moagem com uma rotação que promove a sucessiva colisão de esferas para fragmentar a biomassa. Esse processo envolve a colocação da biomassa em um moinho de bolas, que gira em alta velocidade, fazendo com que as bolas colidam com a biomassa, quebrando-a em partículas menores (DA SILVA *et al.*, 2019).

A moagem de bolas a seco é capaz de reduzir o tamanho e a cristalinidade das fibras celulósicas, aumentando a área superficial disponível para a ação de enzimas e microrganismos em processos posteriores. Além disso, a moagem pode causar a quebra de ligações de longas cadeias moleculares, tornando a biomassa mais facilmente acessível a processos de conversão (AHMAD *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2009).

Além disso, o processo de moagem ou desfibrilação mecânica tem a função de produzir a fibrilação externa das fibras, desfibrilando gradualmente as camadas externas da parede celular e expondo as camadas mais internas que afrouxa a parede da fibra (Nakagaito & Yano, 2004).

No entanto, é importante notar que a moagem de bolas a seco pode causar danos na estrutura da biomassa e, em alguns casos, pode levar à formação de subprodutos indesejados, como compostos tóxicos. Por isso, é importante avaliar cuidadosamente os efeitos da moagem de bolas a seco em cada tipo de biomassa e determinar as condições de moagem mais adequadas para cada caso específico.

Esta etapa é importante ser estudada, uma vez que as atuais pesquisas requerem que esses materiais lignocelulósicos possam adequar a um certo tamanho de granulometria fina, para determinadas aplicações finais (DEY *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2012), com intuito de transformar a matéria prima inicial em nanopartículas ou micropartículas lignocelulósicas na formação de filmes e embalagens sustentáveis de alto valor agregado (MATHEUS *et al.*, 2021).

3 Artigo

Análise dos pré-tratamentos da planta de *Arundo donax* L. sob os efeitos do processo de moinho de bolas à seco.

Patricia Oliveira Schmitt^{1†}, Debora Rodrigues^{2†}, Matheus de Paula Goularte^{2†}, Silvia Helena Fuentes da Silva^{1†}, Darci Alberto Gatto¹, Cláudia Fernanda Lemons e Silva², Camila Monteiro Cholant^{1†}, André Luiz Missio^{1*}

^{1*}Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Rua Gomes Carneiro 1, Pelotas, 96010610, RS, Brasil.

² Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Rua Dona Mariana 13, Pelotas, 96010450, RS, Brasil.

patricia.olimitt@gmail.com; deborar999@gmail.com; almatheusgoularte@gmail.com;

silviahfuentes@hotmail.com; darcigatto@yahoo.com; lemonsclau@gmail.com;

camila.scholant@gmail.com ; andreluizmissio@gmail.com

†Estes autores contribuíram igualmente para este trabalho.

Resumo

Este trabalho relata sobre pré-tratamentos na obtenção de diferentes precursores de materiais lignocelulósicos para analisar a moagem sob os efeitos do processo de moinho de bolas à seco da planta de *Arundo Donax*. Os métodos desta pesquisa foi analisar o comportamento da planta de arundo obtidas a partir dos diferentes tempos de moagem da matéria prima *in natura* e submetida a pré-tratamentos químicos (alcalino, ácido e de branqueamento). Objetivou-se analisar caracterização química, propriedades estruturais e morfológicas das diferentes granulometrias de pré-tratamentos, assim, foram realizadas as análises de caracterização química, colorimétrica, densidade, distribuição granulométrica, morfológica (MEV), termogravimétrica (TGA), espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica e Análise Estrutural (DRX). Nos resultados deste trabalho comparando entre todas as amostras se destacou a amostra de hipoclorito de sódio resultou com alto índice de celulose, com menor tamanho de partícula, com maior luminosidade e alteração de cor e maior densidade na estrutura cristalina e considerando o tempo ideal para moagem é de 10 horas para todos os pré-tratamentos.

Palavras-chave: granulometria; biomassa; lignocelulósico; moagem.

3.1 Introdução

O *Arundo donax* L. é uma gramínea alta, herbácea, perene espontânea, provavelmente nativa do ambiente mediterrâneo, mas também amplamente difundida em muitas zonas subtropicais e temperadas (Antal, 2018). O arundo está entre as 100 piores espécies exóticas invasoras descritas pelo Banco de Dados Global de Espécies Invasivas (Global Invasive Species Data base, 2022). Assim, por essa espécie ter facilidade de adaptação e proliferação acaba ameaçando e deslocando a vegetação de espécies nativas, gerando uma grande quantidade de biomassa. Essa biomassa, antigamente, era aproveitada pelos egípcios que utilizavam as folhas como forro para armazenamento de grãos e para embrulhar múmias (Al-snafi, 2017; Girotto et al., 2021). Mais recentemente, foi utilizada para produzir papel/celulose/viscose (material fibroso), material de construção, instrumentos musicais, estacas para plantas ou varas de pescar, além de ser considerada uma espécie ornamental (Antal, 2018).

A utilização dessas fibras, que são abundantes em materiais como madeira, palha e bagaço, pode contribuir para a redução do desperdício e para a produção de materiais mais sustentáveis. Assim, a inovação científica e tecnológica tornou-se prioridade nas mais diversas áreas, tendo a necessidade de atender aspectos do meio ambiente, como o reaproveitamento de materiais, como o uso dessas fibras lignocelulósicas. A alta produção tecnológica de fonte renovável envolvendo biomassas de diferentes espécies vem apresentando resultados satisfatórios, fornecendo propriedades desejáveis de forma mais sustentável e um custo mais barato, pois aumenta a taxa de biodegradação e reduz a utilização global de polímeros sintéticos (Bilal et al., 2017; C. G. da Silva et al., 2020). Algumas aplicações desses materiais lignocelulósicos são na formação de compósitos poliméricos, na fabricação de embalagens (Kargarzadeh et al., 2017) e papéis, setor automotivo, aeroespacial e eletrônico, fármacos (Lin & Dufresne, 2014), aerogéis e para diversas aplicações de engenharia (Gopakumar et al., 2020). Dessa forma, é possível afirmar que a produção de nanomateriais se destaca ainda mais quando utiliza uma fonte sustentável e renovável altamente promissora (Saba, 2014).

Diversos estudos com resíduos lignocelulósicos têm demonstrado que a mistura desses materiais com polímeros resulta em materiais com propriedades aprimoradas, incluindo alta rigidez específica, maior resistência química, boa resistência específica ao impacto, abrasão e corrosão, comparáveis a materiais convencionais, além de serem biodegradáveis e renováveis (Chandra Dubey et al., 2021). Assim, a biomassa de arundo pode possuir componentes químicos de interesse que para serem direcionados ao aproveitamento de novos materiais lignocelulósicos (Corno et al., 2014). Para tal, desta matéria-prima, realizando pré-tratamentos químicos, pode-se isolar diferentes precursores químicos, como a lignina, a celulose, as hemiceluloses e alguns extrativos (Araújo et al., 2019). Alguns tipos de pré-tratamentos químicos são de hidrólise ácida para remover açúcares de baixa massa molar, hidrólise alcalina para a remoção parcial de lignina e hemiceluloses, branqueamento após hidrólise para remover extrativos, lignina e hemicelulose (Araújo et al., 2019), obtendo assim ao final desses processos diferentes precursores químicos.

Após esses processos de separação de novos precursores, pode ser necessário, dependendo da aplicação, que as partículas e/ou fibras sejam transformadas em tamanhos menores. O objetivo desta etapa seria o aumento da área superficial amostral, favorecendo a capacidade de ligações químicas e a reatividade para produção de novos produtos tecnológicos, como na formação de filmes e embalagens funcionalizadas (Dey et al., 2022; Janković et al., 2019). Uma nanopartícula tem uma dimensão na escala de um intervalo entre 1 a 100 nanômetros de acordo com Zhang (2004). Geralmente os nanomateriais são fabricados sob forma de pó fino, sendo o processo mais conhecido e utilizado o de moagem (C. G. da Silva et al., 2020; Hernández-Varela et al., 2021).

A moagem de bolas à seco é realizada, normalmente, em um jarro fechado contendo esferas de porcelana que apresentam uma dureza suficiente para a moagem dos materiais de interesse. A moagem acontece por meio da rotação sucessiva do jarro e a colisão de esferas com a matéria a ser moída, sendo as esferas as responsáveis pela quebra progressiva em partículas menores (SILVA et al. 2019). Desta forma, a redução de tamanho das partículas visa obter uma matéria-prima mais homogênea, com maior área superficial e modificando as propriedades físicas e químicas (Ahmad et al., 2019; C. G. da Silva et al., 2020).

Segundo Alves et al. (2016), a redução do tamanho de partículas das fibras lignocelulósicas, melhora a sua resistência mecânica, tornando-as um material muito utilizado para reforço de compósitos, como revestimentos e na produção de filmes. Além disso, o processo de moagem ou desfibrilação mecânica que é realizado por um moinho tem a função de produzir a fibrilação externa das fibras, desbibrilando gradualmente as camadas externas da parede celular e expondo as camadas mais internas que afrouxa a parede da fibra (Nakagaito e Yano, 2004). Esse fenômeno ocorre porque as fibras são forçadas por meio de fragmentação, isso faz com que ocorra forças de cisalhamento que quebram as ligações de hidrogênio (Siró e Plackett, 2010).

Segundo Viana et al. (2019), as propriedades físicas e químicas dependem diretamente das ligações interfibrilares avaliadas por meio da área específica da fibra, sendo assim, quanto menor o tamanho das fibras, maior é o potencial de ligações interfibrilares e a área de ligação entre elas. Estas etapas são importantes, para que as atuais pesquisas requerem que esses materiais sejam produzidos em uma granulometria fina, para as suas aplicações finais como filmes lignocelulósicos (Dey et al., 2022; G. G. D. Silva et al., 2012). Entretanto, por ter poucas pesquisas relacionados aos efeitos do método de moinhos de bolas de diferentes tempos entre amostras de biomassa lignocelulósica tratada quimicamente, faz com esse estudo seja necessário para o conhecimento em vários aspectos relevantes relacionados ao processo de produção a partir da planta de arundo, podendo ser uma alternativa atrativa para novas descobertas e diversas aplicações.

Neste contexto, visando a valorização e melhor aproveitamento de biomassas lignocelulósicas, este artigo tem como objetivo analisar a influência do método de moagem avaliando o comportamento das propriedades, físicas, químicas, morfológicas e térmica do material de arundo, considerando diferentes tamanhos de granulometrias e pré-tratamentos sob os efeitos do processo de moinho de bolas à seco. Nesse sentido, essa pesquisa destaca a matéria prima *in natura* e de pré-tratamentos

químicos (alcalino, ácido e de branqueamento) da planta de *Arundo donax* testados em diferentes tempos de moagem.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Preparo do Material

A matéria-prima utilizada foram as amostras da planta de *Arundo donax* cedidas pela Embrapa Clima Temperado da estação Experimental Cascata, localizada na zona rural do município de Pelotas no Rio Grande do Sul, com coordenadas geográficas: latitude 31° 42' S, longitude 52° 24' O. Cabe salientar, que as plantas doadas fazem parte de uma pesquisa da Embrapa, ou seja, foram coletas mudas de arundo de diferentes locais (Avenida Ferreira Vianna – Pelotas-RS, Br 186 km 318- Estrela-RS e da cidade de Santa Maria-RS) e cultivadas Embrapa Clima Temperado da estação Experimental Cascata. A caracterização química inicial (teor de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose) mostrou que não há diferença entre partes da planta (colmo, folhas e planta inteira) e nem entre a procedência original (Pelotas, Estrela e Santa Maria).

Após a coleta, o material foi picado e acondicionado na estufa com circulação de ar à 45 °C por 10 dias. Posteriormente a esse período, o material foi moído em um moinho de facas e peneirado para obtenção de partículas com granulometria de 0,354 mm. e depois de moído e peneirado, o material foi dividido em porções para cada amostra. Em seguida, foi realizado o preparo inicial para submeter o material a pré-tratamentos específicos. Estes incluíram a utilização de hidróxido de sódio para a remoção parcial de lignina e hemiceluloses, ácido sulfúrico para remover açúcares de baixa massa molar e hipoclorito de sódio para remover extrativos, lignina e hemicelulose, com o objetivo de transformar o material em um substrato lignocelulósico. O comportamento das partículas foi analisado para determinar as mais adequadas para os próximos processos de moagem a seco com bolas e para a formação de filmes lignocelulósicos.

3.2.2 Pré-tratamentos Químicos

O pré-tratamento com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 2%, p/p) foi baseado na metodologia descrita por Sun e Cheng (2005), e o alcalino (solução de hidróxido de sódio (NaCl) 7%, p/p) conforme Nascimento (2016). Para tal, foi utilizado 40 g de amostra em uma relação de 1:10 (m/v) e colocada na autoclave a 121 °C com uma pressão de 1 atm por 60 min para o pré-tratamento com H_2SO_4 e por 30 min com NaCl. Depois, cada pré-tratamento foi lavado com água quente, filtrado através de uma bomba a vácuo até pH = 5 e depois colocado na estufa a 50 °C por 24h.

O terceiro pré-tratamento foi o branqueamento da celulose conforme Qian, S; Zhang, H; Sheng, K (2016) e Wijaya, C. J. et al. (2019) com algumas modificações. Inicialmente, a celulose foi obtida conforme descrito acima, porém, utilizando 120 g de amostra. Logo após neutralizada e seca por 24h, foi adicionado uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) a 2% durante 20h a temperatura

ambiente, e depois lavada com água quente, filtrada à vácuo até pH = 5 colocada na estufa a 50 °C por 24h.

3.2.3 Tratamento físico em Moinho de Bolas

Foi utilizado 20 g de cada pré-tratamento (H_2SO_4 , NaOH e NaClO) mais a *in natura*, sendo considerado o tamanho inicial de partícula, aquele retido na peneira de 0,250 mm. A amostra foi colocada no jarro de porcelana (chiarotti) com capacidade para 3 litros juntamente com esferas de porcelana em diferentes tamanhos, na relação matéria-prima:esferas de 1:10 (Figura 1b e 1a). Depois o jarro foi acoplado no moinho de bolas da marca Quimis (Figura 8a), onde o processo de moagem ocorreu a uma rotação de 150 rpm em diferentes tempos de moagens (5, 10 e 20 h). Em seguida as amostras foram peneiradas (0,250 mm, 0,177 mm, 0,105 mm, 0,074 mm, 0,045 mm), a fim de ser determinado o rendimento da massa retida, acumulada e passante. Para as demais caracterizações foi coletado uma alíquota das amostras nas peneiras com abertura de 0,250 mm e 0,045 mm.



Figura 1 - (a) Moinho de bolas, (b) jarro de porcelana e (c) esferas de porcelana de diferentes tamanhos.

Fonte: Autora, 2023.

3.2.4 Técnicas de caracterização

3.2.4.1 Análise Química

Para a caracterização química foram realizadas as análises seguindo as normas da TAPPI. Foram realizadas a determinação do teor de extrativos etanol-tolueno (TAPPI T-204, 2007), do teor de lignina Klason (TAPPI T-222, 2011), teor de holocelulose (TAPPI T-257, 1985) e de celulose (TAPPI T-222, 1988). A análise do teor de umidade das amostras de arundo foi realizada de acordo com a norma TAPPI T-650 (2015). Já a análise do teor de cinzas, que visa obter o valor dos materiais inorgânicos do arundo, foi realizada de acordo com a norma TAPPI T-211 (2016). A partir dos resultados das caracterizações químicas das amostras foram comparados os dados de distribuição e variância. No caso de distribuição normal e resultados de variância homogêneos, a interpretação dos

dados foi realizada por análise de variância (ANOVA) em 5% de probabilidade de erro nula ($p < 0.05$), pelo teste Tukey.

3.2.4.2 Análise colorimétrica

Para determinar os parâmetros colorimétricos foi utilizado o sistema CIELab ($L^* a^* b^*$), na qual é constituído pelas coordenadas: Luminosidade (L^*), eixo verde-vermelho (a^*) e eixo azul-amarelo (b^*). Foi utilizado um colorímetro CR-400 (Konica Minolta), com ângulo de observação de 10° , calibrado com o calibrador de porcelana e configurado com a luz D65, para determinar a coloração das biomassas. Esta análise foi feita com base na média de três medições para amostra *in natura* e os demais pré-tratamentos.

Analisou-se os parâmetros colorimétricos: Luminosidade (L^*) (quanto mais próximo ao 100, mais clara é a cor e quanto mais próxima do 0 mais escura), coordenada verde-vermelho (a^*) (marcações negativas indicam cores verdes, marcações positivas indicam cores vermelhas) e coordenada azul-amarelo (b^*) (marcações negativas indicam cores azuis, marcações positivas indicam cores amarelas). Para a análise de alterações de cor (ΔE) foi utilizado a Equação (3.1).

$$\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2 \quad (3.1)$$

Em que: ΔE é a variação de todas as cores; ΔL é a variação da claridade; Δa é a variação da coordenada vermelho-verde; e Δb é a variação da coordenada azul-amarelo.

3.2.4.3 Densidade (ρ)

A determinação da densidade consiste na relação entre a massa (M) do material e o seu volume (V), aceita-se que o peso (P) determinado na balança seja igual à massa ($P=M$), a partir disso obtém-se a expressão (3.2) que nos dá a densidade.

$$\rho = m/V \quad (3.2)$$

Em que: m é a massa em gramas (g); V é o volume em centímetros cúbicos (cm^3);

Por se tratar de um material em partículas, para obter o seu volume é utilizado um recipiente cilíndrico, e seu volume é dado pela expressão (3.3):

$$V = r^2 h \quad (3.3)$$

Em que: r é o raio do recipiente (cm); h é a altura da amostra dentro do recipiente (cm).

3.2.4.4 Análise de distribuição granulométrica

As amostras foram submetidas à técnica de peneiramento mecânico, com um agitador de partículas composto por peneiras da série Tyler de 0,250 mm, 0,177 mm. Cada peneira foi pesada e a massa das partículas retidas em cada patamar foi calculada. Sendo assim, obteve-se a representação da dimensão das partículas através da fração mássica retida em cada intervalo de tamanho.

3.2.4.5 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento de DTG-60 (Shimadzu). As amostras foram aquecidas de 28 a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL/min. A perda de massa (TG) e a derivada da perda de massa pela temperatura (dw/dt) foram determinadas para verificação da estabilidade térmica dos compostos de cada fração.

3.2.4.6 *Análise de Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

As amostras em pó foram analisadas usando um espectrômetro infravermelho com reflexão total atenuada com modelo de transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu Prestige-21). Foram realizadas 90 varreduras em transmitância com resolução de 4 cm⁻¹ e leituras entre 4000 e 600 cm⁻¹. Para cada teste, foi realizado o alinhamento da lâmpada do equipamento e foram coletados os espectros de fundo.

3.2.4.7 *Microscópio eletrônico de varredura (MEV)*

As análises microscópicas foram realizadas no equipamento de MEV (JEOL, JSM-6610LV) acoplado ao detector de EDX (espectrômetro de raio-X de energia dispersiva) no modo elétrons secundários. As amostras foram colocadas sobre uma fita adesiva de carbono, no porta amostra de alumínio e recoberta com ouro. A corrente de feixe utilizado foi de 1 pA e a potência do feixe de 15 KV, com amplitude das amostras de 10,000x, 30,000x e 50,000x.

3.2.4.8 *Análise de difração de raios-X (DRX)*

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro (Bruker, D8 Advance), equipado com uma fonte de radiação CuK_α (λ=1.5418 Å) com geometria de Bragg-Brentano. Os parâmetros estabelecidos foram ângulo de varredura de 10 a 90° com variação de 2θ, a 40 kV e 20 mA, em temperatura ambiente.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 *Caracterização Química*

Conforme detalhado na metodologia, a localização de coleta da biomassa estudada, bem como a diferenciação da biomassa por partes da planta de arundo não foi necessária, visto que não apresentou diferença estatística conforme Apêndice A. A Figura 2 apresenta os valores médios e desvio padrão do conteúdo de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas e umidade das

amostras estudadas após cada pré-tratamento, além do material *in natura* (controle sem pré-tratamento).

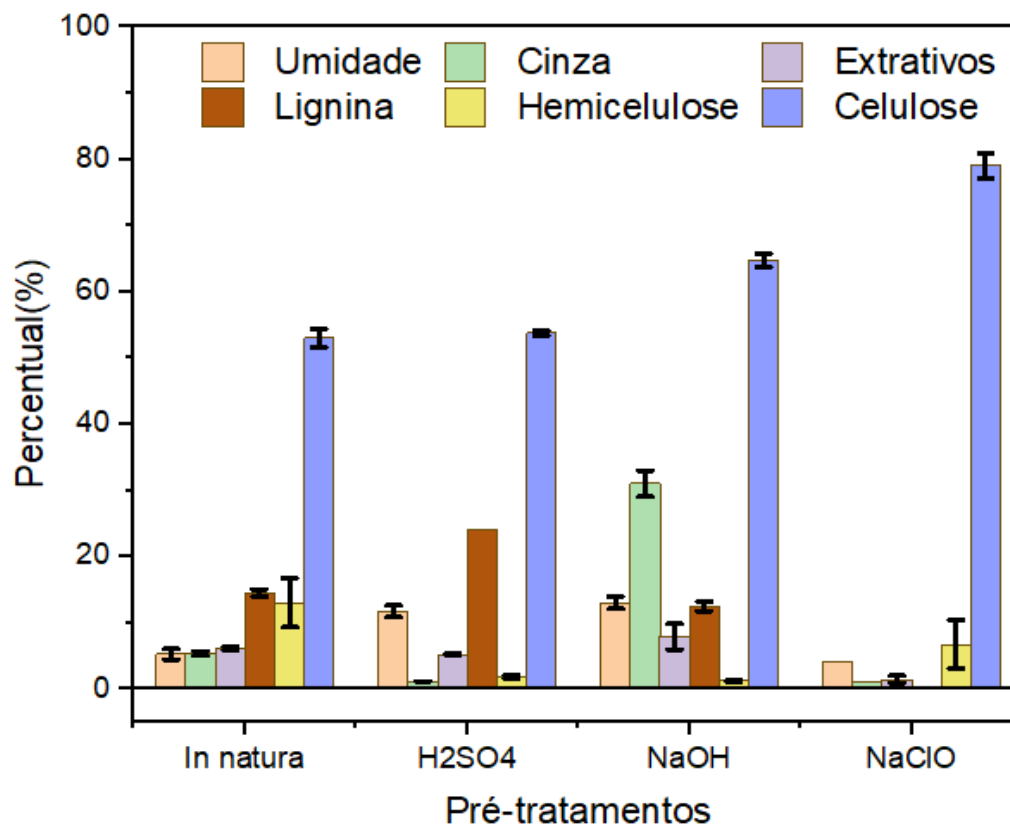


Figura 2 - Valores médios e de desvio-padrão dos constituintes químicos das diferentes amostras analisadas.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Na análise de teor de umidade obteve-se um acréscimo nos pré-tratamentos de ácido sulfúrico com um percentual de 11,7% e no de hidróxido de sódio com 13,0%, tendo uma diferença entre 5,5% a 7,8% (mais de 100% de acréscimo), respectivamente, comparado com a amostra *in natura* (5,2%). Já na amostra pré-tratada com hipoclorito de sódio, o teor de umidade foi de 4,2 %, com decréscimo em comparação com amostra *in natura*.

Analisando os resultados de cinzas, nota-se que o pré-tratamento de hidróxido de sódio (NaOH) obteve um rendimento maior de teor de cinzas com um percentual de 31,1%, destacando um acréscimo de 580% em relação à amostra *in natura* com 5,3%. Os menores rendimentos em cinzas foram de 1,1% do tratamento H2SO4 e de 1,0% da pré-tratada com hipoclorito de sódio. Os resultados das amostras que tiveram menores percentuais podem ser pela remoção das cinzas extraíveis, que são materiais inorgânicos que aderem a biomassa e podem ser facilmente extraídos durante o pré-tratamento (KARIMI e TAHERZADEH, 2016).

Na análise de extrativos, os maiores teores foram encontrados para os pré-tratamentos tratamento de hidróxido de sódio (7,9%), *in natura* (6,1%), de ácido sulfúrico (5,2%) e branqueamento com hipoclorito de sódio (1,4%). Observa-se que no pré-tratamento de hipoclorito de sódio foi eficiente

para remoção dos compostos presentes na fração extrativa e, comparando com a biomassa de *in natura*, obtendo-se valores de até 77,0% de decréscimo nesses teores. Entretanto, essa solubilização se deve à remoção como de lipídios, açúcares não estruturais, e também por causa do processo de volatilização e após a degradação dos extrativos (MOURA; BRITO, 2011; CHEN et al., 2012; KARIMI et al, 2016).

Na análise de teor de lignina, observa-se que a amostra pré-tratada de ácido sulfúrico obteve um rendimento alto de 24,0%. Esse valor foi superior em comparação com as outras amostras, sendo as amostras *in natura* com 14,5%, pré-tratada com hidróxido de sódio com 12,5% e 0% na pré-tratada com hipoclorito de sódio. O acréscimo obtido com pré-tratamento ácido pode ser atribuído à despolimerização das estruturas celulósica, hemicelulósica e remoção dos compostos da fração extrativa durante o pré-tratamento, possuindo baixa efetividade na hidrólise da lignina (BIAN et al, 2017; ZHAO et al., 2012). Já na amostra com hipoclorito de sódio degradou totalmente a lignina mostrando uma eficiência na obtenção do material de branqueamento, por ter facilidade na efetivação da hidrólise da lignina e os componentes como hemicelulose e celulose apresentou menos sensíveis com a utilização de bases (SIQUEIRA et al., 2013).

Na análise de teor de hemiceluloses contém um percentual de 13,0% na amostra *in natura*, 1,8% na amostra pré-tratada com ácido sulfúrico, 1,2% pré-tratada com hidróxido de sódio e 6,7% pré-tratada com hipoclorito de sódio. Todos os pré-tratamentos tiveram uma queda no percentual de hemiceluloses comparado com a biomassa *in natura*. Essa redução pode ser atribuída à hidrólise das hemiceluloses em açúcares e produtos de degradação (ZHAO et al., 2012), característicos destes pré-tratamentos realizados.

Já na análise de teor de celulose, não observou-se diferença comparando o pré-tratamento ácido com a amostra *in natura*, sendo o valor de aproximadamente 53%. Quando tratada com NaOH, o teor de celulose aumentou em 22%. O maior acréscimo no teor de celulose, de 49%, foi obtido após o branqueamento com hipoclorito de sódio. Observa-se que os melhores rendimentos de celulose foram obtidos em pré-tratamentos que visam a remoção de componentes indesejados da biomassa, como lignina e hemicelulose, tornando a celulose mais acessível para posterior processamento (CARDOSO et al., 2012). Na obtenção de diferentes precursores de materiais lignocelulósicos, nota-se que entre todas as amostras, foi destacada a alta concentração de celulose em todas os pré-tratamentos, por se tratar de uma estrutura cristalina da celulose e ter maior resistência a degradação (RABELO, 2010).

Através das análises de caracterização química das amostras *in natura* e dos pré-tratamentos, percebe-se que houve uma grande modificação na composição de seus constituintes de materiais não celulósicos. Na amostra *in natura* se destacou uma maior quantidade de hemicelulose, celulose e lignina e uma pequena quantidade de extrativos, umidade e cinzas. Observa-se também que os precursores extraídos com maior concentração no de ácido sulfúrico foram a celulose e a lignina. Já no hidróxido de sódio obteve-se maiores concentrações de celulose, cinzas e lignina. Conforme esperado, para o pré-tratamento em hipoclorito de sódio, aproximadamente 80% de toda a massa seca foi de celulose, direcionando esse precursor para obtenção de produtos que precisem de materiais fibrosos.

3.3.2 Análise colorimétrica

Os pré-tratamentos químicos proporcionaram modificação na coloração das amostras de arundo, tornando mais claras como o pré-tratamento de hipoclorito de sódio. Isto indica a remoção de parte da lignina e grupos cromóforos, responsáveis pela coloração escura das fibras lignocelulósicas. Essa tendência pode ser visualizada na Figura 3.

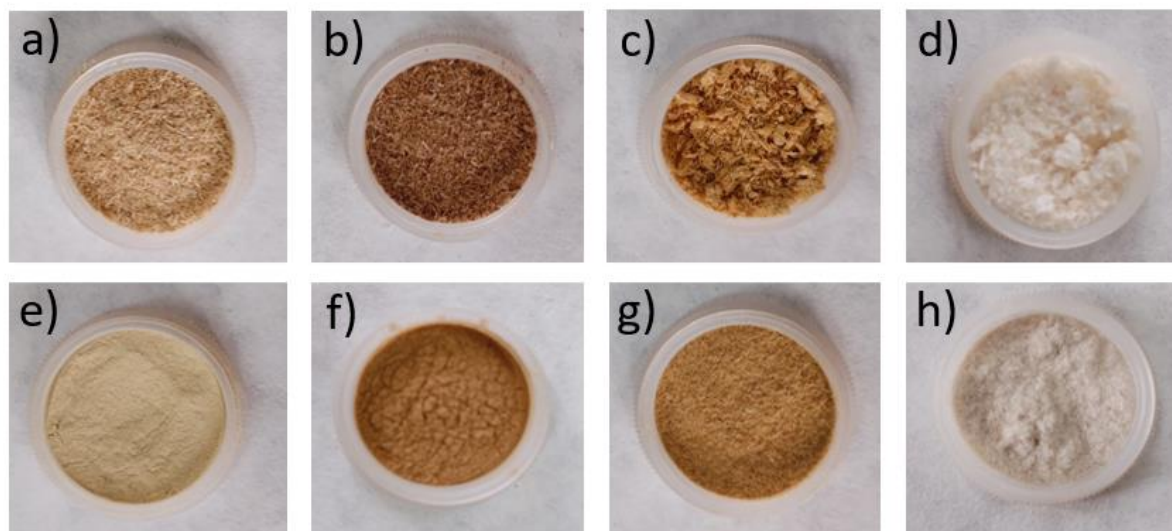


Figura 3 - Amostras de arundo após a realização dos diferentes pré-tratamentos químicos: a) arundo *in natura* de 0,250 mm e e) arundo *in natura* de 0,045 mm; b) ácido de sulfúrico de 0,250 mm; f) ácido de sulfúrico de 0,045 mm; c) hidróxido de sódio de 0,250 mm; g) hidróxido de sódio de 0,045 mm; d) hipoclorito de sódio 0,250 mm; h) hipoclorito de sódio 0,045 mm.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Conforme os pré-tratamentos realizados na biomassa, observou-se que a totalidade das variáveis colorimétricas analisadas apresentaram mudanças quando comparadas com o pré-tratamento controle (*in natura*) após 20 horas de moagem, conforme Figura 3.

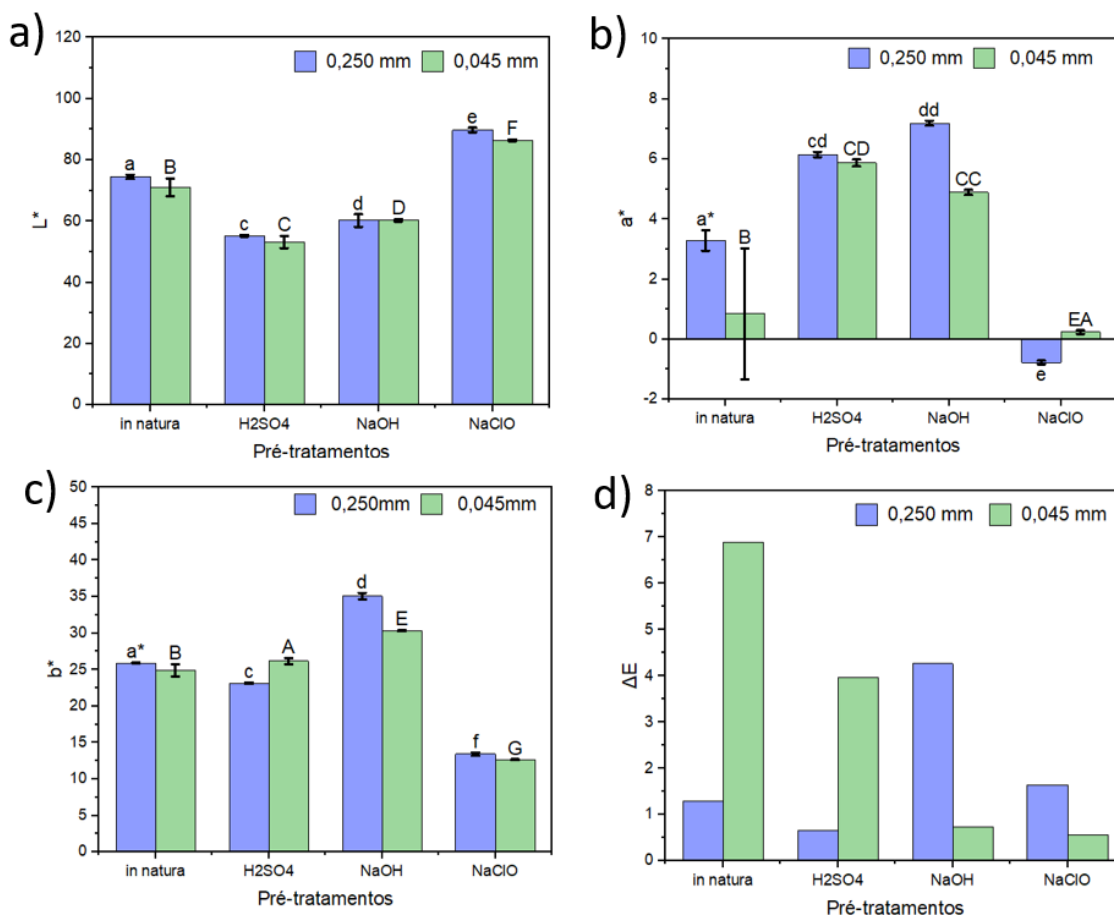


Figura 4 - Resultados da análise colorimétrica: (a) Luminosidade (L^*), (b) coordenada verde-vermelho (a^*), (c) coordenada azul-amarelo (b^*) e (d) alteração de cor (ΔE).

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Em que: as linhas apresentadas na vertical são os valores médios de desvio padrão, e os valores médios dos resultados da análise colorimétrica são representadas pelas letras minúsculas para amostra antes da moagem com um tamanho de 0,250 mm e para amostra após a moagem com letras maiúsculas para 0,045 mm, e letras iguais não exibem diferença significativa em 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

A variação da tonalidade é evidenciada quantitativamente na luminosidade (L^*) (Figura 4.A), em função da quantidade de substâncias presentes em cada pré-tratamento, observa-se nas amostras *in natura* à pouca diferença de luminosidade entre o tamanho da partícula antes e após a moagem, para a amostra de 0,250 mm, constatou-se a presença de 74,3 de luminosidade e no 0,045 mm a L^* foi de 69,99, havendo uma diferença de luminosidade de 4,31 entre eles, ou seja, a L^* foi reduzida conforme a diminuição da partícula da amostra, os pré-tratamentos que também obtiveram essa redução na luminosidade, foram o de H₂SO₄ com uma diferença de 2,7 e o NaClO com uma diferença de 3,25, já no NaOH houve um aumento na luminosidade de 0,41 conforme a diminuição da partícula. De todos pré-tratamentos o que mais apresentou luminosidade foi o de NaClO na

granulometria de 0,250 mm, obtendo um valor de 89,74, isso se dá pela sua constituição ser majoritariamente de celulose, destacando a sua cor de branqueamento (ARIDI, A. S. et al., 2021). O pré-tratamento com ácido sulfúrico (H_2SO_4), apresentou a menor luminosidade independentemente do tamanho da partícula analisada. Este pré-tratamento é utilizado para retirar os açúcares presentes na biomassa, principalmente os de menor peso molecular, restando a lignina (CAMARGO, S. K. D. C. A. et al., 2022).

Para a coordenada verde-vermelho (a^*) (Figura 4.B), onde números negativos são relacionados a coloração verde e positivos a coloração vermelha, ou seja, quanto maior for o número, mais avermelhada será a amostra e inversamente para o esverdeado. O pré-tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) apresentou a maior tonalidade de vermelho, com um valor de 7,35 na granulometria de 0,250 mm e um valor de 4,92 na granulometria de 0,045 mm. Esses valores foram superiores aos obtidos com o pré-tratamento *in natura*, que apresentou um valor de 3,32 em 0,250 mm e uma coloração esverdeada de -0,28 em 0,045 mm. Já o pré-tratamento com H_2SO_4 marcou 6,12 de vermelho para amostra em 0,250 mm, enquanto que em 0,045 mm foi de 5,87, gerando uma diferença de 0,25 em relação ao pré-tratamento com hidróxido de sódio.

O pré-tratamento de hipoclorito de sódio ($NaClO$) apresentou valores diferentes dos demais resultados, na granulometria de 0,250 mm obteve-se a maior tonalidade esverdeada dos demais pré-tratamentos, com valor de -0,79 e em 0,045 mm obteve-se tons avermelhados calculados em 0,25, com uma diferença entre as peneiras de -1,04. A variação desta coordenada está associada principalmente aos extrativos, por causa do processo de volatilização e após a degradação dos extrativos (MOURA; BRITO, 2011; CHEN et al., 2012)

Observou-se que não houve marcações nas coordenadas da tonalidade azul em nenhum dos pré-tratamentos testados, como mostra a Figura 4.C. Porém, o pré-tratamento com os mais altos tons de amarelo foi o que utilizou NaOH, que obteve 35,14 em 0,250 mm e 30,35 em 0,045 mm. A diferença entre esses valores foi de 4,79, sendo a amostra de 0,250 mm a mais amarelada. Por outro lado, o pré-tratamento *in natura* não apresentou grande diferença entre as amostras de diferentes granulometrias analisadas. Em 0,250 mm, o valor da coordenada amarela foi de 25,9, enquanto em 0,045 mm foi de 24,62. A diferença entre esses valores foi de 1,28.

No pré-tratamento de H_2SO_4 ocorreu um aumento na coloração de amarelo conforme a diminuição do tamanho da partícula, em 0,250 mm o valor foi de 23,13 e em 0,045 mm foi de 26,32, com aumento de 3,19, se diferenciando dos demais, onde somente neste ocorreu esse aumento. No pré-tratamento de $NaClO$ houve a redução de tons de amarelo conforme a diminuição das partículas, 13,37 para 0,250 mm e 12,61 para 0,045 mm com a diminuição de 0,76, a redução desta variável está associada a deterioração das amostras, adquirindo assim um tom mais azulado devido a degradação de alguns dos seus constituintes químicos, como lignina, polifenóis, compostos cromóforos ligados à lignina e os extrativos que dão uma cor mais amarelada as amostras (PINCELLI et al., 2012).

Considerando a dificuldade de distinguir algumas cores pelo olho humano, o cálculo de variação de cor (ΔE) é habilitado a diferenciar as cores da biomassa, tornando assim melhor a visualização desta variação em relação aos pré-tratamentos e as diferentes granulometrias. De acordo com a Figura 4.D, o pré-tratamento *in natura* apresentou a maior variação das cores entre as peneiras, onde as amostras retidas na peneira de 0,250 mm obtiveram um valor de 1,28 e as amostras retidas na peneira de 0,045 mm, obtiveram a maior variação (6,89), tendo uma diferença entre elas de 5,61. No H_2SO_4 ocorreu a mesma relação, às amostras com a granulometria de 0,250 mm marcaram um valor inferior às amostras de menor granulometria, tendo essa diferença entre elas de 3,31, o pré-tratamento de NaOH ocorreu o contrário, a granulometria que obteve maior variação foi a de 0,250 mm, com valor de 4,27 enquanto que a amostra de 0,045 mm foi de 0,73. O NaClO novamente apresentou a maior variação na biomassa de maior granulometria, com valor de 1,63 e com 0,045 mm marcou-se um valor de 0,564, observou-se que a variação de cor foi maior nas amostras com biomassa branqueada, especificamente nas amostras com tamanho de partícula de 0,250 mm, as amostra de granulometria de 0,045 mm ocorreu maior variação.

3.3.3 Caracterização física - (Densidade)

Os valores da densidade para as amostras após os diferentes pré-tratamentos estão apresentados na Figura 5. De modo geral, observa-se o aumento das densidades nas amostras com relação ao tempo de moagem, isso se explica pelo fato da redução do tamanho das partículas, que consequentemente se organizam melhor e ocupam menos espaços vazios (GAO, C. et al., 2017).

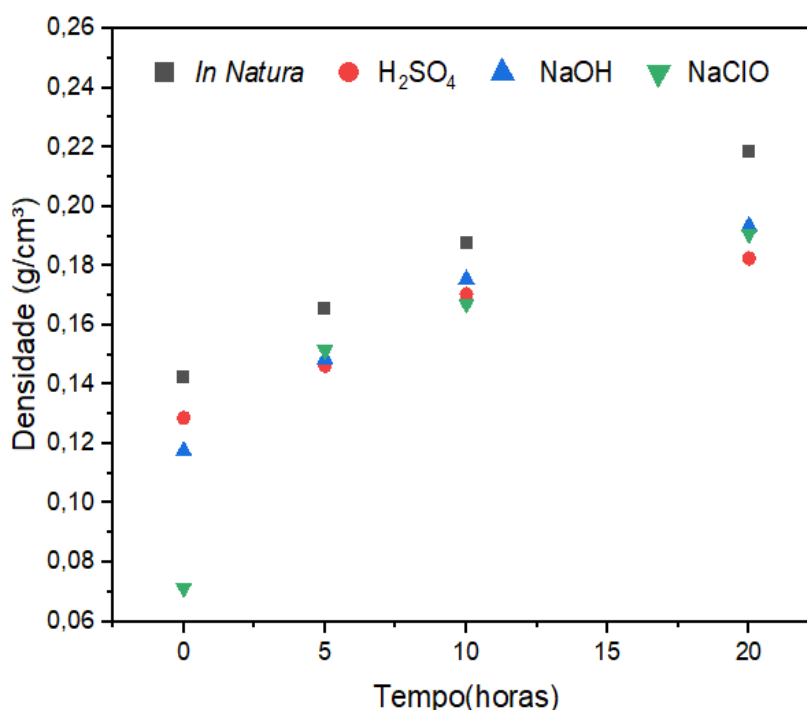


Figura 5 - Densidade das diferentes frações granulométricas.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Comparando estes resultados, nota-se que a maior densidade foi obtida para o *Arundo donax in natura* com tempo de moagem de 20 horas, no valor de 0.218 g/cm³. Os pré-tratamentos têm o intuito de retirar alguns constituintes da biomassa, o que ocasiona a redução do seu peso, esclarecendo a redução da densidade.

3.3.4 Distribuição granulométrica

As amostras foram submetidas à técnica de peneiramento mecânico, com um agitador de partículas composto por peneiras da série Tyler de 60, 80, 150, 200, 325 *mesh*. Cada peneira foi pesada e a massa das partículas retidas em cada patamar foi calculada. Sendo assim, obteve-se a representação da dimensão das partículas através da fração mássica retida em cada intervalo de tamanho. A Figura 13 apresenta a fração mássica em função do diâmetro das partículas para o *Arundo in natura*, pré-tratado com ácido sulfúrico; hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio e; posterior submetido a diferentes tempos de moagem. Os resultados das frações mássicas e frações mássicas acumuladas podem ser conferidos nas Tabelas B1 ao B12 que se encontram no Apêndice B.

Analisando os resultados obtidos para o *in natura* na Figura B1, observa-se que as amostras moídas em tempos diferentes (5, 10 e 20h) apresentaram frações mássicas máximas de 31,65; 33,67; 35,54 %, respectivamente. Essas frações máximas foram obtidas na peneira mesh 80 que corresponde ao diâmetro de partículas de 180 µm. E os resultados obtidos para fração mássica mínima foi de 0,35; 0,47 e 0.24 % que ficou no fundo da peneira que evidencia que a essa porção da amostra apresentou diâmetro de partículas menores que 45 µm.

A Figura B2 apresenta os resultados de fração mássica para arundo pré-tratado com H₂SO₄. Observa-se frações mássicas máximas de 37,83 e 39,48 % retidas na peneira mesh 150 para 5 e 20h de moagem. Além disso, nota-se uma quantidade maior de fração mássica para o pré-tatado com H₂SO₄ em relação ao arundo *in natura*, bem como, menor diâmetro de partícula de 106 µm.

Esse comportamento pode ser explicado devido a mudança nas suas propriedades química e física, geralmente ocorre uma degradação com mais facilidade em alguns componentes do arundo como, despolimerização das estruturas celulósica, hemicelulósica e remoção dos compostos da fração extrativa, assim obtendo uma extração alta de concentração de lignina no pré-tratamento de ácido sulfúrico e um alta concentração de celulose no pré-tratamento de hipoclorito de sódio, assim, favorecendo uma flexibilidade maior na diminuição do tamanho das partículas pelo processo mecânico (ZHAO *et al.*, 2012; SIQUEIRA *et al.*, 2013).

As frações mássicas máximas obtidas para arundo pré-tratado com NaOH pode ser visto na Figura B3 de 28,04; 35,49 e 40,57 % para 5, 10 e 20h de moagem, respectivamente. Ambos resultados foram obtidos na peneira mesh 80, que corresponde ao diâmetro de partícula de 180 µm, o mesmo tamanho partícula obtido para o *in natura*. Já as frações mássicas máximas obtidas para arundo pré-tratado com NaClO são mostradas na Figura B4 de 32,58; 34,74 e 36,50 % para 5, 10 e 20h de

moagem, respectivamente, e retidas na peneira mesh 150, que corresponde ao diâmetro de partícula 106 μm , o mesmo tamanho de partículas obtidas para as amostras pré-tratadas com H_2SO_4 .

Analisando a distribuição de granulometria entre todos pré-tratamentos destacou as amostras pré-tratadas com ácido sulfúrico e de hipoclorito de sódio que obtiveram o mesmo tamanho de partículas no mesmo tempo de moagem de 20 h com um menor tamanho de partícula e com um maior rendimento de matéria, comparado com a *in natura*. Já no tempo de moagem de 10 h com menor tamanho de partícula e com maior rendimento foram as amostras pré-tratadas de hidróxido de sódio e de hipoclorito de sódio comparadas com as outras amostras.

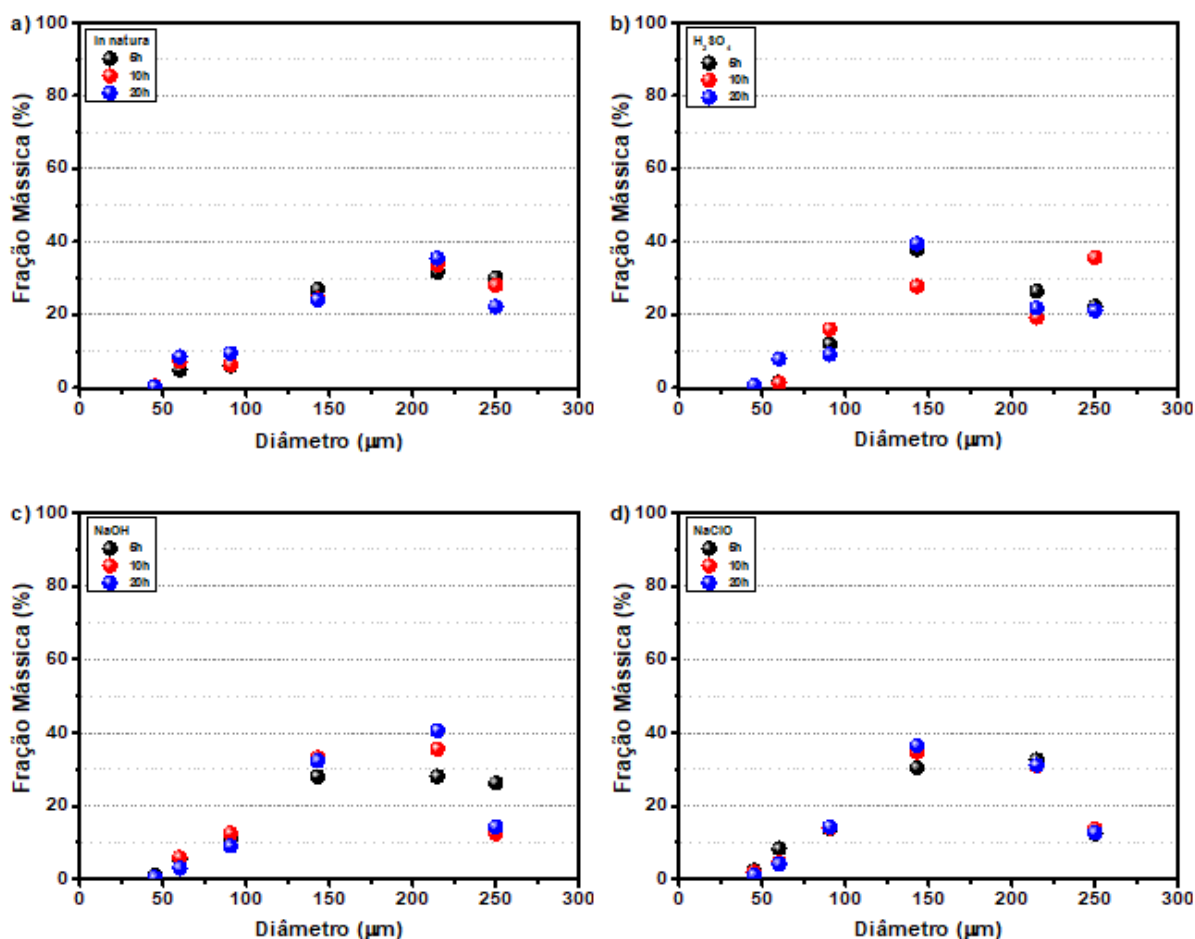


Figura 6 - Curvas de distribuição granulométrica da Fração Mássica das amostras pré-tratadas. a) *in natura*, b) H_2SO_4 , c) NaOH e d) NaClO

Fonte: Próprio Autora, 2023.

As propriedades dos particulados dependem de sua granulometria. O conhecimento do tamanho das partículas é importante para, entre outros aspectos, determinar sua manipulação e tratamento. Na prática, nos processos industriais, existe uma grande quantidade de partículas não uniformes, portanto é importante conhecer o comportamento do particulado. Isso implica na necessidade de conhecer a distribuição de tamanho de partículas, portanto é preciso determinar os

diâmetros médios que possam representar o comportamento de todos os tamanhos do material particulado. Existem muitas distribuições de tamanhos de partículas que podem descrever o material particulado, como por exemplo, a distribuição de Gates-Gaudin-Schuhmann e Rosin-Rammler-Bennet.

A análise granulométrica foi realizada através de modelos estatísticos de distribuição granulométrica, que relacionam a quantidade de material retido em cada peneira ao tamanho de suas partículas. Deste modo, os modelos estatísticos de Gates-Gaudin-Shaumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Sigmóide utilizados neste trabalho, são mostrados nas equações 1, 2 e 3, relacionam a quantidade de partículas com suas dimensões.

- Modelo GGS

$$X_i = \left(\frac{D_i}{D_{100}} \right)^n \quad (1)$$

- Modelo RRB

$$X_i = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D_i}{D'} \right)^n \right] \quad (2)$$

- Modelo Sigmóide

$$X_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{D_i} \right)^n} \quad (3)$$

Sendo, D_i a dimensão característica de cada amostra e X_i a fração acumulada de massa das partículas menores que D_i . Além disso, D_{100} , D_{50} e D' são relacionados aos diâmetros característicos obtidos por cada modelo correspondente, já o parâmetro n o adimensional de cada modelo.

Os modelos matemáticos podem ser linearizados, obtendo-se um coeficiente de correlação (R^2) que permite avaliar a qualidade do ajuste. Desta forma, os modelos podem ser avaliados por meio da comparação dos coeficientes envolvidos na regressão linear, tornando o trabalho de ajuste mais ágil e preciso. As equações linearizadas são dadas pela equação 4, 5 e 6.

As equações linearizadas são dadas pela equação 4, 5 e 6.

$$\ln X_i = n \ln(D_i) - n \ln(D_{100}) \quad (4)$$

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-X_i} \right) \right] = n \ln(D_i) - n \ln(D') \quad (5)$$

$$\ln \left(\frac{1-X_i}{X_i} \right) = n \ln(D_{50}) - n \ln(D_i) \quad (6)$$

Os parâmetros de ajuste aos dados experimentais foram obtido a partir do coeficiente linear e angular da equação da reta do gráfico $\ln \ln (D_i)$ versus $\ln X_i$; $\ln \ln (D_i)$ versus $\ln \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-X_i} \right) \right]$ e $\ln \ln (D_i)$ versus $\ln \left(\frac{1-X_i}{X_i} \right)$ respectivamente GGS, RRB e sigmóide [Referencia 6-7]. Após a obtenção da equação linear dos modelos, foi utilizado o programa *Origin 9*, gerando os gráficos, conforme pode ser visto no Apêndice C para cada curva.

A Figura 7 são mostrados os resultados dos modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos valores experimentais, ou seja, que apresentaram maiores coeficientes de correlação para cada reta após a linearização que pode ser conferido na Tabela 1. Nesse caso, para quase todas as curvas, o modelo RRB apresentou maior coeficiente de correlação, mais próximo de 1, portanto, melhor ajuste.

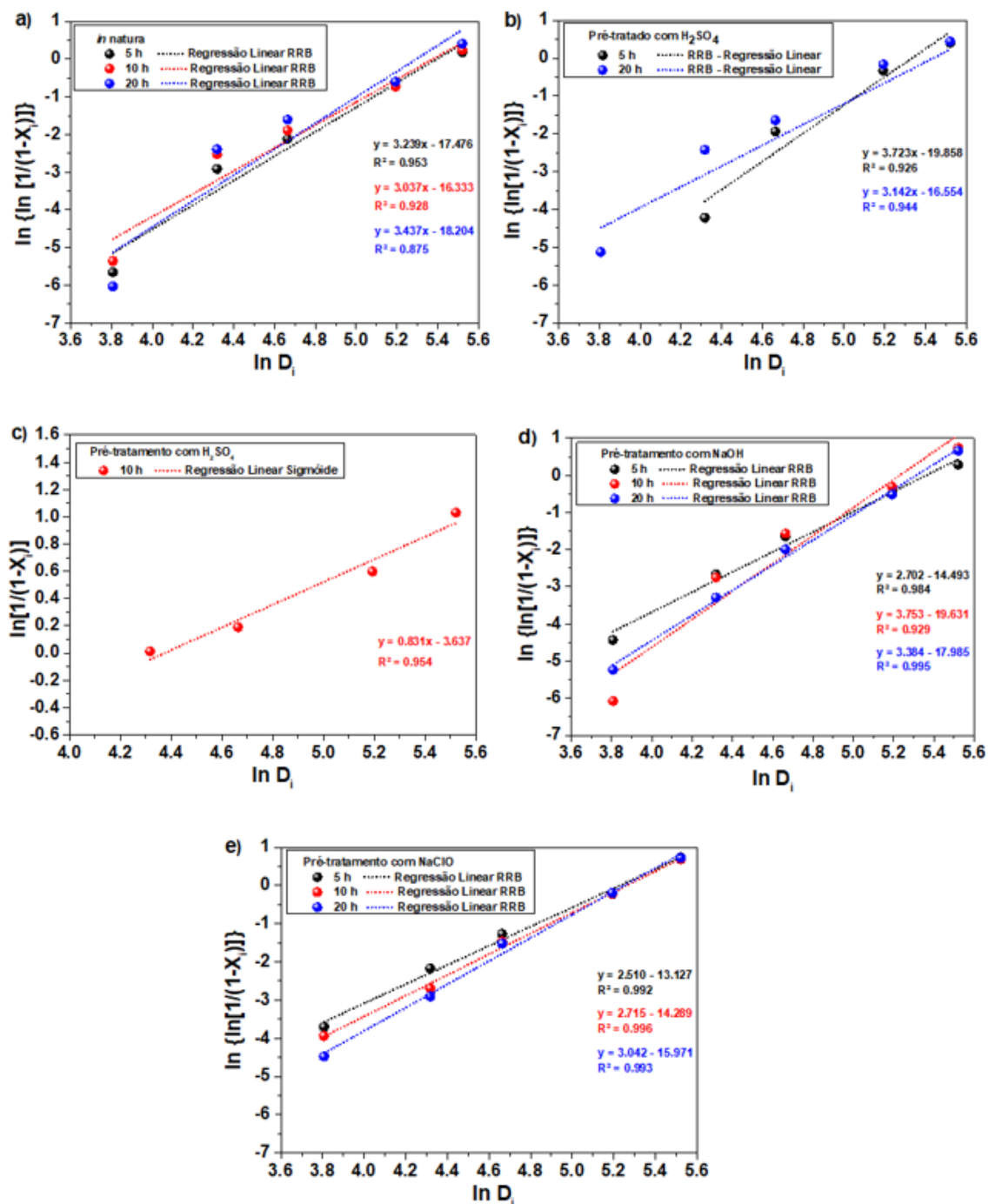


Figura 7 - Comparação das regressões lineares o arundo pré-tratado utilizando os métodos matemáticos. a) *in natura*, b) H_2SO_4 , c) NaOH e d) NaClO

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Tabela 1 – Resultados dos coeficientes de correlação utilizando os modelos matemáticos.

Pré-tratamentos	Tempo de moagem (h)	Coeficiente de Correlação (R²)		
		Modelo GGS	Modelo RRB	Modelo Sigmóide
<i>In natura</i>	5	0.924	0.953	0.689
	10	0.892	0.928	0.680
	20	0.820	0.875	0.677
H₂SO₄	5	0.870	0.926	0.873
	10	0.768	0.823	0.954
	20	0.897	0.944	0.786
NaOH	5	0.959	0.984	0.746
	10	0.871	0.929	0.652
	20	0.975	0.995	0.599
NaClO	5	0.963	0.992	0.684
	10	0.977	0.996	0.694
	20	0.965	0.993	0.688

Fonte: Próprio Autora, 2023.

A partir dos parâmetros obtidos pelo modelo RRB, que melhor se ajustou, é possível inferir algumas características de sua distribuição granulométrica. O valor obtidos de D' para as partículas de arundo *in natura* foram 220,41; 216,58 e 199,63 µm; arundo pré-tratado com H₂SO₄ foram 207,24 e 194,15 µm; arundo pré-tratado com NaOH foram 213,53, 186,93 e 203,30 µm e; arundo pré-tratado com NaClO foram 186,77, 193,05 e 190,59 µm; para 5, 10 e 20 h de moagem, respectivamente.

Também foram calculados os diâmetros de Sauter (D_S) (cremasco, 2012), caracterizado por apresentar uma medida mais precisa que a média ponderada para a determinação do diâmetro médio das partículas, pois utiliza a abertura média das peneiras (D_i) e as frações mássica retida das amostras (x_i), como mostra a Equação (7).

$$D_S = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad (7)$$

A partir da distribuição granulométrica das partículas, o diâmetro de Sauter foi obtido para o arundo pré-tratado quimicamente e moído para diferentes tempos, são apresentados na Figura 8. Observando os valores de menor diâmetro de partículas nota-se que a amostra *in natura* obteve 148,52 µm após 20 h de moagem, a amostra pré-tratada com ácido sulfúrico obteve um diâmetro de 141,41

μm após 20 horas de moagem, já amostra de hidróxido de sódio teve 144,56 μm para 10 h e a amostra de hipoclorito de sódio representou um diâmetro de partícula de 131,65 μm após 5 h de moagem.

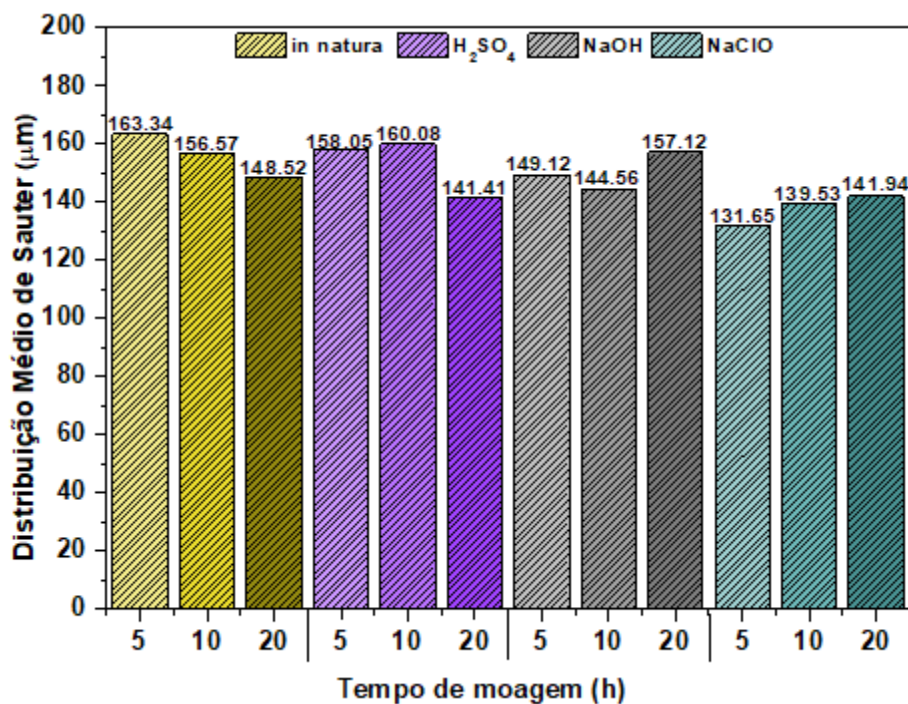


Figura 8 - Diâmetro de Sauter para arundo pré-tratado quimicamente e moído em diferentes tempos.
Fonte: Próprio Autora, 2023.

Analisando também, os valores maiores de diâmetro de partículas do arundo, observa-se para a amostra obtendo um valor de 163,34 μm após 5 h de moagem, a amostra pré-tratada com ácido sulfúrico obteve um diâmetro de 160,08 μm após 10 horas de moagem, já amostra de hidróxido de sódio teve 157,12 μm para 20 h e a amostra de hipoclorito de sódio representou um diâmetro de partícula de 141,94 μm após 5 h de moagem.

Apesar da amostra de hipoclorito de sódio se destacar com o menor tamanho de partícula entre todas as amostras tratadas e não tratadas, percebe-se que houve um aumento no diâmetro da partícula conforme o aumento de tempo de horas. Já a amostra de *in natura* teve uma diminuição gradativamente do diâmetro da partícula por mais tempo que ficar na moagem.

3.3.5 Análise morfológica (MEV)

Com a finalidade de analisar a morfologia da biomassa de *Arundo donax L.*, verificando a evolução da moagem e o comportamento dos pré-tratamentos, utilizou-se imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. A Figura 9 ressalta a mudança na morfologia das partículas à medida que transcorreu o tempo de moagem.

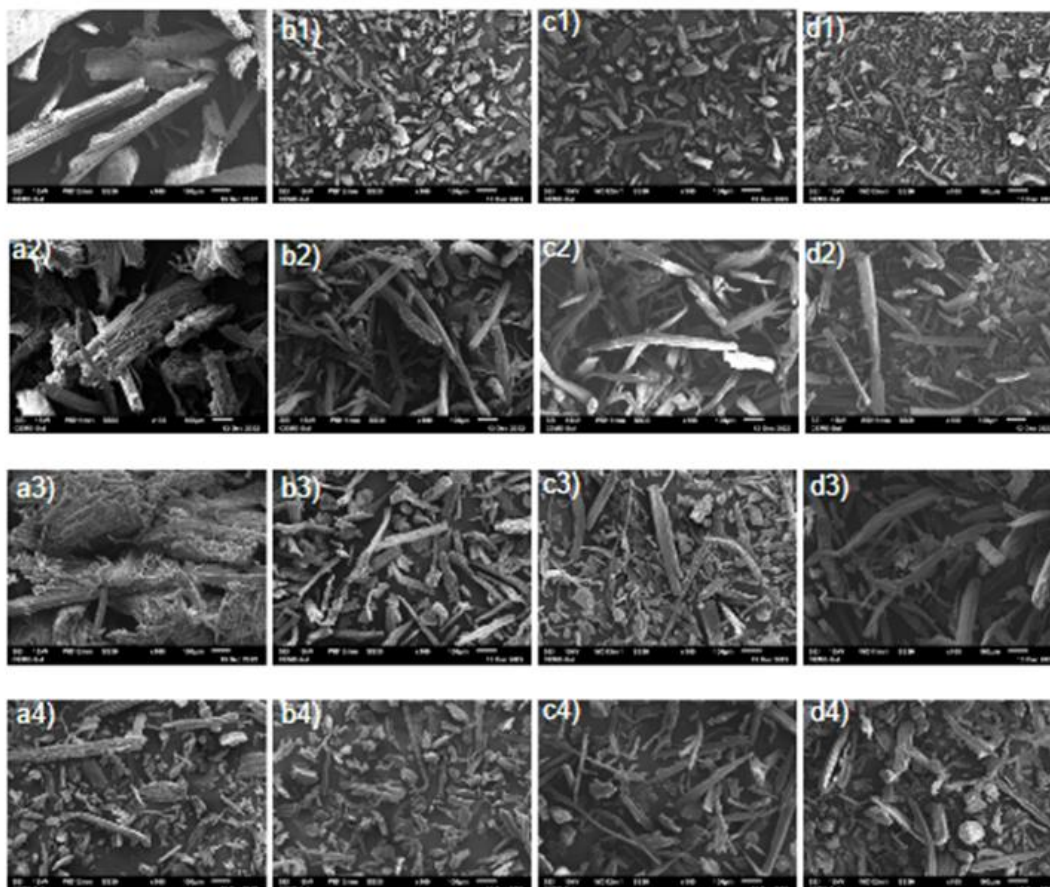


Figura 9 - Morfologia das partículas em x100, 1) H₂SO₄, 2) NaClO, 3) NaOH 4) In Natura, sendo: a) 0 h (0,045 mm), b) 5 h (0,045 mm), c) 10 h (0,045 mm), d) 20 h (0,045 mm).

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Com a execução dos testes estatísticos, a ANOVA multifatorial foi determinando os fatores e efeitos significativos em relação aos diferentes tratamentos e as horas de moagem. As análises possibilitaram a medição de partículas com uma média de 2714,72 μm . As análises dos tratamentos não obtiveram homogeneidade em relação à diminuição do tamanho de partículas, resultante do próprio processo químico. Alcançando diferentes granulometrias, Guimarães et al., (2022) relataram que ocorreu uma deformação permanente, devido a composição dos reagentes. Zorthea et al. (2018) evidenciaram que o tratamento químico favorece a quebra da estrutura cristalina de micro e macrofibrilas, diminuindo a cristalinidade da celulose e aumentando a porosidade da biomassa em estudo. Segundo Costa et al. (2022), o índice de molhabilidade está associado ao potencial de aumentar a área superficial específica. As análises, mostraram uma variabilidade entre os tratamentos, assim os valores testaram a significância estatística de P menor que 0,05 com nível de confiança de 95% conforme o Apêndice D.

Em relação a morfologia das partículas para todos os pré-tratamentos (Figura 9), os três tempos de moagem se mostraram homogêneos entre 10 e 20h. Não foi observada diferença significativa na estabilidade da amostra entre os tempos de 0 h e 5 h, indicando que a modificação na morfologia das partículas da amostra de arundo não foi afetada por esses fatores de tempo, como pode ser visto no Apêndice D. Segundo Viana *et al* (2020), a moagem promoveu a união das partículas de pó pelo mecanismo de difusão. No entanto, há diferença no tamanho dos poros, devido aos diferentes tratamentos.

A moagem resultou em formas irregulares e dimensões menores, sendo mais eficaz com 10 h de moagem em comparação com as outras amostras. Houve uma diferença significativa de 29,5% na modificação das partículas quando o tempo de moagem foi aumentado de 5 h para 10 h, mas as partículas permaneceram homogêneas quando foram moídas por 20 h. Portanto, acredita-se que não seja necessário prolongar o tempo de moagem, pois a amostra se manteve estável nesse período. Estudos apontam que o método de moagem pelo moinho de bolas sobre os efeitos de diferentes tempos e pré-tratamentos com outros tipos de biomassas lignocelulósicas, que há uma influência significativa nas propriedades e características do material (SITOTAW, *et al.*, 2021.)

Segundo Phanthong *et al.*, (2016) o processo mecânico reduz substancialmente a fibra lignocelulósica, assim, a biomassa se divide em eixos longitudinais devido ao estresse mecânico do moinho de bolas. Desta forma, um tempo de moagem mais longo pode levar a uma maior redução do tamanho de partícula e uma maior homogeneização do material, o que pode melhorar a eficiência de processos subsequentes, como a hidrólise enzimática ou a fermentação (MAYER *et al.*, 2020)

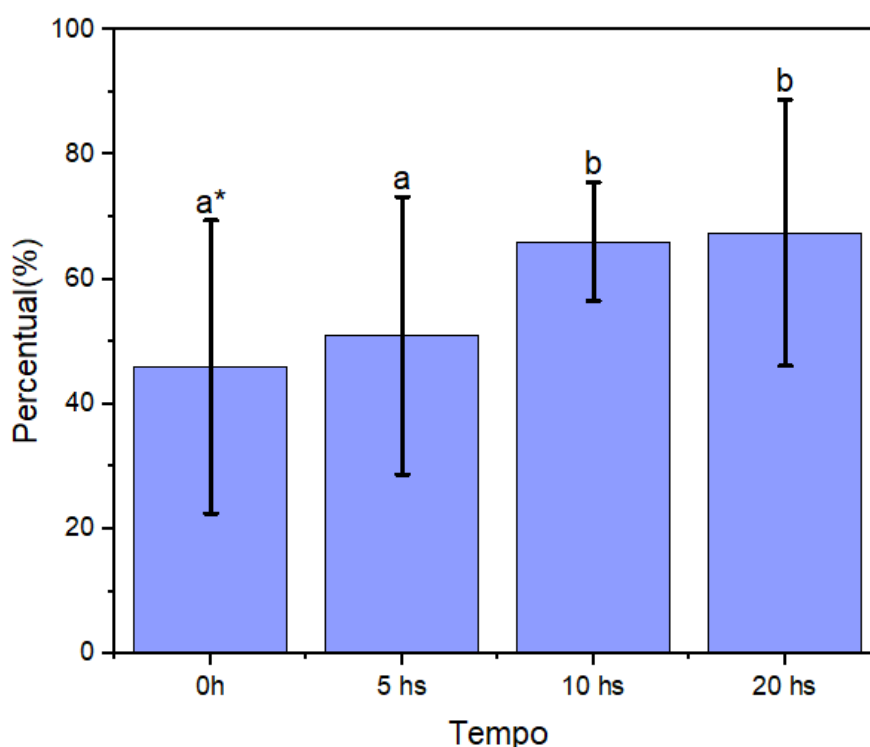


Figura 10 – Área média das partículas após cada hora de todos os pré-tratamentos.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

De acordo com os resultados da Figura 10, pode-se afirmar que em 10 h de moagem tem-se uma homogeneidade semelhante ao tempo de 20 h, obtendo impacto de moagem positivo na melhoria da granulometria da biomassa moída em 10 h (CHAMBON *et al.*, 2021). Nota-se pelos resultados que a morfologia dos tamanhos de granulometria mostra-se uma etapa importante no projeto, no qual as estruturas variaram sob os diferentes tratamentos químicos e ainda com o fator físico da moagem.

3.3.6 Análise Térmica

É de suma importância o estudo das propriedades térmicas para as amostras de arundo após os pré-tratamentos químicos e processo de moagem, pois permite identificar a temperatura máxima na qual se pode trabalhar para cada condição sem que haja a decomposição térmica do material. Nesse sentido, a Figura 11 mostra as análises de TGA e DTG e os resultados para as perdas de massas podem ser conferidos na Tabela 3.

No geral, as curvas termogravimétricas apresentaram três estágios de degradação acentuada, onde o primeiro estágio representa a perda de massa inicial entre 80 a 100 °C, que corresponde a eliminação de água (umidade da amostra); o segundo estágio, também denominado de estágio principal, entre 200 a 350 °C, que corresponde a perda de massa de maior intensidade dos componentes lignocelulósicos e o terceiro estágio, entre 430 a 750 °C, que representa a perda de massa residual dos componentes. De acordo com Sathasivam *et al.*, (2012), na decomposição de materiais lignocelulósicos, a hemicelulose decompõe-se entre 220 a 315 °C e a celulose entre 315 a 400 °C e a lignina por possuir uma estrutura mais complexa, sua faixa é entre 150 – 800 °C.

A Figura 11a são apresentados os resultados obtidos para o arundo *in natura*, observa-se no estágio principal de degradação, uma perda maior de massa de 53,62 % para 0 h em relação ao *in natura* com uma perda de massa de 45,59 %, 20 h de moagem, uma diminuição na perda de massa de 7,93 %. Já na Figura 11c, tem-se os resultados para o arundo pré-tratado quimicamente com H₂SO₄, nota-se uma perda de massa de 58,74 % para 0 h e uma perda maior de 65,10 % para 10 h, um aumento de 6,36 %. Da mesma forma, é notado para o arundo pré-tratado quimicamente com NaOH mostrado na Figura 11e, tem-se uma perda de massa de 38,43 % para 0 h e 48,18 % para 10 h, um aumento de 9,75 %. E na Figura 11g observa-se a maior perda de massa de 66,40 % para 10 h de moagem do arundo pré-tratado quimicamente com NaClO. Esse aumento da perda de massa pode estar relacionado com a remoção parcial dos componentes não celulósicos devido ao pré-tratamento químico. Segundo Fischer *et al.* (2002), o comportamento térmico de materiais lignocelulósicos está relacionado com sua composição química e sua cristalinidade.

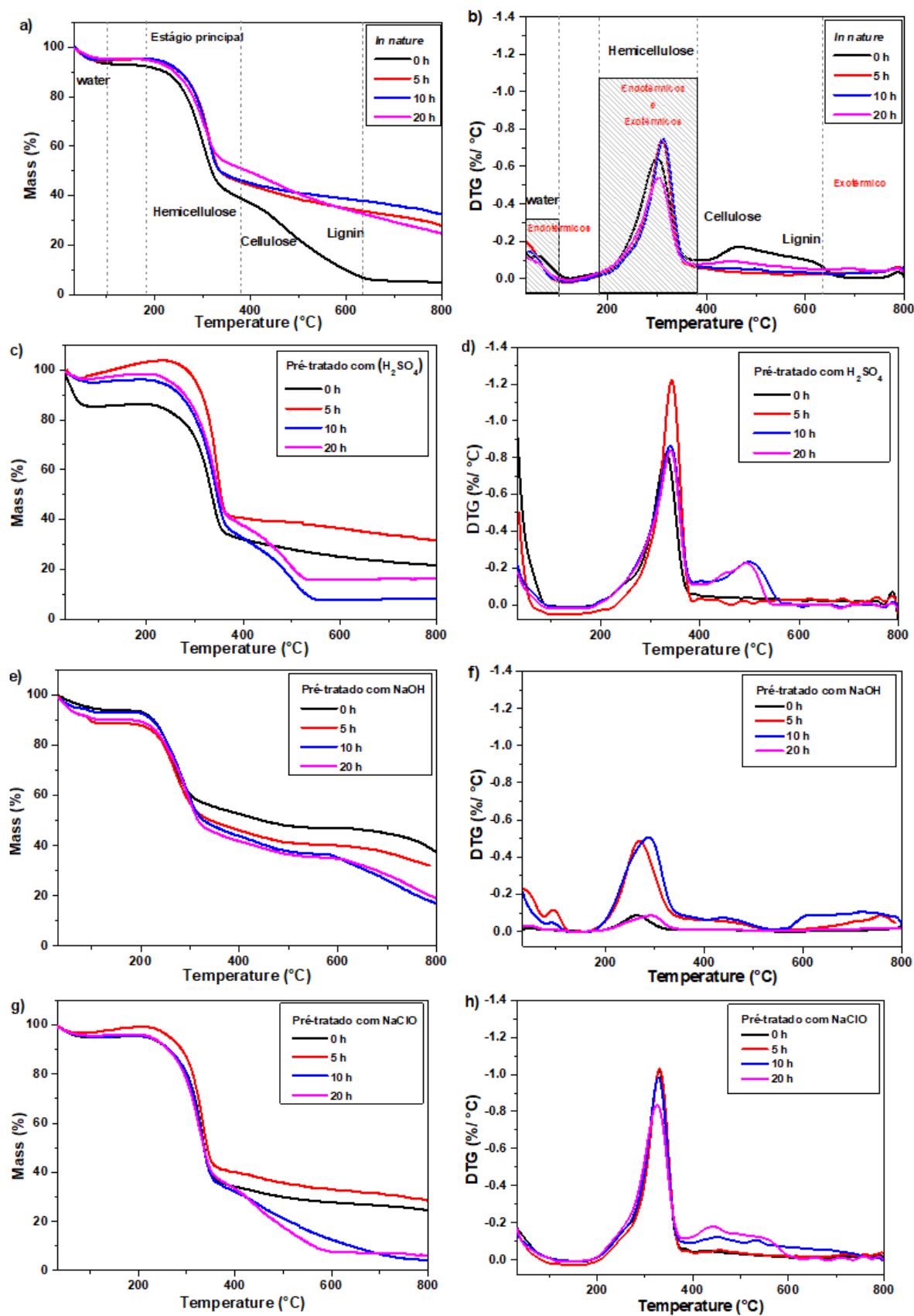


Figura 11 - Curva de TG e DTG para o arundo pré-tratado (a e b) *in natura*; (c e d) H_2SO_4 ; (e e f) NaOH e (g e h) NaClO.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Segundo Kabir et al., (2012), o pré-tratamento químico e as condições de tratamento também influenciam na temperatura e aumento da perda de degradação, podendo eventualmente enfraquecer a estrutura do material e danificá-la, prejudicando suas propriedades térmicas e mecânicas. Portanto, nota-se dentre os diferentes pré-tratamentos estudados neste trabalho, as maiores perdas de massas foram obtidas para o arundo pré-tratado com H_2SO_4 e $NaClO$ com 65,10 % e 66,40 %, respectivamente, devido remoção parcial dos componentes não celulósicos, e confirmadas nas análises química do item 3.1.

Tabela 2 - Valores obtidos pelas análises termogravimétricas.

		Estágio principal			Estágio secundário		
Pré-tratamentos	Tempo de moagem (h)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
<i>In natura</i>	0	256.50	325.92	53.62	433.37	590.33	32.47
	5	272.61	331.47	52.56			
	10	276.04	332.76	52.21			
	20	262.63	325.95	45.59	434.02	527.66	21.22
H_2SO_4	0	294.47	353.60	58.74			
	5	317.13	359.37	63.22			
	10	298.24	356.79	65.10	473.58	533.67	21.46
	20	297.11	357.26	59.38	443.55	478.88	20.85
NaOH	0	231.01	291.94	38.43	505.17	497.25	5.11
	5	230.94	302.96	41.07	507,47	699,65	8,43
	10	233.11	317.96	48.18	628.33	721.79	14.19
	20	239.01	321.67	47.75	679.99	743.60	13.19
NaClO	0	294.93	348.20	62.97			
	5	298.86	348.83	60.93			
	10	292.96	345.13	66.40			
	20	281.97	345.02	62.30	461.96	539.42	23.43

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Outro fato relevante mostrado na tabela 3 , é as temperaturas iniciais e finais (T_{onset} e T_{endset}) dos estágios principais de degradação dos pré-tratamentos químicos. Segundo Dumitriu (2005), à

medida que se diminui o caráter não cristalino do material, tem-se um deslocamento da temperatura máxima de degradação, que ocorrerá em uma temperatura maior, visto que as regiões não cristalinas são mais ativas em relação às regiões cristalinas frente à decomposição térmica. Esse fato pode ser evidenciado ao comparar as temperaturas do arundo *in natura* (caráter não cristalino) nos tempos de moagem de 0h e 20hs, de T_{onset} de 256,50 °C e T_{endset} de 325,92 °C com o arundo pré-tratado com NaClO (caráter cristalino) com um tempo de moagem de 10hs, de T_{onset} de 292,96 °C e T_{endset} de 345,13 °C. O caráter cristalino do arundo está de acordo com os resultados obtidos nas análises de difração de raios-X do item 3.8.

Além disso, o aumento do tempo de moagem também alterou as propriedades térmicas do arundo pré-tratado quimicamente. Observa-se para todos os pré-tratamentos, que a maior perda de massa é evidenciada para os tempos de moagem de 10 h. Portanto, esse comportamento pode ser explicado devido ao desfibrilamento das partículas pelo processo mecânico de moagem, alterando seu tamanho de partícula e consequentemente aumentando sua área superficial, como pode ser vista nas análises de MEV e do diâmetro médio das partículas, ambos no item 3.5.

As curvas de DTG mostradas na Figura 11b, d, f e h os processos entálpicos ocorridos durante a degradação térmica, podendo ser endotérmicos e exotérmicos. Os processos entálpicos são decorrentes da degradação de compostos orgânicos e modificações das estruturas macromoleculares. Nota-se na Figura 11d que a curva do arundo pré-tratado com H_2SO_4 e moído por 5 h apresentou pico mais intenso que os demais pré-tratamentos, vem logo depois as curvas do arundo pré-tratado com NaClO por 10 e 20 h na Figura 11h. Segundo Cruz et al. (2011) esse comportamento é atribuído a presença dos compostos de lignina e hemicelulose na sua composição. Para todas as curvas de DSC foi observado um primeiro pico endotérmico relativo a perda da umidade (água), da mesma forma que, nota-se uma maior intensidade desse pico endotérmico para o arundo pré-tratado com H_2SO_4 , por existir uma maior interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas da amostra, verificados nas análises de FTIR do item 3.6. Além disso, são visualizados picos endotérmicos caracterizados pela decomposição da hemicelulose e degradação da estrutura cristalina da celulose, e por último, um pico exotérmico referente a degradação da lignina.

3.3.7 Análise de FTIR

De modo geral, os espectros (Figura 12) apresentam um pico intenso em 3340 cm^{-1} que pode estar relacionado às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas das moléculas de celulose e lignina (Berglund et al., 2016). Embora a lignina seja removida pelos tratamentos aplicados, os sinais de -OH nos espectros permanecem sem alterações notáveis devido ao alto teor de celulose em todas as amostras. O pico em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao C=O alongamento carbonílico de grupos acetil em hemicelulose e ácido alfa ceto carboxílico em lignina. Um pico adicional e menos significativo é encontrado na matéria-prima em $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$, este pico pode estar relacionado com a ligação C-O em hemiceluloses (Kathirselvam et al., 2019).

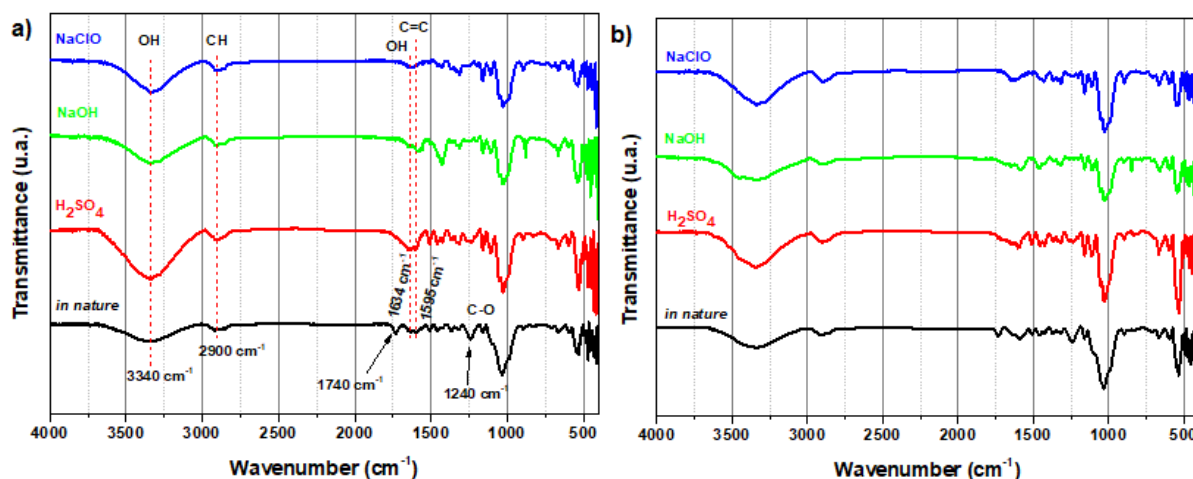


Figura 12 - Análise de FTIR para os diferentes pré-tratamentos e tempos de moagem a) 0h de moagem e retidos na peneira de 0,250 mm e b) 20h de moagem e retidos na peneira de 0,045 mm.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Observa-se que as amostras pré-tratadas com H_2SO_4 apresentaram uma maior intensidade das bandas de absorção em relação aos demais pré-tratamentos, bem como é evidenciado em 3340 cm^{-1} . Essa diferença pode estar relacionada com a redução da hidrofiliabilidade dos demais pré-tratamentos químicos, pois a redução dos grupos hidroxila, há uma diminuição no teor de absorção de água. Além disso, nota-se em $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ que se refere à deformação axial de $C=C$ dos anéis aromáticos da lignina (THOMAS et al., 2015), a diminuição da intensidade dos picos para as amostras pré-tratadas com NaOH e NaClO, o que fica evidente que os respectivos pré-tratamentos químicos não retiraram completamente a lignina e hemicelulose do material analisado. e conforme foi mostrado no item 3.1 caracterização química

Comparando os espectros da Figura 12a e b, nota-se uma semelhança, porém uma diminuição da intensidade de pico em $\sim 1464\text{ cm}^{-1}$ para amostra tratada com NaOH e em 3340 e 1688 cm^{-1} para as amostras tratadas com H_2SO_4 , o que significa que o processo de moagem não altera as propriedades químicas do material.

3.3.8 Análise Estrutural (DRX)

A técnica de difração de raio-x (DRX) foi utilizada para investigar o efeito dos pré-tratamentos químicos (H_2SO_4 , NaOH e NaClO, identificadas respectivamente por, A, X e H), seguidos de diferentes tempos de moagem (5, 10 e 20 h) sobre a estrutura cristalina do arundo. A Figura 20 apresenta em geral dois picos de maior intensidade, ao redor de $2\theta = 15^\circ$ (1-10) e 22° (200) e outro menor em $2\theta = 34^\circ$ (004), os quais são picos padrões de difração característicos da celulose I (HERITAGE et al., 1963; RIZWAN, 2021; ZHU, 2022). A Figura 13a mostra os difratogramas das amostras *in natura* (identificado por I) obtidas a 0,250 mm e a 0,045 mm, sendo esta última submetida a moagem a seco em diferentes tempos. Observa-se que dentre as amostras *in natura* (I), a amostra I4 moída por 20 h apresentou a

menor intensidade nos picos, ou seja, o atrito sofrido pela amostra por um longo período proporciona o rompimento parcial da região cristalina da celulose expondo assim mais hidroxilas, o que é corroborado na análise de FTIR. O tratamento com H_2SO_4 visa isolar a lignina (insolúvel) removendo assim a holocelulose (hemicelulose mais celulose). Embora a lignina seja um polímero amorfo de estrutura tridimensional, as amostras tratadas com H_2SO_4 (a) apresentaram comportamento semelhante (Figura 13b) aos difratogramas das amostras *in natura*, porém com maior intensidade.

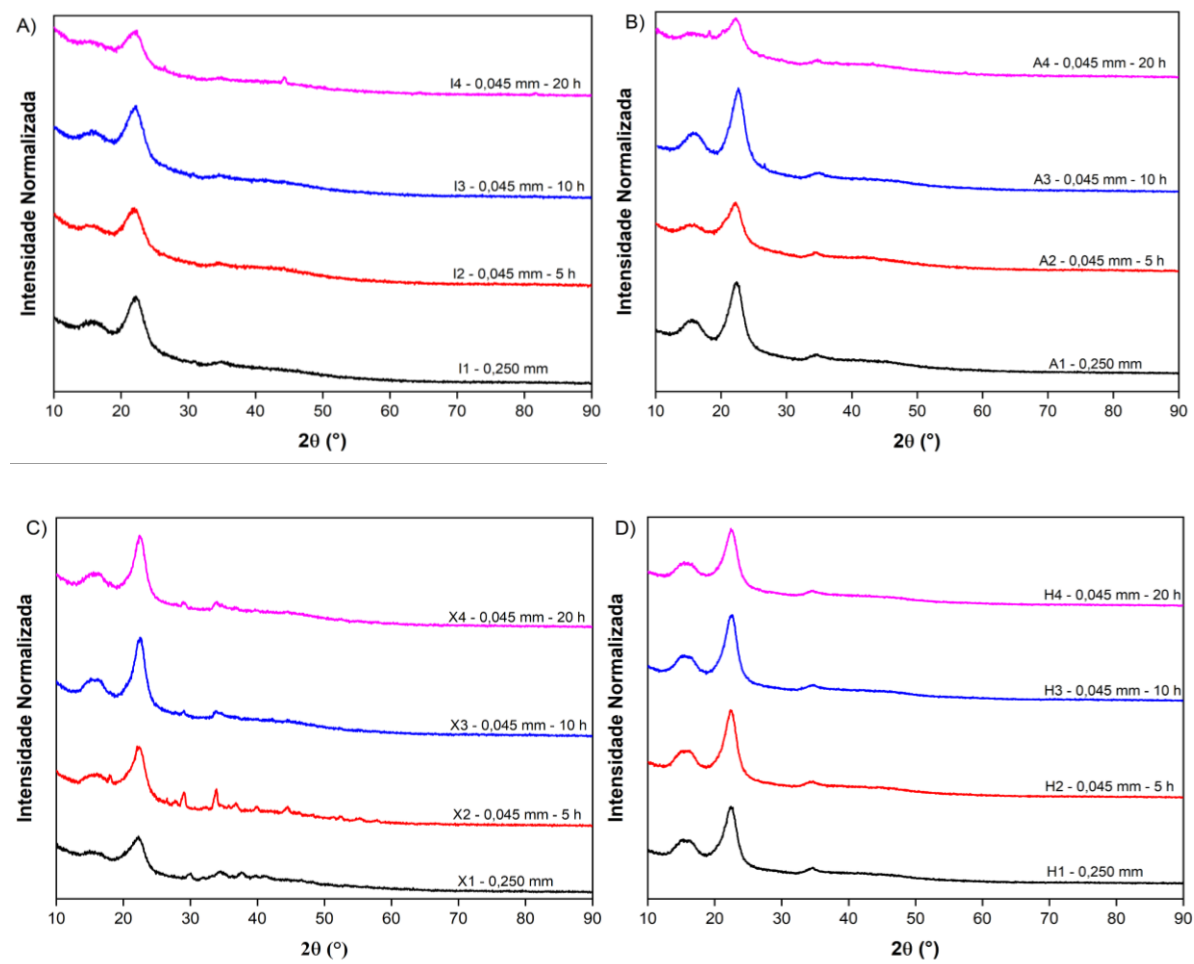


Figura 13 - Difratogramas de raio-X das amostras *in natura* (a), pré-tratadas com H_2SO_4 (b), NaOH (c) e NaClO (d) nas granulometrias de 0,250 mm e 0,045 mm, por 0, 5, 10 e 20 h.

Fonte: Próprio Autora, 2023.

Embora o pré-tratamento com H_2SO_4 tenha elevado o teor de lignina nas amostras, o aumento da intensidade dos picos pode ser explicado, primeiro, pela remoção parcial de extrativos e quase que total das hemiceluloses, diminuindo assim a parte amorfa da estrutura, e segundo, pelo elevado conteúdo de celulose presente nas amostras, como mostrado anteriormente na Figura 2. Ao contrário do tratamento com H_2SO_4 , o uso do NaOH tem por objetivo a obtenção, majoritária, de celulose, o que pode ser observado na Figura 13c onde os picos apresentam maior intensidade quando comparados com as amostras anteriores (Figura 13a e 13b). As amostras utilizando o pré-tratamento de

branqueamento da celulose com NaClO (H) (Figura 13d) exibiram a mesma tendência dos padrões de difração verificado nas Figuras Aa e Ab, onde os picos em $2\theta = 15^\circ$, 22° e 34° apresentaram as maiores intensidades em relação às outras amostras tratadas e não tratadas.

Quanto ao índice de cristalinidade, em média as amostras *in natura* apresentaram 21,90% e as amostras tratadas com H_2SO_4 , NaOH e NaClO apresentaram respectivamente, 26,48%, 27,70% e 32,81%. Levando em consideração a granulometria 0,250 mm e 0,045 mm) e o tempo de moagem (5, 10 e 20 h) foi calculado 23% para as amostras I1 e I3 e 19,52% para I4. No pré-tratamento com H_2SO_4 , a amostra A1 possui a maior cristalinidade com 35,84% e considerando os diferentes tempos de moagem a amostra com maior percentual de cristalinidade é a A3 (33,63%) e com menor a I4 (17,43%).

3.4 Conclusão

Conclui-se que a amostra pré-tratada com ácido sulfúrico apresentou na análise de FTIR uma maior intensidade das bandas de absorção em relação aos demais pré-tratamentos e obteve uma menor intensidade dos picos para as amostras pré-tratadas com NaOH e NaClO. Comparando a amostra de NaOH e a amostra tratada com H_2SO_4 obteve uma diminuição na intensidade dos picos, resultando que o processo de moagem não altera as propriedades químicas do material.

Comparando entre todas as amostras, a amostra de hipoclorito de sódio resultou com alto índice de celulose, com menor tamanho de partícula, com maior luminosidade e alteração de cor e na estrutura cristalina teve o maior pico de densidade dentre as outras amostras pré-tratadas e a biomassa *in natura*, com maior rendimento de matéria após moagem de 10 h.

Portanto, todas as amostras se destacaram mais no tempo de 10 h havendo um impacto positivo na modificação da melhoria da granulometria, com um menor tamanho de partícula, tendo uma maior perda de massa devido ao desfibrilamento das partículas pelo processo mecânico de moagem.

Neste estudo, resulta-se que a distribuição granulométrica da biomassa de *Arundo donax* obtida a partir dos diferentes tempos de moagem da matéria-prima *in natura* e submetida a pré-tratamentos químicos em comparação entre todas amostras mostrou modificação no tamanho e a distribuição dos tamanhos das partículas, nas propriedades morfológicas, físicas, química e térmica do material após o processo de moagem influenciando diretamente na qualidade do produto final de cada pré-tratamento.

3.5 Referências

ACAROĞLU, HAKAN; GÜLLÜ, MUSTAFÁ. Mudança climática causada pelo consumo de energia renovável e não renovável e crescimento econômico: uma análise ARDL de série temporal para a Turquia. **Energia Renovável**, v. 193, p. 434-447, 2022.

AHMAD, Munir *et al.* Date palm waste-derived biochar composites with silica and zeolite: synthesis, characterization and implication for carbon stability and recalcitrant potential. **Environmental Geochemistry and Health**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 1687–1704, 2019.

ARIDI, A. S. *et al.* Effect of Sodium Hypochlorite Concentration during Pre-treatment on Isolation of Nanocrystalline Cellulose from *Leucaena leucocephala* (Lam.) Mature Pods. *BioResources*, v. 16, n. 2, p. 3137–3158, 2021.

AL-SNAFI, Ali Esmail. The constituents and biological effects of *Arundo donax* - A review OF THE CONSTITUENTS AND BIOLOGICAL EFFECTS OF *ARUNDO DONAX* - A REVIEW. [s. l.], v. 6, n. February, p. 34–40, 2017.

ANTAL, G. Giant reed (*Arundo donax* L.) from ornamental plant to dedicated bioenergy species: review of economic prospects of biomass production and utilization. **International Journal of Horticultural Science**, [s. l.], v. 24, n. 1–2, p. 39–46, 2018.

ARAÚJO, David; VILARINHO, Maria; MACHADO, Ana. Effect of combined dilute-alkaline and green pretreatments on corncob fractionation: Pretreated biomass characterization and regenerated cellulose film production. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 141, n. May, 2019.

Berglund, L., No'el, M., Aitomäki, Y., Oman, T., & Oksman, K. (2016). Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. *Industrial Crops and Products*, 92, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>

BIAN, Huiyang *et al.* Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 167, p. 167–176, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.050>.

BILAL, Muhammad *et al.* Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 98, p. 447–458, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.133>.

CAMARGO, S. K. D. C. A. *et al.* Proposal for the conversion of *Eucalyptus urograndis* into bioethanol via acid hydrolysis, using the concepts of biorefineries. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 37, n. 4, p. 576–585, 2022.

CARDOSO, W. S.; SANTOS, F. A.; MOTA, C. M.; TARDIN, F. D.; RESENDE, S. T.; QUEIROZ, J. H. Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração. *Revista Analytica*, v. 56, p. 54-74, 2012.

CHAMBON, Clementine L. *et al.* Intensificação do processo de pré-tratamento ionoSolv: efeitos do carregamento de biomassa, tamanho de partícula e aumento de escala de 10 mL para 1 L. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, pág. 15383, 2021.

CHANDRA DUBEY, Suveer; MISHRA, Vivek; SHARMA, Abhishek. A review on polymer composite with waste material as reinforcement. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 47, n. xxxx, p. 2846–2851, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.611>.

CHEN, Jeremy L.; ZHAO, Yanyun. Effect of Molecular Weight, Acid, and Plasticizer on the Physicochemical and Antibacterial Properties of β -Chitosan Based Films. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 77, n. 5, p. 127–136, 2012.

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. São Paulo: Blucher, 2012.

CORNO, Luca; PILU, Roberto; ADANI, Fabrizio. Arundo donax L.: A non-food crop for bioenergy and bio-compound production. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1535–1549, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.006>.

COSTA, Ana Rita Damasceno; GONÇALVES, Jardel Pereira. Milling parameters and solid waste characterisation to use as supplementary cementitious materials. **Ambiente Construído**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 35–48, 2022.

CRUZ, G. *et al* Thermal and morphological evaluation of chemically pretreated sugarcane bagasse. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 7, n.6, p. 06-27, 2013.

DA SILVA, Emerson José *et al.* Evaluation by XRD analysis of the influence of grinding process in the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Revista Materia**, [s. l.], v. 24, n. 4, 2019.

DA SILVA, Cristina G.; KANO, Fabiany S.; ROSA, Derval S. Lignocellulosic Nanofiber from *Eucalyptus* Waste by a Green Process and Their Influence in Bionanocomposites. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 3761–3774, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649->

019-00610-3.

DEY, Nibedita *et al.* Nanomaterials for transforming barrier properties of lignocellulosic biomass towards potential applications – A review. **Fuel**, [s. l.], v. 316, n. January, p. 123444, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123444>.

FISCHER, T. *et al.* Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 62, n. 2, p. 331- 349, Feb. 2002

GIROTTI, Lucas *et al.* Phytotoxicity and allelopathic potential of extracts from rhizomes and leaves of *Arundo donax*, an invasive grass in neotropical savannas. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 1–12, 2021.

Global Invasive Species Data base (2022). Baixado de http://www.iucngisd.org/gisd/100_worst.php em 04-04-2022

GOPAKUMAR, Deepu A. *et al.* **Nanocellulose Based Aerogels for Varying Engineering Applications**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2020. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10549-1>.

GUIMARÃES, Daniela Muniz D'Antona *et al.* A influência da composição granulométrica segundo as metodologias Bailey, FAD e Marshall no desempenho à deformação permanente de misturas asfálticas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 27, n. 3, 2022.

HERITAGE, K. J.; MANN, J.; ROLDAN-GONZALEZ, L. **Crystallinity and the structure of celluloses**. [S. l.: s. n.], 1963.

HERNÁNDEZ-VARELA, Josué David *et al.* Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 255, n. October, 2021.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plantbased natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.

JANKOVIĆ, Bojan *et al.* Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 236, 2019.

KARGARZADEH, Hanieh *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, [s. l.], v. 132, p. 368–393, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>.

KARIMI, Keikhosro; TAHERZADEH, Mohammad J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 200, p. 1008–1018, 2016.

Kathirselvam, M., Kumaravel, A., Arthanarieswaran, V. P., & Saravanakumar, S. S. (2019). Isolation and characterization of cellulose fibers from *Thespesia populnea* barks: A study on physicochemical and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.044>

LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 59, p. 302–325, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>.

LIU, Xiuyu et al. Moagem mecânica assistida por enzimas para nanofibras de celulose de bagaço: Consumo de energia e características das nanofibras. *Celulose*, v. 25, p. 7065-7078, 2018.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 78, n. 4, p. 547–552, 2004.

NASCIMENTO, Viviane Marcos *et al.* Alkaline pretreatment for practicable production of ethanol and xylooligosaccharides. **Bioethanol**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 112–125, 2016.

QIAN, Shaoping; ZHANG, Huanhuan; SHENG, Kuichuan. Cellulose Nanowhiskers from Moso Bamboo Residues: Extraction and Characterization. **BioResources**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 419–433, 2016.

RABELO, SARITA CANDIDA. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração campinas 2010 universidade estadual de campinas faculdade de engenharia química área de concent. [s. l.], 2010.

RIZWAN, Muhammad *et al.* Cellulose extraction of *Alstonia scholaris*: A comparative study on efficiency of different bleaching reagents for its isolation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 191, n. October, p. 964–972, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.155>.

SABA, Hasan. A Review on Nanoparticles : Their Synthesis and Types. **Research Journal of Recent Sciences Res . J . Recent . Sci . Uttar Pradesh (Lucknow Campus)**, [s. l.], v. 4, n. February, p. 1–

3, 2014.

SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. M. Thermal properties of modified banana trunk fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **Dordrecht**, v. 108, n.1, p. 9-17, Apr. 2012

SIQUEIRA, Germano *et al.* Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. **Applied Energy**, [s. l.], v. 102, p. 399–402, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.029>.

SIRÓ, István; PLACKETT, David. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SITOTAW, Yalew Woldeamanuel *et al.* Moagem de bolas como uma importante técnica de pré-tratamento em biorrefinarias de lignocelulose: uma revisão. **Conversão de Biomassa e Biorrefinaria**, p. 1-24, 2021

SUN, Ye; CHENG, Jay J. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 96, n. 14, p. 1599–1606, 2005.

S. Dumitriu, Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, 2005.

THOMAS, M.G. *et al.* Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, n. 81, p. 768-777, Nov. 2015.

VIANA, Jailton Romão *et al.* Comparative analysis of solid state hydroxyapatite synthesis. **Revista Materia**, [s. l.], v. 25, n. 1, 2020.

VIANA, Lívia Cássia *et al.* Nanostructured films produced from the bleached Pinus sp. kraft pulp. **Floresta e Ambiente**, [s. l.], v. 26, n. 4, 2019.

WIJAYA, Christian J. *et al.* Optimization of cellulose nanocrystals from bamboo shoots using Response Surface Methodology. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. e02807, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02807>.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 49, n. 3–4, p. 537–560, 2004.

Zhao, X., Zhang, L., Liu, D. Biomass recalcitrance. Part II: Fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. *Biofuels*, **Bioproducts and Biorefining**, 6(5), 561–579. 2012. doi:10.1002/bbb.1350

ZHU, Gaolu *et al.* Synthesis of cellulose II-based spherical nanoparticle microcluster adsorbent for removal of toxic hexavalent chromium. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 221, n. September, p. 224–237, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.016>.

ZORTHEA, Gabriel; ESTATÍSTICO, Lourenço; VILLEGAS, Teresa Aparicio. Qualitec-Appius Elaborado por: Consultor Jose M. de Moura Consultores Júniores: Thiago Mattos de Souza e Coordenador do Projeto: Fernando Moreno Pinzón. [s. l.], 2018. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+4_Vpublicacao.pdf/f48424df-30ef-464e-ac90-e30d97f41936.

4. Considerações finais

Em resumo, conforme o objetivo deste trabalho foi de analisar a distribuição granulométrica da biomassa de *Arundo donax* obtida a partir dos diferentes tempos de moagem da matéria-prima *in natura* e submetida a pré-tratamentos químicos. Para tanto, desenvolveu-se processos metodológicos de obtenção de novos precursores e de caracterização tecnológica. Na caracterização da matéria-prima, observou-se que entre todas as amostras de pré-tratamentos se destacou a amostra de hipoclorito de sódio. Esta apresentou baixo índice de teor de umidade e alto índice de celulose. A amostra com hidróxido de sódio foi a única que obteve um maior percentual no teor de cinzas e de extrativos em comparação com a *in natura*, contendo uma concentração maior de materiais inorgânicos. Já a amostra pré-tratada com ácido sulfúrico se destacou o componente de lignina pois na utilização de ácido tem mais facilidade de efetivação na hidrólise da lignina. Assim, pode-se direcionar os pré-tratamentos para obtenção dos precursores dependendo do produto final a ser obtido. Espera-se que uma matéria-prima com maior índice de fibras, o pré-tratamento em hipoclorito seria o mais eficiente. Agora, se o objetivo é que um precursor com fibras contendo mais lignina (fenólico antioxidante, biopreservante), pode-se utilizar o pré-tratamento com ácido sulfúrico.

Na análise de colorimetria, a luminosidade foi maior para amostra de hipoclorito de sódio devido ao processo de branqueamento. A menor luminosidade foi encontrada para a pré-tratada com ácido sulfúrico, em que tem-se a decomposição dos carboidratos e, por processo de reação química, o escurecimento da lignina. Em relação a moagem, houve uma maior variação de coloração das amostras após 20 horas de moagem, se destacando amostra pré-tratada com hipoclorito de sódio (branqueamento).

Na análise de densidade, verificou-se que quanto menor o tamanho da matéria-prima, maior foi a densidade. A amostra de *in natura* foi de maior densidade no tempo de 20 horas após a moagem e nota-se que nas amostras pré-tratadas em todos os tempos obtiveram tiveram baixa densidade em comparação com a *in natura* devido a perda de alguns constituintes da biomassa.

Na distribuição granulométrica, as amostras pré-tratadas com ácido sulfúrico e de hipoclorito de sódio obtiveram o mesmo tamanho de partículas no mesmo tempo de moagem de 20 h. Também se destacaram as amostras pré-tratadas de hidróxido

de sódio e de hipoclorito de sódio no tempo de 10 horas, com um menor tamanho de partícula e com um maior rendimento de matéria a comparado com a *in natura*. Durante a análise de morfologia, todas as amostras, tanto as tratadas quanto a não tratada, apresentaram uma modificação morfológica significativa após 10 horas de moagem, indicando que a moagem teve um efeito positivo na melhoria da granulometria.

Na análise térmica, observou-se que todos os pré-tratamentos resultaram em uma maior perda de massa após 10 horas de moagem, devido ao processo mecânico de desfibrilamento das partículas que reduz o tamanho das partículas e aumenta a sua área superficial. Nos resultados da análise de FTIR, as amostras pré-tratadas com H_2SO_4 apresentaram uma maior intensidade das bandas de absorção em relação aos demais pré-tratamentos, bem como é evidenciado em 3340 cm^{-1} . Além disso, obteve uma menor intensidade dos picos para as amostras pré-tratadas com NaOH e NaClO. Comparando há uma diminuição da intensidade de pico em $\sim 1464\text{ cm}^{-1}$ para amostra tratada com NaOH e em 3340 e 1688 cm^{-1} para as amostras tratadas com H_2SO_4 , o que significa que o processo de moagem não altera as propriedades químicas do material.

Na análise estrutural, foi analisado a estrutura cristalina de arundo, mostrando uma menor densidade na amostra de *in natura* no tempo de 20 horas, isso ocorre devido ao atrito sofrido por um longo período ocasionando um rompimento parcial da região cristalina da celulose. Já as amostras pré-tratadas com ácido sulfúrico apresentaram maior densidade mais com comportamento semelhante com a biomassa *in natura*. Já amostra de hidróxido de sódio se destacou mais com maior pico de densidade em comparação a biomassa *in natura* e a pré-tratada com ácido sulfúrico. A amostra de hipoclorito apresentou maior intensidade dentre as outras amostras.

Pode-se concluir que os diferentes tempos de moagem da biomassa de Arundo donax *in natura*, submetida a pré-tratamentos químicos, resultaram em modificações nas propriedades morfológicas, físicas, químicas e térmicas das partículas. Em comparação entre todas as amostras, destacaram-se o pré-tratamento com hipoclorito de sódio e o tempo ideal de moagem de 10 horas para todos os pré-tratamentos. Conclui-se que o tamanho e distribuição das partículas influenciam

diretamente na qualidade do produto final e que a composição de cada pré-tratamento pode afetar as propriedades do material. Este estudo ressalta a importância de avaliar a moagem do moinho de bolas a seco em combinação com diferentes pré-tratamentos químicos e tempos de moagem. Os resultados obtidos contribuem para o conhecimento de vários aspectos relevantes relacionados ao processo de produção de biomassa a partir do arundo, podendo oferecer novas possibilidades de pesquisa e diversas aplicações.

Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 7190. **Projeto de estruturas de madeira**. Anexo B - Determinação das propriedades das madeiras para projetos de estruturas. Rio de Janeiro: ABNT, 107p., 1997.

ACAROĞLU, HAKAN; GÜLLÜ, MUSTAFÁ. Mudança climática causada pelo consumo de energia renovável e não renovável e crescimento econômico: uma análise ARDL de série temporal para a Turquia. **Energia Renovável**, v. 193, p. 434-447, 2022.

AHMAD, M.; AHMAD, M.; USMAN, A. R. A.; AL-FARAJ, A. S.; ABDULJABBAR, A.; OK, Y. S.; AL-WABEL, M. I. Date palm waste-derived biochar composites with silica and zeolite: synthesis, characterization and implication for carbon stability and recalcitrant potential. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 4, p. 1687–1704, 2019.

ARIDI, A. S. *et al.* Effect of Sodium Hypochlorite Concentration during Pre-treatment on Isolation of Nanocrystalline Cellulose from *Leucaena leucocephala* (Lam.) Mature Pods. *BioResources*, v. 16, n. 2, p. 3137–3158, 2021.

AL-SNAFI, Ali Esmail. The constituents and biological effects of *Arundo donax* - A review OF THE CONSTITUENTS AND BIOLOGICAL EFFECTS OF *ARUNDO DONAX* - A REVIEW. [s. l.], v. 6, n. February, p. 34–40, 2017.

ANTAL, G. Giant reed (*Arundo donax* L.) from ornamental plant to dedicated bioenergy species: review of economic prospects of biomass production and utilization. **International Journal of Horticultural Science**, [s. l.], v. 24, n. 1–2, p. 39–46, 2018.

ARAÚJO, David; VILARINHO, Maria; MACHADO, Ana. Effect of combined dilute-alkaline and green pretreatments on corncob fractionation: Pretreated biomass characterization and regenerated cellulose film production. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 141, n. May, 2019.

ÁVILA, P. F.; FORTE, M. B. S.; GOLDBECK, R. Evaluation of the chemical composition of a mixture of sugarcane bagasse and straw after different pretreatments and their effects on commercial enzyme combinations for the production of fermentable sugars. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, n. 80, p. 180–188, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.06.015>>.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Química da Madeira**. Piracicaba: ESALQ, 125 p. 1985.

BARROS, L.P.R.C. Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em engenharia mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do norte. 127f. 2017.

BANU, R.J., PREETHI, KAVITHA, S., TYAGI, V.K., GUNASEKARAN, M., KARTHIKEYAN, O.P., KUMAR, G. **Lignocellulosic biomass based biorefinery: A**

BENEVENUTI, C. S. J.; PEREIRA, N. Prospecção tecnológica da produção de ácido láctico no contexto de biorrefinaria: Tendências e oportunidades. **Espacios**, v. 37, n. 23, p. 1–14, 2016.

BERGLUND, L., NOËL, M., AITOMÄKI, Y., OMAN, T., & OKSMAN, K. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. *Industrial Crops and Products*, 92, 84–92. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>

BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Z. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 750–777, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.190>>.

BHUTTO, Abdul Waheed et al. Insight sobre o progresso no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. **Energia**, v. 122, p. 724-745, 2017.

BIAN, Huiyang et al. Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable di-carboxylic acid.

Carbohydrate Polymers, [s. l.], v. 167, p. 167–176, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.050>.

BILAL, Muhammad *et al.* Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 98, p. 447–458, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.133>.

BOERJAN, W., RALPH, J., & BAUCHER, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, 54(1), 519-546.

BRAGA, D. B. (2019). Tratamentos químicos das fibras do mesocarpo de açaí para a produção de filmes de nanocelulose e nanocompósitos de quitosana (Doctoral dissertation, UFRA).

BRAUN, J. L., HOLTMAN, K. M., KADLA, J. F. "Lignin-Based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin", **Carbon**, v. 43, p p. 385-394, 2005.

BRUNNER, Paul H.; RECHBERGER, Helmut. Resíduos em energia – elemento-chave para a gestão sustentável de resíduos. **Gestão de resíduos** , v. 37, p. 3-12, 2015.

CAMARGO, S. K. D. C. A. *et al.* Proposal for the conversion of Eucalyptus urograndis into bioethanol via acid hydrolysis, using the concepts of biorefineries. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 37, n. 4, p. 576–585, 2022.

CANILHA, L. *et al.* Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, n.44. 2010.

CASTILHO, G.; ALENCAR, F. O uso estratégico da planta Arundo donax como fonte de energia renovável. **XXXVI Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2016.

CARRILLO-REYES, J.; BARRAGÁN-TRINIDAD, M.; BUITRÓN, G. Biological pretreatments of microalgal biomass for gaseous biofuel production and the potential

use of rumen microorganisms: A review. **Algal Research**, v. 18, p. 341–351, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.07.004>>.

CARDOSO, W. S.; SANTOS, F. A.; MOTA, C. M.; TARDIN, F. D.; RESENDE, S. T.; QUEIROZ, J. H. Pré-tratamentos de biomassa para produção de etanol de segunda geração. **Revista Analytica**, v. 56, p. 54-74, 2012.

CHAMBON, Clementine L. et al. Intensificação do processo de pré-tratamento ionicSolv: efeitos do carregamento de biomassa, tamanho de partícula e aumento de escala de 10 mL para 1 L. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, pág. 15383, 2021.

CHAMI KHAZRAJI, A.; ROBERT, S. Self-assembly and intermolecular forces when cellulose and water interact using molecular modeling. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.

CHANDRA DUBEY, Suveer; MISHRA, Vivek; SHARMA, Abhishek. A review on polymer composite with waste material as reinforcement. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 47, n. xxxx, p. 2846–2851, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.611>.

CHANDEL, A.K., GARLAPATI, V.K., SINGH, A.K., ANTUNES, F.A.F., DA SILVA, S.S. The path forward for lignocellulose biorefineries: bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. **Bioresour. Technol.** 264, 370–381. 2018.

CHAVES, B. S. Potencial Energético de Arundo donax L. e Phyllostachys aurea Rivière & C. Rivière na Forma de Biocombustíveis Sólidos, PPGEFL.DM – 340/2020, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

CHE KAMARLUDIN, Siti Norsyarahah et al. Pré-tratamento mecânico de biomassa lignocelulósica para produção de biocombustíveis. In: **Mecânica Aplicada e Materiais**. Trans Tech Publications Ltda, 2014. p. 838-841.

CHEN, Hongzhang. **Engenharia de biorrefinaria de lignocelulose: princípios e aplicações**. Editora Woodhead, 2015.

CHEN, J. L.; ZHAO, Y. Effect of Molecular Weight, Acid, and Plasticizer on the Physicochemical and Antibacterial Properties of β -Chitosan Based Films. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 5, p. 127–136, 2012.

CORNO, LUCA; PILU, ROBERTO; ADANI, FABRIZIO. Arundo donax L.: a non-food crop for bioenergy and bio-compound production. **Biotechnology advances**, v. 32, n. 8, p.1535- 1549, 2014.

COSTA, ANA RITA DAMASCENO; GONÇALVES, JARDEL PEREIRA. Milling parameters and solid waste characterisation to use as supplementary cementitious materials. **Ambiente Construído**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 35–48, 2022.

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. São Paulo: Blucher, 2012.

CRUZ, G. et al Thermal and morphological evaluation of chemically pretreated sugarcane bagasse. World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 7, n.6, p. 06-27, 2013.

DA SILVA, CRISTINA G.; KANO, FABIANY S.; ROSA, Derval S. Lignocellulosic Nanofiber from Eucalyptus Waste by a Green Process and Their Influence in Bionanocomposites. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 3761–3774, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-019-00610-3>.

DA SILVA, C. G.; KANO, F. S.; ROSA, D. S. Lignocellulosic Nanofiber from Eucalyptus Waste by a Green Process and Their Influence in Bionanocomposites. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 7, p. 3761–3774, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-019-00610-3>>.

DA SILVA, E. J.; BASTO, P. E. de A.; ARAÚJO, F. W. C.; MIRANDA, L. F. R.; NETO, A. A. de M. Evaluation by XRD analysis of the influence of grinding process in the pozolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Revista Materia**, v. 24, n. 4, 2019.

DE BHOWMICK, G., SARMAH, A.K., Sen. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresour. Technol.** 247, 1144–1154, 2018.

DE OLIVEIRA, J., DE SOUZA, P., VANDENBERGHE, L., ZWIERCHECZEWSKI DE OLIVEIRA, P., MURAWSKI DE MELLO, A.F., RODRIGUES, C., NIGAM, P., FARACO, V., SOCCOL, C.R. Bioconversion of potato-processing wastes into an industrially-important chemical lactic acid. *Bioresour. Technol*, Rep, p. 100698, 2021.

FERNANDO, S. *et al.* Biorefineries: Current Status, Challenges and a Future Direction. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1727-1737, 2006.

DAHLKE, B. *et al.* Natural Fiber Reinforced Foams Based on Renewable Resources for Automotive Interior Applications. **Journal of Cellular Plastics**, London, v. 34, n. 4, July 1998.

DEBNATH, B.; HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A critical review on the techniques used for the synthesis and applications of crystalline cellulose derived from agricultural wastes and forest residues. **Carbohydrate Polymers**, v. 273, n. May, p. 118537, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118537>>.

DEMIRBAS, A. **Biofuels**: Securing the planet's future energy needs. **Springer**, London, 2009.

DEY, N.; VICKRAM, S.; THANIGAIVEL, S.; SUBBAIYA, R.; KIM, W.; KARMEGAM, N.; GOVARTHANAN, M. Nanomaterials for transforming barrier properties of lignocellulosic biomass towards potential applications – A review. **Fuel**, v. 316, n. January, p. 123444, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123444>>.

ESTEVAM-ALVES, R.; GUIMARAES, F. E. G. Caracterização da degradação enzimática do bagaço de cana através de microscopia e espectroscopia de fluorescência. In: XII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009, São Carlos. Livro de Resumos do XII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos: EESC, 2009.

FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; SILVA, F. P.; DE SOUZA, S. N. M.; DE SOUZA, S. S.; ANDO JUNIOR, O. H. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy**

Reviews, v. 94, n. June, p. 440–455, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.034>.

PILÓ-VELOSO, D., NASCIMENTO, E.A., MORAIS, S.A.L. Quantitative Chemical and ¹³C NMR analysis of *Eucalyptus grandis* Lignin. Proceeding of the Third Symposium on the Chemistry of lignin and other wood components. Belo Horizonte : **Química Nova**, 1993. p.150-154.

FISCHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 62, n. 2, p. 331- 349, Feb. 2002.

FOYLE, T.; JENNINGS, L.; MULCAHY, P. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3026–3036, 2007.

GAFFET, E. **for Nanomaterials Proof ' s Only**. [s.l: s.n.]v. X

GIROTTTO, Lucas *et al.* Phytotoxicity and allelopathic potential of extracts from rhizomes and leaves of *Arundo donax*, an invasive grass in neotropical savannas. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 1–12, 2021.

GOPAKUMAR, Deepu A. *et al.* **Nanocellulose Based Aerogels for Varying Engineering Applications**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2020. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10549-1>.

Global Invasive Species Data base (2022). Baixado de http://www.iucngisd.org/gisd/100_worst.php em 04-04-2022

GOVIL, T., WANG, J., SAMANTA, D., DAVID, A., TRIPATHI, A., RAUNIYAR, S., SALEM, D.R., SANI, R.K. Lignocellulosic feedstock: a review of a sustainable platform for cleaner production of nature's plastics. **J. Clean. Prod.** 270, 2020.

GRAY, K. A.; ZHAO, L.; EMPTAGE, M. Bioethanol. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 10, n. 2, p. 141–146, 2006.

GUIMARÃES, Daniela Muniz D'Antona *et al.* A influência da composição granulométrica segundo as metodologias Bailey, FAD e Marshall no desempenho à

deformação permanente de misturas asfálticas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 27, n. 3, 2022.

GUO, G. L.; CHEN, W. H.; CHEN, W. H.; MEN, L. C.; HWANG, W. S. Characterization of dilute acid pretreatment of silvergrass for ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6046–6053, 2008.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C. Outlook for advanced biofuels. **Energy Policy**, v. 34, n. 17, p. 3268–3283, 2006.

HE, Z.; NAM, S.; ZHANG, H.; OLANYA, O. M. Chemical Composition and Thermogravimetric Behaviors of Glanded and Glandless Cottonseed Kernels. **Molecules**, v. 27, n. 1, 2022.

HERRERA, A.; TÉLLEZ-LUIS, S. J.; GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Effect of the hydrochloric acid concentration on the hydrolysis of sorghum straw at atmospheric pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 1, p. 103–109, 2004.

HERITAGE, K. J.; MANN, J.; ROLDAN-GONZALEZ, L. **Crystallinity and the structure of celluloses**. [S. l.: s. n.], 1963.

HERNÁNDEZ-VARELA, Josué David *et al.* Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 255, n. October, 2021.

HOFFMANN, L. P. M.; LEMÕES, J. S.; MANETTI, A. G. S.; SCHMITT, P. O.; SILVA, C. F. L.. Comportamento térmico de lignina residual de prétratamento de biomassa lignocelulósica. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.12, n.4, p.353-363, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.004.0028>

IEA. International Energy Agency. **Technology Roadmaps: Biofuels for transport**. p.56. 2011

IBRAHIM, O. O. Functional Oligosaccharides: Chemicals Structure, Manufacturing, Health Benefits, Applications and Regulations. p. 65–76, 2018.

JANKOVIĆ, B.; MANIĆ, N.; DODEVSKI, V.; RADOVIĆ, I.; PIJOVIĆ, M.; KATNIĆ, Đ.; TASIĆ, G. Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, 2019.

JONG, E. *et al.* Biorefineries for the Chemical Industry – A Dutch point of view. In: Proceedings of the 2005 annual meeting of the association for the Advancement of Industrial Crops: International Conference on Industrial Crops and Rural Development, Murcia, Spain. 17-21 , 2005.

JULIO, A. A. V. Avaliação Exergoeconômica e Exergoambiental de Biorrefinarias de Óleo de Palma. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**. Universidade Federal de Itajubá, 263 f, 2020.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plantbased natural fibre reinforced polymer composites: an overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.

KARIMIAN, A.; PARSIAN, H.; MAJIDINIA, M.; RAHIMI, M.; MIR, S. M.; SAMADI KAFIL, H.; SHAFIEI-IRANNEJAD, V.; KHEYROLLAH, M.; OSTADI, H.; YOUSEFI, B. Nanocrystalline cellulose: Preparation, physicochemical properties, and applications in drug delivery systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 850–859, 2019.

KARGARZADEH, Hanieh *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, [s. l.], v. 132, p. 368–393, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>.

KARIMI, Keikhosro; TAHERZADEH, Mohammad J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 200, p. 1008–1018, 2016.

KARP, S.G., BITTENCOURT SYDNEY, E., LORENCI WOICIECHOWSKI, A., LETTI, L.A.J., DE CARVALHO, J.C., ZEVALLOS TORRES, L.A., SPROTTE KUMLEHN, G., DE SOUZA CANDEO, E., SOCCOL, C.R. Lignocellulosic biorefinery for value-added products, 2019.

KASSAB, Z.; KASSEM, I.; HANNACHE, H.; BOUHFID, R.; QAISS, A. E. K.; EL ACHABY, M. Tomato plant residue as new renewable source for cellulose production: extraction of cellulose nanocrystals with different surface functionalities. **Cellulose**, v. 27, n. 8, p. 4287–4303, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03097-7>>.

Kathirselvam, M., Kumaravel, A., Arthanarieswaran, V. P., & Saravanakumar, S. S. (2019). Isolation and characterization of cellulose fibers from *Thespesia populnea* barks: A study on physicochemical and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.044>

KLEMM D., PHILIPP B., HEINZ T., HEINZ U., WAGENKNECHT W., *Comprehensive Cellulose Chemistry, Fundamentals and Analytical Methods*, Wile-VCH, Weinheim, 1998.

KHAN, T. A.; SAUD, A. S.; JAMARI, S. S.; RAHIM, M. H. A.; PARK, J. W.; KIM, H. J. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, n. September, p. 105384, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>>.

KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. de. **Química da madeira**. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 4. ed. 85 p. 2013.

KUMAR, P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

JANKOVIĆ, Bojan *et al.* Physico-chemical characterization of carbonized apricot kernel shell as precursor for activated carbon preparation in clean technology utilization. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 236, 2019.

LI, C., CHEN, C., WU, X., TSANG, C.-W., MOU, J., YAN, J., LIU, Y., LIN, C.S.K. Recent advancement in lignin biorefinery: With special focus on enzymatic degradation and valorization. **Bioresour. Technol.** 291, 2019

LIMA, S. X. Extrairção da celulose da casca da banana prata (m.spp) por um método verde e avaliação da influência de água na estrutura molecular da celulose. p. 89, 2018.

LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 59, p. 302–325, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>.

LIU, Xiuyu et al. Moagem mecânica assistida por enzimas para nanofibras de celulose de bagaço: Consumo de energia e características das nanofibras. **Celulose**, v. 25, p. 7065-7078, 2018.

MADADI, M.; TU, Y.; ABBAS, A. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Based on Improving Enzymatic Hydrolysis. **International Journal of Applied Sciences and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2017.

MARTÍNEZ-SANZ, M.; ERBOZ, E.; FONTES, C.; LÓPEZ-RUBIO, A. Valorization of Arundo donax for the production of high performance lignocellulosic films. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. April, p. 276–285, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.029>.

MATHEUS, J. R. V.; SATORIVA, J. M.; BARONE, A. S.; ANDRADE, C. J. de; FAI, A. E. C. Filmes biodegradáveis e agentes de reforço vegetais: Um enfoque em estudos brasileiros sob a ótica da economia circular. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49210918278, 2021.

MAYER-LAIGLE C, BLANC N, RAJAONARIVONY RK, ET AL.: Cominution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour. **Bioengenharia** (Basileia). 2018a; 5(2): 41.

MOURA, J. M.; DE SOUZA, T. M.; LOURENÇO, G Z; VILLEGAS, T. A. Análise de eficiência energética em segmentos industriais selecionados. **Segmento Papel e Celulose**;106f. 2018.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.96, n.6, p.673–686. (2005).

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 78, n. 4, p. 547–552, 2004.

NASCIMENTO, Viviane Marcos *et al.* Alkaline pretreatment for practicable production of ethanol and xylooligosaccharides. **Bioethanol**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 112–125, 2016.

N-S HON D., SHIRAISHI N., Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker, 2000.

OLIVEIRA, S. D. de; LEMOS, J. L. S.; BARROS, C. A.; LEITE, S. G. F. **Emprego de fungos filamentosos na biorremediação de solos contaminados por petróleo: estado da arte**. [s.l: s.n.]67 p.

OYEDEJI O, GITMAN P, QU J, et al.: Compreendendo o impacto da variabilidade da biomassa lignocelulósica no processo de redução de tamanho: uma revisão. **ACS Sustain Chem Eng**. 2020; 8(6): 2327–2343

PARADA, M. P.; OSSEWEIJER, P.; DUQUE, J. A. P. Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. Challenges in Building a Sustainable Biobased Economy. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 105 – 123, 2017.

PATEL, A., SHAH, A.R. Integrated lignocellulosic biorefinery: gateway for production of second generation ethanol and value added products. **J. Bioresour. Bioprod.** 6, 108–128, 2021.

Pardo, L. M. F., González Córdoba, A., & López Galán, J. E. Characterization of hemicelluloses from leaves and tops of the CC 8475, CC 8592, V 7151, 10f. (2019).

varieties of sugarcane (*Saccharum officinarum* L. DYNA, 86(210), Disponível em: <98–107. doi:10.15446/dyna.v86n210.75757>

PENNELLS, J.; GODWIN, I. D.; AMIRALIAN, N.; MARTIN, D. J. Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 575–593, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9>>.

PEREIRA, N. R. L.; ANJOS, F. E.; MAGNAGO, R. F. Resíduos Lignocelulósicos da Bananicultura: Uma Revisão Sobre os Processos Químicos de Extração da Celulose. **Rev. Virtual Quim.**, 2019, 11 (4), 1165-1179. DOI: 10.21577/1984-6835.20190080

PEREIRA, A. L. S. Extração de nanocelulose de fibras vegetais. 2010. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

QIAN, Shaoping; ZHANG, Huanhuan; SHENG, Kuichuan. Cellulose Nanowhiskers from Moso Bamboo Residues: Extraction and Characterization. **BioResources**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 419–433, 2016.

RAGAUSKAS, A.J *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, jan, 2006.

RABELO, SARITA CANDIDA. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração campinas 2010 universidade estadual de campinas faculdade de engenharia química área de concent. [s. l.], 2010.

RESHMY, R. *et al.* Biorefinery aspects for cost-effective production of nanocellulose and high value-added biocomposites, **Fuel**, Vol 311, p.13, 2022.

RESHMY, R.; PHILIP, E.; MADHAVAN, A.; TARFDAR, A.; SINDHU, R.; BINOD, P.; SIROHI, R.; KUMAR AWASTHI, M.; PANDEY, A. Biorefinery aspects for cost-effective production of nanocellulose and high value-added biocomposites. **Fuel**, v. 311, n. October 2021, p. 122575, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122575>>.

RESHMY, R.; PHILIP, E.; PAUL, S. A.; MADHAVAN, A.; SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A. Correction to: A green biorefinery platform for cost-effective nanocellulose production: investigation of hydrodynamic properties and biodegradability of thin films (Biomass Conversion and Biorefinery, (2021), 11, 3, (861-870), 10.1007/s13399-020-00961-1). **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 3, p. 871, 2021.

RIZWAN, Muhammad *et al.* Cellulose extraction of *Alstonia scholaris*: A comparative study on efficiency of different bleaching reagents for its isolation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 191, n. October, p. 964–972, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.155>.

ROWELL, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. **New York: Taylor & Francis Group**, 2005.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–845, 2008.

SABA, Hasan. A Review on Nanoparticles : Their Synthesis and Types. **Research Journal of Recent Sciences Res . J . Recent . Sci . Uttar Pradesh (Lucknow Campus)**, [s. l.], v. 4, n. February, p. 1–3, 2014.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.

SANDUN, F.; SUSHIL, A.; CHAUDA, C.; NAVEEN, M. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. **Energy & Fuels**, v.20: 1727-1737. 2006.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n.5, p. 1004-1010, São Paulo, Jan. 2012.

SANTOS, F. A.; et.al. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, V.37, n.1, p.56, 2014.

SANTOS, F.; EICHLER, P.; DE QUEIROZ, J. H.; GOMES, F. **Production of second-generation ethanol from sugarcane**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. 195–228 p.

SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. M. Thermal properties of modified banana trunk fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **Dordrecht**, v. 108, n.1, p. 9-17, Apr. 2012

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações De Fibras Lignocelulósicas Na Química De Polímeros E Em Compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SILVA, G. G. D.; COUTURIER, M.; BERRIN, J. G.; BULÉON, A.; ROUAU, X. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 192–200, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.073>>.

SILVERSTEIN, R. A.; CHEN, Y.; SHARMA-SHIVAPPA, R. R.; BOYETTE, M. D.; OSBORNE, J. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3000–3011, 2007.

SINGHANIA, R.R., SOCCOL, C.R., PANDEY, A. In: *Current Developments in Solid-state Fermentation*. **Springer New York**, New York, NY, pp. 412–442, 2008.

SOMERVILLE, C., BAUER, S., BRININSTOOL, G., FACETTE, M., HAMANN, T., MILNE, J., ... & WONG, K. (2004). Toward a systems approach to understanding plant cell walls. *Science*, 306(5705), 2206-2211.

SIQUEIRA, Germano *et al.* Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. **Applied Energy**, [s. l.], v. 102, p. 399–402, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.029>.

SIRÓ, István; PLACKETT, David. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SIRO, I.; PLACKETT, D.; HEDENQVIST, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTROM, T. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect

of multiple homogenization steps on key properties. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 5, p. 2652-2660, 2011.

SITOTAW, Yalew Woldeamanuel et al. Moagem de bolas como uma importante técnica de pré-tratamento em biorrefinarias de lignocelulose: uma revisão. **Conversão de Biomassa e Biorrefinaria**, p. 1-24, 2021

SHARMILA PATIL, A.K. BHARIMALLA, VIGNESHWARAN NADANATHANGAM, JYOTI DHAKANE-LAD, ARCHANA MAHAPATRA, P. JAGAJANANTHA, SUJATA SAXENA. Nanocellulose reinforced corn starch-based biocomposite films: Composite optimization, characterization and storage studies. **Food Packaging and Shelf Life** 33 (2022) 100860.

SOUZA, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. p. 71, 2009.

SOUZA, N.F. *et. al.* **Nanocelulose E Lignina Obtidas De Fibras Do Mesocarpo Do Dendê**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.

SOUZA, N. F. Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.

SUN, Y.; CHENG, J. J. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 14, p. 1599–1606, 2005.

S. Dumitriu, Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, 2005.

TANG, S.; CHI, K.; XU, H.; YONG, Q.; YANG, J.; CATCHMARK, J. M. A covalently cross-linked hyaluronic acid/bacterial cellulose composite hydrogel for potential biological applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, n. April 2020, p. 117123, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117123>>.

TAPPI -Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI T-222 om-11. **Atlanta: Tappi Press**, 2011.

TAPPI - Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta: TAPPI T-211 om-16. **Atlanta: Tappi Press**, 2016.

TAPPI -Solids content of black liquor. TAPPI T-650 om-15. Atlanta: Tappi Press, 2015.

TAPPI -Solvent extractives of wood and pulp.TAPPI T-204 om-07. **Atlanta: Tappi Press**, 2007.

TECNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI. Standard Method T257 om-85: **Tappi test methods**. Atlanda, 1985.

TECNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI. Standard Method T222 om-88: **Tappi test methods**. Atlanda, 1988.

TECNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI. Standard Method T411 om-97: **Tappi test methods**. Atlanda, 1997.

TIAN, D., CHANDRA, RP, LEE, J.-S., LU, C., & SADDLER, JN (2017). Uma comparação de vários métodos de extração de lignina para aumentar a acessibilidade e facilidade de hidrólise enzimática do componente celulósico de álamo pré-tratado com vapor. **Biotecnologia para Biocombustíveis**, 10(1). doi:10.1186/s13068-017-0846-5

THANIGAIVEL, S. et al. Papel da nanotecnologia para a conversão de biomassa lignocelulósica em energia biopotente: uma abordagem de biorrefinaria para resíduos em produtos de valor agregado. **Combustível** , v. 322, p. 124236, 2022.

THOMAS, M.G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, n. 81, p. 768-777, Nov. 2015.

TREICHEL, H.; FONGARO, G.; SCAPINI, T.; FRUMI CAMARGO, A.; SPITZA STEFANSKI, F.; VENTURIN, B. **Utilising Biomass in Biotechnology**. [s.l: s.n.]49–65 p.

US DEPARTMENT OF ENERGY (USDOE), Biomass Research and Development, Act of 2000, Washington D.C. **US Department of Energy**. 2000.

VIANA, Jailton Romão *et al.* Comparative analysis of solid state hydroxyapatite synthesis. **Revista Materia**, [s. l.], v. 25, n. 1, 2020.

VIANA, L. C.; DE MUÑIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DE ANDRADE, A. S.; NISGOSKI, S.; POTULSKI, D. C. Nanostructured films produced from the bleached Pinus sp. kraft pulp. **Floresta e Ambiente**, v. 26, n. 4, 2019.

VIJAYENDRAN, B. J. **Bio products from biorefineries** – trends, challenges and opportunities. *Business Chemistry*, Münster, v. 7, p. 109 - 115, 2010.

WYMAN, C.E. *et al.* Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**. Essex, V. 96, p. 1959-1966, 2005.

WIJAYA, Christian J. *et al.* Optimization of cellulose nanocrystals from bamboo shoots using Response Surface Methodology. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. e02807, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02807>.

YAHYA, M.; CHEN Y. W.; LEE, H. V.; HASSAN, W. H. W. Reuse of Selected Lignocellulosic and Processed Biomasses as Sustainable Sources for the Fabrication of Nanocellulose via Ni(II)- Catalyzed Hydrolysis Approach: A Comparative Study. **Journal of Polymers and the Environment**. 2018, 26, 285.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 49, n. 3–4, p. 537–560, 2004.

ZHU, Gaolu *et al.* Synthesis of cellulose II-based spherical nanoparticle microcluster adsorbent for removal of toxic hexavalent chromium. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 221, n. September, p. 224–237, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.016>.

ZHAO, X., ZHANG, L.,E LIU, D. Biomass recalcitrance. Part II: Fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(5), 561–579. 2012. doi:10.1002/bbb.1350.

ZORTHEA, Gabriel; ESTATÍSTICO, Lourenço; VILLEGAS, Teresa Aparicio. Qualitec- Applus Elaborado por: Consultor Jose M. de Moura Consultores Júniores: Thiago Mattos de Souza e Coordenador do Projeto: Fernando Moreno Pinzón. [s. l.], 2018.

APÊNDICES

Apêndice A - Resultados das caracterizações químicas das partes da planta de arundo de diferentes localidades, de Pelotas (161), Estrela (169) e Santa Maria (175).

Tabela A1 - Análise química da biomassa lignocelulósica da planta inteira de *Arundo donax* L.

Análise de biomassa lignocelulósica de planta inteira de Arundo Donax						
Identificação	Lignina		Hemicelulose		Celulose	
161	13,50	a*	11,46	a	53,34	a
169	14,95	a	15,87	a	52,34	a
175	15,00	a	12,70	a	52,50	a
Média	14,38		13,34		52,06	

* Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si

Tabela A2 - Análise química da biomassa lignocelulósica de colmos de de *Arundo donax* L.

Análise de biomassa lignocelulósica de colmos de Arundo Donax						
Identificação	Lignina		Hemicelulose		Celulose	
161	16,15	a*	12,13	a	57,66	a
169	16,75	a	11,20	a	53,00	a
175	18,05	a	12,13	a	53,67	a
Média	16,98		11,82		54,77	

* Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si.

Tabela A3 - Análise química da biomassa lignocelulósica de folhas de de *Arundo donax* L.

Análise de biomassa lignocelulósica de folhas de Arundo Donax						
Identificação	Lignina		Hemicelulose		Celulose	
161	18,5	a*	10,13	a	48,66	a
169	17,5	a	9,20	a	48,00	a
175	16,5	a	9,74	a	46,67	a
Média	17,5		9,69		47,77	

* Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si.

Tabela A4 - Análise de extrativos, cinzas e umidade da planta inteira de *Arundo donax* L.

Análise de extrativos, cinzas e umidade da planta inteira Arundo donax						
Identificação	TE		TC		TU	
161	4,42	a*	5,18	a	4,51	a
169	6,30	a	5,84	a	4,11	a
175	6,00	a	5,59	a	7,08	a
Média	4,42		5,53		5,23	

* Médias seguidas pelas mesmas letras não tem diferença entre si

Tabela A5 - Análise de extrativos, cinzas e umidade dos colmos de *Arundo donax* L.

Análise de extrativos, cinzas e umidade de colmos de <i>Arundo donax</i>						
Identificação	TE		TC		TU	
161	8,37	a*	4,55	a	6,66	a
169	8,58	a	3,83	a	8,64	b
175	5,66	a	4,00	a	7,79	c
Média	7,54		4,13		6,39	

* Médias seguidas pelas mesmas letras não tem diferença entre si

Tabela A6- Análise de extrativos, cinzas e umidade das folhas de *Arundo donax* L.

Análise de extrativos, cinzas e umidade de folhas de <i>Arundo donax</i>						
Identificação	TE		TC		TU	
161	7,05	a*	6,71	a	3,14	a
169	8,26	a	6,26	a	4,27	b
175	8,01	a	6,07	a	5,32	c
Média	7,77		6,35		4,24	

* Médias seguidas pelas mesmas letras não tem diferença entre si

Apêndice B- Resultados da distribuição granulométrica das partículas de arundo estão representados nas tabelas abaixo.

Tabela B1 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo <i>in natura</i> e moído por 5h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	5.905	30.16	69.83
80	180	6.197	31.65	38.18
150	106	5.264	26.88	11.29
200	75	1.183	6.04	5.25
325	45	0.958	4.89	0.35
Fundo	Fundo	0.07	0.35	0
	Total:	19.577		

Tabela B2 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo <i>in natura</i> e moído por 10h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	5.351	28.11	71.88
80	180	6.409	33.67	38.2
150	106	4.617	24.26	13.94
200	75	1.19	6.25	7.69

325	45	1.374	7.21	0.47
Fundo	Fundo	0.09	0.47	0
	Total:	19.031		

Tabela B3 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo <i>in natura</i> e moído por 20h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	4.229	22.23	77.76
80	180	6.759	35.54	42.22
150	106	4.585	24.1	18.11
200	75	1.788	9.4	8.71
325	45	1.61	8.46	0.24
Fundo	Fundo	0.047	0.24	0
	Total:	19.018		

Tabela B4 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo pré-tratado com H_2SO_4 e moído por 5h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	3.542	22.35	77.64
80	180	4.194	26.47	51.17
150	106	5.995	37.83	13.33
200	75	1.882	11.87	1.45
325	45	0.231	1.45	0
Fundo	Fundo	0	0	0
	Total:	15.844		

Tabela B5 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com H_2SO_4 e moído por 10h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	5.01	35.69	64.3
80	180	2.703	19.25	45.04
150	106	3.896	27.75	17.28
200	75	2.246	16	1.28
325	45	0.18	1.28	0
Fundo	Fundo	0	0	0
	Total:	14.035		

Tabela B6-Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo pré-tratado com H ₂ SO ₄ e moído por 20h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	2.259	21.07	78.92
80	180	2.343	21.85	57.06
150	106	4.232	39.48	17.58
200	75	0.979	9.13	8.45
325	45	0.842	7.85	0.59
Fundo	Fundo	0.064	0.59	0
	Total:	10.719		

Tabela B7 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras.

Arundo pré-tratado com NaOH e moído por 5h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	5.251	26.32	73.67
80	180	5.594	28.04	45.63
150	106	5.594	28.04	17.58
200	75	2.165	10.85	6.73
325	45	1.107	5.54	1.18
Fundo	Fundo	0.236	1.18	0
	Total:	19.947		

Tabela B8 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com NaOH e moído por 10h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	2.441	12.36	87.63
80	180	7.005	35.49	52.13
150	106	6.57	33.29	18.84
200	75	2.494	12.63	6.2
325	45	1.177	5.96	0.23
Fundo	Fundo	0.047	0.23	0
	Total:	19.734		

Tabela B9 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com NaOH e moído por 20h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)

60	250	2.705	14.36	85.63
80	180	7.642	40.57	45.05
150	106	6.086	32.31	12.74
200	75	1.714	9.1	3.64
325	45	0.585	3.1	0.53
Fundo	Fundo	0.101	0.53	0
Total:		18.833		

Tabela B10 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com NaClO e moído por 5h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	2.435	12.42	87.57
80	180	6.388	32.58	54.99
150	106	5.964	30.42	24.57
200	75	2.706	13.8	10.76
325	45	1.631	8.31	2.44
Fundo	Fundo	0.48	2.44	0
Total:		19.604		

Tabela B11-Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com NaClO e moído por 10h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	2.447	13.75	86.24
80	180	5.507	30.95	55.29
150	106	6.181	34.74	20.55
200	75	2.49	13.99	6.55
325	45	0.822	4.62	1.93
Fundo	Fundo	0.345	1.93	0
Total:		17.792		

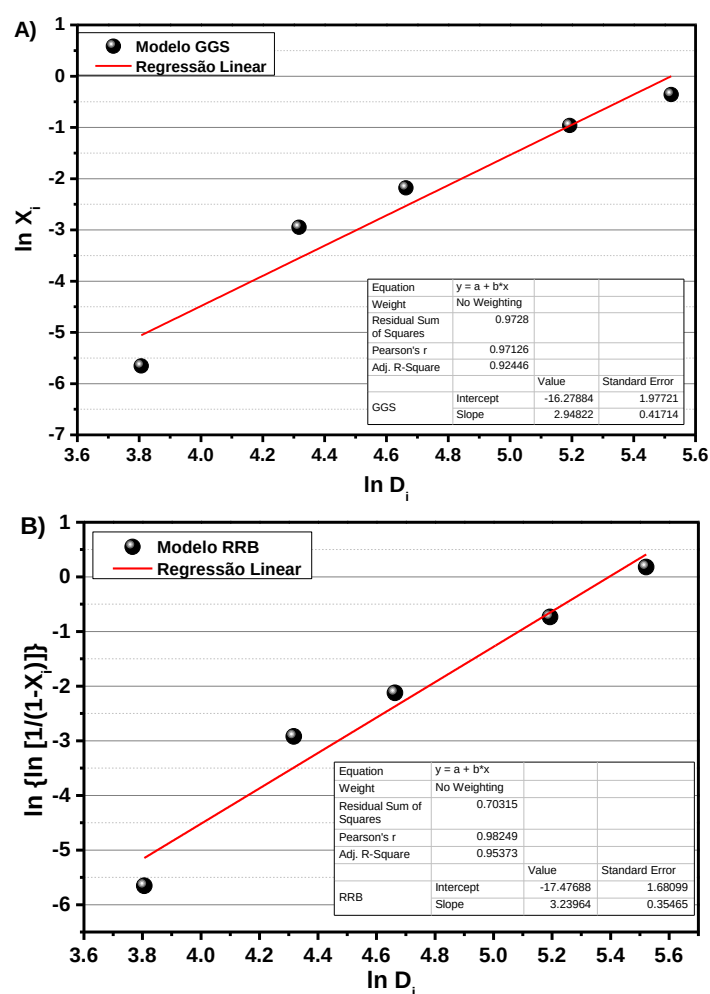
Tabela B12 -Distribuição granulométrica das partículas peneiras

Arundo pré-tratado com NaClO e moído por 20h				
Peneira Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (μm)	Massa (g)	x_i (%)	X_i (%)
60	250	2.084	12.7	87.29
80	180	5.107	31.13	56.16
150	106	5.988	36.5	19.66
200	75	2.349	14.31	5.34

325	45	0.691	4.21	1.13
Fundo	Fundo	0.186	1.13	0
Total:		16.405		

Apêndice C- Modelos matemáticos de distribuição granulométrica

Figura A1 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para *in natura* 5h de moagem.



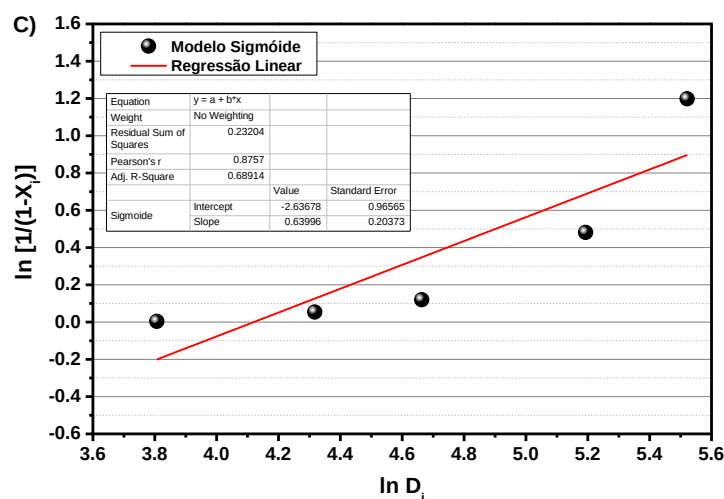
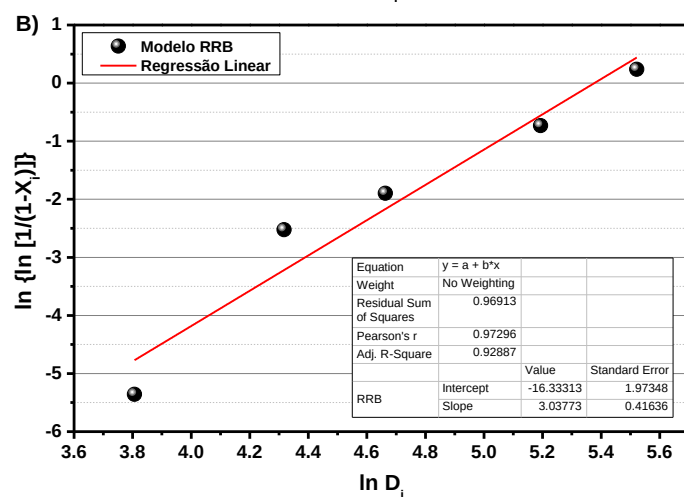
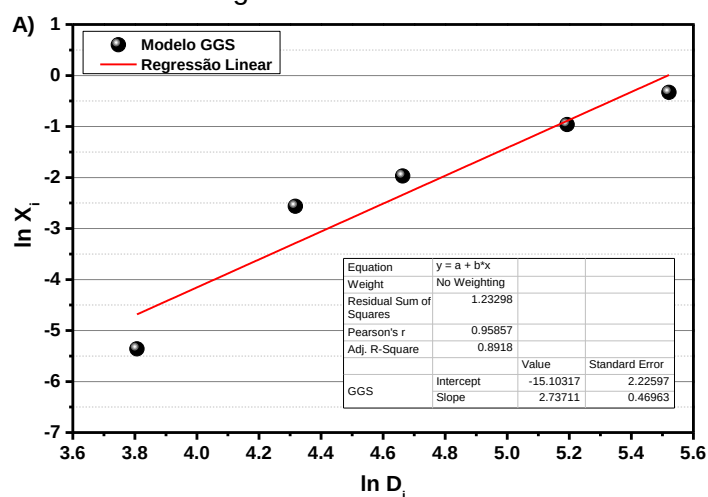


Figura A2 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para *in* natura 10h de moagem



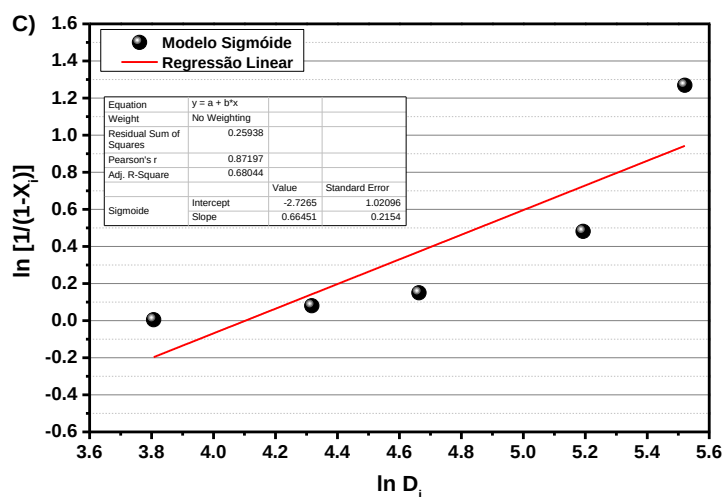
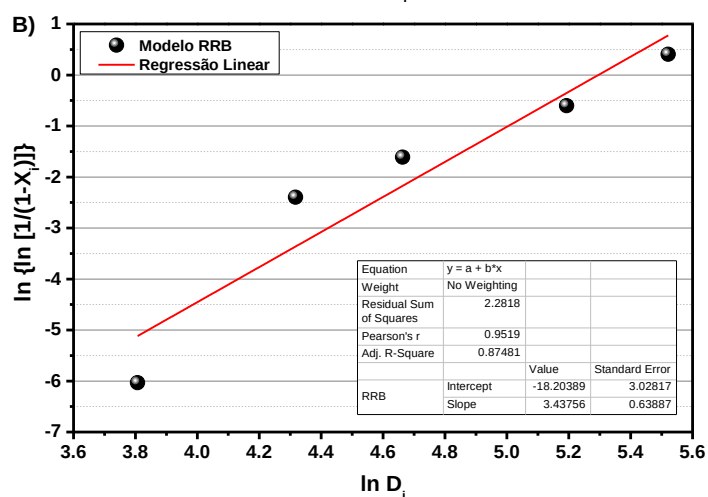
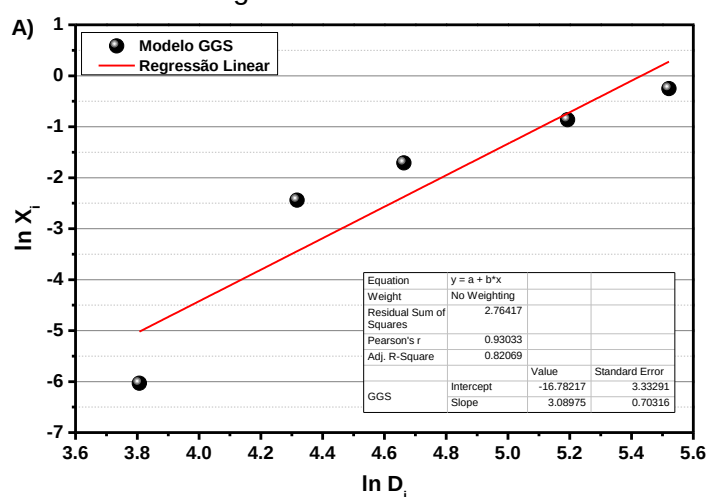


Figura A3 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para *in natura* 20h de moagem



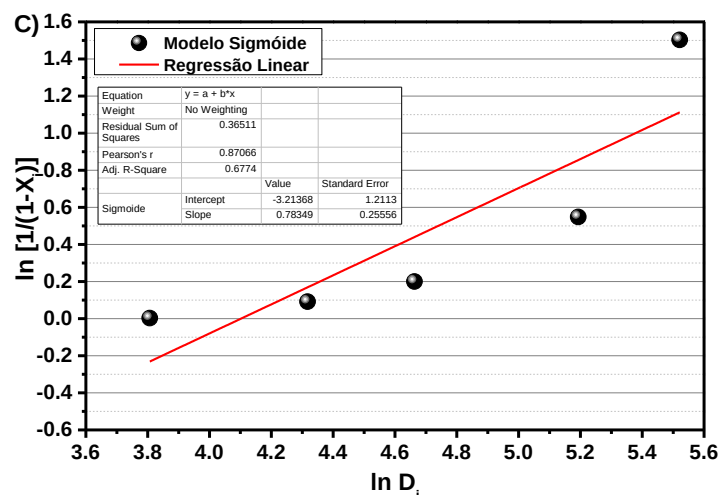
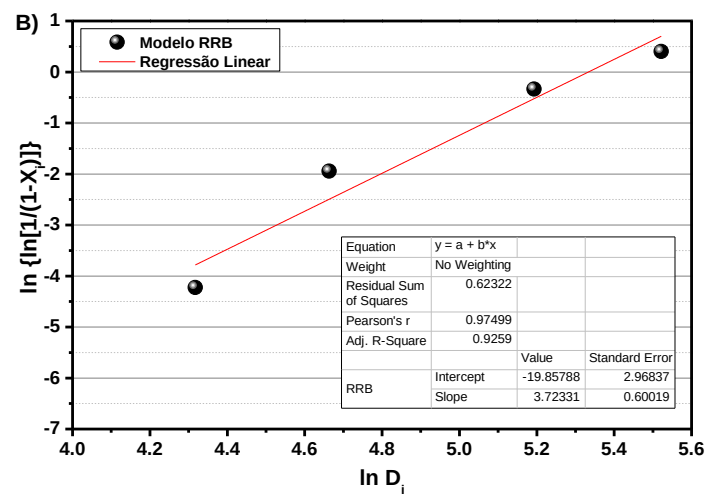
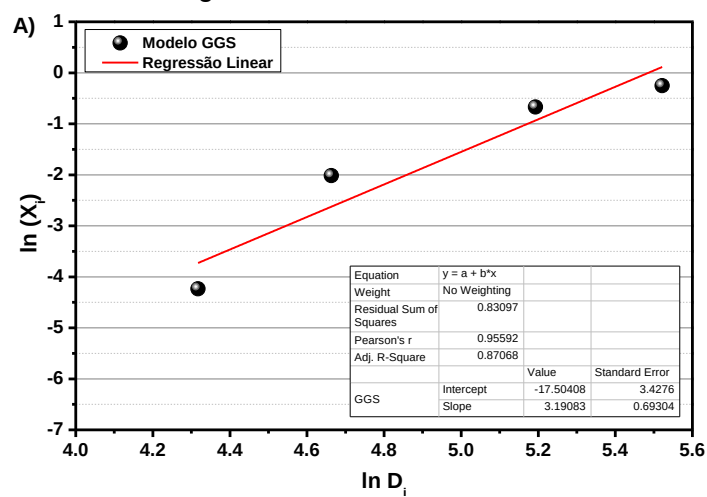


Figura A4 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para H₂SO₄ 5h de moagem



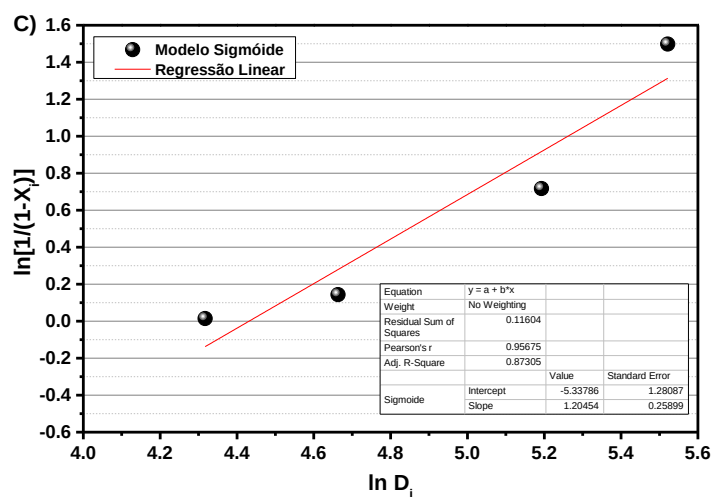
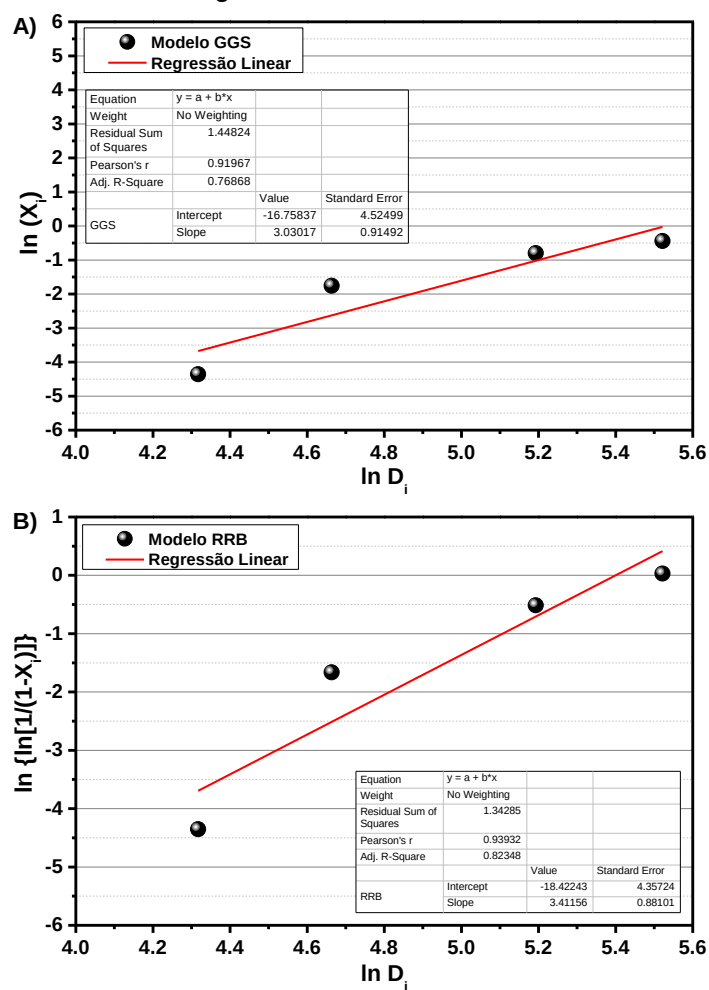


Figura A5 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para H2SO4 10h de moagem.



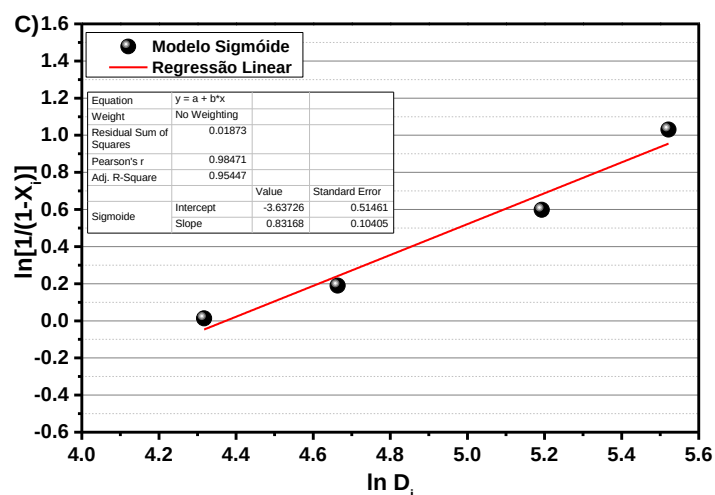
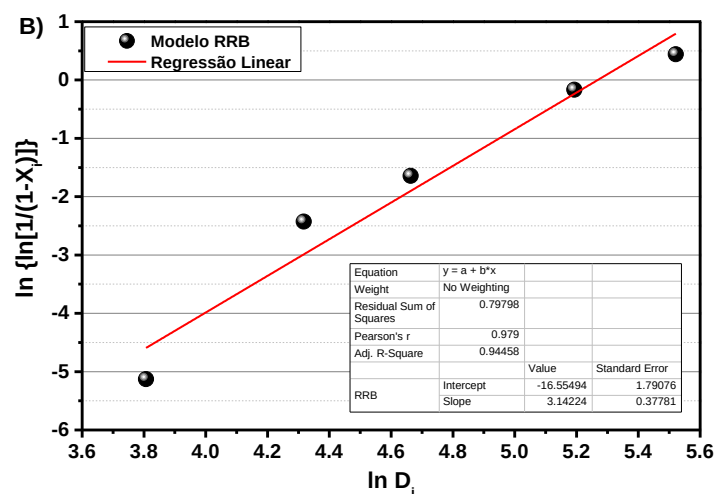
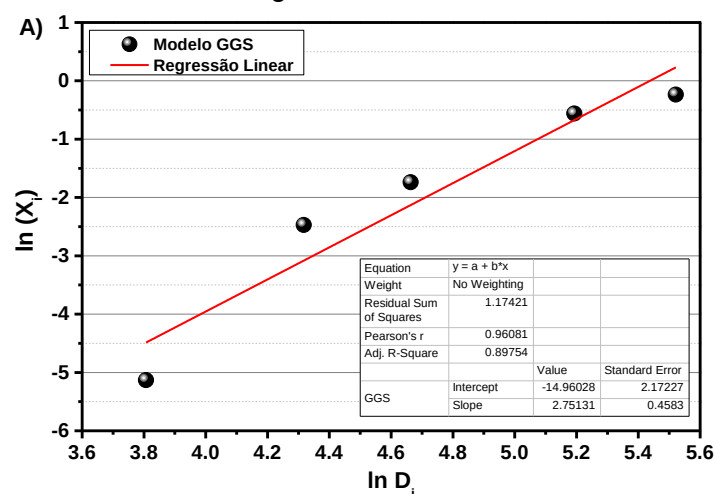


Figura A6 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para H2SO4 20h de moagem



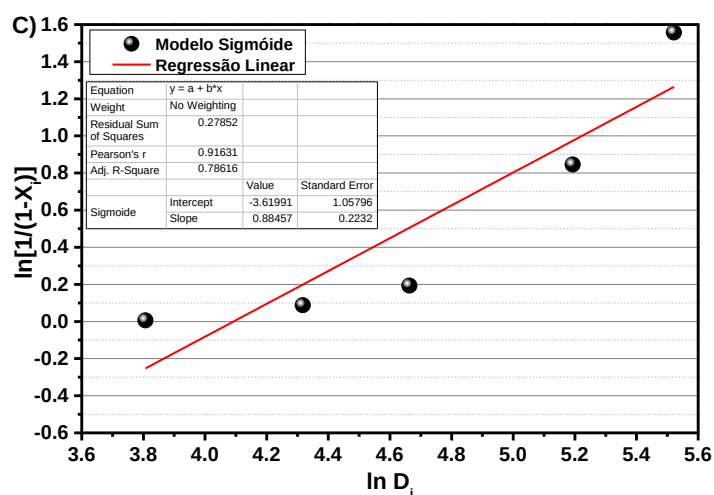
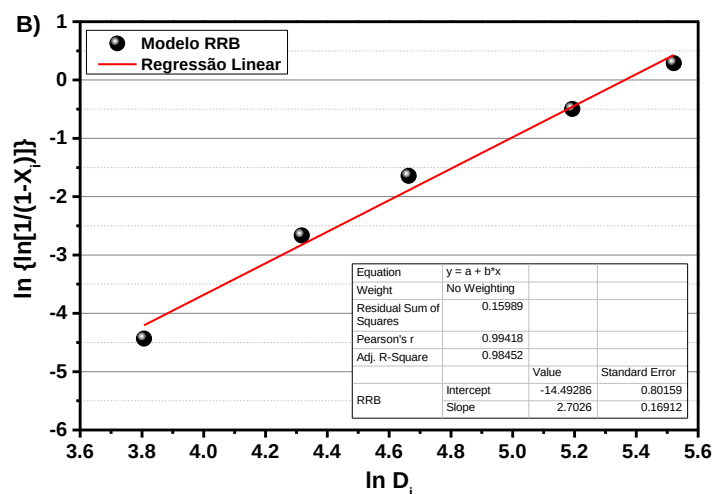
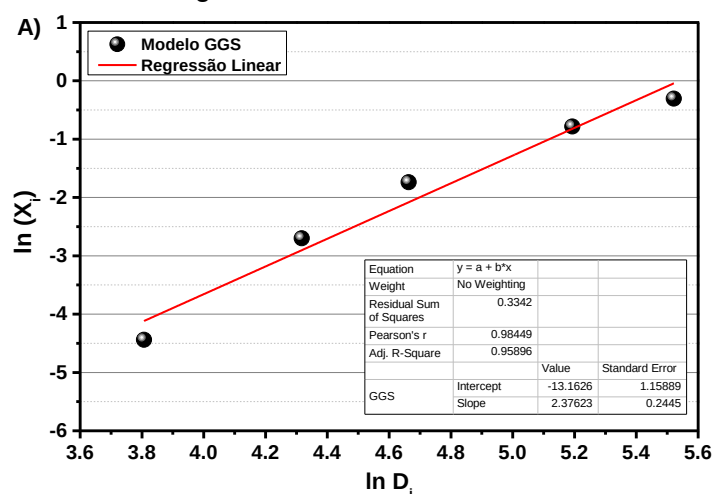


Figura A7 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaOH 5h de moagem



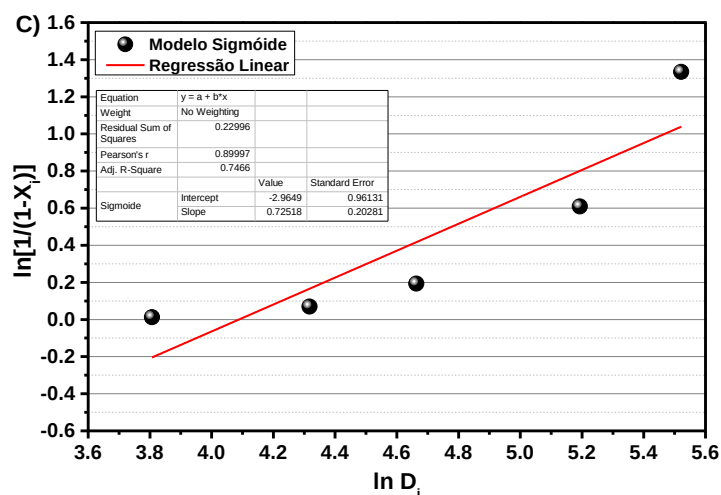
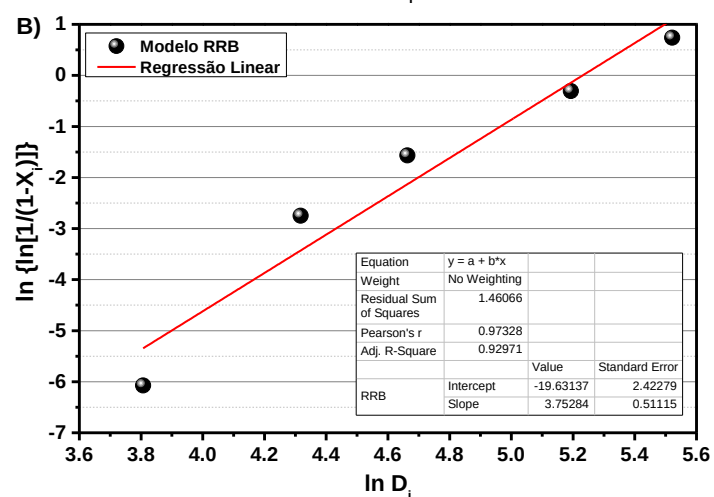
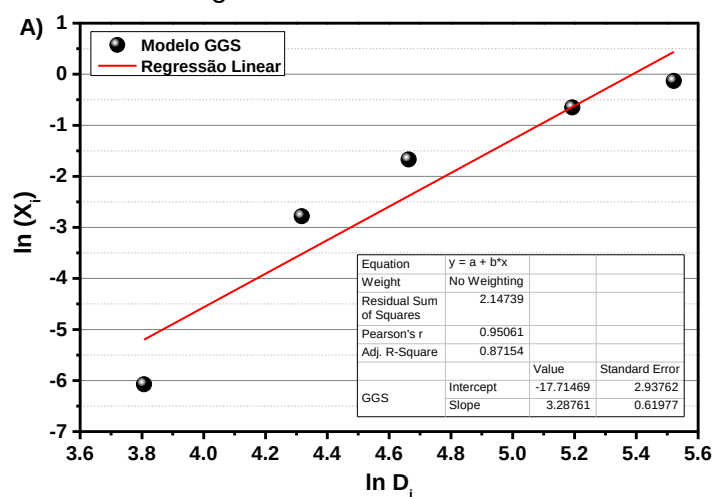


Figura A8 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaOH 10h de moagem



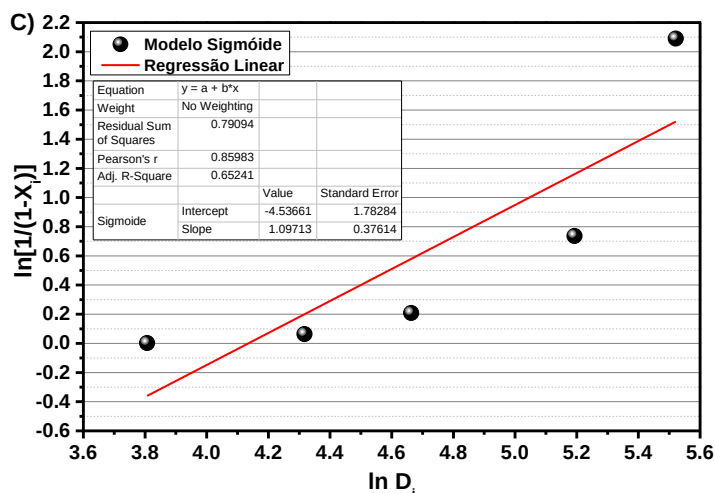
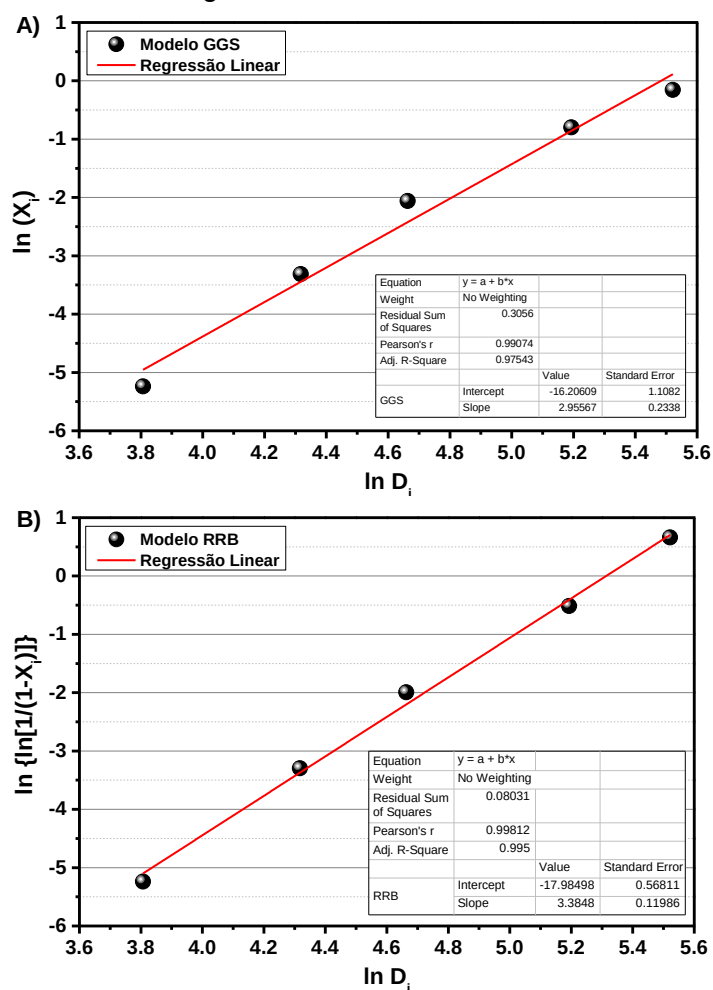


Figura A9 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaOH 20h de moagem.



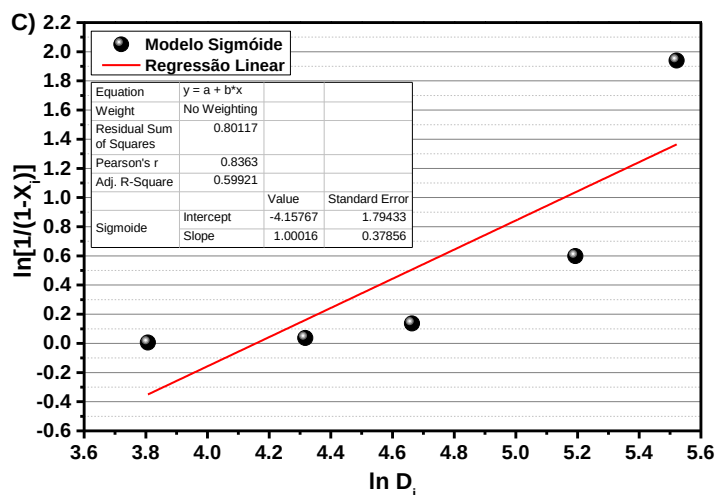
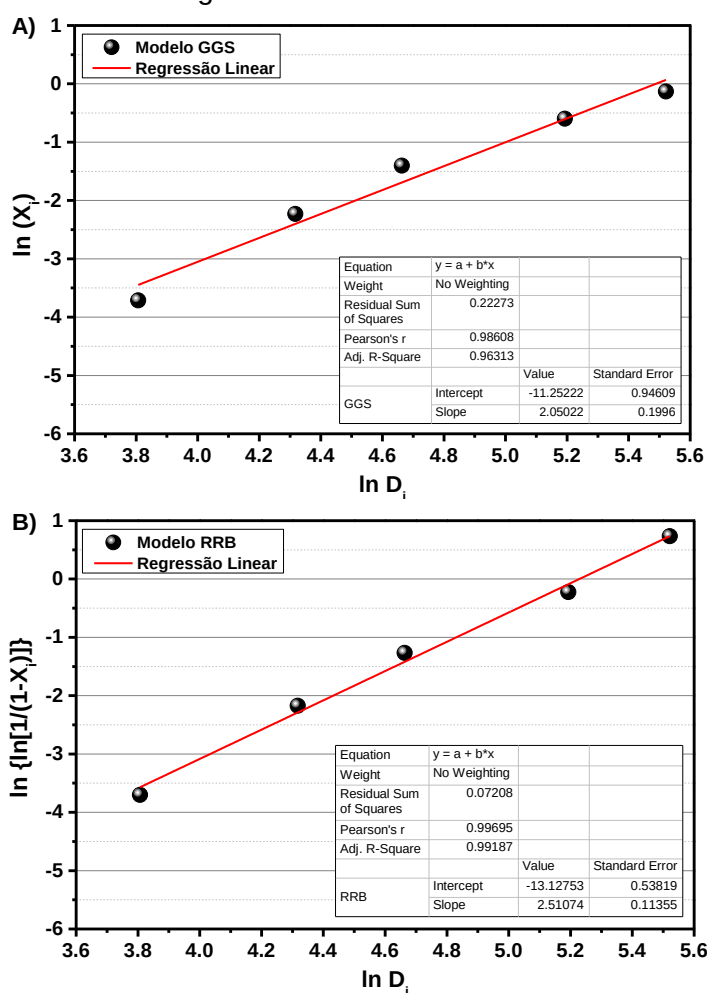


Figura A10 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaClO 5h de moagem



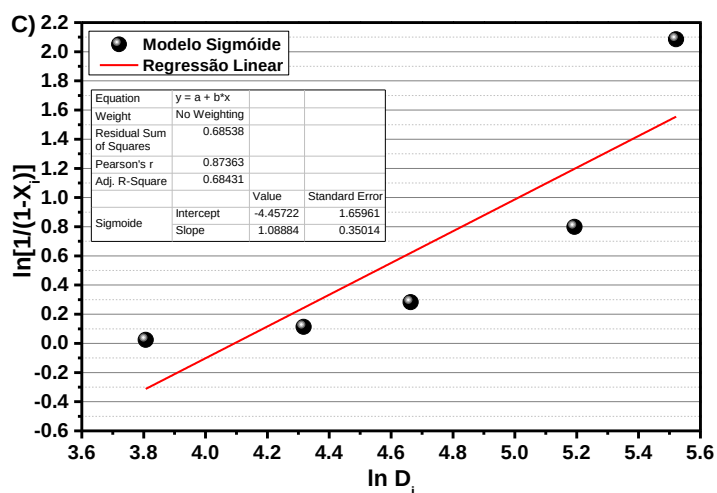
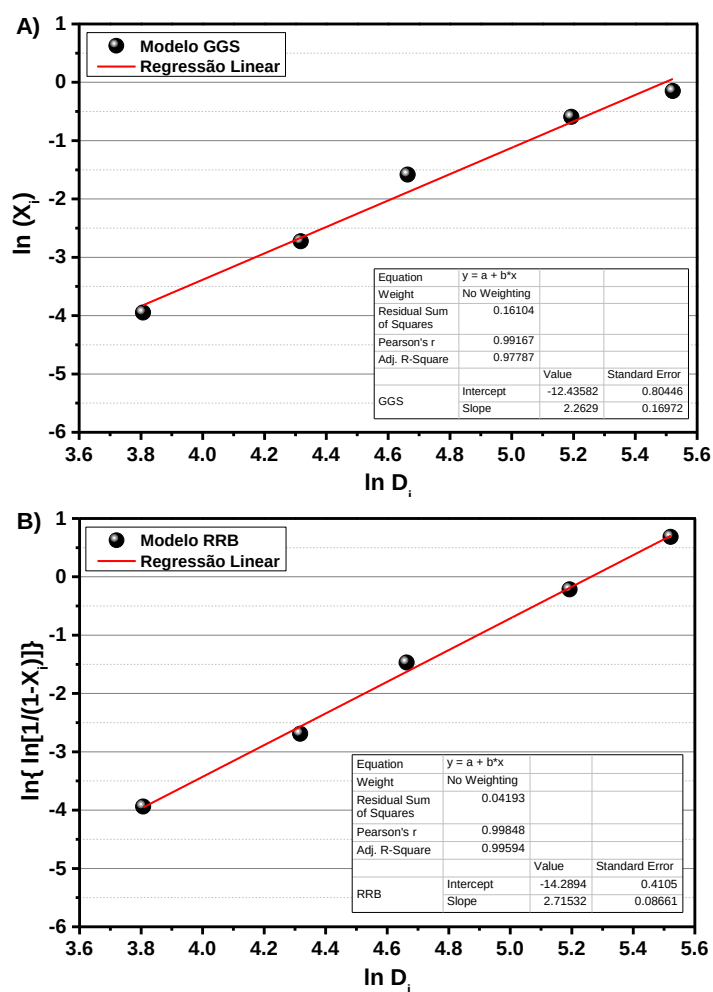


Figura A11 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaClO 10h de moagem



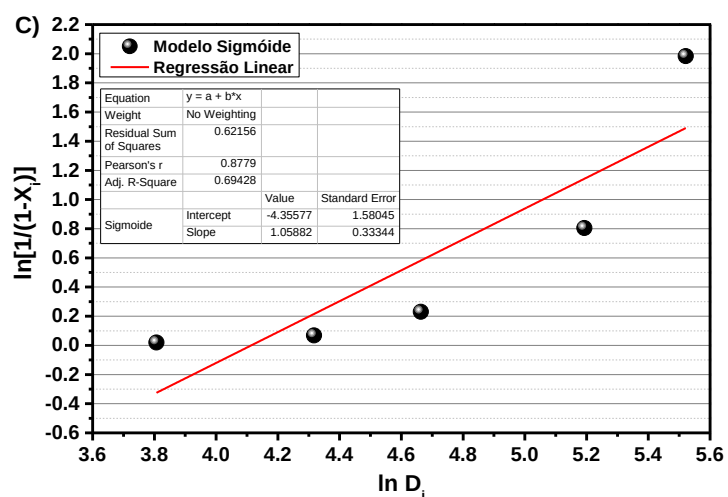
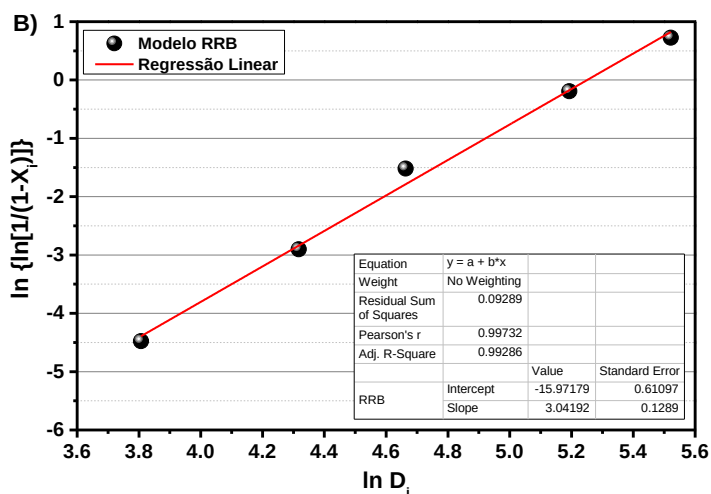
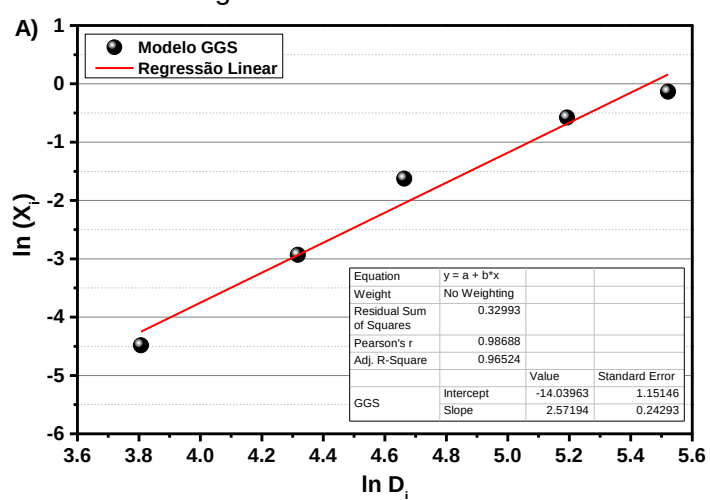
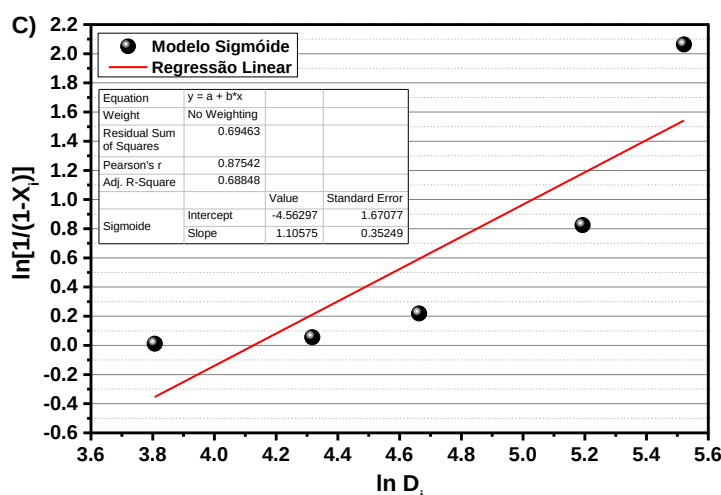


Figura A12 – Modelos matemáticos de distribuição granulométrica (a) GGS (b) RRB e (c) Sigmóide para NaClO 20h de moagem





Apêndice D- Resultados da análise de morfologia dos valores de comparação entre os tempos de moagem e entre os pré-tratamentos.

Tabela C1- Resultados da análise de morfologia dos valores de comparação entre a amostra *in natura* e as amostras pré-tratadas de a, considerando todos os tempos de moagem.

TRATAMENTOS	ÁREA		DIFERENÇA SIGNIFICATIVA
	Média	Desvio Padrão	
In natura	65,33	15,93	a*
H2SO4	68,55	9,85	A
NaOH	52,34	17,35	B
NaClO	47,24	27,56	b

*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Tabela C2- Resultados da análise de morfologia dos valores de comparação entre os tempos de moagem (0h, 5h, 10h, 20h), considerando todos os pré-tratamentos.

HORAS	ÁREA		DIFERENÇA SIGNIFICATIVA
	Média	Desvio Padrão	
antes da moagem(0h)	45,94	23,48	a*
5 h	50,98	22,23	a
10 h	66,02	9,49	b
20 h	67,42	21,34	b

*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.