



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CÂMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE

NICOLE MARASCA

APROVEITAMENTO DA CASCA DE CUPUAÇU PARA DIFERENTES APLICAÇÕES  
DA BIORREFINARIA

PALMAS- TO

2022

NICOLE MARASCA

APROVEITAMENTO DA CASCA DE CUPUAÇU PARA DIFERENTES APLICAÇÕES  
DA BIORREFINARIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências do Ambiente da Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências do Ambiente.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisandra Scapin

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Magale Karine Diel  
Rambo

PALMAS- TO

2022

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

- M311a Marasca, Nicole.  
Aproveitamento da casca de cupuaçu para diferentes aplicações da biorrefinaria. / Nicole Marasca. – Palmas, TO, 2022.  
99 f.  
Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Ciências do Ambiente, 2022.  
Orientadora : Elisandra Scapin  
Coorientadora : Magale Karine Diel Rambo  
1. Biomassa. 2. Biorrefinaria. 3. Casca de cupuaçu. 4. Compostos furânicos. I. Título

**CDD 628**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

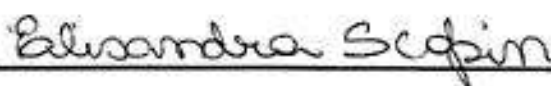
NICOLE MARASCA

**APROVEITAMENTO DA CASCA DE CUPUAÇU PARA DIFERENTES  
APLICAÇÕES DA BIORREFINARIA**

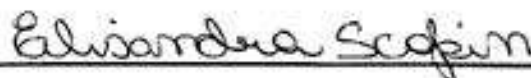
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Mestrado em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins, na linha de pesquisa Biodiversidade e Recursos Naturais.

Data de Aprovação: 13/01/2022

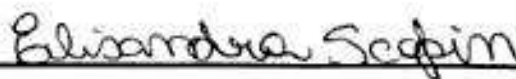
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Elisandra Scapin– Orientadora  
Universidade Federal do Tocantins, Ciências do Ambiente



Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol  
Universidade Federal de Santa Maria  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



Profa. Dra. Angélica Jaconi  
Humboldt-Universität zu Berlin

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente a Deus por estar sempre comigo, me apoiando nas horas difíceis e iluminando meus caminhos. Agradeço também à Nossa Senhora por sempre me proteger em minhas jornadas.

Aos meus pais pelo seu apoio incondicional, em especial à minha mãe Sandra, por ter me ensinado a ser uma pessoa de carácter e por me motivar a seguir mesmo em meio as minhas dificuldades.

Aos meus familiares, em especial à minha irmã Cristiane por sempre torcer por mim, e também aos meus amigos, de forma especial ao meu amigo Guenther Carlos.

Ao meu namorado Kevin que me incentivou a me lançar em projetos maiores que imaginei, e às minhas pet's: Amora, Mítuxa e Moréu, por mesmo sem saberem me proporcionarem a alegria necessária em muitos momentos.

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Elisandra Scapin por seu profissionalismo, sua paciência, seus bons conselhos e por ser simplesmente uma orientadora maravilhosa e amiga de coração, sou grata a Deus por sua existência e por fazer parte da minha vida!

Agradeço também à minha coorientadora Profa. Dra. Magale Karine Diel Rambo por sua colaboração ao longo de toda a pesquisa e elaboração dos artigos, suas dicas e orientações me fizeram ser uma profissional melhor, sem dúvida.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e ao Programa de Pós Graduação em Ciências do Ambiente, pela oportunidade.

A todos do Laboratório de Química da Universidade Federal do Tocantins (LabQuim), por sua parceria ao longo dos sete ano em que lá estive.

A todos que fazem ou fizeram parte da minha vida pessoal, profissional e acadêmica, obrigada por contribuírem de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

Dedico essa dissertação à minha  
mãe Sandra, minha fonte de luz e  
inspiração.

*“There is freedom waiting for you,  
On the breezes of the sky,  
And you ask “What if I fall?”  
Oh but my darling,  
What if you fly?”*  
*- Erin Hanson*

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADF: Fibra de Detergente Ácida (do inglês, *Acid Detergent Fiber*)

AL: Ácido Levulínico

ASL: Lignina Ácida Solúvel (do inglês, *Acid Soluble Lignin*)

ASTM: Associação Americana de Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

[BMIM][Cl]: Cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol

[BMIM][Br]: Brometo de 1-butil-3-metil-imidazol

CH: Casca de cupuaçu (do inglês, *Cupuaçu husk*)

FF: Furfural

FT-IR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

HCl: Ácido Clorídrico

HMF: 5-Hidroximetilfurfural

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)

KL: Lignina Klason (do inglês, *Klason Lignin*)

LI: Líquido Iônico

LHW: Água quente líquida (do inglês, *Liquid Hot Water*)

NaOH: Hidróxido de Sódio

NDF: Fibra de Detergente Neutra (do inglês, *Neutral Detergent Fiber*)

NREL: Laboratório Nacional de Energias Renováveis do Estados Unidos (do inglês, *National Renewable Energy Laboratory*)

SEM: Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopes*)

US: Ultrassom (do inglês, *Ultrasound*)



## **Produção Científica gerada durante o Mestrado**

### **a) Trabalho apresentado em congresso:**

MARASCA, N.; CARDOSO, I. A.; VIANA, G. C. C.; RAMBO, M.; SCAPIN, E. Caracterização química da casca de Cupuaçu como matéria prima para biorrefinarias. Simpósio Latino Americano de química & V Workshop de Biotecnologia da Rede Bionorte, 2021.

### **b) Artigos científicos publicados:**

MARASCA, N.; BRITO, M. R.; RAMBO, M. C. D.; PEDRAZZI, C.; SCAPIN, E.; RAMBO, M. K. D. Analysis of the potential of cupuaçu husks (*Theobroma grandiflorum*) as raw material for the synthesis of bioproducts and energy generation. Food Science and Technology (Campinas). 2022. DOI: 10.1590/fst.48421

MARASCA, N.; CARDOSO, I. RAMBO, M. K. D.; BERTUOL, D. A.; RAMBO, M. C.; GUARDA, E. A. SCAPIN, E. Ultrasound Assisted Pretreatments Applied to Cupuaçu Husk (*Theobroma grandiflorum*) from Brazilian Legal Amazon for Biorefinery Concept. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2022. DOI: 10.21577/0103-5053.20220005

SCAPIN, E.; BORGES, M. S; SANTOS, J. R.; SILVA, D. X; MARASCA, N.; RAMBO, M. C. D. EVALUATION OF *PASSIFLORA EDULIS FLAVICARPA* AND *DIOSCOREA SPP.* PEELINGS AS POTENTIAL RAW MATERIAL FOR BIOREFINERIES. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, 2021.

## RESUMO

Os frutos de origem amazônica além de representarem uma fonte de alimento para população regional também fazem parte da formação cultural, sendo de ampla importância para comunidade produtora, extrativista e sociedade em geral. Diante disso, é de extrema necessidade que os atores envolvidos com pesquisa, desenvolvimento e inovação repensem o uso da biodiversidade regional, propondo estratégias que visem agregar valor aos produtos extrativistas. O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), é um dos frutos de origem amazônica de intensa aplicação na culinária brasileira. Sua casca é um resíduo que encontra-se sem utilidade e destinação final adequada, e uma potencial matéria-prima lignocelulósica que pode ser convertida em químicos de alto valor agregado e energia.

Uma das etapas relevantes no processo de conversão de biomassas é o pré-tratamento. A partir do pré-tratamento, a estrutura rígida formadora das biomassas- celulose, hemicelulose e lignina, pode ser degradada de forma que seus carboidratos formadores fiquem mais acessíveis às etapas de conversão seguintes. Muitas técnicas de pré-tratamento têm sido estudadas ao longo dos anos, como a aplicação da energia ultrassônica, a qual pode promover a potencialização do efeito de demais técnicas de pré-tratamento, como o emprego de reagentes ácidos, básicos e líquidos iônicos, por exemplo.

Dois importantes rotas de conversão da biomassa são a hidrólise ácida e a pirólise. A partir da hidrólise a fração celulósica e/ou hemicelulósica pode ser “quebrada” obtendo-se assim seus açúcares, de forma semelhantes ao pré-tratamento. A hidrólise ácida da biomassa seguida de reações que envolvem a desidratação de seus monômeros, pode levar à formação de notórios produtos químicos, como o furfural (FF), o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido levulínico (AL). Já através da pirólise (degradação a biomassa a elevadas temperaturas na ausência de oxigênio) é possível se obter o bio-óleo formado por uma grande diversidade de compostos, de potencial utilização na indústria química, ou na geração energética.

Diante da possibilidade de conversão da biomassa em produtos de alto valor agregado, como os mencionados, este estudo propôs a análise do potencial da casca de cupuaçu na síntese de bioprodutos e energia. Esta proposta visa sobretudo o aproveitamento integral desse resíduo sob os aspectos da biorrefinaria, a manutenção da biodiversidade amazônica, bem como a possibilidade de incremento de renda das comunidades produtora e extrativistas do cupuaçu.

**Palavras-chave:** Biomassa, Biorrefinaria, Casca de cupuaçu, Compostos furfênicos, Pré-tratamento.

## ABSTRACT

The fruits of Amazon origin, in addition to representing a source of food for the regional population, are also part of cultural formation being of great importance for the producing, extractive community and society in general. In view of this, it is extremely necessary that the actors involved in research, development and innovation rethink the use of regional biodiversity, proposing an implementation that aims to add value to extractive products. Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) is one of the fruits of Amazonian origin with intense application in Brazilian cuisine. Its husk is a waste that is not useful and has no proper final destination, and a potential lignocellulosic raw material that can be converted into chemicals with high added value and energy.

One of the relevant steps in the biomass conversion process is pretreatment. From the pretreatment, a rigid structure that forms biomass-cellulose, hemicellulose and lignin, can be degraded so that its forming carbohydrates are more accessible in the following conversion steps. Many pretreatment techniques have been studied over the years, such as the application of ultrasonic energy, which can enhance the effect of other pretreatment, such as the use of acidic, basic and ionic liquid reagents, by example.

Two important biomass conversion routes are acid hydrolysis and pyrolysis. From hydrolysis to cellulosic and/or hemicellulosic fractions, it can be “broken” thus obtaining its sugars, in parallel with the pre-treatment. Acid hydrolysis of biomass, followed by reactions that involve the dehydration of its monomers, can lead to the formation of notorious chemicals, such as furfural (FF), 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid (AL). On the other hand, through pyrolysis (degradation to biomass at high temperatures in the absence of oxygen) it is possible to obtain bio-oil formed by a great diversity of compounds, of potential use in the chemical industry, or in energy generation.

Given the possibility of converting biomass into products with high added value, such as those mentioned, this study proposed an analysis of the potential of the cupuaçu bark for the synthesis of bioproducts and energy. This proposal aims, above all, at the integral use of this residue under the biorefinery aspects, the maintenance of Amazonian biodiversity, as well as an option to increase the income of the producing and extractive communities of cupuaçu.

**Keywords:** Biomass, Biorefinery, Cupuaçu Husk, Furanic compounds, Pretreatment.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Vantagens e desvantagens dos principais métodos de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas .....	26
<b>Tabela 2-</b> Pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos baseados na utilização de água como solvente .....	30
<b>Tabela 3 -</b> Rendimentos médios dos produtos da pirólise de acordo com o método empregado	42
<b>Tabela 4 -</b> Comparação entre algumas propriedades do bio-óleo de madeira e óleo de petróleo de alta densidade .....	43
<b>Tabela 5 -</b> Principais grupos funcionais encontrados em bio-óleos provenientes da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica .....	45

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Aparência interna e externa do cupuaçu com polpa e casca em detalhe .....	19
<b>Figura 2-</b> Disposição das cascas de cupuaçu em meio a uma propriedade produtora (A) e pós beneficiamento do fruto (B). .....	21
<b>Figura 3-</b> Estrutura esquemática de uma fibra de biomassa lignocelulósica.....	23
<b>Figura 4-</b> Classificação das biorrefinarias com base nas matérias primas .....	24
<b>Figura 5-</b> Alterações estruturais promovidas pelo pré-tratamento de biomassas .....	25
<b>Figura 6-</b> Principais cátions e ânions formadores de líquidos iônicos .....	32
<b>Figura 7 -</b> Produtos que podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida da biomassa.....	34
<b>Figura 8 -</b> HMF, seus principais derivados e aplicações.....	35
<b>Figura 9 -</b> Desidratação de hexose em HMF.....	36
<b>Figura 10 -</b> Obtenção de HMF a partir da celulose .....	36
<b>Figura 11 -</b> Furfural, seus principais derivados e aplicações .....	38
<b>Figura 12-</b> Síntese de furfural a partir da hemicelulose .....	38
<b>Figura 13 -</b> Degradação da celulose em ácido levulínico.....	40
<b>Figura 14 -</b> Pirólise a partir da biomassa e principais produtos gerados .....	41
<b>Figura 15 -</b> Possíveis aplicações do bio-óleo .....	44

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	18
2.1    Objetivo Geral .....	18
2.2    Objetivos Específicos .....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1. Cupuaçu .....	19
3.2 Biomassa Lignocelulósica .....	22
3.3. Biorrefinarias .....	24
3.4 Pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas .....	25
3.4.1. Pré-tratamento utilizando ultrassom .....	28
3.4.2. Pré-tratamento utilizando água .....	29
3.4.3. Pré-tratamento utilizando ácido clorídrico diluído .....	30
3.4.4. Pré-tratamento utilizando hidróxido de sódio .....	31
3.4.5. Pré-tratamento utilizando líquido iônico .....	32
3.5 Hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica .....	33
3.5.1. 5-Hidroximetilfurfural (HMF) .....	35
3.5.2. Furfural (FF) .....	37
3.5.3 Ácido Levulínico (AL) .....	39
3.6. Pirólise da biomassa lignocelulósica .....	40
3.6.1. Bio-óleo .....	42
<b>4. REFERÊNCIAS</b> .....	46
<b>5. Artigo I - Pré-tratamentos assistidos por ultrassom aplicados à casca de cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>) da Amazônia Legal Brasileira sob o conceito de biorrefinaria</b>	57
<b>6. Artigo II - Análise do potencial da casca do cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>) como matéria-prima para síntese de bioprodutos e geração de energia</b> .....	79
<b>7. CONCLUSÃO GERAL</b> .....	98

## 1. INTRODUÇÃO

A Amazônia brasileira é responsável por concentrar 44% das 500 espécies frutíferas nativas do país (EMBRAPA, 2016). Os frutos de origem amazônica além de representarem uma fonte de alimento para população regional também fazem parte da formação cultural, sendo de ampla importância para comunidade produtora, extrativista e sociedade em geral. Tendo em vista o reconhecimento mundial dado a Amazônia brasileira como referência sociocultural e ambiental, é de extrema necessidade que os atores envolvidos com pesquisa, desenvolvimento e inovação repensem o uso da biodiversidade regional, propondo estratégias que visem agregar valor aos produtos extrativistas e enaltecendo conhecimento tradicional dos povos da região (PIRES et al., 2020).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é um dos frutos amazônicos que tem se destacado por ser muito apreciado na região e em todo Brasil, sendo intensamente utilizado em preparos culinários, como na produção de sucos, doces, sorvetes, bolos e outros. A casca do cupuaçu é um resíduo que corresponde a aproximadamente 43% do peso do fruto. Estima-se que em média 172 mil ton. de casca de cupuaçu são geradas a partir de uma produção anual de cerca de 200 milhões de frutos (MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO, 2007). Tal resíduo, que não possui uma aplicação comercial, sendo por vezes descartado inadequadamente próximo aos cupuaçuzeiros ocasionando a proliferação de pragas sob o fruto, constitui-se um potencial material para produção de produtos de alto valor agregado, os quais corroborariam para valorização da biodiversidade amazônica, da comunidade local e do Brasil, por conseguinte (ARCANJO, 2020).

Além da necessidade e das oportunidades que envolvem o aproveitamento de resíduos, outro fato que tem fomentado a pesquisa e utilização de fontes alternativas para geração de energia e produção de materiais químicos alto valor agregado, é o agravamento do efeito das mudanças climáticas. Esse agravo, tem sido muito motivado pelo aumento da demanda global por energia que, conseqüentemente, tem causado o crescimento do consumo de combustíveis fósseis (BRENELLI et al., 2020). Contrariamente aos combustíveis fósseis, o emprego da biomassa lignocelulósica se constitui uma alternativa ambientalmente atrativa por sua ampla disponibilidade, baixo preço e por formarem a maior fonte de carbono renovável do planeta, fatos esses que vem fomentado sua utilização em diversos países (VAN PUTTEN et al., 2013).

Nesse sentido, conceitos como os de biorrefinaria e química verde tornam-se cada vez mais conhecidos, pois enfocam o aproveitamento da biomassa de forma que se criem cadeias de valor similares às dos produtos derivados do petróleo, contemplando sistemas que integrem

a matéria-prima, os processos, os produtos e os resíduos com menor impacto ao meio ambiente e de maneira que se possibilite desenvolvimento econômico-social (VAZ JUNIOR, 2012).

A utilização de biomassa residual, a qual compõem os resíduos agrícolas, florestais, dejetos de animais e resíduos orgânicos (resíduos sólidos urbanos e proveniente de podas, por exemplo) são uma fonte atrativa de biomassa devido à não necessidade de cultivo, pois os mesmos já se constituem subprodutos de um processo. Além disso à comercialização destes como excedente, podem contribuir para aumento da qualidade de vida de comunidades produtoras e municípios, por exemplo, promovendo a chamada bio-economia circular (PFAU, 2015).

Dentre as principais aplicações de biomassas está a sua conversão química ou biológica nos chamados bioprodutos, que englobam uma vasta gama de compostos que podem dar origem a biocombustíveis, biopolímeros, fármacos e cosméticos. A exemplo disso, a glicose e xilose advindas de materiais lignocelulósicos, são açúcares fermentescíveis que podem ser empregados na produção de compostos como xilitol, etanol, biodiesel e bio-óleo, dentre outros (TESSMANN et al., 2021).

A hidrólise dos materiais lignocelulósicos é um dos processos mais conhecidos e utilizados na produção de bioprodutos. Esse processo pode ser catalisado pelo emprego de enzimas (hidrólise enzimática) ou de ácidos diluídos (hidrólise ácida). Seu objetivo principal envolve a conversão da matriz celulósica e/ou hemicelulósica em seus principais monômeros formadores (QUINTERO-RAMIREZ, 2014). Entretanto essa conversão quase sempre requer uma etapa prévia de pré-tratamento da biomassa, com objetivo de reduzir o tamanho das partículas e a cristalinidade da celulose, aumentar a área superficial e minimizar a quantidade de hemicelulose e/ou lignina, tornado o material mais susceptível a hidrólise (BARUAH et al., 2018).

Uma das técnicas reconhecidas pelo grande potencial no auxílio ao pré-tratamento de biomassas é o ultrassom. A aplicação da energia ultrassônica em líquidos provoca a implosão de microbolhas, efeito denominado cavitação, que por sua vez, promove a potencialização dos efeitos de demais reagentes utilizados no pré-tratamento. Dessa forma o ultrassom é capaz de reduzir consideravelmente o tempo das reações de pré-tratamento e os gastos energéticos (SUBHEDAR; GOGATE, 2016).

A partir do pré-tratamento e hidrólise da biomassa, seguida de reações que envolvem a desidratação de monômeros, pode-se obter moléculas como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), Furfural (FF) e Ácido Levulínico (AL), importantes plataformas químicas atuais. O HMF é notadamente reconhecido como ponto de partida para produção de biocombustíveis, produtos



químicos e materiais poliméricos (HOU et al., 2017). O FF por sua vez, destaca-se pela versatilidade como precursor de diversos produtos, como medicamentos, fertilizantes e solventes (MACHADO et al., 2016). Já o AL possui grande relevância nos segmentos das indústrias de alimentos, fármacos e químicos (BEVILAQUA, 2010).

No entanto, a produção de furânicos em larga escala apresenta diversos empecilhos como a baixa seletividade das reações de síntese, a formação de huminas e outros subprodutos que reduzem o rendimento de HMF e FF, além da alta toxicidade dos solventes orgânicos empregados durante as reações de síntese convencionais (HE et al., 2017). Por tais aspectos, nos últimos anos, muitas pesquisas almejavam desenvolver reações mais eficientes e menos nocivas ao meio ambiente. A aplicação dos líquidos iônicos (LIs) como solventes/catalisadores na desidratação de carboidratos em HMF e FF tem sido amplamente difundida, pois esses sais líquidos promovem o aumento de conversão e seletividade, são significativamente menos poluentes e podem ser reutilizados, reduzindo assim os custos do processo de síntese (SCAPIN et al., 2020).

Outro processo de grande aplicabilidade na conversão de materiais lignocelulósicos é a pirólise, onde os mesmos são submetidos a elevadas temperaturas (500 a 1500 °C) em ausência de oxigênio, produzindo gases (syngas), líquidos (bio-óleo e alcatrão) e sólidos (biocarvão ou biochar) (FAHMY et al., 2020). O bio-óleo é um produto atrativo por ser formado por uma grande variedade de compostos orgânicos, como ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, acetonas, fenóis, furânicos, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados, por isso possui grande potencial para aplicação na indústria química e de combustíveis (KRAUSE et al., 2019). Além disso, a combustão do bio-óleo pode ser utilizada na produção de energia (PIPPPO et al., 2004).

Diante desta abundante fonte de matéria-prima lignocelulósica, a casca de cupuaçu, e suas potenciais formas de proveito, este trabalho propôs ao estudo de diferentes aplicações de tal resíduo sob a perspectiva de aproveitamento integral e sustentável de biomassas intrínsecas à biorrefinaria, com foco na valorização da biodiversidade amazônica e no potencial incremento de qualidade de vida das comunidades produtoras e extrativistas do fruto.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da casca de cupuaçu em diferentes aplicações da biorrefinaria, visando a valorização e manutenção da biodiversidade amazônica, e a possível melhoria na qualidade de vida das comunidades produtoras e extrativistas do fruto através da ampliação de sua renda.

### 2.2 Objetivos Específicos

- I. Determinar a composição química da biomassa da casca de cupuaçu,
- II. Realizar o pré-tratamento da biomassa empregando energia ultrassônica;
- III. Sintetizar HMF e FF a partir da biomassa pré-tratada e hidrolisada;
- IV. Verificar os teores de HMF, FF e AL da biomassa pré-tratada e hidrolisada;
- V. Obter o bio-óleo a partir da pirólise da biomassa;
- VI. Realizar uma análise econômica aproximada dos produtos obtidos pela hidrólise e pirólise da casca de cupuaçu.
- VII. Analisar a partir da análise econômica aproximada o potencial da casca de cupuaçu como fonte de renda adicional para produtores /extrativistas do fruto;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

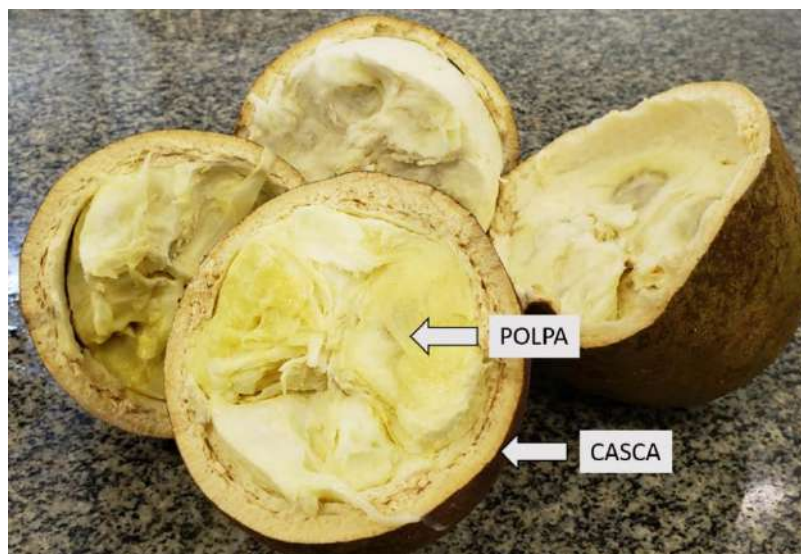
#### 3.1. Cupuaçu

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), destaca-se como um fruto muito apreciado no Brasil, que conquista a cada ano mais espaço no mercado nacional e internacional com a comercialização de sua polpa (COHEN; JACKIX, 2005). Essa espécie é originária de florestas tropicais e tem sua ocorrência em praticamente toda a Amazônia Ocidental Brasileira. Ademais, é de significativo interesse econômico, pois sua polpa além de ser amplamente consumida como alimento, pode ser utilizada para fins farmacêuticos e cosméticos (GOLVEIA et al., 2018).

O cupuaçuzeiro ou árvore de cupuaçu apresenta em média dois picos de floração: um mais reduzido, coincidente com início no verão amazônico (julho-agosto), e um principal que ocorre ao final do período de estiagem e início do período chuvoso naquela região (outubro-novembro). O início da produção ocorre entre 18 a 24 meses após o plantio, sendo que a produção média é de 20 frutos/planta de cupuaçuzeiro e a produtividade gira em torno de 3,30 a 3,50 ton/ha a partir do quinto ano de cultivo (RIBEIRO, 2000; LÓPEZ, 2015).

Do fruto, que possui em média 2 kg, a polpa é a fração mais utilizada, frequentemente usada no preparo caseiro de sucos, sorvetes, tortas, licores, compotas, geleias e biscoitos. Industrialmente é empregada na fabricação de sorvetes, iogurtes, produtos lácteos e compotas. Além disso as sementes são utilizadas para extração de gordura ou manteiga de cupuaçu (SOCHA; PINHEIRO, 2016). A Figura 1 mostra a aparência externa e interna do cupuaçu.

**Figura 1-** Aparência interna e externa do cupuaçu com polpa e casca em detalhe



Fonte: Autorial própria (2021)

O mercado do cupuaçu ainda está predominantemente localizado na região Norte do país, que concentra 76,7% da totalidade de estabelecimentos agropecuários que cultivam o fruto, seguido da região Nordeste, com 23,3% dos estabelecimentos, e da região Centro-Oeste brasileira, onde localizam-se apenas 0,8% dos estabelecimentos produtores. Essencialmente, a produção de cupuaçu se dá por pequenos produtores rurais, que representavam em 2017, 84% do total dos estabelecimentos produtores no Brasil. A possibilidade de comercializar a produção torna-se para os produtores familiares um projeto de vida, que beneficia também a sociedade, pelo consumo de um alimento saudável, pela geração de emprego e renda. No entanto, para esses produtores, o valor de comercialização do fruto ainda é muito baixo se considerarmos os custos de produção. Tal dado ressalta a importância da criação de políticas públicas de incentivo à produção sustentável e incremento de renda desses pequenos produtores rurais (LÓPEZ, 2015; SOUZA *et al.*, 2020).

A exemplo de outras frutas nativas e exóticas do Brasil, o cupuaçu tem como seus principais importadores o Japão, Países Baixos, Reino Unido, Alemanha, Estados Unidos, Argentina, Bolívia e Paraguai (CARRAMILO, 2019). Já a respeito do mercado interno, o cupuaçu segue a tendência da maioria dos produtos agrícolas, tendo sua comercialização feita diretamente do produtor para o intermediário, ou sendo colocado nas Centrais de Abastecimento das regiões produtoras, podendo ainda, ser vendido às margens de rodovias e nas feiras livres (FRAIFE FILHO, 2020).

Em função da importância econômica e representatividade cultural, várias festas e festivais homenageiam o cultivo do cupuaçu, especialmente nos estados da Região Norte. Uma das maiores festas ocorre no município de Presidente Figueiredo - AM, um dos maiores produtores do fruto no Amazonas. A Festa do Cupuaçu, realizada desde a década de 1990, entre os meses de março e abril, durante a colheita do fruto, reúne anualmente milhares de visitantes, os quais podem ter acesso aos costumes locais por meio da culinária que evidencia as comidas típicas preparadas com cupuaçu, artesanatos, produtos e atrações musicais. Tal atração injetou na economia do município cerca de R\$ 14 milhões de reais em 2018, o que representa um importante nicho de desenvolvimento econômico e social aos moradores (BARBOSA, 2021).

O cupuaçu é constituído em média por 2% de placenta, 17% de sementes, 38% de polpa, e 43% de casca, fração esta que corresponde a maior porcentagem do fruto (GONDIM *et al.* 2001). A disposição desse resíduo ocorre comumente próximo à cultura do cupuaçuzeiros ou na parte externa do local de beneficiamento do fruto, o que contribui para proliferação de pragas e doenças. A Figura 2 exemplifica a disposição das cascas sem aproveitamento em meio aos

cupuaçuzeiros em propriedades produtoras (A) e na parte externa ao local de beneficiamento do fruto (B).

**Figura 2-** Disposição das cascas de cupuaçu em meio a uma propriedade produtora (A) e pós beneficiamento do fruto (B).



Fonte: LÓPEZ (2015); SLIDE TO DOC (2021)

Em relação ao aproveitamento da casca de cupuaçu, poucos estudos foram realizados, visto que a maioria das pesquisas acerca do fruto são focadas nas características da polpa e das sementes, que são os componentes alimentares de grande importância comercial. Alguns trabalhos sobre a casca de cupuaçu avaliam especialmente, seu potencial para geração energética, indústria de alimentos e fármacos, e como elemento adicional em concretos

(SANTOS et al., 2004; PUZIOL et al., 2017; LIMA E CASTRO, 2018). No que tange aos métodos de aproveitamento já praticados, existe o aproveitamento das cascas para produção de artesanato e para adubação, no entanto a utilização desse resíduo para tais finalidades é ínfima e pouco contribui para agregar valor comercial significativo.

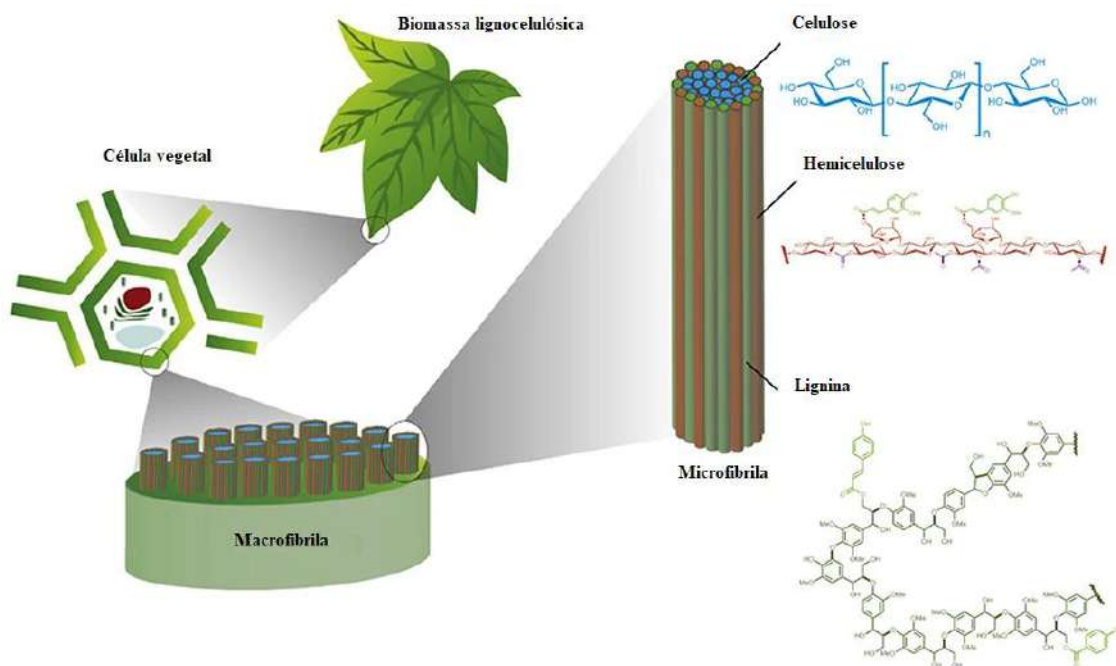
Diante da inexistência de uma utilização atual efetiva que aproveite essa ampla e disponível quantidade de biomassa lignocelulósica e sob a óptica de implementação de estratégias sustentáveis para o incremento de renda dos pequenos produtores e extrativistas do cupuaçu, a utilização da casca por meio da biorrefinaria surge como alternativa de promoção de desenvolvimento social e ambiental, além de contribuir com o suprimento de compostos químicos de alta demanda e valor de mercado e/ou energia.

### 3.2 Biomassa Lignocelulósica

Considerada a fonte de carbono mais abundante da terra, a biomassa lignocelulósica compõem os resíduos agroindustriais, culturas energéticas, resíduos de celulose e biomassa lenhosa. Sua composição química é atribuída basicamente a celulose, hemicelulose e lignina, o que possibilita seu uso como matéria prima para produção de energia e para a síntese de inúmeros compostos químicos (LEMÕES, 2017).

A biomassa lignocelulósica é composta por polímeros de carboidratos, sendo eles: a celulose, a hemicelulose e um polímero aromático, a lignina, como pode ser observado na Figura 3. De modo geral as biomassas lignocelulósicas apresentam cerca de 40-60% de celulose, 15-30% de hemicelulose e 10-25% de lignina. Além dos três principais componentes, existe uma pequena fração que corresponde aos extrativos e as cinzas inorgânicas, bem como, componentes não estruturais, os quais não constituem as paredes celulares das plantas (WANG et al., 2017).

**Figura 3-** Estrutura esquemática de uma fibra de biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de KUMAR et al. (2021)

A celulose é considerada o polímero mais encontrado em biomassas. Formada por unidades do monômero glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) unidos através de ligações  $\beta$ -glicosídicas. As longas cadeias de polissacarídeos são não ramificadas e estão dispostas paralelamente para formar microfibrilas de celulose, que, por sua vez, estão fortemente ligadas entre si por ligações de hidrogênio inter e intra-moleculares, o que permite a formação de uma estrutura rigidamente cristalina ou amorfa (SHARMA; XU; QIN, 2017).

A hemicelulose é um carboidrato complexo, cuja estrutura ramificada é composta por uma mistura heterogênea de pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares ácidos (ácido 4-O-metil-glucurônico, ácido galacturônico e ácido glucurônico). As hemiceluloses se ligam às microfibrilas de celulose, lignina e pectina para formar uma rede reticulada de mistura heterogênea de pentoses e hexoses nas paredes celulares (SHARMA; XU; QIN, 2017).

A lignina, por sua vez, é um heteropolímero amorfo complexo formado por unidades de fenilpropanóides (p-cumaril, conoferil e álcool sinapílico). Nos materiais lignocelulósicos a lignina é responsável pela hidrofobicidade e rigidez estrutural, por tais características, desempenha por vezes um papel negativo no que diz respeito conversão da celulose em biomassas, ao limitar fisicamente a acessibilidade aos polissacarídeos (ZOGHLAMI; PAES, 2019).

A composição rígida da biomassa lignocelulósica, com cadeias emaranhadas de celulose, hemicelulose e lignina, se apresenta como mecanismo de resistência contra a degradação dos açúcares constituintes destes materiais, os quais exigem, portanto, uma etapa de pré-tratamento a fim de melhorar a disponibilidade e o rendimento de açúcares para produção de moléculas de valor agregado a custos mais baixos (SANTANA JUNIOR et al, 2020; KIM, 2018).

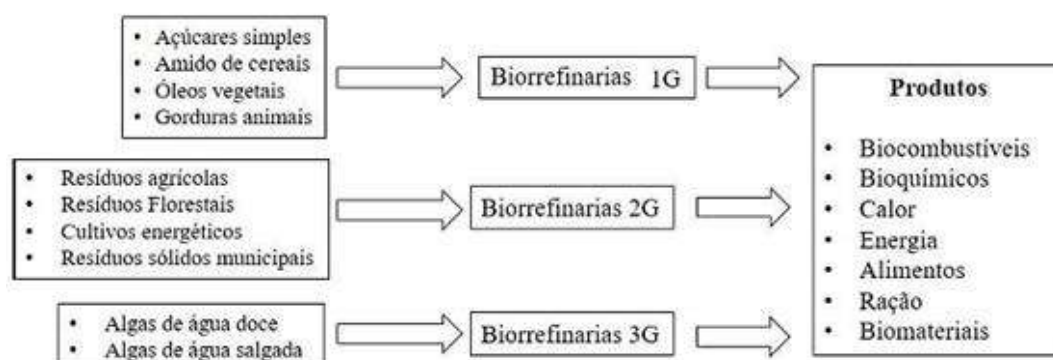
### 3.3. Biorrefinarias

O conceito de biorrefinaria evoluiu durante o final dos anos 1990, e segundo o Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL), trata-se de uma integração de processos e equipamentos com o objetivo de converter a biomassa em energia, produtos químicos e combustíveis (TAKKELLAPATI; LI; GONZALEZ, 2018).

A essência da biorrefinaria abrange uma ampla gama de tecnologias capazes de separar diferentes fontes de biomassa (madeira, gramíneas, milho) em seus elementos formadores (carboidratos, proteínas e triglicerídeos) que podem, por sua vez, serem convertidos em produtos de alto valor agregado como biocombustíveis e produtos químicos (CHERUBINI, 2010).

As biorrefinarias costumam ser classificadas com base nas fontes de matéria prima, tecnologias de geração ou rotas de conversão e/ou produtos visados. Com base na origem e no tipo de matéria prima a ser manipulada as biorrefinarias são classificadas como de primeira geração (1G), segunda geração (2G), e terceira geração (3G) (CHOWDHURY et al., 2017) (Figura 4).

**Figura 4-** Classificação das biorrefinarias com base nas matérias primas



Fonte: Adaptado de CHOWDHURY et al. (2017)



Um grande desafio para as biorrefinarias é a utilização de tecnologias que garantam máxima eficiência de conversão e desperdício mínimo. Além disso, muitas delas tem se concentrado em matérias primas únicas que podem competir com a produção de alimentos ou rações. Nesse sentido, é de suma importância a criação de biorrefinarias flexíveis que possam aceitar uma variedade de matérias primas locais de baixo valor agregado, para serem capazes de competir com as indústrias existentes (CLARK; LUQUE; MATHARU, 2012).

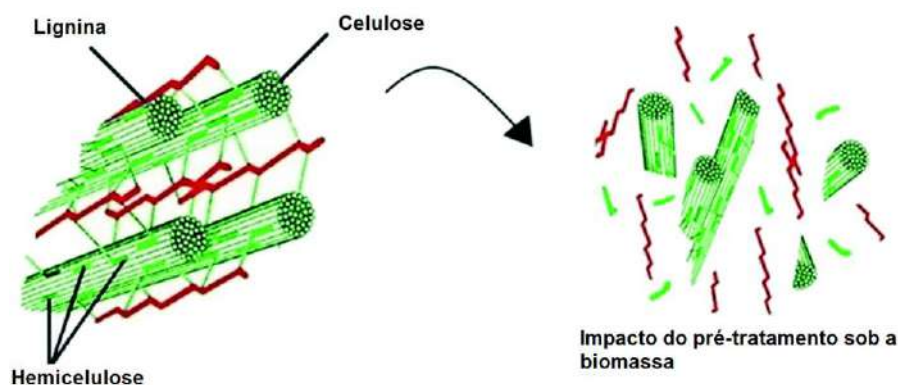
A biomassa lignocelulósica é considerada matéria prima ideal para as biorrefinarias, por sua capacidade de conversão em diferentes líquidos, gases, produtos químicos e termoquímicos industrialmente relevantes. Nesse cenário, o Brasil é um dos mais proeminentes produtores de resíduos de biomassa, os quais podem ser utilizados como fonte de energia abundante e renovável (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015).

As biorrefinarias representam um significativo avanço na busca pela sustentabilidade, pois desempenham um papel fundamental em assegurar o ciclo de produção a partir do consumo da biomassa, de maneira que satisfaça as necessidades humanas por energia e produtos químicos (LIU; ABRAHAMSON; SCOTT, 2012).

### 3.4 Pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas

O pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos é considerado uma etapa significativa no processo de biorrefinaria, pois durante o mesmo, a estrutura recalcitrante da celulose é interrompida, o que favorece a quebra da bainha de lignina, a degradação da hemicelulose, a redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose (BARUAH et al., 2018). A Figura 5 mostra de forma esquemática a ação do pré-tratamento promovendo alterações no complexo estrutural das biomassas lignocelulósicas.

**Figura 5**-Alterações estruturais promovidas pelo pré-tratamento de biomassas



Fonte: Adaptado de RAHMATI et al. (2017)

Diversos estudos fornecem uma visão geral de diferentes tecnologias de pré-tratamento e fracionamento disponíveis para biomassa lignocelulósica. Contudo, o tipo de pré-tratamento utilizado depende essencialmente de uma série de fatores como: o tipo de biomassa usada como matéria prima, o custo estimado do processo, e do(s) produto(s) visado(s), que irão variar de caso para caso (EERHART et al., 2014).

Ao longo dos anos uma ampla gama de técnicas de pré-tratamento foram desenvolvidas, utilizando uma variedade de agentes físicos (como a moagem ou trituração), químicos (ácidos, bases, solventes orgânicos e LI), físico-químicos (explosão à vapor, explosão de fibra de amônia) e biológicos (microrganismos) (BINOD; PANDEY, 2015). Além disso, recentemente, tecnologias como micro-ondas, ultrassom e homogeneizadores de alta pressão vem sendo empregadas em conjunto com as técnicas tradicionais em prol de se obter reações de pré-tratamento mais sustentáveis que possam ser utilizadas em larga escala (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

Sabe-se, entretanto, que cada técnica de pré-tratamento é, por sua vez, constituída de vantagens e desvantagens, devido principalmente aos potenciais efeitos que estas causam à estrutura da biomassa lignocelulósica, ao consumo de reagentes utilizados, ao gasto energético, e à liberação potencial de substância tóxicas e prejudiciais ao meio ambiente e aos operadores das reações (SANTOS et al., 2012). A Tabela 1 mostra algumas das principais vantagens e desvantagens das tecnologias de pré-tratamento mais conhecidas e utilizadas.

**Tabela 1-** Vantagens e desvantagens dos principais métodos de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas

Método	Vantagens	Desvantagens
<b>Métodos diretos</b>		
Ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto rendimento de glicose</li> <li>Baixa formação de inibidores</li> <li>Realizado à temperatura ambiente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto custo do ácido utilizado</li> <li>Equipamento caro devido a problemas com corrosão</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Menos problemas com corrosão se comparado ao ácido concentrado</li> <li>Método de duas etapas: bons rendimentos de glicose e de açúcares da hemicelulose</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formação de produtos da degradação</li> <li>Necessidade de reatores mais sofisticados para obtenção de altos rendimentos</li> <li>Concentração baixa de açúcares no fluxo de saída</li> </ul>
Ácido diluído		

Pré-tratamento físico	
Moagem ou vibração	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminui o tamanho da partícula</li> <li>• Aumento da área superficial</li> <li>• Em alguns casos reduz a cristalinidade</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é suficiente para aumentar a taxa de conversão de açúcares</li> <li>• Não retira lignina</li> </ul>
Pré-tratamento por fracionamento de solvente	
Organossolv	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solubiliza ligninas e hemiceluloses (dependendo do solvente)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo de solventes orgânicos, bem como da sua recuperação</li> <li>• Alto custo da recuperação de subprodutos</li> <li>• Taxa de líquido-sólido deve ser fixada com cuidado</li> </ul>
Ácido fosfórico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resulta em fibras de celulose amorfas</li> <li>• Opera a baixas temperaturas e pressão</li> <li>• Altos rendimentos de glicose e frutose</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo na recuperação e purificação de ácido fosfórico, acetona e ácido acético</li> </ul>
Líquidos Iônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reuso do líquido iônico após o processo</li> <li>• Substrato final com digestibilidade &gt;90%</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O líquido iônico deve ser completamente retirado antes da hidrólise (interfere na atividade hidrolítica das enzimas)</li> <li>• Alto custo dos líquidos iônicos</li> </ul>
Pré-tratamentos químicos	
Explosão à vapor (com/sem adição de ácido como catalisador)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ótimo para madeiras macias (na presença de catalisadores ácidos)</li> <li>• Altos rendimentos de glicose e de hemicelulose</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formação de produtos da degradação</li> <li>• Uma etapa adicional é necessária para remoção da lignina</li> </ul>
Expansão de Fibra com amônia (AFEX)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pouco gasto energético (pré-tratamento realizado a baixas temperaturas de 60-140°C)</li> <li>• Baixa formação de inibidores</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo: grande quantidade de amônia necessária, recuperação da amônia</li> <li>• A fração de hemicelulose precisa ser hidrolisada por enzimas</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formação mínima de inibidores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custo de oxigênio e catalisador alcalino (<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>)</li> </ul>
Oxidação Úmida	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção eficiente de lignina</li> </ul>	
Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo exotérmico: pouco gasto energético</li> </ul>	
Pré-tratamentos biológicos		
Uso de fungos ou bactérias	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remove quantidades consideráveis de lignina</li> <li>• Pré-tratamento brando (ótimo para materiais com alto conteúdo de carboidratos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maior tempo de residência</li> <li>• Bactérias/fungos podem consumir um pouco do carboidrato disponível-menor rendimento de açúcar</li> </ul>

Fonte: Adaptado de OGEDA e PETRI (2010)

### 3.4.1. Pré-tratamento utilizando ultrassom

Ultrassom são ondas mecânicas de frequência acima da faixa audível variando de 20 a 1000 kHz. O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica por ultrassom é baseado no princípio da cavitação, que consiste na formação, crescimento e subsequente colapso de microbolhas causadas pela propagação das ondas ultrassônicas em meio líquido. A implosão dessas cavidades produz altas temperaturas e gradientes de pressão durante microssegundos criando um efeito “hotspot” no líquido, embora as condições gerais exteriores permaneçam ambiente (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013; SUBHEDAR; GOGATE, 2016).

O ultrassom tem grande potencial como aliado no pré-tratamento da biomassa através da despolimerização da celulose para produção de açúcares, reduzindo os gastos energéticos e possibilitando o uso de recursos baratos (SUBHEDAR; GOGATE, 2016). O ultrassom danifica as paredes celulares, rompendo as ligações éteres entre a lignina e a celulose, promovendo a acessibilidade e extração da hemicelulose (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

O pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por ultrassom geralmente é combinado a outros tipos de tecnologias ou solventes como: solventes orgânicos, ácidos diluídos, álcalis e líquidos iônicos (REHMAN et al., 2013). Baski et al (2018) testaram a eficácia do banho ultrassônico (50 Hz, 50 °C, 1 h) com peróxido de hidrogênio alcalino-  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2%) no pré-tratamento da biomassa conhecida como cânhamo marrom (*Crotalaria juncea L.*) e constataram a significativa redução no teor de lignina (7,04% para 4,99%), bem como a redução do tempo reacional de 5 h para 1 h. Da Silva et al. (2015) observaram um drástico aumento nos rendimentos de HMF+FF nas biomassas de folha de carnaúba, casca de macaúba, polpa de macaúba, semente de pinha e celulose nativa pré-tratadas com micro-ondas e agitação (500

rpm) precedidas de um pré-tratamento em banho ultrassônico por 15 minutos, se comparada ao pré-tratamento utilizando micro-ondas e agitação somente. O maior aumento no rendimento de HMF+FF foi obtido para celulose nativa, de 24,53% para 53,24%.

A tecnologia de ultrassom é considerada uma técnica verde para uso em processos químicos, pois é capaz de reduzir o tempo de reação e a carga química. Contudo é preciso considerar alguns parâmetros como: tamanho da partícula, tipo de biomassa, tempo de reação, e configuração do reator ultrassônico, a fim de desenvolver a configuração de processo ideal para o pré-tratamento de cada biomassa lignocelulósica (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013).

#### 3.4.2. Pré-tratamento utilizando água

A água é um solvente superior e meio de muitas reações termoquímicas e bioquímicas conhecidas. Os pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos baseados na utilização de água como solvente geralmente envolvem a aplicação de elevadas temperaturas ou pressões, ou ainda são combinados a outros métodos (STEINBACH, KRUSE e SAUER, 2017).

Um dos métodos mais empregados é conhecido *Liquid Hot Water* (LHW), que ocorre principalmente através da utilização de água a condições elevadas de temperatura (160 °C- 240 °C) e curtos tempos reacionais (<50 min). Essa combinação promove a despolimerização da hemicelulose e sua dissolução na fase líquida, a decomposição da lignina e a retenção da celulose na fração sólida do material, a qual geralmente apresenta um aumento da área de superfície específica e da porosidade (ZHUANG et al., 2015). Entre as principais aplicações desse pré-tratamento, a produção de etanol é uma das mais populares visto seu bom desempenho em processos de hidrólise enzimática e pouca formação de inibidores dispensando a desintoxicação e neutralização do material pré-tratado (EDEM, BENSAN e MENSAN, 2018).

A explosão à vapor ou *Steam Explosion* é outra técnica conhecida baseada no emprego de água como solvente. Esse processo utiliza elevadas temperaturas (140 °C a 240 °C), e longos tempos de residência à uma atmosfera de pressão que promovem a ruptura da biomassa. Em seguida, uma rápida liberação de pressão reduz a temperatura, extinguindo as reações subsequentes de decomposição do material. Uma das principais vantagens desse pré-tratamento é o seu relativo baixo custo pois não requer a adição de catalisadores externos, além da maior concentração dos produtos dissolvidos na fração líquida (como açúcares) pelo reduzido emprego de água se comparado a técnicas como de ácido diluído (STEINBACH, KRUSE e SAUER, 2017). A Tabela 2 reúne alguns exemplos de utilização das técnicas de pré-tratamento com água como solvente aplicadas a diferentes biomassas.

**Tabela 2-** Pré-tratamentos de materiais lignocelulósicos baseados na utilização de água como solvente

Biomassa	Método	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Rendimento dos componentes (m/m)	Referências
Palha de triticales	Explosão à vapor	200	5	42 % oligômeros de xilose	Agudelo, Garcia-Aparicio e Gorgens (2016)
Bagaço de cana	Explosão à vapor	204	13,5	6% Furfural	Kaar, Gutierrez e Kinoshita (1998)
Cachos de óleo de palma	Explosão à vapor	180	5	2% oligômeros de xilose	Duangwang et al. (2016)
Madeira de bordô vermelha	Banho térmico	200	26	26% xilose; 18% oligômeros de xilose	Zhang, Kumar e Wyman (2013)
Madeira de pinho	Banho térmico	150	60	21% de pentoses	Marzialetti et al. (2008)

Fonte: Adaptado de STEINBACH, KRUSE e SAUER (2017)

### 3.4.3. Pré-tratamento utilizando ácido clorídrico diluído

O pré-tratamento de materiais lignocelulósicos com ácido diluído é o mais empregado comercialmente. Esse pré-tratamento tem as propriedades de romper as ligações covalentes perturbando a estrutura lignocelulósica pela aplicação de ácidos como ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico, em concentrações em torno de 4% (m/m) (NIJU, SWATHIKA e BALAJII, 2020).

A viabilidade econômica dos pré-tratamentos com ácido diluído é uma das principais vantagens em relação aos demais tipos, aliado a menor ocorrência de problemas de corrosão devido a menor concentração dos ácidos (LORENCINI, 2013).

A técnica de pré-tratamento com ácido diluído é muito utilizada na produção de bioetanol, a partir dos mais populares e difundidos resíduos agrícolas lignocelulósicos, como a palha de arroz, a palha de milho, palha de trigo e palha de cevada (MIKULSKI; KŁOSOWSKI, 2018). Zu e colaboradores (2014) verificaram a boa eficiência do pré-tratamento da palha de milho com HCl (1 wt%), obtendo um rendimento máximo de xilose de 92,2% a 120 °C durante 40 min.

Assim como os demais pré-tratamentos químicos, as principais variáveis estudadas no pré-tratamento com ácido clorídrico diluído envolvem a concentração do ácido, temperatura e tempo de reação, e, assim como outras metodologias, diferentes variações desse pré-tratamento foram elaboradas com a finalidade de melhorar as condições de operações em termos técnicos, econômicos e ambientais (SOLARTE-TORO et al., 2019).

#### 3.4.4. Pré-tratamento utilizando hidróxido de sódio

O pré-tratamento baseado na utilização de bases ou álcalis, é uma das práticas mais empregadas no tratamento de biomassas lignocelulósicas. Dentre suas principais vantagens destaca-se o bom desempenho na remoção da lignina aliado a baixa degradação de carboidratos, aumento da porosidade e da área superficial das matérias primas (MUTHUVELU et al., 2019). Além disso, grande parte dos métodos alcalinos utilizam reagentes não poluentes ou corrosivos como a amônia, hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio e hidróxido de cálcio, que são empregados em condições mais amenas que as necessárias para o pré-tratamento ácido, por exemplo (KIM, LI e KIM, 2015).

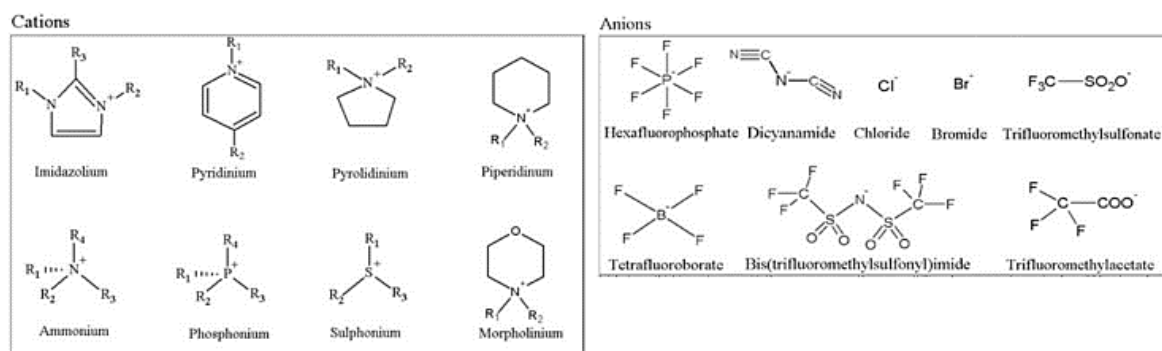
O pré-tratamento com NaOH atua principalmente nas ligações entre hemicelulose e lignina, degradando tal estrutura. Adicionalmente, apresenta boa eficácia na clivagem das ligações éster e carbono-carbono nas moléculas de lignina, promovendo a redução desse componente nos matérias lignocelulósicos. Outro ponto importante é a possibilidade de recuperação e reutilização dos reagentes alcalinos empregados nos processos (MAFA et al., 2020).

O emprego do NaOH também pode ser realizado em conjunto com outras tecnologias para intensificar os efeitos desse pré-tratamento. Muthuvelu e colaboradores (2019) analisaram os efeitos do pré-tratamento com NaOH (0,5% m/v) assistido por ultrassom sob diferentes biomassas típicas da Ásia. Os resultados demonstraram que as biomassas submetidas ao pré-tratamento apresentaram deslignificação considerável, aumento da porosidade e maior liberação de carboidratos. De forma similar, Zhao et al. (2020) testaram os diferentes pré-tratamentos com água quente (*liquid hot water*), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% m/v) e NaOH (1% m/v) sob a *Cannabis sativa*, constatando que o pré-tratamento alcalino promoveu os mais altos rendimentos de glicose e etanol devido à sua eficiente performance na remoção de lignina (58,6–75,3%).

### 3.4.5. Pré-tratamento utilizando líquido iônico

A utilização dos LIs no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica tem atraído significativa atenção da comunidade científica. Estes sais permanecem liquefeitos a temperatura ambiente, e apresentam propriedades satisfatórias para seu emprego em diversos ramos da química, dentre elas: não inflamabilidade, baixa pressão de vapor, estabilidade química e térmica, e a possibilidade combinação de diferentes cátions e ânions, de acordo com finalidade específica de cada processo químico (BRANDT et al., 2013; HALDER et al., 2019). A Figura 6 demonstra alguns dos cátions e ânions mais comuns formadores dos LIs.

**Figura 6-** Principais cátions e ânions formadores de líquidos iônicos



Fonte: WANG et al. (2016)

Os LIs são amplamente reconhecidos como “solventes verdes” pois são menos poluentes a medida em que, apresentam em sua grande maioria baixíssima toxicidade, e são potencialmente recuperáveis após as reações. Tais características conferem aos LIs uma ampla gama de aplicação nos processos químicos, bem como nas biorrefinarias baseadas em materiais lignocelulósicos, como possíveis agentes de separação, dissolução, fracionamento e pré-tratamento destes materiais (PETELEIRO et al., 2016).

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com LI demonstrou-se eficiente na redução da cristalinidade da celulose e os teores de hemicelulose e lignina, além de aumentar a área superficial desses polímeros e o rendimento dos açúcares disponibilizados após a degradação, tudo isso em condições moderadas de temperatura e pressão ambiente (DIBBLE et al., 2011).

O potencial de dissolução da celulose é considerado uma aplicação industrialmente atraente para os LIs, devido aos bons índices de solubilidade da celulose, à possibilidade de recuperação da celulose dissolvida nas soluções iônicas (que pode reprecipitada adicionando-



se água ou solventes para formação de filmes e fibras) e pela baixa toxicidade das reações (BRANDT et al., 2013).

Normalmente, o processo de pré-tratamento com LIs, ocorre em uma mistura bifásica de material lignocelulósico (biomassa já seca e moída) e LI na relação sólido/líquido, a uma determinada temperatura e período de tempo. Após a dissolução total ou parcial da biomassa, é adicionado um agente precipitante ou antissolvente (como água, acetona, diclorometano e acetonitrila) para que ocorra precipitação da fração rica em glucana da biomassa dissolvida (DIBBLE et al., 2011). Essa fração é então lavada para remoção do excesso de LI, e os demais líquidos de precipitação e águas de lavagens são processados visando a recuperação do LI e da biomassa remanescente. Ao fim do processo, a fração regenerada da biomassa demonstra ser composta essencialmente por carboidratos, enquanto a lignina é parcialmente extraída da mistura de LI e antissolvente (LOPES et al., 2013).

No trabalho desenvolvido por Lopes e colaboradores (2013), a palha de trigo foi pré-tratada com acetato de 1-etil-3-metilimidazol ([EMIM][CH<sub>3</sub>COO]), esses autores obtiveram um rendimento de 45% de açúcares totais % (m/m<sub>biomassa</sub>) e a lignina recuperada apresentou 87 % em peso de pureza.

A reciclagem dos LIs e remoção eficiente dos solutos inutilizados da biomassa residual, se apresentam como uns dos maiores desafios à utilização dos LIs como metodologia de pré-tratamento em larga escala, tendo em vista que os LIs são mais caros que a maioria das tecnologias de pré-tratamento. Portanto, estudos que explorem o potencial de utilização dos LIs no pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas são de fundamental importância para a viabilidade econômica da técnica (DIBBLE et al., 2011; HALDER et al., 2019).

### 3.5 Hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica

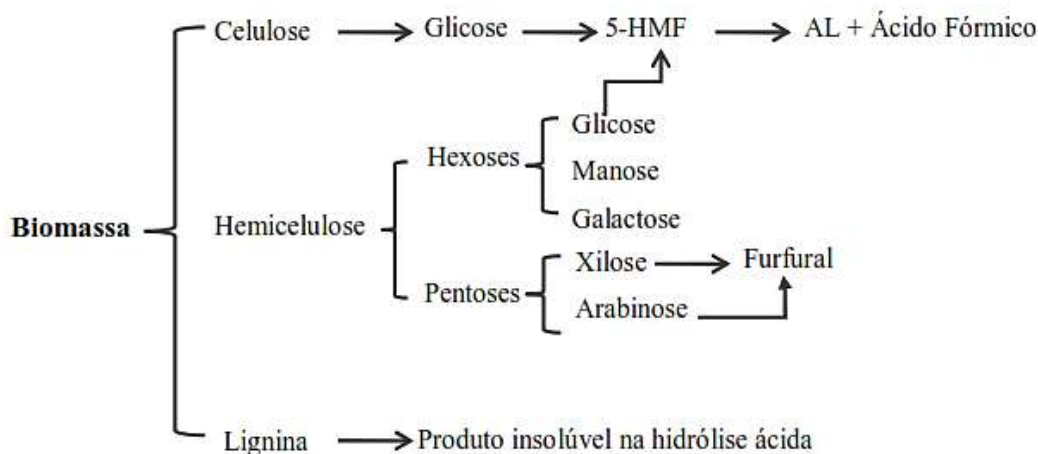
A hidrólise de materiais lignocelulósicos constitui uma etapa essencial para produção de açúcares e bioprodutos. Os métodos convencionais de hidrólise são baseados em rotas termoquímicas, na qual ácidos concentrados ou diluídos são empregados como catalisadores, e rotas bioquímicas, que utilizam de enzimas como catalisadores. De forma geral, ambos os métodos necessitam da etapa prévia pré-tratamento do material lignocelulósico a ser hidrolisado (WIJAYA et al. 2014).

A hidrólise ácida é um dos métodos mais utilizados dentre as rotas termoquímicas. Nesse processo geralmente são empregados ácido sulfúrico ou ácido clorídrico a temperaturas moderadas (100 a 150 °C). As principais vantagens desse método em comparação a hidrólise

enzimática estão relacionadas a alta taxa de reação, que implica diretamente em menores tempos reacionais e a boa eficiência na recuperação de açúcares. Além disso o alto custo das enzimas faz com que a hidrólise ácida seja o método mais empregado comercialmente. No que diz respeito às desvantagens, os maiores gargalos dessa técnica estão atrelados a elevada toxicidade e poder de corrosão dos reagentes utilizados, o que implica no emprego de reatores mais resistentes. A recuperação do ácido também se faz necessária para viabilidade do método em larga escala (LENIHAN et al. 2010; WIJAYA et al. 2014).

Durante a hidrólise da biomassa, os ácidos liberam prótons que agem nas ligações glicosídicas entre os monômeros formadores das cadeias poliméricas da celulose e hemicelulose. O rompimento de tais ligações libera diversos compostos, principalmente, açúcares como glicose, xilose e arabinose. No entanto, são liberados também FF, proveniente da degradação de pentoses, e HMF, oriundo da degradação da glicose. Outros produtos que podem ser formados são o ácido acético e o AL, através da degradação do HMF (BEVILAQUA, 2010). A Figura 7 retrata um esquema simples dos produtos que podem ser obtidos através da hidrólise ácida.

**Figura 7** - Produtos que podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida da biomassa



Fonte: BEVILAQUA (2010)

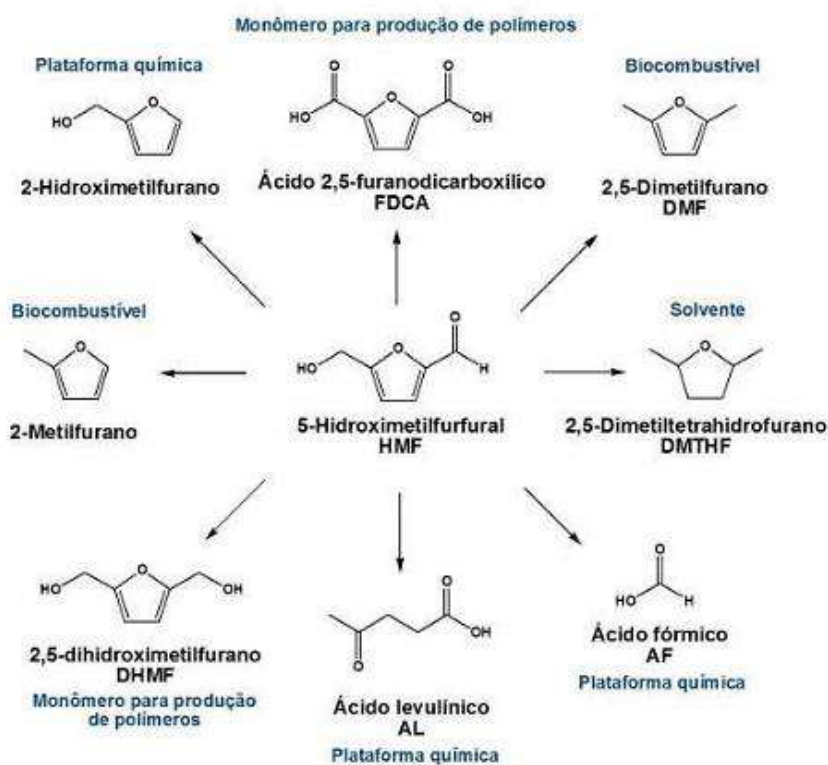
Świątek e colaboradores (2020) verificaram o efeito da temperatura e do tempo na hidrólise da madeira de faia com 0,05 mol/L de  $H_2SO_4$ . A maior concentração de glicose (12 g/L) foi observada na hidrólise à 220 °C e 10 min. de reação. Essa mesma temperatura também levou às maiores concentrações de HMF (2,75 g/L) e AL (3,75 g/L) entre 15 min. e 20 min. Já no que diz respeito ao FF, o maior rendimento, cerca de 1 g/L, foi obtido à 200 °C em 10 minutos de reação.

### 3.5.1. 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

O HMF foi sintetizado pela primeira vez por Dull e Kiermayer em 1895, e reconhecido, ainda em 2004, como um dos 10 compostos mais importantes que podem ser obtidas a partir de biomassa pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) devido ao seu enorme potencial como matéria prima para síntese de compostos da química base, polímeros, solventes e combustíveis (VAN PUTTEN et al., 2013; GALAVERNA; PASTRE, 2017).

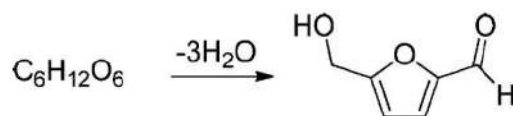
A molécula de HMF consiste em um anel furânico com os grupos funcionais aldeído e álcool. Essa configuração propicia a síntese de uma ampla gama de subprodutos de interesse, como polímeros verdes, precursores de combustíveis veiculares e de aviação. A Figura 8 mostra a estrutura do HMF, alguns de seus principais derivados e suas aplicações.

**Figura 8** - HMF, seus principais derivados e aplicações



Fonte: MELO (2016)

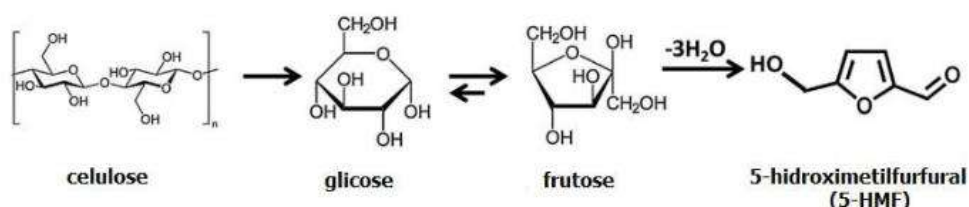
A síntese de HMF ocorre basicamente através da desidratação de hexoses catalisada por ácido, durante a qual as moléculas de água são consecutivamente removidas do açúcar. A utilização de frutose como substrato nessa reação, ou a isomerização da glicose em frutose para posterior desidratação são as principais rotas de produção de HMF (MELO et al, 2014). A Figura 9 mostra de forma simplificada a síntese de HMF a partir da desidratação de hexoses.

**Figura 9** - Desidratação de hexose em HMF

Fonte: VAN PUTTEN et al. (2013)

No entanto, esse processo envolve uma série de problemas especialmente relacionados à decomposição do HMF e formação de subprodutos, que diminuem consideravelmente o rendimento da síntese (MENEGAZZO; GHEDINI; SIGNORETTO, 2018).

Outro desafio atual a síntese de HMF em larga escala, é a utilização predominante dos xaropes ricos em açúcares extraídos de culturas energéticas, enquanto que uma grande gama de biomassas como resíduos agroflorestais lignocelulósicos poderiam ser utilizados como matéria prima, levando à práticas de fabricação mais baratas e sustentáveis (SCAPIN et al, 2020; YU e TSANG, 2017). Nesse sentido, a Figura 10 demonstra esquematicamente a possível rota de obtenção de HMF a partir da celulose.

**Figura 10** - Obtenção de HMF a partir da celulose

Fonte: Adaptado de IRIONDO et al. (2017)

Entretanto, a realização eficiente da transformação direta da celulose em HMF também é cercada de desafios, principalmente pela ocorrência de reações colaterais (como a formação de ácidos húmicos), pelo fato de diferentes rotas reacionais requererem catalisadores complementares (por exemplo, a isomerização da glicose é mais eficiente quando catalisada por uma base ao passo que a desidratação da frutose é catalisada por ácidos), bem como pelas condições experimentais não serem compatíveis com o HMF que é instável (DONATE, 2014).

Tendo em vista tais aspectos, e visando a produção mais eficiente e rentável de HMF, a utilização de LIs vêm sendo cada vez mais difundida, devido ao potencial dos mesmos em agirem como meio reacional e/ou catalisadores na reação de desidratação de hexoses (BAO et al., 2008). Além disso, a notável versatilidade dos LIs e sua capacidade de dissolução de

polímeros naturais como a celulose, faz com que esses sais possam ser utilizados também no pré-tratamento das biomassas, bem como na síntese direta ou “one-pot” de HMF a partir de diferentes matérias primas lignocelulósicas ou amiláceas (STÅHLBERG et al, 2011; YI; LEE; CHUNG, 2015).

Seja atuando como solventes ou catalisadores reacionais os LIs conferem mais sustentabilidade a produção de HMF, pois além de proporcionar resultados satisfatórios, são consideravelmente menos agressivos ao meio ambiente que os solventes orgânicos tradicionais (ROSATELLA; BRANCO; AFONSO, 2009).

Muitos trabalhos vêm sendo elaborados abordando a utilização dos LIs para síntese de compostos furânicos, especialmente em conjunto com outras técnicas auxiliares ou ainda, de determinados catalisadores reacionais. Como por exemplo, no trabalho de Li, Zhang e Zhao (2009), que sintetizaram HMF com 60% de rendimento a partir da celulose tratada com [BMIM][Cl] sob irradiação de micro-ondas (400 W) na presença de cloreto de cromo III.

Li e colaboradores (2020) utilizaram o LI [BMIM][OAc] e ultrassom (40 kHz/ 30 min) no pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar para produzir HMF com 65,72% de rendimento. Scapin et al. (2020) usaram cascas de arroz e de soja hidrolisadas com ácido sulfúrico como matéria prima para síntese de HMF e FF utilizando o LI [BMIM][Br], alcançando rendimentos de 34% de FF e 8,7% de HMF, e 59% de FF e 3,4% de HMF, para as cascas de arroz e de soja, respectivamente.

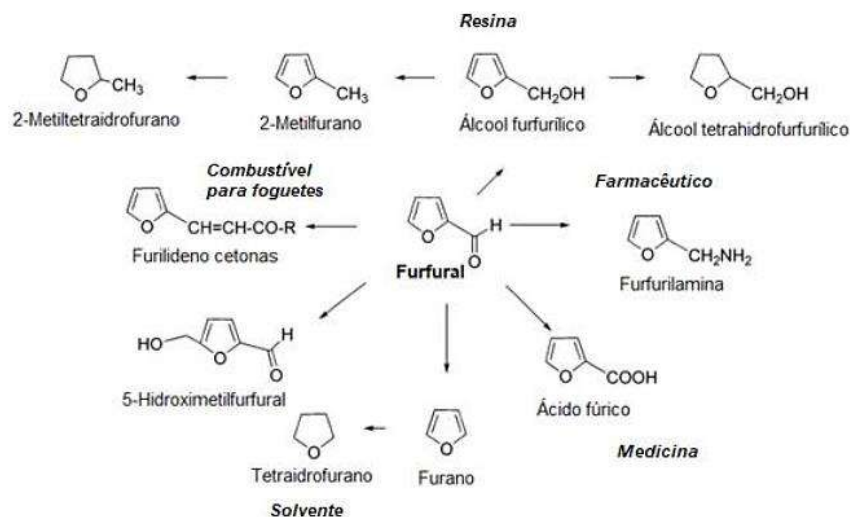
### 3.5.2. Furfural (FF)

O FF é um produto químico da plataforma renovável de bastante interesse para química fina, considerado, juntamente com o HMF, um dos 30 principais produtos derivados da biomassa de acordo com o Departamento de Energia dos EUA (DOE) (LOPES; MORAIS; LUKASIK, 2017). Trata-se de uma molécula formada por um anel furânico com um grupamento aldeído conjugado ao anel, com alta aplicabilidade industrial. Dados de sua comercialização em 2021, apontam um volume negociado de 428,9 ton. de FF, além de um crescimento esperado de 6,5% no faturamento com a comercialização desse produto entre os anos de 2020 a 2028 (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

Descoberto ainda na primeira metade do século XIX pelos químicos Döbereiner e Stenhouse (ACS, 2019), a versatilidade desta plataforma química permite produzir uma grande variedade de produtos químicos com diferentes propriedades e utilidades como solventes,

plásticos e aditivos para combustíveis (DELBECQ et al., 2018). A Figura 11 mostra a molécula de FF e alguns de seus derivados e suas aplicações.

**Figura 11** - Furfural, seus principais derivados e aplicações

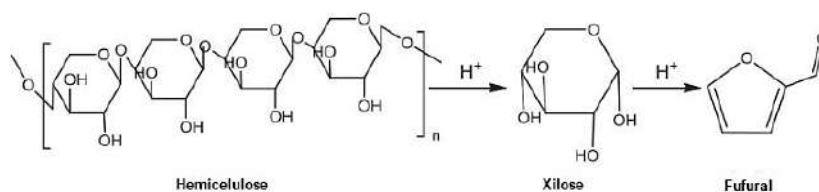


Fonte: Adaptado de CORMA, IBORRA e VELTY (2007)

Atualmente, a maior aplicabilidade do FF é como solvente, pois o carácter aromático do seu anel furânico e sua polaridade intermediária lhe proporciona boa seletividade para aromáticos e solubilidade parcial em substâncias polares e apolares. Como bloco de construção, o FF se destaca como ponto de partida para síntese do álcool furfurílico e outros heterocíclicos de cinco carbonos contendo oxigênio, como o furano, metilfurano, furfurilamina e ácido fúrico, por exemplo (MARISCAL, et al., 2012).

A síntese de FF ocorre através da desidratação natural de açúcares de cinco carbonos, como arabinose e xilose. A hidrólise ácida do xilano, biopolímero largamente encontrado na fração hemicelulósica da biomassa, em xilose e sua desidratação sucessiva é uma das principais rotas de produção de FF (Yan et al., 2014; MATSAGAR et al., 2017). A figura 12 mostra esquematicamente o processo de produção de furfural a partir da hemicelulose.

**Figura 12**-Síntese de furfural a partir da hemicelulose



Fonte: Adaptado de Yan et al. (2014)

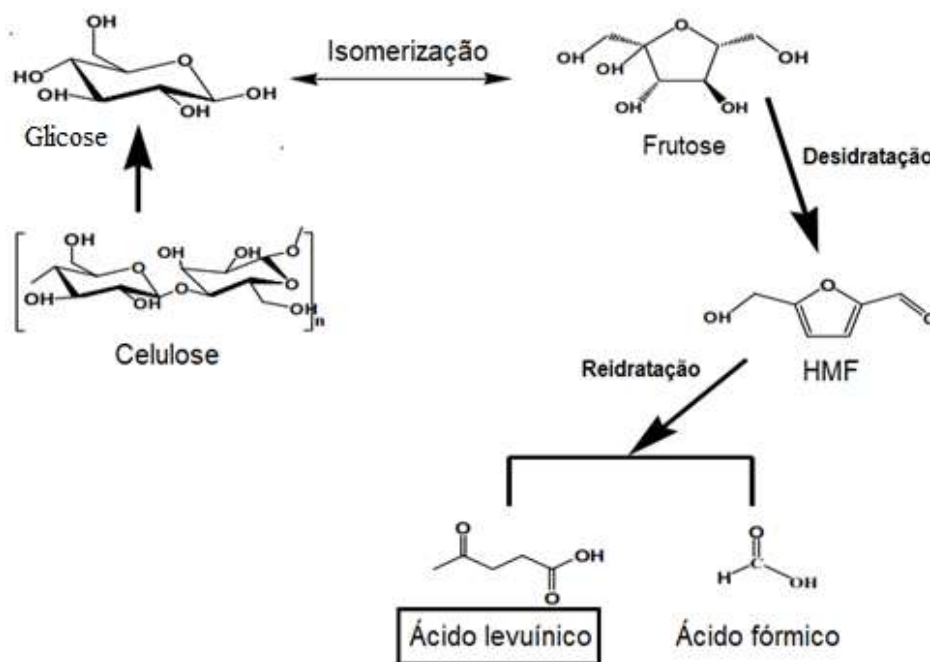
Em alguns casos, como por exemplo, ao usar substratos derivados de biomassa, a produção de FF é realizada em meios contendo não somente pentoses, mas também hexoses. Nestas situações, a desidratação de pentoses é comumente acompanhada por desidratação de hexoses resultando também na formação de HMF (PELETEIRO et al., 2016).

De maneira semelhante ao HMF, a produção de FF também é limitada por grandes inconvenientes, que resultam em rendimentos de síntese relativamente baixos (~50%). Tais problemas incluem a formação de huminas pela condensação do FF com intermediários da reação, resinificação e ainda, reações de fragmentação e decomposição da xilose (MARISCAL et al., 2012).

Nesse sentido, a utilização de LIs bem como, de tecnologias que promovam um maior rendimento de síntese, tem oferecido uma rota mais vantajosa na conversão de pentoses e pentosanas em FF (YAN, et al., 2014). Como por exemplo, Carvalho et al. (2015) utilizou a palha de trigo e o LI [BMIM][HSO<sub>4</sub>] à 160°C durante 156,6 min atingindo um rendimento de FF de até 36,2%. Zhang, Yu e Wang (2013) usaram a biomassa da madeira de pinho, [BMIM][Cl] e AlCl<sub>3</sub> como catalisador à 160°C e 3-4 min de reação, e obtiveram rendimentos de até 33,6% para FF e 24,2% para HMF.

### 3.5.3 Ácido Levulínico (AL)

O AL é considerado um dos mais importantes produtos químicos que podem ser obtidos através da biomassa. Uma das suas vias de síntese, envolve a hidrólise da biomassa lignocelulósica em glicose, seguida de isomerização de glicose em frutose, desidratação de frutose em HMF e finalmente, hidrólise de HMF sob condições ácidas, formando AL e ácido fórmico (ADELEYE et al., 2019). A Figura 13 demonstra o esquema simplificado de obtenção de AL a partir da celulose.

**Figura 13** -Degradação da celulose em ácido levulínico

Fonte: Adaptado de ADELEYE et al. (2019)

A presença das funções de ácido carboxílico e cetona na formação do AL conferem a ele uma elevada reatividade, permitindo sua utilização para formação de um grande número de derivados com significativas aplicações em diversos campos. Dentre suas principais aplicações incluem-se a síntese de solventes, polímeros, poliésteres, equipamentos eletrônicos, aditivos de combustíveis, produtos farmacêuticos e cosméticos. Devido a sua ampla aplicabilidade diversas estimativas apontam que até 2027 o mercado de AL atingirá um montante de US\$ 41,2 milhões comercializados (BEVILAQUA, 2010; TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2021).

Diversos solventes e catalisadores diferentes foram testados na síntese de AL. Khan e colaboradores (2018) obtiveram 47,52% de rendimento AL utilizando a biomassa de bambu a 110 °C por 60 min. usando o LI [C<sub>4</sub>(Mim)<sub>2</sub>][(2HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]. Apesar das muitas estratégias de síntese, a comercialização de AL em um patamar escalável ainda permanece subutilizada, sendo necessário o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e ecológicos que possam ser empregados no processo (MORONE, APTE e PANDEY, 2015).

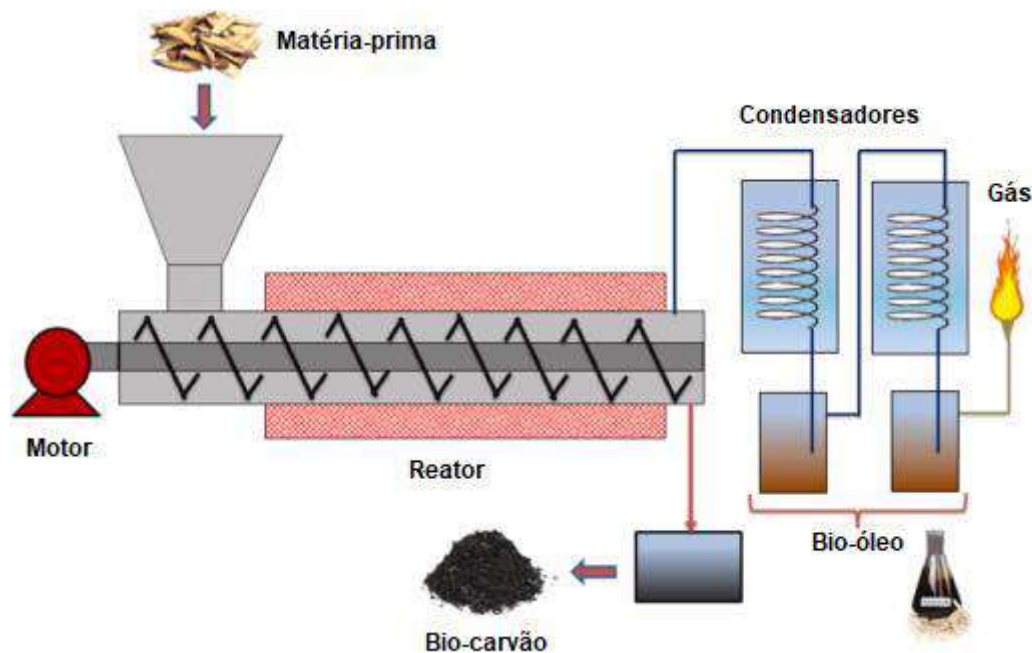
### 3.6. Pirólise da biomassa lignocelulósica

A pirólise de materiais lignocelulósicos é considerada o processo termoquímico mais utilizado para conversão da biomassa. Durante a pirólise a biomassa é degradada sob altas



temperaturas em ausência de oxigênio, produzindo biochar ou biocarvão (produto sólido), bio-óleo (líquido pirolítico) e gases (singás), em proporções diretamente relacionadas com o tipo de pirólise aplicada (rápida, intermediária ou lenta) (KRAUSE et al., 2019). A Figura 14 esquematiza as etapas de um processo de pirólise convencional e os principais produtos formados.

**Figura 14** - Pirólise a partir da biomassa e principais produtos gerados



Fonte: CAMPUZANO, BROWN e MARTÍNEZ (2019)

A pirólise rápida utiliza temperaturas que variam de 400 a 750 °C, com elevada taxa de aquecimento e baixos tempos de permanência (cerca de 0,5 seg.) de forma a evitar a formação de reações paralelas entre os produtos primários. A pirólise intermediária apresenta uma alta taxa de aquecimento, com temperaturas em torno de 500 °C e tempo de permanência de até 20 seg. Esses dois processos promovem a maior formação de produtos líquidos (bio-óleo) (NEMET, 2020).

A pirólise do tipo lenta é caracterizada pela baixa taxa de aquecimento, temperaturas que não excedem 500 °C e elevados tempos de permanência (NEMET, 2020). Apesar da pirólise lenta favorecer a produção de biochar e alcatrão (*tar*) pelos longos tempos de permanência, muitos exemplos da aplicação desse processo a nível industrial evidenciam o aproveitamento do bio-óleo e o bio-gás como fonte energética para pirólise. A comercialização de bioprodutos químicos de alto valor agregado gerados através da pirólise lenta como, acetona,

metanol, ácido acético, entre outros, constitui-se outra rota de atrativo interesse (FAHMY et al., 2018). A Tabela 3 demonstra os rendimentos médios dos principais produtos da pirólise de acordo com o tipo de processo.

**Tabela 3** - Rendimentos médios dos produtos da pirólise de acordo com o método empregado

Pirólise	Condições		Rendimentos (%)		
	Temperatura (°C)	Tempo de permanência	Biocarvão	Bio-óleo	Bio-gás
Lenta	200-500	5-30 min	35	30	35
Intermediária	320-500	10-20 seg.	20	50	30
Rápida	400-750	1-5 seg.	12	75	13

Fonte: NEMET (2020)

### 3.6.1. Bio-óleo

O bio-óleo, também conhecido como líquido de pirólise, é um produto de interesse obtido através da pirólise da biomassa e constitui-se um líquido orgânico de coloração preta-amarronzada. É formado pela rápida e simultânea despolimerização e fragmentação das frações de celulose, hemicelulose e lignina através da degradação térmica, gerando um produto final com alto conteúdo de água e centenas de componentes orgânicos como ácidos, álcoois, cetonas, furanos, fenóis, ésteres, éteres, açúcares, aldeídos, alquenos, nitrogênio e compostos oxigenados (HU et al., 2019; TORRI, 2013).

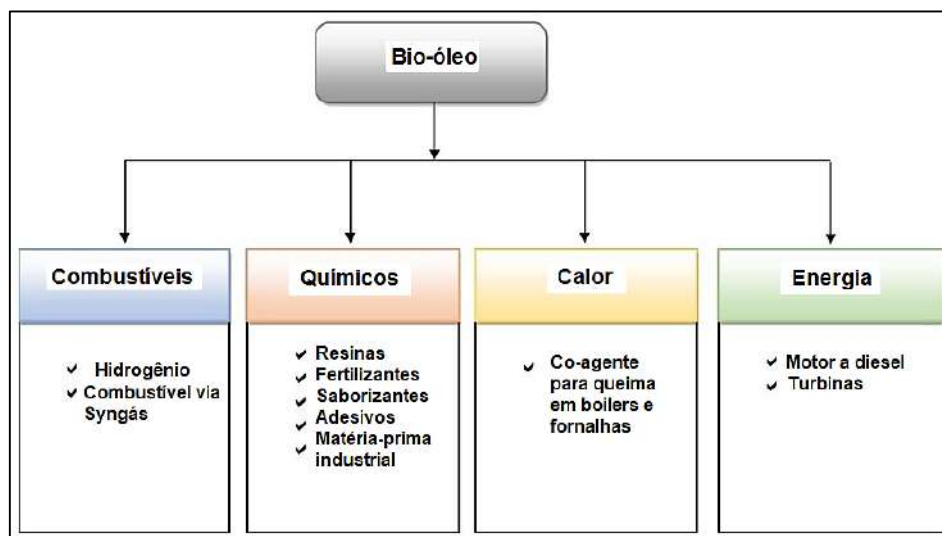
O rendimento médio de bio-óleo varia entre 50 a 75 % (m/m), sendo que geralmente, um alto conteúdo de celulose favorece a produção de bio-óleo, enquanto que biomassas com altos teores de lignina tendem a formação de bio-óleo com menores rendimentos (HU et al., 2019). A temperatura da pirólise é outro fator que influencia diretamente no rendimento do bio-óleo, que tende a aumentar com o incremento da temperatura, até atingir a temperatura máxima (ZADEH et al., 2020). A Tabela 4 compara as propriedades do bio-óleo obtido a partir da pirólise de madeira com óleo de alta densidade derivado do petróleo.

**Tabela 4** - Comparação entre algumas propriedades do bio-óleo de madeira e óleo de petróleo de alta densidade

Propriedade	Bio-óleo de madeira	Óleo de petróleo
Umidade	25%	0,1%
pH	2,5	-
Massa específica	1,20	0,94
C	56%	85%
H	6%	11%
O	38%	1%
N	0-01%	0,3%
Cinzas	0-0,2%	0,1%
Poder calorífico	17 MJ/kg	40 MJ/kg
Viscosidade (40 °C e 25% de água)	40-100 mPa/s	180 mPa/s
Sólidos	0,1%	1%

Fonte: Adaptado de TORRI (2013)

Apesar do crescente interesse pela aplicação do bio-óleo como substituinte de derivados fósseis, um dos grandes empecilhos a essa utilização em larga escala está relacionado ao alto conteúdo de água presente em sua composição e seu conseqüente reduzido poder calorífico. Tendo em vista tais aspectos, é de grande importância o desenvolvimento de mais pesquisas focadas no melhoramento do bio-óleo ou nas adaptações a serem feitas nos motores dos veículos sejam realizadas (LYU, WU e ZHANG, 2015). No entanto, o bio-óleo ainda desponta como uma promissora fonte de matéria-prima para produção de uma variedade de produtos de maior valor, como materiais de infraestrutura e commodities químicas (DANG et al., 2016). A Figura 15 mostra as possíveis aplicações do bio-óleo.

**Figura 15** - Possíveis aplicações do bio-óleo

Fonte: UDDIN et al. (2018)

A identificação e quantificação do conteúdo de um bio-óleo é geralmente realizada analiticamente por meio da técnica de Cromatografia Gasosa Associada à Espectrometria de Massas (GC-MS), que consiste na identificação dos compostos por meio de comparação entre os dados espectrais de massa obtidos na amostra com aqueles de um banco de dados confiáveis, como o do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), por exemplo. Além disso, o tempo de retenção de cada componente também é analisado a título de confirmação da identidade do mesmo (OYEBANJI et al., 2017). Outras técnicas de caracterização de bio-óleos são por Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (NMR) (BEN et al., 2019).

Pesquisas voltadas para análise da composição de vários bio-óleos identificaram a presença de certas famílias químicas em comum, bem como, constataram que a maioria dos compostos extraídos de bio-óleos são oxigenados, de alta polaridade e solubilidade em água. A composição do bio-óleo também é por sua vez, influenciada por inúmeras variáveis, como tipo de biomassa de origem e tamanho da partícula, taxa de aquecimento da pirólise e tempo de residência do material (ZADEH et al., 2020). A Tabela 5 apresenta alguns dos grupos químicos mais encontrados no bio-óleo obtido através da pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas.

**Tabela 5** - Principais grupos funcionais encontrados em bio-óleos provenientes da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica

Referência	Aldeídos	Ácidos	Álcoois	Cetonas	Fenóis	Ésteres
Sun et al. (2020)	X	X	X	X	X	X
Xue et al. (2019)	X	X	X	X	X	X
Lu et al. (2010)	X	X	X	X	X	
Liu et al. (2019)		X	X		X	
Lu et al. (2010) <sup>a</sup>	X	X		X	X	
Zhang et al. (2015)		X	X		X	X
Zhang et al. (2014)	X	X		X	X	
Baimoldina et al. (2019)	X	X	X	X	X	X
Vichaphund et al. (2019)	X	X	X	X		X

Fonte: Adaptado de GRAMS (2020)

#### 4. REFERÊNCIAS

- ADELEYE, A. T. et al. A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals. **AIMS Energy**, v.7, n.2, p.165–185, 2019. <https://doi.org/10.3934/energy.2019.2.165>
- AGUDELO, R. A.; GARCIA-APARICIO, M. P.; GORGENS, J. F. Steam explosion pretreatment of triticale (X Triticosecale Wittmack) straw for sugar production. **New Biotechnol**, v.33, n.1, p. 153–163, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2015.10.001>
- ÁLVAREZ, C.; REYES-SOSA, F. M. E DÍEZ, B. Enzymatic hydrolysis of biomass from wood. **Microbial biotechnology**, v.9, p.149–156, 2016.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY- ACS. **Molecule of the Week Archive Furfural**. Nov. Disponível em: [week/archive/f/furfural.html](https://www.acs.org/pressroom/2021/10/week-archive-furfural.html). Acesso em 24 de outubro de 2021
- ANSILIERO, R., CANDIAGO, N. T., COMUNELLO, H. H., MORAES, J. D., SIMON, G., & Souza, E. L. de. **Alternativas para aproveitamento de resíduos de frutas – uma revisão**. Anuário Pesquisa E Extensão Unoesc Videira, v. 5, e24976, 2020. Disponível em: <https://unoesc.emnuvens.com.br/apeuv/article/view/24976>. Acesso em: 10 out. 2021
- ARCANJO, M. C. N. **Utilização de resíduos de frutos típicos do Brasil na produção e composição nutricional da larva de *Tenebrio Molitor***. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.
- BAIMOLDINA, A.; PAPADIKIS, K.; KONYSHEVA, EY. Diverse impact of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with nano/micro-sized shapes on the catalytic fast pyrolysis of pinewood: Py-GC/MS study. **J Anal Appl Pyrolysis**, v.139, n.145, 2019.
- BAO, Q. et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid. **Catalysis Communications**, v.9, n. 6, p. 1383-1388, 2008. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.002>.
- BARBOSA, C. **Festa do Cupuaçu: a importância sociocultural para Presidente Figueiredo**. 2021. Disponível em: <https://atelieramazonico.weebly.com/cumbuca-cultural/festa-do-cupuacu-a-importancia-sociocultural-para-presidente-figueiredo>. Acesso em 10 out. 2021.
- BARIANI, M. Et al. Furfural production from rice husks within a biorefinery framework. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 2, p. 1-14, 20, 2020.
- BARUAH, J. et al. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. **Frontiers in Energy Research**, v.6, p. 1-19, 2018. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>
- BASKI, S. et al. Valorization of Lignocellulosic Waste (*Crotalaria juncea*) Using Alkaline Peroxide Pretreatment under Different Process Conditions: An Optimization Study on Separation of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose. **Journal of Natural Fibers**, v.16, n.5, 2019. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1431998>

BEN H. et al. Comprehensive Characterization of Pyrolysis Oil from Softwood Barks. **Polymers** (Basel), v.11, n.9, 1387, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11091387>

BEVILAQUA, D. B. **Produção de Ácido Levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. 87f. 2010.

BINDER, J. B. et al. Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan. **Chemsuschem**, v.3, n. 11, p. 1268-1272, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000181>

BRANDT, A. et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **GreenChemistry**, v. 15, n.3, p. 550-583, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>

BRENELLI, L.B.; FIGUEREDO, F. L.; DAMASIO, A.; FRANCO, T.T.; RABELO, S.C. **Bioresource Technology**, v. 313, 123637, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123637>

BUSSEMAKER, M. J.; ZHANG, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 10, p. 3563-3580, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie3022785>

CARVALHO, A. V.; LOPES, A. M. da C.; BOGEL-LUKASIK, R. Relevance of the acidic 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate ionic liquid in the selective catalysis of the biomass hemicellulose fraction. **Rsc Advances**, v.5, n. 58, p. 47153-47164, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra07159c>

CARRAMILO, R. **Cupuaçu: a paixão exótica do mercado internacional**. 2019. Disponível em: <https://www.prismajr.org/cupuacu>. Acesso em 20 de jan. 2022.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412-1421, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>

CHOWDHURY, R. et al. Indian Agro-wastes for 2G Biorefineries: strategic decision on conversion processes: Strategic Decision on Conversion Processes. **In: Sustainable Energy Technology and Policies**, p. 353-373, 2018. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7188-1\\_16](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7188-1_16)

CLARK, J. H.; LUQUE, R.; MATHARU, A. S. Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 183-207, 2012.

COHEN, K. de O.; JACKIX, M. de N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 1, p. 182-190, 2005. **National Library of Medicine**. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081014>

DA SILVA, V. L. et al. A kinetic study on microwave-assisted conversion of cellulose and lignocellulosic waste into hydroxymethylfurfural/furfural. **Bioresource Technology**, v.180, p. 88-96, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.0890960-8524/>

DELBECQ, F. et al. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—A Review of Recent Advances in the Production of Furfural. **Frontiers in Chemistry**, v.6, p. 1-29, 2018. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00146>

DIBBLE, et al. A facile method for the recovery of ionic liquid and lignin from biomass pretreatment. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3255-3264, 2011.

DONATE, P. M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.6, n. 2, p.101-117, 2014. ISSN 1984-6428.

DUANGWANG, S. et al. Pilot-scale steam explosion for xylose production from oil palm empty fruit bunches and the use of xylose for ethanol production. **Bioresour Technol**, v. 203, p.252–258, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.065>

DUSSÁN, K. J. et al. Dilute-acid Hydrolysis of Cellulose to Glucose from Sugarcane Bagasse. **Chemical Engineering Transactions**, v. 38, 2014. <https://doi.org/10.3303/CET1438073>

EDEM, C. et al. Emerging Physico-Chemical Methods for Biomass Pretreatment, Fuel Ethanol Production from Sugarcane, **IntechOpen**, 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/62681>. Acesso em: 28 nov. 2021.

EERHART, A. J. J. E. et al. Fuels and plastics from lignocellulosic biomass via the furan pathway; a technical analysis. **RSC Adv**, v.4, n.7, p. 3536–3549. 2014. <https://doi.org/10.1039/C3RA43512A>

EMBRAPA. **Amazônia é berço de frutas nativas de alto potencial comercial**. 2016. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/14818376/amazonia-e-berco-de-frutas-nativas-de-alto-potencial-comercial>. Acesso em: 28 nov. 2021.

FAHMY, T.Y.A. et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environ Dev. Sustain**, v. 22, p. 17–32, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>

FELIPE CAMPUZANO, ROBERT C. BROWN, JUAN DANIEL MARTÍNEZ. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, 2019, p. 372-409. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter e Co. 1989.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Production of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Biomass: synthetic challenges and applications as building block in polymers and liquid fuel production. **Revista Virtual de Química**, v.9, n. 1, p. 248-273, 2016. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170017>

GOLVEIA, J. C. S. et al. Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) residue and its potential application in the bioremediation of 17-A-ethinylestradiol as a *Pycnoporus sanguineus* laccase-inducer. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 48, n.6, p. 541-548, 2018. <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1466161>



GONDIM, T. M. de S. et al. **Aspectos da produção de cupuaçu**. EMBRAPA, v. 67, 43 p. 1<sup>o</sup>ed. EMBRAPA. Rio Branco, dez. 2001. ISSN: 0104-9046.

GRAMS, J. Chromatographic analysis of bio-oil formed in fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 65-77, 2020.  
<https://doi.org/10.1515/revac-2020-0108>

**GRAND VIEW RESEARCH**. Furfural Market Size, Share & Trends Analysis Report By Process, By Raw Material (Corncob, Sugarcane Bagasse), By Application (Furfuryl Alcohol, Solvent), By End-use (Pharmaceutical, Refineries), And Segment Forecasts, 2021 – 2028. 110 p.,2021. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-market>. Acesso em: 28 nov. 2021.

HALDER, P. et al. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 268-292, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310-318, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>

HE, R, et al. The Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from Glucose in Biphasic System by Phosphotungstic Acidified Titanium–Zirconium Dioxide. **Waste and Biomass Valorization**, v.9, n.4, 657–668, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-020-00810-1>

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>

JIKAI ZHAO, YOUJIE XU, WEIQUN WANG, JASON GRIFFIN, DONGHAI WANG. Conversion of liquid hot water, acid and alkali pretreated industrial hemp biomasses to bioethanol. **Bioresource Technology**, v. 309,123383, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123383>

JUN SEOK KIM, Y.Y. LEE, TAE HYUN KIM. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>

KAAR, W. E; GUTIERREZ, C. V.; KINOSHITA, C.M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. **Biomass Bioenerg**, v. 14, n.3, p. 277–287, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)10038-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10038-1)

KHAN, A. S. et al. Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, v.181, 208-214, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.064>

KRAUSE, M. C. et al. Production and Characterization of the Bio-Oil Obtained by the Fast Pyrolysis of Spent Coffee Grounds of the Soluble Coffee Industry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 30, n. 8, p. 1608-1615, 2019. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190059>

KUMAR, R. et al. Lignin: Drug/Gene Delivery and Tissue Engineering Applications. *Int J Nanomedicine*, v.16, p. 2419-2441, 2021. <https://doi.org/10.2147/IJN.S303462>

LEMÕES, J. S. **Produção de etanol de segunda geração a partir de Arundo donax L.** 2017. 120 f. Tese (doutorado em química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

LENIHAN, P. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.156, n. 2, p. 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.061>

LI, C.; ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 38, p. 5403-5405, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.07.053>

LIMA, M. C. R.; CASTRO, D. F. Estudo da viabilidade do aditivo de casca de cupuaçu em concreto sob o aspecto da resistência a compressibilidade. **Scientia Amazonia**, v.7, n.1, Liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p.20-25, 2016.

MELO, F. C. de. **Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando Líquidos Iônicos.** Tese (doutorado em Ciências dos Materiais). 2016. 122 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

LIU Y. et al. Hydro-pyrolysis and catalytic upgrading of biomass and its hydroxy residue fast pyrolysis vapors. **Energies**, v.12, 3474, 2019.

LIU, S.; ABRAHAMSON, L. P.; SCOTT, G. M. Biorefinery: ensuring biomass as a sustainable renewable source of chemicals, materials, and energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 1-4, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.042>

LOPES, A M. et al. Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: wheat straw fractionation. : Wheat straw fractionation. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 198-208, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.032>

LOPES, A. M. da C. et al. Sustainable catalytic strategies for c5-sugars and biomass hemicellulose conversion towards furfural production. **Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources**, p. 45-80, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4172->

LOPÉZ, P. A. B. **Avaliação da Cadeia Produtiva do Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (willd. Ex spreng.) Schum.) Nos municípios de Itacoatiara, Presidente Figueiredo e Manaus.** Dissertação (Mestrado em Agricultura no Trópico Úmido (ATU)). 99 f. Manaus, 2015.

LORENCINI, P. Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio. Dissertação (mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo. 74f. 2013.

LU, Q. et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study. **Energies**, v. 3, 1805, 2010.

- LU, Q. et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts. **Ind Eng Chem Res**, v.49, 2010.
- LYU G, WU S.; ZHANG H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions. **Front. Energy Res.**, v.3, p. 28, 2015.  
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00028>
- MACHADO, G. et al. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. **Natural Resources**, v.7, p.115-129, 2016. <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2016.73012>
- MAFA, M.S.; MALGAS, S.; BHATTACHARYA, A.; RASHAMUSE, K.; PLETSCHKE, B.I. The Effects of Alkaline Pretreatment on Agricultural Biomasses (Corn Cob and Sweet Sorghum Bagasse) and Their Hydrolysis by a Termite-Derived Enzyme Cocktail. **Agronomy**, v.10, 1211, 2020. <https://doi.org/10.3390/agronomy10081211>
- MARISCAL, R. et al. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1144-1189, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ee02666k>
- MARZIALETTI, T. et al. Dilute acid hydrolysis of loblolly pine: a comprehensive approach. **Ind Eng Chem Res.**, v. 47, n.19, p. 7131–7140, 2008. <https://doi.org/10.1021/Ie800455f>
- MELO, F. C. de. et al. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p.2378-2384, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140256>
- MENEGAZZO, F.; GHEDINI, E.; SIGNORETTO, M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. **Molecules**, v. 23, n.9, p. 2201, 2018. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23092201>
- MENEGAZZO, F.; GHEDINI, E.; SIGNORETTO, M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. **Molecules**, v. 23, n.9, p. 2201, 2018. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23092201>
- MIKULSKI, D.; KIOSOWSKI, G. Efficiency of dilute sulfuric acid pretreatment of distillery stillage in the production of cellulosic ethanol. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 424-433, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.005>
- MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO- MEC. **Cupuaçu**. Brasília, 2007.
- MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.51, p. 548-565, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.032>
- MUTHUVELU, K. S. et al. Evaluation and characterization of novel sources of sustainable lignocellulosic residues for bioethanol production using ultrasound-assisted alkaline pre-treatment. **Waste Management**, v.87, p.368–374, 2019. <https://doi.org/doi:10.1016/j.wasman.2019.02.015>

NEMET, Y.K. S. **Caracterização de Bioprodutos da Pirólise de Biomassa de Baru (*Dipteryx Alata Vog*) e seu Potencial como Coadjuvantes Tecnológicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), 70f. 2020.

NIJU, S. M. SWATHIKA, M. BALAJI, Chapter 10 - Pretreatment of lignocellulosic sugarcane leaves and tops for bioethanol production. Editor(s): Abu Yousuf, Domenico Pirozzi, Filomena Sannino, **Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels**, Academic Press, Gruyter. Berlin, v. 613, p. 1989. ISBN 3110120593.

OGEDA, T. L.; PETRI D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Revista Química Nova**, v.33, n.7, p. 1549-1558, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>  
OYEBANJI, J. A. Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy biomass. **Biofuels**, v.9, p.1-9, 2019. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1284473>

PELETEIRO, S. et al. Furfural production from Eucalyptus wood using an Acidic Ionic Liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, n.1, p. 20-25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.049>

PFAU, S. F. Residual Biomass: A Silver Bullet to Ensure a Sustainable Bioeconomy? **The Third European Conference on Sustainability, Energy & the Environment**. Official Conference Proceedings, p. 295-312, 2015.

PIPPO, A. W.; ROCHA, J. D.; MESA-PÉREZ, J. M.; OLIVARES-GÓMEZ, E.; CORTEZ, L. A. B. In Ortega, E. & Ulgiati, S. (editors): **Proceedings of IV Biennial International Workshop “Advances in Energy Studies”**. Unicamp, Campinas, SP. P. 401-408, 2004.

PIRES, C. et al. Desafios para utilização de Frutos Amazônicos Sazonais obtidos por extrativismo na Indústria de Alimentos. In: ALMEIDA, A. F; SANTOS, C. C. A. A. (organizadores). **Frutos Amazônicos: Biotecnologia e Sustentabilidade**, 2020. ISBN: 978-65-89119-14-2.

PUZIOL, L. C. et al. **Analysis of the volatile compounds present in the bark of the cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. In: 6° Brazilian Conference on Natural Products.

QUINTERO-RAMIREZ, R. Hydrolysis of lignocellulosic biomass, p.717-732. In Luis Augusto Barbosa Cortez (Coord.). **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability**, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. [http://dx.doi.org/10.5151/BlucherOA-Sugarcane-SUGARCANEETHANOL\\_60](http://dx.doi.org/10.5151/BlucherOA-Sugarcane-SUGARCANEETHANOL_60)

RAHMATI, S. et al. Pretreatment and fermentation of lignocellulosic biomass: reaction mechanisms and process engineering. **React. Chem. Eng.**, v.5, p. 2017-2047, 2020.

RAMBO, M.K.D.; SCHMIDT, F.L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696-703, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>

REHMAN M.S.U, KIM I., CHISTI Y., HAN JI: Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. **Energy, Education, Science and Technology**, v.28, p. 1391-1410, 2013.

RIBEIRO, G. D. **A cultura do cupuaçuzeiro em Rondônia- 2º Ed.** 43 p. EMBRAPA-CPAF Rondônia, 2000.

ROSATELLA, A. A.; BRANCO, L. C.; AFONSO, C. A. M. Studies on dissolution of Carbohydrates in ionic liquids and extraction from aqueous phase. **Green Chemistry**, v. 11, n.9, p. 1406-1413, 2009. <https://doi.org/10.1039/B900678H>

SANTANA JUNIOR, C. C. et al. Avaliação de diferentes pré-tratamentos químicos em biomassas de baru para obtenção de bioprodutos. **Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 7, n. 1, p. 27-35, 2020. <http://dx.doi.org/10.20873/uftv7-7276>

SANTOS, E. C. S. et al. **Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia.** In Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2004.

SANTOS, F.A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v.35, n.5, p. 1004-1010, 2012. <https://doi.org/10.1590/S010040422012000500025>

SCAPIN et al. Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 31, n.7, p. 1383-1391, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>

SCAPIN, E. et al. Sustainable production of furfural and 5-hidroximetilfurfural from rice husks and soybean peel by using ionic liquid. **Food Science and Technology**, v. 40, supl.1, p.83-87, 2020. <https://doi.org/10.1590/fst.04419>

SHARMA, H. K.; XU, C.; QIN, W. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: an overview. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 2, p. 235-251, ago. 2017. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0059-y>

SLIDE TO DOC. **Misso Presentear o mundo com os sabores da.** Disponível em: <https://slidetodoc.com/misso-presentear-o-mundo-com-os-sabores-da/>. Acesso em: 28 nov. 2021. Acesso em: 28 de nov. de 2021.

SOCHA, L. B.; PINHEIRO, R. B. M. Cupuaçu: a fruta globalizada. **Rev. Gest. Sust. Ambient.** v.4, n.2, p.554-567, out.2015/ mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v4e22015554-567>

SOLARTE-TORO et al. Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: a review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 587-601, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024>

SOUZA, J. M. L. et al. Monitoring and Optimization of Cupuaçu Seed Fermentation, Drying and Storage Processes. **Microorganisms**, v.8, 1314, 2020. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8091314>

STÅHLBERG, T. et al. Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural in Ionic Liquids: paving the way to renewable chemicals. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 451-458, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000374>

STEINBACH, D.; KRUSE, A.; SAUER, J. Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review. **Biomass Conv. Bioref.**, v.7, p. 247–274, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0243-0>

SUBHEDAR, P.B.; GOGATE, P.R. Chapter 6- Use of ultrasound for pretreatment of biomass and subsequent hydrolysis and fermentation. **Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery**, p. 127-149, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00006-2>

SUN, T. et al. Fast corn stalk pyrolysis and the influence of catalysts on product distribution. **Bioresour. Technol.**, v. 301, 122739, 2020.

ŚWIĄTEK, K. et al. Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation. **Catalysts**, v. 10, 437, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10040437>

TAKKELLAPATI, S.; LI, T.; GONZALEZ, M. A. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 7, p. 1615-1630, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>

TESSMANN, M. S. et al. Bioproducts from agro-industrial plant residues: opportunities for sustainable reuse. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.9, p.89356-89381 sep.2021.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise de serragem de *Eucalyptus sp.* (hardwood) e *Picea abies* (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 122 f. 2013.

**TRANSPARENCY MARKET RESEARCH**. Levulinic Acid Market (Application: Agriculture, Plasticizers, Cosmetics, Food & Beverages, Pharmaceutical, and Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2019 – 2027. Acesso em 28 de nov. 2021. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/levulinic-acid-market.html>

UDDIN, M.N. et al. An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis **Technologies**. **Energies**, v.11, n.11, 3115. <https://doi.org/10.3390/en11113115> Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2017.

VAN PUTTEN, R. et al. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chemical Reviews**, v. 113, n.3, p. 1499-1597, fev. 2013. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>

VAZ JÚNIOR, S. **Estratégias para o uso de biomassa em química renovável**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012.

VICHAPHUND S, SRICHAROENCHAİKUL V, ATONG D. Selective aromatic formation from catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* residues using ZSM-5 prepared by microwave-assisted synthesis. **J Anal Appl Pyrolysis**, v.141, 104628, 2019.

WANG, J. et al. Recent development of ionic liquid membranes. **Green Energy & Environment**, v.1, n. 1, p. 43-61, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.05.002>

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. : A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, set. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

WATKINS, D. et.al. **Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of Materials Research and Technology**, v.4, p. 26-32, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>

WIJAYA, Y. P., et al. Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.164, p.221-231, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.084>

XUE, Z. et al. Performance of catalytic fast pyrolysis using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with compound modification of ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. **Catalysts**, v.9, n.84, 2019.

YAN, L. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 462-466, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.148>

YAN, L. et al. Production of Levulinic Acid from Bagasse and Paddy Straw by Liquefaction in the Presence of Hydrochloride Acid. **Clean Soil Air Water**, v.36, n. 2, p.158-163, 2008. <https://doi.org/10.1002/clen.200700100>

YI, Y.; LEE, J.; CHUNG, C. Conversion of plant materials into hydroxymethylfurfural using ionic liquids. **Environmental Chemistry Letters**, v. 13, n. 2, p. 173-190, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-015-0503-9>

YU, I. K. M. et al. Catalytic valorization of starch-rich food waste into hydroxymethylfurfural (HMF): controlling relative kinetics for high productivity. **Bioresource Technology**, v.237, p.222-230, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.017>

ZADEH, Z. E. et al. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. **Processes**, v.8, n.7, 799, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8070799>

ZHANG, B. et al. Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites. **Fuel Process Technol.**, v.138, n. 430, 2015.

ZHANG, L.; YU, H.; WANG, P. Solid acids as catalysts for the conversion of d-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 515-521, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.054>

ZHANG, T. Y.; KUMAR, R.; WYMAN, C. E. Sugar yields from dilute oxalic acid pretreatment of maple wood compared to those with other dilute acids and hot water. **Carbohydr Polym**, v. 92, n.1, p. 334–344, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.070>

ZHANG, X. et al. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts. **J Anal Appl Pyrolysis**, v.108, n.35, 2014.

ZHUANG, X. et al. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource technology**, v.199, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.051>

ZOGLAMI, A.; PAES, G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Front. Chem.*, v.7, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>

ZU, S. et al. (2014). Pretreatment of corn stover for sugar production using dilute hydrochloric acid followed by lime. **Bioresource Technology**, v.152, p.364–370.



**5. Artigo I - Pré-tratamentos assistidos por ultrassom aplicados à casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) da Amazônia Legal Brasileira sob o conceito de biorrefinaria**

.....

Artigo **original publicado com o título:** Ultrasound assisted pretreatments applied to cupuaçu husk (*Theobroma grandiflorum*) from Brazilian Legal Amazon for biorefinery concept, **na revista Journal of the Brazilian Chemical Society**, no dia 07 Jan 2022, ISSN **0103-5053**, DOI: **10.21577/0103-5053.20220005**, ahead of print

**Resumo:**

A casca do cupuaçu (CH) é o resíduo de um fruto comum de uma espécie nativa da Amazônia Legal Brasileira. O presente estudo investigou a influência do ultrassom (US) combinado com pré-tratamentos aquosos, ácidos, alcalinos e líquidos iônicos nos aspectos químicos e físicos do CH, bem como no rendimento da produção de plataformas químicas, 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) e furfural (FF), usando líquido iônico. Microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram usados para caracterizar a biomassa bruta e pré-tratada. Os maiores níveis de glicose (9,90 g/L) foram observados na fração líquida resultante do pré-tratamento Ácido + US seguido de hidrólise ácida. O pré-tratamento Líquido Iônico + US registrou o melhor desempenho na remoção de lignina. Com base nas análises de XRD, o ultrassom aumentou a cristalinidade de todas as amostras pré-tratadas como resultado da remoção da fração amorfa da celulose. No entanto, promoveu a acessibilidade aos reagentes adotados, aumentando a exposição à biomassa devido à cavitação. Os melhores rendimentos de HMF e FF foram registrados a partir da hidrólise da fração sólida resultante do pré-tratamento Ácido + US (12,94%) e Alcalino + US (48,84%), respectivamente. Esses resultados promissores indicam adicionalmente um desempenho satisfatório dos pré-tratamentos assistidos por ultrassom para a conversão simplificada e econômica de biomassa em produtos de alto valor agregado.

**Palavras-chave:** Pré-tratamento; Ultrassom; Casca de cupuaçu; Biorrefinarias; Compostos furfênicos;

## Introdução

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta nativa da Amazônia brasileira, predominantemente produzida na Amazônia Legal brasileira.<sup>1,2</sup> Sua comercialização aumenta a cada ano no mercado nacional e internacional por meio da venda de sua polpa.<sup>3</sup> Aproximadamente 43% da fruta é composta por casca, com cerca de 172.000 toneladas desse resíduo sendo geradas por ano.<sup>4,5</sup>

O uso dessa grande quantidade disponível de casca de cupuaçu como fonte de biomassa lignocelulósica pode contribuir para a preservação do bioma amazônico. Uma vez que incentivaria a manutenção de espécies nativas da Amazônia, que vêm sofrendo um amplo processo de desmatamento e inserção de monoculturas agrícolas, causando graves danos ambientais.<sup>6</sup>

No entanto, um dos principais obstáculos para a utilização de materiais lignocelulósicos de forma competitiva está no desenvolvimento de tecnologias de processamento de baixo custo que possam ser utilizadas em escala industrial.<sup>7</sup> O pré-tratamento é o processo a que os materiais lignocelulósicos são submetidos para remover a lignina, ampliar a área de superfície da biomassa, descristalizar a celulose e despolimerizar a fração holocelulósica para torná-la mais acessível para a obtenção dos carboidratos necessários à bioconversão.<sup>8</sup>

Várias tecnologias de pré-tratamento são descritas na literatura. Os pré-tratamentos alcalinos e com ácido diluído destacaram-se entre os mais comuns por sua boa eficiência em aumentar a acessibilidade à celulose, solubilização da hemicelulose e remoção de lignina com menor custo e menor formação de inibidores.<sup>9,10</sup> Embora seja uma técnica mais recente, o pré-tratamento com líquidos iônicos foram amplamente avaliados. Seu alto desempenho na solubilização de celulose e lignina em condições moderadas de temperatura e pressão, bem como a possibilidade de reutilização, são algumas das principais características.<sup>11,12</sup> Pré-tratamentos à base de água, como água quente líquida (LHW) e explosão de vapor, têm sido amplamente explorados. No entanto, poucos estudos investigaram a eficiência da água como solvente em condições brandas e menos agressivas ao meio ambiente.<sup>13,14</sup>

A energia do ultrassom intensifica a transferência de massa e calor por meio da cavitação acústica, na qual pequenas microcavidades colapsam promovendo efeitos mecânicos nos materiais lignocelulósicos, como ruptura da parede celular e redução do tamanho das partículas, contribuindo para a permeação do solvente e consequente aumento de seus efeitos durante o pré-tratamento.<sup>15</sup> Vários estudos têm avaliado o ultrassom em combinação com outras técnicas visando a conversão facilitada de biomassa bruta em produtos químicos de valor

agregado.<sup>16</sup> Bizzi et al.<sup>17</sup> investigaram o uso de ultrassom auxiliando na hidrólise ácida aplicado a diferentes resíduos de matéria-prima na síntese de furfural. Os resultados mostraram que o ultrassom permitiu obter rendimentos superiores ao uso do mecanismo convencional (agitação mecânica). O ultrassom tem demonstrado uma tecnologia útil para otimizar a valorização dos resíduos de biomassa, com menos processos, tempos de reação mais curtos e temperaturas mais baixas.<sup>18</sup>

Em relação às múltiplas aplicações para biomassa lignocelulósica pré-tratada, uma das mais promissoras é a produção de produtos químicos de alto valor agregado, como 5-Hidroximetilfurfural (HMF) e Furfural (FF). Esses compostos são notáveis por sua aplicabilidade na síntese de outros produtos químicos e combustíveis.<sup>19</sup> A utilização de líquidos iônicos também como catalisadores na reação de desidratação de açúcares monoméricos para a produção de furânicos tem sido notada pelo bom desempenho e natureza ecológica desses sais.

20

Tendo em vista a importância da pesquisa relacionada aos efeitos e aplicabilidade de novas tecnologias de pré-tratamento de resíduos de frutas em biorrefinarias e na produção de produtos químicos de alto valor agregado, o presente estudo tem como objetivo investigar o processo de pré-tratamento da casca de cupuaçu por ultrassom com diferentes solventes seguido de hidrólise ácida diluída. Mudanças nas propriedades físicas e químicas das amostras avaliadas foram observadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (XRD) e análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O teor de glicose nas amostras pré-tratadas, assim como o HMF e o FF, foram determinados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

## **Experimental**

### **Preparação de amostra**

A CH foi fornecido pela Fazenda Santa Luzia, na cidade de Miranorte, Estado do Tocantins, Brasil. Em seguida, as amostras foram quebradas em pedaços de aproximadamente 2 centímetros e secas em estufa a 60 ° C (SolidSteel SSD 110L, Piracicaba, Brasil) por 24 h. Em seguida, a CH foi moída no moinho Wiley (Start FT 50 - Fortinox, Piracicaba, Brasil), peneirados em malha 22, até atingirem o tamanho médio de 515 µm. As amostras foram armazenadas em frascos herméticos para análise posterior.

## Pré-tratamentos de biomassa

Os pré-tratamentos consistiram no uso de 3 g de biomassa bruta com H<sub>2</sub>O destilada (aquosa), 5% (v/v) HCl (ácido), 4% (m/v) NaOH (alcalino) e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][Cl] (líquido iônico) na proporção 1:10 m / v. Cada pré-tratamento foi levado ao banho ultrassônico (100 W e 40 kHz) (SolidSteel 3,8 L, Piracicaba, Brasil) por 30 minutos, à temperatura média de 35 ° C (SolidSteel 3,8 L, Piracicaba, Brasil). O material foi filtrado, e a fração sólida deste foi seca em estufa (SolidSteel SSD 110 L, Piracicaba, Brasil) a 80 ° C por 12 h, e armazenada em frascos herméticos. Todos os pré-tratamentos foram realizados em triplicata.

A recuperação do rendimento de sólidos foi determinada através da quantidade inicial de biomassa bruta e da massa remanescente após os pré-tratamentos, com base na equação 1.

$$\text{Recuperação de sólidos (\%)} = \frac{\text{quantidade final de biomassa (g)}}{\text{quantidade inicial de material bruto (g)}} \times 100 \quad (1)$$

## Extrativos

A determinação de extrativos da CH não tratada foi realizada com base em uma adaptação do procedimento NREL / TP-510-42619.24 Aproximadamente 3 g de biomassa devidamente embalada em um cartucho foi levada para o extrator Soxhlet, no qual foram adicionados 190 mL de etanol (95%) - o tempo de reação foi otimizado para 10 h. O material foi seco ao ar por 48 h após o término do refluxo. O teor de extrativos foi calculado pesando e subtraindo as amostras final e inicial.

## Análise de celulose e hemicelulose

A hemicelulose foi determinada com base na metodologia desenvolvida pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC International) .<sup>25</sup> Essa metodologia reside na diferença entre a fibra em detergente neutro (NDF) e a fibra em detergente ácido (ADF) do material obtido por meio de um digestor de fibra (NL 61-02). A proporção de celulose foi obtida pela subtração entre AFD e lignina total. A fração de holocelulose foi determinada pela soma dos teores de celulose e hemicelulose antes e após os pré-tratamentos.

## Hidrólise de biomassa bruta

A hidrólise da biomassa bruta foi realizada de acordo com o protocolo NREL / TP-510-42618.<sup>26</sup> O procedimento consistiu na adição de 3 mL de ácido sulfúrico (72% v / v) em 300 mg de biomassa bruta e tratada, em seguida, as amostras foram submetidas a banho térmico (50 ° C) por 1 h - o conteúdo foi agitado a cada 10 minutos. Posteriormente, 84 mL de água destilada foram adicionados às amostras, as quais foram autoclavadas (autoclave vertical, Phoenix, Araraquara, Brasil) a 120 ° C por 1 h.

A partir da fração líquida do hidrolisado, foram determinados os teores de glicose e xilose, bem como os teores de glucana e xilana pela equação 2, baseada nesse mesmo protocolo.

$$C_{\text{polimérico}} = C_{\text{monomérico}} \times \text{fator de correção} \quad (2)$$

Onde:

$C_{\text{polimérico}}$  = concentração de glucana ou xilana (g/L)

$C_{\text{monomérico}}$  = concentração de glicose ou xilose (g/L)

Fator de correção = 0,90 para açúcares C-6 e 0,88 para açúcares C-5

## Hidrólise das amostras pré-tratadas

Para as amostras pré-tratadas, a hidrólise ácida foi realizada segundo Guo et al.<sup>27</sup> utilizando 1 g de biomassa e 20 mL de ácido sulfúrico diluído (2% v/v) em um Erlenmeyer de 250 mL. As soluções foram incubadas a 121 ° C durante 15 min. e, em seguida, os hidrolisados foram arrefecidos até à temperatura ambiente e filtrados. As frações líquidas obtidas foram utilizadas para determinar os teores de glicose.

## Conteúdo de lignina

Os conteúdos de KL e ASL foram obtidos com base no protocolo NREL / TP-510-42618.<sup>26</sup> Após a hidrólise ácida, os sólidos restantes foram filtrados e aquecidos até 105 ° C em estufa (SolidSteel SSD 110 L, Piracicaba, Brasil) para determinar o resíduo ácido insolúvel (AIR). Posteriormente, foram levados à mufla a 575 ° C para determinação da cinza ácida insolúvel (AIA). KL foi quantificado com base na diferença entre os conteúdos AIR e AIA. A ASL foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (Global Analyzer, São Paulo, Brasil)

aplicada à fração líquida de hidrolisados no comprimento de onda de 294 nm. O conteúdo total de lignina (TL) foi calculado somando KL a ASL.

### **Análise de difração de raios-X**

A cristalinidade da biomassa bruta e pré-tratada foi medida em difratômetro de raios X (XRD) (Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Alemanha). As amostras foram previamente secas a 80 ° C. A varredura cobriu a faixa de 5 ° <math>2\theta</math> <math><35^\circ</math> com a fonte de radiação Cu K $\alpha$  no intervalo de varredura de 0,05 e duração de 10 segundos.

O índice de cristalinidade foi calculado pelo método da intensidade, <sup>28</sup> com base na equação 3.

$$\text{CRI} = \frac{I_c - I_a}{I_c} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

CRI = índice de cristalinidade

I<sub>c</sub> = Intensidade em 22 ° ~ 23 °

I<sub>a</sub> = Intensidade em 18 ° ~ 19 °

### **Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho (IR) da CH bruta e pré-tratada foram analisados para avaliar o comportamento de bandas características de carboidratos. O espectrômetro FTIR (FT-IR CARY 630, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) foi utilizado na faixa de leitura de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com incremento de 0,4 nm e média de 32 varreduras.

### **Análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

As imagens de alta resolução obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SSX-550, Kyoto, Japão) permitiram avaliar a morfologia e o aspecto da CH antes e após os pré-tratamentos. As amostras foram secas a 60 ° C e cobertas com filme Au/Pd. As imagens foram ampliadas em magnitudes que variam de 300 a 3.000 x, e observadas a 10 kV.

### **Síntese de líquido iônico**

O brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazol ([BMIM] [Br]) foi sintetizado de acordo com Dharaskar et al.<sup>29</sup>

### Síntese de HMF e FF

A síntese dos compostos furânicos foi desenvolvida conforme adaptação de Yi et al.,<sup>30</sup> utilizando a fração líquida de cada pré-tratamento seguida de hidrólise ácida (5 mL) e 2 g de líquido iônico em sistema de banho de óleo. A temperatura e o tempo foram otimizados em 140 ° C e 1 h, respectivamente, de acordo com estudos anteriores.<sup>31</sup>

### Análise de cromatografia líquida de alta eficiência

Os açúcares monoméricos das amostras brutas e pré-tratadas foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Agilent 1260 infinity II, Santa Clara, Estados Unidos) usando a coluna cromatográfica Supelcogel C-610H (Sigma-Aldrich), Supelguard C-610H pré-coluna (Sigma-Aldrich) e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,1%) como fase móvel, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, tempo total de execução de 18 minutos e temperatura do forno ajustada para 40 ° C.

Os conteúdos de HMF e FF foram avaliados por cromatografia Shimadzu (série LC-10 Avp) usando Phenomenex Luna C18 5 μ e pré-coluna Phenomenex C18. O fluxo de eluente foi de 1 mL / min a 30 ° C, com um tempo total de execução de 15 min. A eluição isocrática com solução de acetonitrila / água (1: 8 com ácido acético 1%) e o detector utilizado foi UV (SPD-10A) com comprimento de onda de 276 nm.

Todas as amostras foram previamente diluídas e filtradas em seringa de difluoreto de polivinilideno (PVDF) 0,22 μm.

Os rendimentos de HMF e FF foram calculados utilizando as equações 4 e 5 com base na metodologia de Cai et al.<sup>32</sup>

$$\text{HMF (\%)} = \frac{\text{HMF}_c \times \text{fração líquida do hidrolisado (5 mL)} / 126}{\text{celulose}_c / 162} \times 100 \quad (4)$$

Onde, 126 é o peso molecular do HMF e 162 é o peso molecular da unidade básica de celulose, HMF<sub>c</sub> é a concentração de HMF (mg/L) e celulose<sub>c</sub> é a concentração de celulose na amostra (mg).

$$\text{FF(\%)} = \frac{\text{FF}_c \times \text{fração líquida do hidrolisado (5 mL)} / 96}{\text{hemicelulose}_c / 132} \times 100 \quad (5)$$

Onde 96 é o peso molecular de FF, 162 é o peso molecular da unidade básica da hemicelulose, FFc é a concentração de FF (mg/L) e hemicelulose<sub>c</sub> é a concentração de celulose na amostra (mg).

## Resultados e discussão

### Análise química da biomassa bruta

A Tabela 1 mostra a composição da CH não tratada.

**Tabela 1.** Composição química da casca de cupuaçu bruta

Componentes	Concentração (%)
Umidade	3.22 ± 0.01
Cinzas	2.36 ± 0.37
Matéria volátil	93.35 ± 0.60
Carbono fixo	4.26 ± 0.47
Extrativos	5.89 ± 0.26
Lignina total	11.36 ± 0.45
Glucana	56.49 ± 0.33
Xylana	15.66 ± 0.59

Borges et al.<sup>33</sup> analisaram a composição química da casca do cupuaçu e encontraram resultados semelhantes em relação às cinzas e ao teor de extrativos (3,35% e 5,95%, respectivamente). O teor de umidade está diretamente relacionado à vida útil da biomassa. O baixo teor de umidade (<15%) encontrado na CH inibe a atividade dos microrganismos e permite transporte e armazenamento mais seguros, mesmo em longo prazo.<sup>34</sup> A presença de grandes quantidades de extrativos pode potencialmente interferir na análise de caracterização da biomassa e no processo de hidrólise. O baixo teor de extrativos observado no atual estudo (5,89%) indica que não há necessidade de sua remoção, pois não afetará a eficiência da hidrólise devido à inibição da penetração do ácido sulfúrico.<sup>24</sup> O alto teor de matéria volátil na CH sugere aplicações potenciais para esta biomassa em processos de combustão, uma vez que altos níveis de carbono fixo indicam que a biomassa queimará mais lentamente.<sup>35</sup>

A casca de cupuaçu bruta apresenta um teor de lignina total (11,36%) semelhante aos resíduos de banana (14%) e sabugo de milho (15%).<sup>36</sup> O baixo teor de lignina pode ser causado



por estresse mecânico ou condições ambientais adversas.<sup>37</sup> Teor de glucana (56,49 %) e xilana (15,66%) na biomassa bruta estão próximos aos 59,57% e 18,22% encontrados por Kandu et al.<sup>38</sup> para madeira dura após 30 min de pré-tratamento térmico.

## Efeito dos pré-tratamentos nas propriedades da casca do cupuaçu

### Recuperação de sólidos

A aplicação de pré-tratamentos evidenciou recuperação de sólidos superior a 80%, conforme tabela 2.

**Tabela 2.** Recuperação de sólidos após os pré-tratamentos

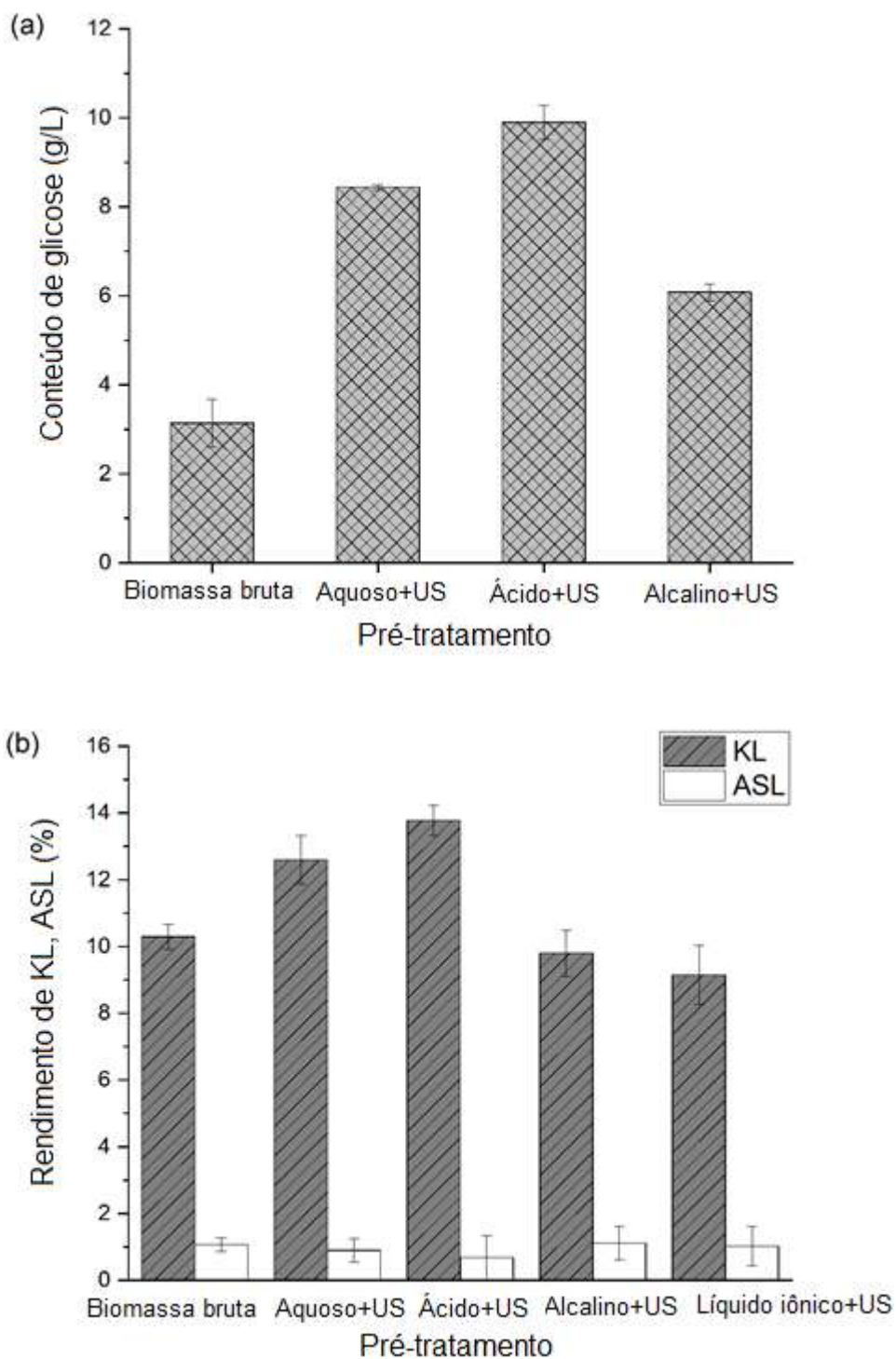
Pré-tratamento	Recuperação de sólidos (%)
Aquoso + US	85.48 ± 0.81
Ácido + US	81.98 ± 0.50
Alcalino + US	86.64 ± 0.65
Líquido Iônico + US	87.52 ± 0.65

O rendimento do pré-tratamento está intimamente associado à recuperação global do processo, ou seja, a menor perda de massa leva a um menor desperdício de matéria-prima; conseqüentemente, é responsável por menores custos de produção. Idi et al.<sup>39</sup> encontraram rendimento de sólidos de até 69% testando diferentes pré-tratamentos na casca do cacau. Rambo et al.,<sup>40</sup> alcançaram até 77% de recuperação de sólidos em pré-tratamento alcalino aplicado à casca de coco.

Os maiores rendimentos obtidos no presente estudo podem ser associados ao ultrassom aplicado aos processos de pré-tratamento, uma vez que condições severas de reação, como altas temperaturas e maior tempo de reação, não são necessárias para a degradação estrutural da biomassa e aumento da suscetibilidade aos processos subsequentes de produção de carboidratos.<sup>41</sup>

### Rendimentos de açúcares e lignina

A Figura 1 expressa os rendimentos de glicose, KL e ASL da biomassa pré-tratada seguida por hidrólise ácida diluída.



**Figura 1.** Conteúdo de glicose (a), lignina Klason-KL e lignina solúvel em ácido- ASL (b) na biomassa bruta e após diferentes pré-tratamentos seguidos de hidrólise ácida.

Todos os pré-tratamentos promoveram aumento no teor de glicose em relação à biomassa bruta. O maior conteúdo de glicose (9,90 g/L) foi alcançado no pré-tratamento Ácido + US seguido por hidrólise ácida diluída. Świątek et al.,<sup>42</sup> registraram conteúdo semelhante de

glicose, cerca de 7 g/L, de madeira de faia submetida a condições mais severas de hidrólise 0,05 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 200 ° C por 15 min.

A cavitação causada por ultrassom no pré-tratamento Ácido + US aumenta a área de superfície e a torna mais acessível aos efeitos da solução ácida, que por sua vez atua fortemente na fração celulósica e hemicelulósica e consequente liberação de monômeros e oligômeros.<sup>43</sup> Além disso, o pré-tratamento com ácido diluído pode ser realizado com produtos químicos significativamente mais acessíveis, sob condições de reação moderadas e condições de operação mais simples do que a maioria dos pré-tratamentos.<sup>44</sup>

O tratamento combinado Aquoso + US seguido de hidrólise ácida também aumentou o conteúdo de glicose (8,44 g/L) em comparação com a biomassa bruta. A determinação do teor de glicose no hidrolisado da CH tratada com [BMIM] [Cl] não foi possível uma vez que não havia coluna adequada para sua detecção por HPLC.

O hidrolisado obtido do pré-tratamento Alcalino + US foi o menos eficaz para aumentar o conteúdo de glicose (6,08 g/L) em comparação com 3,14 g/L encontrada na CH bruta. Além disso, apresentou taxas de KL e ASL semelhantes às da biomassa bruta. Em outras palavras, não evidenciou alterações em basicamente nenhum parâmetro, apesar de seu uso devido ao reconhecido potencial de remoção de lignina.<sup>45</sup>

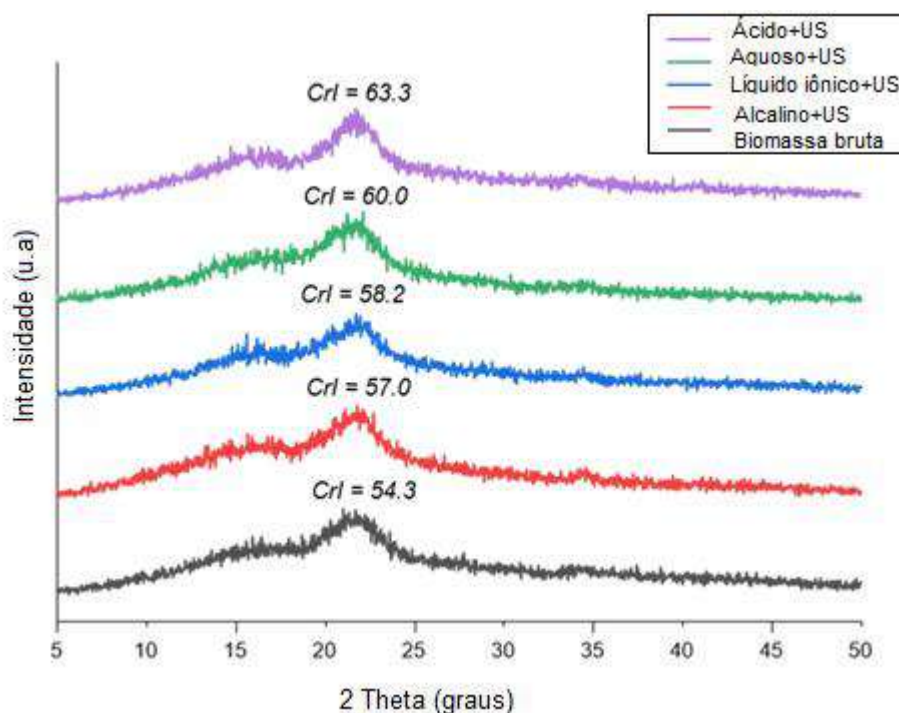
O hidrolisado do pré-tratamento da CH usando [BMIM] [Cl] e ultrassom demonstrou boa eficiência para remoção de lignina (tanto KL quanto ASL), como também observado em vários estudos sobre pré-tratamento com líquido iônico.<sup>46</sup> Li et al.,<sup>47</sup> avaliaram comparativamente os efeitos do *switchgrass* pré-tratamentos com base na utilização de líquido iônico e ácido diluído. Os resultados registrados destacaram uma maior eficiência do pré-tratamento com líquido iônico na remoção de LT, bem como enfatizaram o ponto de que o pré-tratamento com ácido obteve maior rendimento de monossacarídeos.

Da mesma forma, Mohan et al.<sup>48</sup> obtiveram uma remoção de lignina (26,55% a 13,16%) no pré-tratamento da biomassa de bambu com [Emim] [OAc]. A deslignificação da biomassa lignocelulósica é uma etapa importante e desejada nos processos de pré-tratamento, uma vez que se observa que a remoção do teor de lignina torna a fração holocelulósica dos materiais mais acessível, tanto para digestibilidade enzimática quanto para conversão química.<sup>49</sup>

Os hidrolisados dos pré-tratamentos Ácido + US e Aquoso + US não foram eficientes na remoção de KL, porém removeram o ASL. Os conteúdos de ASL observados nas amostras foram ligeiramente inferiores aos registrados em alguns estudos da literatura sobre pré-tratamento testado em diferentes biomassas.<sup>50,51</sup>

## Características de amostras de casca de cupuaçu bruta e pré-tratada

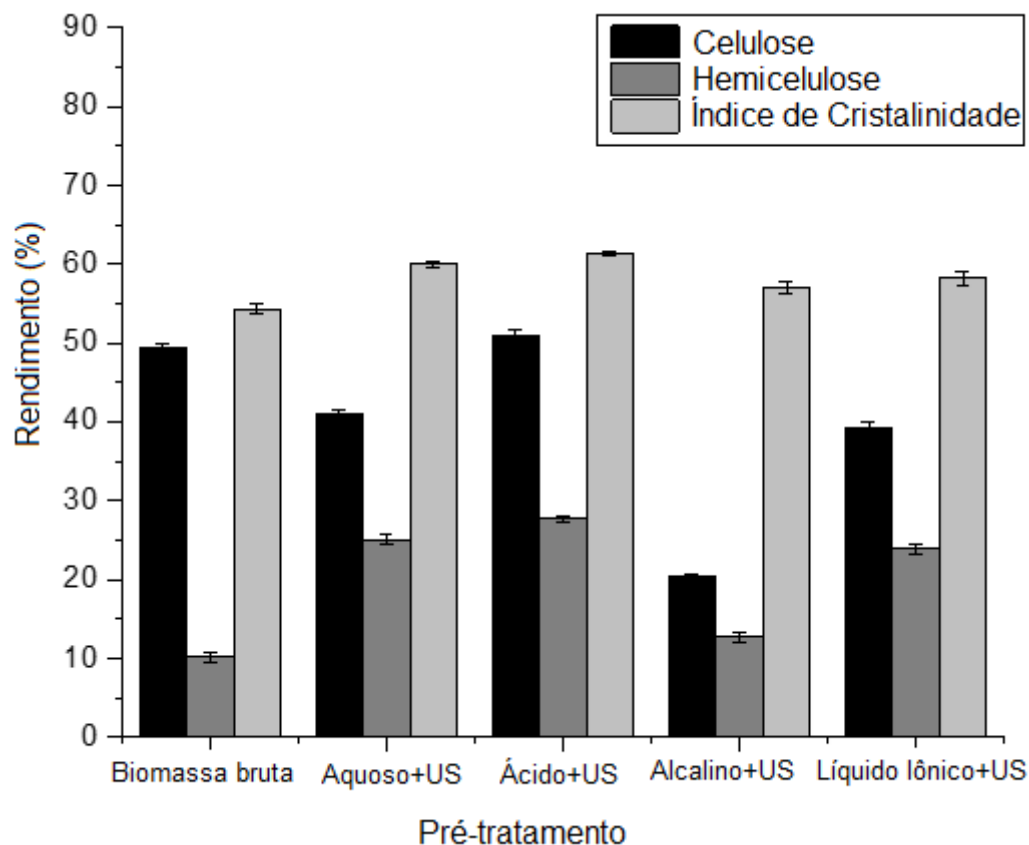
As amostras foram submetidas à análise de XRD para investigar o comportamento da cristalinidade antes e depois dos pré-tratamentos (Fig. 2). A celulose é formada por regiões de ordem molecular baixa (amorfa) e alta (alta cristalinidade) - a região amorfa é muito mais sensível à hidrólise do que a cristalina.<sup>52</sup> Muitas vezes, a redução da cristalinidade na celulose está associada a uma melhor conversão lignocelulósica em produtos de interesse, mas não é considerado o único fator que influencia a digestibilidade ou degradação da biomassa.<sup>53</sup>



**Figura 2.** Difratogramas de raios-X de casca de cupuaçu tratada e não tratada.

O gráfico de XRD mostra os picos de difração mais intensos a  $2\theta = 22/23^\circ$ . O menor valor de cristalinidade correspondeu à biomassa bruta (54,3%), o que indicou que todos os pré-tratamentos aumentaram a cristalinidade, na seguinte ordem: Alcalina + US (57%), Líquido Iônico + US (58,2%), Aquoso + US (60%) e Ácido + US (63,3%). He et al.,<sup>54</sup> encontraram comportamento semelhante em seu estudo de pré-tratamento ultrassônico em soluções múltiplas, obtendo um aumento no índice de cristalinidade dos resíduos sólidos de eucalipto de 31,8% para 35,5% (valor máximo encontrado) com o pré-tratamento ácido.

A associação entre índice de cristalinidade, conteúdo de celulose e hemicelulose na biomassa bruta e amostras pré-tratadas é mostrada na Fig. 3.



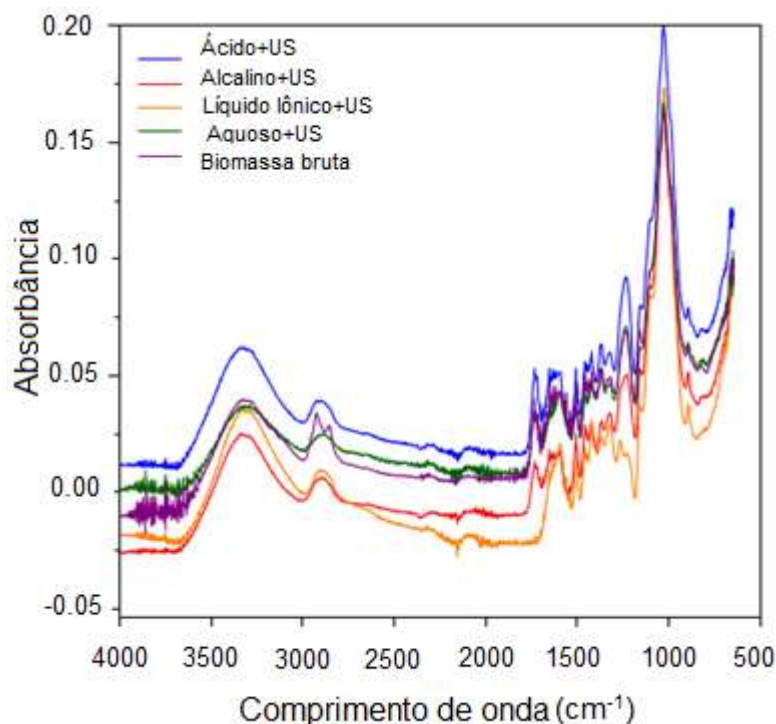
**Figura 3.** Índice de cristalinidade, conteúdo de celulose e hemicelulose da matéria-prima e amostras pré-tratadas.

A fração holocelulósica presente na composição da CH não tratada (59,6%) é significativamente superior a 25%, considerando o valor mínimo de carboidratos constituintes necessários para serem usados como matéria-prima em biorrefinarias.<sup>55</sup>

Os maiores níveis de celulose (50,87%) e hemicelulose (27,68%) foram registrados para o pré-tratamento Ácido + US. Este resultado é um indicativo de aumento na matriz holocelulósica, que por sua vez é proporcional ao alto teor de glicose obtido no hidrolisado deste pré-tratamento combinado (Fig. 1a). Este monômero é o ponto de partida para a produção de biocombustíveis e plataformas químicas.<sup>56</sup>

Os pré-tratamentos Aquoso + US, Líquido Iônico + US e Alcalino + US apresentaram teores de celulose (41%, 39,1% e 20,5%, respectivamente) inferiores à biomassa bruta (49,4%) e maiores valores de cristalinidade. Esta descoberta sugere que tais pré-tratamentos podem ter levado à degradação da fração amorfa da celulose.<sup>57</sup>

A análise FTIR foi aplicada para investigar o efeito dos pré-tratamentos nos grupos funcionais da casca do cupuaçu (Fig. 4).

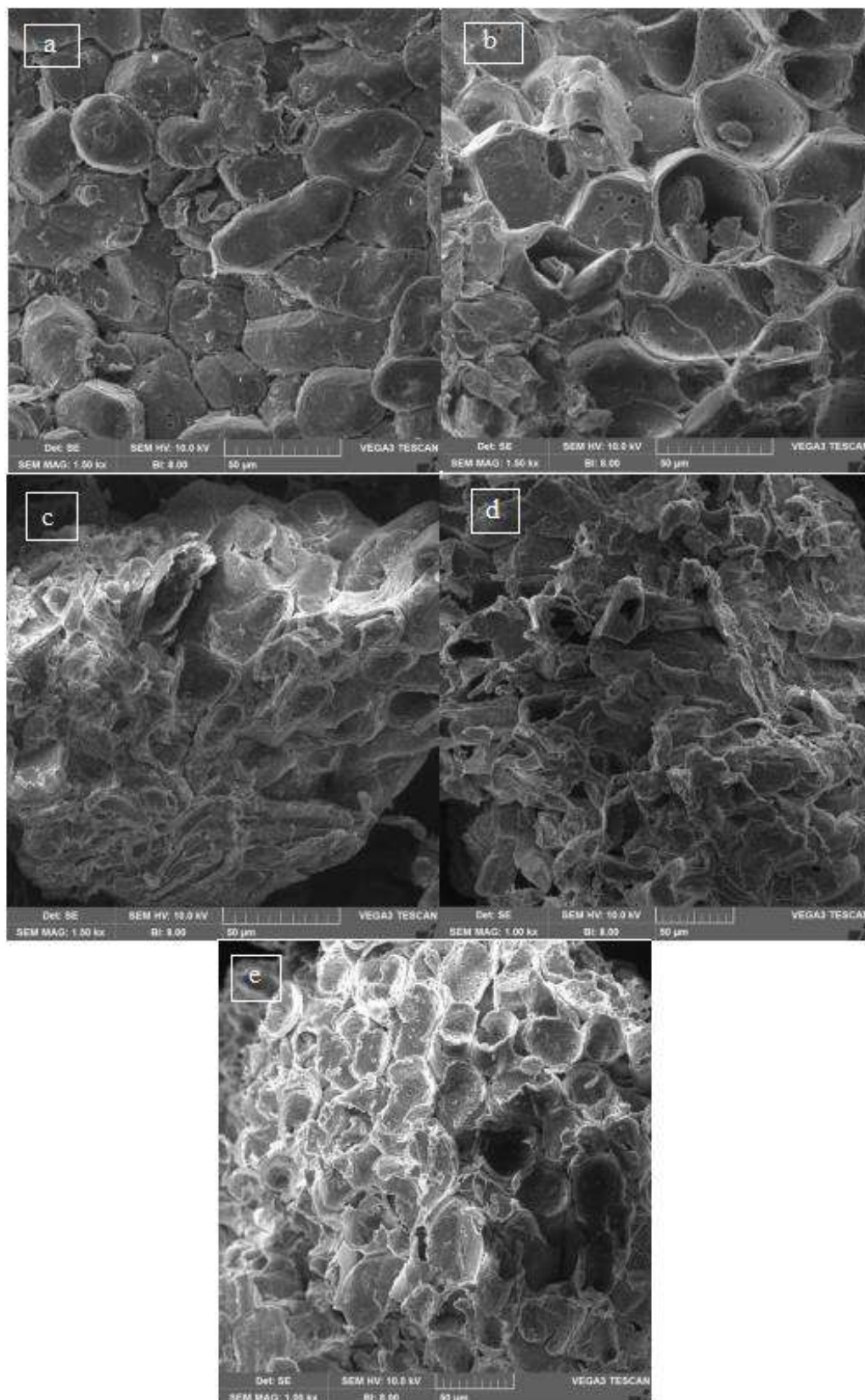


**Figura 4.** Espectro infravermelho de hidrolisado de amostras tratadas e não tratadas

A intensificação dos picos na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente à ligação  $\text{-OH}$  indica aumento de celulose,<sup>58</sup> na seguinte ordem: Alcalina + US > Líquido Iônico + US > Aquoso + US > Biomassa bruta > Ácido + US. Este achado está de acordo com o teor de celulose nessas amostras (Fig. 3).

O comportamento espectral observado entre  $1200$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , associado à formação de fenólicos, sugere que o teor de lignina aumenta devido aos picos mais elevados observados no hidrolisado dos pré-tratamentos Ácido + US e Aquoso + US quando comparado à biomassa bruta.<sup>59</sup> Esse resultado está relacionado a Aumento de KL após esses pré-tratamentos (Fig. 1b).

Os detalhes das mudanças estruturais nas amostras de biomassa antes e depois dos pré-tratamentos de ultrassom foram revelados por análises SEM (Fig. 5).



**Figura 5.** Imagens de MEV de amostras não tratadas de casca de cupuaçu (a), após ultrassom e pré-tratamento aquoso (b), alcalino (c), ácido (d) e líquido iônico (e).

Uma estrutura bem ordenada e plana, com poucos danos na parede celular, foi observada para a CH não tratada (Fig. 5a). A estrutura física foi gradativamente exposta por meio de leve dano morfológico na amostra tratada com água destilada e ultrassom (Fig. 5b). A amostra pré-tratada em solução de NaOH e ultrassom apresentou considerável desordem estrutural em sua fibra (Fig. 5c).

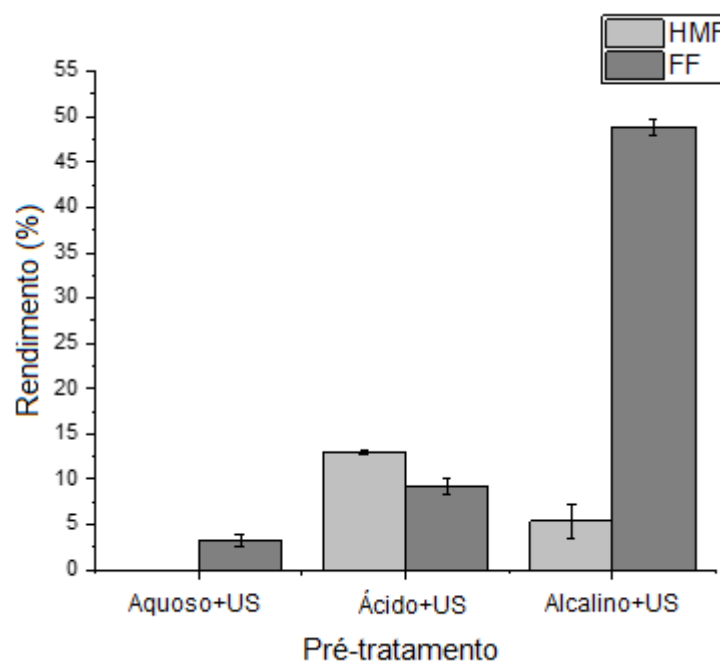
A morfologia da superfície da CH apresentou mudanças significativas devido à maior severidade do pré-tratamento com ácido (Fig. 5d),<sup>60</sup> com base em uma pequena deslignificação, como mostrado na figura 1c (ASL), o que levou ao aumento da porosidade e exposição do material. Da mesma forma, a amostra pré-tratada com [BMIM] [Cl] (Fig. 5e) apresentou danos intensos e rupturas na parede celular; esse resultado pode estar relacionado à natureza altamente ácida do líquido iônico, que quebra as ligações de hidrogênio na biomassa e cria rugosidade, reduz o tamanho das partículas e amplia a superfície da biomassa.<sup>61</sup>

Mudanças morfológicas - observadas em graus mais baixos (Fig. 5b e 5c) e mais altos (Fig. 5d e 5e) - resultantes de pré-tratamentos estão intimamente associadas à capacidade do ultrassom de causar colapsos violentos de bolhas em líquidos. Este processo produz efeitos físicos na superfície do material com uma modificação uniforme que promove uma melhor ação dos solventes em relação à ausência do ultrassom.<sup>62</sup>

### **Produção de furânicos usando hidrolisado de biomassa pré-tratada**

A Fig. 6 mostra os rendimentos dos compostos furânicos, HMF e FF, produzidos utilizando a fração líquida hidrolisada de pré-tratamentos com líquido iônico [BMIM] [Br] atuando como solvente/catalisador.





**Figura 6.** Rendimentos de furânicos obtidos de hidrolisado de biomassa pré-tratada

O maior rendimento de HMF (12,94%) foi obtido por meio do hidrolisado do pré-tratamento Ácido + US, que está de acordo com o nível mais alto de glicose registrado neste pré-tratamento, uma vez que HMF é produzido principalmente a partir de isomerização de glicose e desidratação posterior.<sup>63</sup> O conteúdo intermediário de HMF foi encontrado em hidrolisado de pré-tratamento Alcalino + US (5,37%) enquanto nenhum resultado significativo foi encontrado usando o hidrolisado Aquoso + US (ND) o que poderia ser elucidado pela reidratação de HMF causando a formação de ácido levulínico e/ou huminas durante a reação de síntese promovida pelo aquoso caráter do meio.<sup>64</sup>

Em relação aos rendimentos de FF, um conteúdo significativo foi encontrado na reação de [BMIM] [Br] com o hidrolisado de pré-tratamento Alcalino + US (48,84%). Isso pode ser explicado pela maior acessibilidade da fração hemicelulósica amorfa quando comparada à produção de HMF a partir da celulose, bem como pela alta seletividade dos líquidos iônicos como catalisadores para que a fração hemicelulósica produza pentoses e / ou furfural.<sup>65</sup> Os pré-tratamentos Ácido + US e Aquoso + US seguidos de hidrólise ácida promoveram menores rendimentos de FF, 9,27% e 3,28%, respectivamente.

Os rendimentos de HMF e FF utilizando o hidrolisado de pré-tratamento Líqui Iônico + US não puderam ser avaliados, pois não havia coluna adequada para sua detecção por HPLC.

Li et al.,<sup>66</sup> verificaram que os rendimentos do HMF utilizando bagaço pré-tratado com líquido iônico e ultrassom (40 kHz, 30 min) são maiores do que utilizando biomassa não tratada,

obtendo um rendimento máximo do HMF de 65,72%. Rendimentos mais baixos de furfural (20,16%) e HMF (5,38%) foram obtidos por Zulkipli et al.,<sup>67</sup> em amostras de ultrassom pré-tratadas e ácido (6% v / v) seguido por hidrólise de ácido sulfúrico (2% v / v) a 140 ° C por 3 h.

Rendimentos significativos de HMF e FF registrados no presente estudo são resultados importantes dado o uso apenas do hidrolisado de biomassa pré-tratada, na ausência de catalisadores adicionais, seguindo os princípios relacionados à redução do número de processos e consequente aumento do custo-benefício na síntese de valor produtos químicos adicionados.

## **Conclusões**

A composição química da CH não tratada apresentou baixo teor de umidade, cinzas, lignina e extrativos, além de rendimentos satisfatórios de celulose, glucana e xilana, aspectos favoráveis ao seu uso como matéria-prima lignocelulósica de origem residual e renovável para a fabricação de bioprodutos.

A análise de XRD mostrou um aumento da cristalinidade em todos os pré-tratamentos assistidos por ultrassom, possivelmente em consequência da remoção da celulose amorfa associada à energia ultrassônica. O maior valor de cristalinidade (63,3%) observado no hidrolisado derivado da amostra Ácida + US estava de acordo com seu melhor rendimento de glicose. O resultado destaca que o pré-tratamento combinando ácido e ultrassom seguido de hidrólise ácida diluída foi o método mais promissor para tratar a casca do cupuaçu neste estudo.

Observou-se que o hidrolisado da CH pré-tratada com [BMIM] [Cl] apresentou o melhor desempenho em relação à remoção de KL e ASL, fato que contribuiu para melhorar a ação geral deste pré-tratamento na deslignificação da biomassa bruta.

Os maiores rendimentos de HMF (12,94%) e FF (48,84%) foram registrados em hidrolisados de pré-tratamento Ácido + US e Alcalino + US, respectivamente, usando [BMIM] [Br] durante 1 h a 140 ° C. Esses resultados satisfatórios indicaram bom desempenho do pré-tratamento com ultrassom assistido, uma vez que nenhum catalisador/solvente adicional foi usado durante a síntese.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Universidade Federal do Tocantins (UFT) pelo apoio prestado durante a condução de experimentos e pelo suporte através do Edital Propesq nº 39/2020 (Edital

Universal de Pesquisa), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, código financeiro 001), ao PPGCiamb (Graduação Programa em Ciências Ambientais) por contribuir para a tradução e publicação do manuscrito (edital nº 17/2021 e edital nº 33/2020), e finalmente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO) pelos subsídios concedidos pelo projeto PAP/Inova nº 47/2020.

## Referências

1. Socha, L. B.; Pinheiro, R. B. M.; *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental* **2015**, *4*, 554.
2. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019) Amazônia Legal 2019. [https://geofpt.ibge.gov.br/organizacao\\_do\\_territorio/estrutura\\_territorial/amazonia\\_legal/2019/Amazonia\\_Legal\\_2019.pdf](https://geofpt.ibge.gov.br/organizacao_do_territorio/estrutura_territorial/amazonia_legal/2019/Amazonia_Legal_2019.pdf), accessed in Feb 2021.
3. Cohen, K. de O.; Jackix, M. de N. H.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2005**, *25*, 182.
4. Aspectos da produção de cupuaçu (2001) Infoteca-e. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/498481>, accessed in March 2021.
5. MEC- Ministério da Educação (2007) Cupuaçu. [http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf3/publica\\_setec\\_cupuacu.pdf](http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf3/publica_setec_cupuacu.pdf), accessed in March 2021.
6. Silva Junior, C. H. L.; Pessôa, A. C. M.; Carvalho, N. S.; Reis, J. B. C.; Anderson, L. O.; Aragão, L. E. O. C.; *Nat Ecol Evol* **2021**, *5*, 144.
7. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T.; *Green Chem.* **2013**, *15*, 550.
8. Hasanov, I.; Raud, M.; Kikas, T.; *Energies* **2020**, *13*, 4864.
9. Agbor, V. B.; Cicek, N.; Sparling, R.; Berlin, A.; Levin, D. B.; *Biotechnology Advances* **2011**, *29*, 675.
10. Badiei, M.; Asim, N.; Jahim, J. M.; Sopian, K., *APCBEE Procedia* **2014**, *9*, 170.
11. Dibble, D. C.; Li, C.; Sun, L.; George, A.; Cheng, A.; Çetinkol, O. P.; Benke, P.; Holmes, B. M.; Singh, S.; Simmons, B. A; *Green Chem* **2011**, *13*, 3255.
12. Baruah, J.; Nath, B. K.; Sharma, R.; Kumar, S.; Deka, C.; Baruah, D. C.; Kalita, E.; *Frontiers in Energy Research* **2018**, *6*, 141.
13. Steinbach, D.; Kruse, A.; Sauer, J. *Biomass Conv. Bioref.* **2017**, *7*, 247.
14. Zhuang, X.; Wang, W.; Yu, Q.; Wang, Q.; Tan, X.; Zhou G.; Yuan, Z.; *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 68.
15. Chemat, F.; Vian, M. A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Nutrizio, M.; Jambrak, A. R.; Munekata, P. E. S.; Lorenzo, J. M.; Barba, F. J.; Binello, A.; Cravotto, G.; *Green Chem* **2020**, *22*, 2325.

16. Subhedar, P. B.; Gogate, P. R.; In: *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Mussatto, S. I., ed., Elsevier, Amsterdam, 2016 p. 127.
17. Bizzi, C. A.; Santos, D.; Sieben, T. C.; Motta, G. V.; Mello, P. A.; Flores, E. M. M.; *Ultrason. Sonochemistry* **2019**, *51*, 332.
18. Flores, E. M. M.; Cravotto, G.; Bizzi, C. A.; Santos, D.; Iop, G. D.; *Ultrason. Sonochemistry* **2021**, *72*, 105455.
19. Eerhart, A. J. J. E.; Huijgen, W. J. J.; Grisel, R. J. H.; van der Waal, J. C.; Jong, E. de.; Dias, A. S.; Faaij, A. P. C.; Patel, M. K.; *RSC Adv.* 2014, *4*, 3536.
20. Li, X.; Xu, R.; Yang, J.; Nie, S.; Liu, D.; Liu, Y.; Chuanling, S.; *Ind Crops Prod* **2019**, *130*, 184.
21. ASTM D3173 / D3173M-17a (2017) Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International. DOI: [http://doi.org/10.1520/D3173\\_D3173M-17A](http://doi.org/10.1520/D3173_D3173M-17A)
22. ASTM D3174- 12(2018)e1 (2018) Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM International. DOI: <http://doi.org/10.1520/D3174-12R18E01>
23. ASTM D3175-20 (2020) Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International. DOI: <http://doi.org/10.1520/D3175-20>
24. NREL/TP-510-42619 (2008) Determination of Extractives in Biomass. National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>, accessed April 2021
25. Latimer, G. W. Jr; *Official methods of analysis of the AOAC International*. 19th ed. CAB Publisher, Gaithersburg, 2012.
26. National Renewable Energy Laboratory - NREL (2012) NREL/TP-510-42618: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>, accessed April 2021
27. Guo, X.; Zhang, T.; Shu, S.; Zheng, W.; Gao, M.; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *5*, 420.
28. Sasmal, S.; Goud, V. V.; Mohanty, K.; *Biomass and Bioenergy* **2012**, *45*, 212.
29. Dharaskar, S. A.; Wasewar, K. L.; Varma, M. N.; Shende, D. Z.; Yoo, C.; *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, *9*, 578.
30. Yi, Y.; Ha, M.; Lee, J.; Chung, C.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *180*, 370.
31. Scapin, E.; Rambo, M. K. D.; Viana, G. C. C.; Marasca, N.; Lacerda, G. E.; Rambo, M. C. D.; Fernandes, R. M. N.; *Food Science and Technology* **2020**, *40*, 83.
32. Cai, C.; Liu, Q.; Tan, J.; Wang, T.; Zhang, Q.; Ma, L.; *BioResources* **2017**, *12*, 1201.

33. Borges, M. S.; Barbosa, R. S.; Rambo, M. K. D.; Rambo, M. C. D.; Scapin, E.; *Biomass Conv. Bioref.* **2020**, DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00892-x>.
34. Rentizelas, A.; In: *Biomass Supply Chains for Bioenergy and Biorefining*, Holm-Nielsen, J. B.; Ehimen, E. A.; eds.; Woodhead Publishing, Cambridge, 2016, p. 127.
35. Vale, A. T. Do.; Mendes, R. M.; Aamorim, M. R. S.; Dantas, V. F.; de S.; *Cerne* **2011**, *17*, 267.
36. Jahirul, M. I.; Rasul, M. G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N.; *Energies* **2012**, *5*, 4952.
37. Novaes, E.; Kirst, M.; Chiang, V.; Winter-Sederoff, H.; Sederoff, R.; *Plant physiology* **2010**, *154*, 555.
38. Kandu C.; Shanthi, P. S.; Mahmud, A. K.; Bhattacharya S.; *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 11183.
39. Idi, A.; Md. Salleh, M.; Ibrahim, Z.; Mohamad, S. E.; *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)* **2012**, *59*, 49.
40. Rambo, M. K. D.; Melo, P. de.; Ferreira, M.; Rambo, M. C. D.; Bertuol, D. A.; Mota, V. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 904.
41. Rehman, M. S. U.; Kim, I.; Chisti, Y.; Han, J. I.; *EEST Part A Energy Sci Res* **2013**, *30*, 1391.
42. Świątek, K.; Gaag, S.; Klier, A.; Kruse, A.; Sauer, J.; Steinbach, D.; *Catalysts* **2020**, *10*, 437.
43. Kusmiyati, K.; Anarki, S. T.; Nugroho, S. W.; Widiastutik, R.; Hadiyanto, H.; *Bull Chem React Eng Catal* **2019**, *14*, 705.
44. Xu, L.; Zhang, S. J.; Zhong, C.; Li, B. Z.; Yuan, Y. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 16923.
45. Wang, F. L.; Li, S.; Sun, Y. X.; Han, H. Y.; Zhang, B. X.; Hu, B. Z.; Gao, Y. F.; Hu, X. M.; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 47990.
46. Zhang, J.; Zhang, X.; Yang, M.; Singh, S.; Cheng, G.; *Bioresour. Technol.* **2021**, *322*, 124522.
47. Li, C.; Knierim, B.; Manisseri, C.; Arora, R.; Scheller, H. V.; Auer, M.; Vogel, K. P.; Simmons, B.; A.; Singh, S.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4900.
48. Mohan, M.; Deshavath, N. N.; Banerjee, T.; Goud, V. V.; Dasu, V. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 10105.
49. Morais, A. R. C.; Pinto, J. V.; Nunes, D.; Roseiro, L. B.; Oliveira, M. C.; Fortunato, E.; Bogel-Lukasik, R.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1643.
50. Hou, X. D.; Smith, T. J.; Li, N.; Zong, M. H.; *Biotechnology and Bioengineering* **2012**, *109*, 2484.
51. Ko, J. K.; Kim, Y.; Ximenes, E.; Ladisch, M. R.; *Biotechnol. Bioeng.* **2015**, *112*, 252.
52. Caliari, I. P.; Barbosa, M. H. P.; Ferreira, S. O.; Teófilo, R. F.; *Carbohydr. Polym.* **2016**, *158*, 20.
53. Karimi, K.; Taherzadeh, M. J.; *Bioresour. Technol.* **2016**, *200*, 1008.

54. He, Z.; Wang, Z.; Zhao, Z.; Yi, S.; Um J.; Wang, X.; *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 136.
55. Rambo, M. K. D.; Cardoso, A. L.; Bevilaqua, D. B.; Rizzetti, T. M.; Ramos, L. A.; Korndorfer, G. H.; Martins, A. F.; *Journal of Agronomy* **2011**, *10*, 99.
56. Isikgor, F. H.; Becer, C. R.; *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497.
57. Flórez Pardo, L. M.; Salcedo Mendoza, J. G.; López Galán, J. E.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2019**, *36*, 131.
58. Sindhu, R.; Binod, P.; Satyanagalakshmi, K.; Janu, K. U.; Sajna, K. V.; Kurien, N.; Sukumaran, R. K.; Pandey, A.; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2010**, *162*, 2313.
59. Brienzo, M.; Fikizolo, S.; Benjamin, Y.; Tyhoda, L.; Görgens, J.; *Renewable Energy* **2017**, *104*, 271.
60. Awoyale, A. A.; Lokhat, D.; *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 557.
61. Khan, A. S.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Nasrullah, A.; Ullah, Z.; Sarwono, A.; Shah, F. U.; Muhammad, N.; *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 208.
62. Mason, T. J.; Cogley, A. J.; Graves, J. E.; Morgan, D.; *Ultrason. Sonochemistry* **2011**, *18*, 226.
63. Melo, F. C. de; Souza, R. F. de.; Coutinho, P. L. A.; Souza, M. O. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2378.
64. Galaverna, R.; Pastre, J. C.; *Rev. Virtual Quim.* **2016**, *9*, 248.
65. Da Costa Lopes, A. M.; Morais, A. R. C.; Łukasik, R. M.; In: *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources*; Fang, Z.; Smith, Jr. R.; Qi, X.; eds. Springer, Singapore, 2017, p. 45.
66. Li, M.; Jiang, H.; Zhang, L.; Yu, X.; Liu, H.; El Gasim, A. A.; Mo L.; Haonan, J.; Lei, Z.; Xiaojie, Y.; Hui, L.; Yagoub, A. E. A.; Zhou, C.; *Ind Crops Prod* **2020**, *149*, 112361.
67. Zulkipli, N.A.; Yunus, R.; Zainal, A. Z.; Lim, B. Y.; (2020)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3577788>

**6. Artigo II - Análise do potencial da casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como matéria-prima para síntese de bioprodutos e geração de energia**

.....

Artigo original publicado com o título: **Analysis of the potential of cupuaçu husks (*Theobroma grandiflorum*) as raw material for the synthesis of bioproducts and energy generation**, na revista Food Science and Technology, no dia 07 Jan 2022, ISSN 0101-2061 (Print), ISSN 1678-457X (Online), DOI: <https://doi.org/10.1590/fst.48421>,

Ahead of Print

**Resumo:**

Os resíduos lignocelulósicos são uma fonte valiosa de energia, combustíveis e matérias-primas para a indústria química. Neste estudo, foi avaliado o potencial da casca do cupuaçu, derivada de uma fruta típica da Amazônia brasileira. Para tanto, a biomassa foi submetida à hidrólise ácida e pirólise, e foram determinados os teores de açúcares, subprodutos, compostos do bio-óleo e seu potencial energético teórico. Foram utilizadas análises de difração de raios X, cromatografia líquida de alta eficiência, infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massa por cromatografia gasosa. O hidrolisado apresentou níveis consideráveis de açúcar (31,7%) e presença de subprodutos relevantes, incluindo furfural, ácido levulínico e hidroximetilfurfural. O bio-óleo apresentou uma variedade de compostos fenólicos, e seu potencial energético teórico sugere a usabilidade da casca do cupuaçu para geração de energia. A análise econômica mostrou que a comercialização de bioprodutos obtidos por hidrólise e pirólise de biomassa pode ser altamente lucrativa. Esses resultados indicam uma gama de aplicações da casca de cupuaçu em processos de biorrefinaria e potencial para promover a sustentabilidade e o desenvolvimento social.

**Aplicação Prática:** Este trabalho tem como objetivo analisar a utilização da casca de cupuaçu, biomassa agroresidual cada vez mais produzida no Brasil, em processos de biorrefinaria, como

na síntese de bioprodutos e geração de energia. Este artigo enfatiza a utilização desse agroresíduo brasileiro para a produção de compostos de alto valor agregado e geração de energia limpa, produtos extremamente necessários na atual perspectiva mundial de desenvolvimento financeiro e socioambiental.

**Palavras-chave:** Casca de cupuaçu, Hidrólise ácida, Pirólise, Bio-óleo, Bioprodutos

## 1. Introdução

O uso da biomassa lignocelulósica na indústria química baseia-se na necessidade de diversificar as fontes renováveis de energia, garantindo a sustentabilidade socioeconômica e ambiental [(Mendes & Barros, 2021; Takkellapati et al., 2018)]. Materiais lignocelulósicos derivados de suprimentos residuais são uma fonte atraente de biomassa devido à sua abundância em comunidades de produtores locais [(Sharma et al., 2019)]. Esses indivíduos podem lucrar com o excesso de resíduos para melhorar seu padrão de vida e contribuir para a sustentabilidade ambiental [(Mendes & Barros, 2021)].

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta nativa da Amazônia produzida e coletada em vários estados do norte do Brasil. O principal resíduo dessa fruta de crescente popularidade, a casca de cupuaçu, é uma potencial fonte lignocelulósica na síntese de bioprodutos por meio de processos conhecidos como hidrólise ácida e pirólise [(Golveia et al., 2018)].

O processo de hidrólise ácida dos principais componentes da biomassa (celulose e hemicelulose) permite a extração de monômeros usados na produção de biocombustíveis de alto valor e produtos químicos como Furfural (FF), Ácido Levulínico (AL) e 5-Hidroximetilfurfural (HMF). Esses compostos têm uma ampla gama de aplicações químicas, incluindo a conversão subsequente em outros produtos de interesse [(Mukherjee et al., 2015; Yan et al., 2014)].

O processo de pirólise degrada termicamente a biomassa e gera o bio-óleo, uma mistura líquida de vários compostos orgânicos que podem ser usados como matéria-prima para produtos químicos ou convertidos em biocombustíveis [(Krause et al., 2019; Gunawan et al., 2013)]. A caracterização da biomassa e a identificação dos elementos do bio-óleo são importantes para estabelecer a viabilidade econômica do processo, o que indicará se a técnica pode ser empregada em processos de biorrefinaria [(Dang et al., 2016)]. Além disso, muitas pesquisas avaliam o potencial do bio-óleo como combustível e nos processos de geração de energia,



principalmente diante da necessidade de novas fontes de energia motivada pela própria deterioração das condições ambientais. [(Kawale & Kishore, 2019; Milian-Luperón et al., 2020)].

A perspectiva atual do aproveitamento integral de resíduos em biorrefinarias, como os agroresíduos locais, tem enfatizado a integração de diferentes processos, ou rotas tecnológicas, visando a geração de diversos recursos como energia, biocombustíveis e produtos de valor agregado [(Mohammad et al., 2019)]. Com base neste fato, o objetivo do presente foi avaliar a utilização da casca de cupuaçu como fonte de compostos furânicos por hidrólise ácida, bem como através do processo de pirólise, explorar a produção de bio-óleo e seu respectivo potencial de geração de energia, em pesquisa de desenvolvimento socioeconômico e ambiental sob o conceito de biorrefinaria.

## **2 Materiais e método**

### **2.1 Obtenção das cascas de cupuaçu**

As cascas de cupuaçu foram doadas por uma propriedade rural localizada na região de Bom Jardim- MA. As mesmas foram secas em estufa a 60 ° C (SolidSteel SSD 110L, Piracicaba, Brasil) por 24 h para remover a umidade residual. O material foi então triturado em moinho de facas (Start FT 50, Fortinox, Piracicaba, Brasil), peneirado em malha 22 até atingir a espessura média de 515 µm (Figura Suplementar S1), sendo então armazenado em frascos herméticos para análises posteriores.

### **2.2 Extrativos**

O conteúdo dos extrativos foi determinado de acordo com o National Renewable Energy Laboratory [(NREL, 2008)] usando um extrator Soxhlet durante 16 h.

### **2.3 Teor de cinzas**

O teor de cinzas foi determinado usando 1 g de biomassa bruta em uma mufla (1200 DRP7, SP Labor, Presidente Prudente, Brasil) a uma temperatura de 600 ± 50 ° C por aproximadamente 4 h [(ASTM D3174-12, 2018)].

### **2.4 Teor de lignina**

A quantificação da lignina ácido solúvel (ASL) e lignina ácido insolúvel (AIL) foi realizada de acordo com a metodologia NREL [(NREL, 2012)]. O teor de lignina total (TL) foi obtido pela soma dos níveis de ASL e AIL.

## **2.5 Teor de holocelulose**

A fração hemicelulósica presente na biomassa bruta foi obtida pela diferença entre a Fibra Detergente Neutra (FDN) e a Fibra Detergente Ácida (FDA) do material, conforme determinado pela Association of Official Analytical Chemists [(A.O.A.C, 1995)]. A celulose foi quantificada pela diferença entre os valores de FDN, hemicelulose e lignina [(Ding, 2012)].

## **2.6 Cristalinidade**

A casca do cupuaçu foi seca a 80 ° C e sua cristalinidade medida por análise de difração de raios X em difratômetro de raios X (Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Alemanha) com radiação CuK $\alpha$  a 20mV, ângulo de difração 2 $\theta$  de 5 a 35 ° em etapas de 0,05 °. O índice de cristalinidade (CrI) foi determinado de acordo com [Segal et al. (1959)].

## **2.7 Hidrólise ácida**

Uma única etapa de hidrólise ácida foi usada para determinar o conteúdo de glicose, xilose, arabinose e subprodutos de alto valor agregado (FF, AL e HMF) nas cascas de cupuaçu de acordo com a metodologia otimizada de [Dunning e Dallas (1949)]. O volume de 10 mL de ácido sulfúrico 72% (Hexis, Jundiaí, Brasil) foi adicionado em 2 g de biomassa e a seguir colocado o material em banho térmico (SolidSteel SSD 5L, Piracicaba, Brasil) a 50 ° C por 7 minutos com agitação constante. Em seguida, 50 mL de água destilada foram adicionados ao conteúdo e colocados em autoclave (Phoenix, Araraquara, Brasil) a 121 ° C por 15 min. O material foi filtrado em cadinhos de média porosidade (15  $\mu$ m) com o auxílio de uma bomba compressor a vácuo (LT 65 acoplada, Limatec, Cruz das Almas, Brasil).

## **2.8 Análise em FTIR (Espectroscopia por transformada de Fourier)**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de biomassa bruta e hidrolisada foram analisados em um espectrômetro (FT-IR CARY 630, Santa Clara, EUA) para avaliar as mudanças nos grupos funcionais e na estrutura molecular lignocelulósica da

casca de cupuaçu. Os espectros variaram de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  com incrementos de 0,4 nm e 32 varreduras em média.

## **2.9 Quantificação de açúcares monoméricos**

O teor dos monômeros principais (glicose, xilose e arabinose) foi determinado a partir da fração líquida dos hidrolisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo Agilent, 1260 infinity II (Santa Clara, EUA), coluna cromatográfica Supelcogel C-610H (Sigma-Aldrich, St. Luis, EUA) e pré-coluna Supelguard C-610H (Sigma-Aldrich, St. Luis, EUA).  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1%) foi utilizado como eluente com vazão de 0,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de 40 ° C no forno e tempo total de funcionamento de 18 min. As amostras foram realizadas em triplicata e previamente filtradas em seringa de difluoreto de polivinilideno (PVDF) 0,22  $\mu\text{m}$ . O teor de açúcar foi calculado de acordo com [Santana Junior et al. (2020)].

## **2.10 Conteúdo de bioprodutos de alto valor agregado**

A quantificação dos compostos furânicos (FF e HMF) e AL foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) utilizando o cromatógrafo Shimadzu (série LC-10 Avp, Kyoto, Japão), coluna Phenomenex Luna C18 5 $\mu$  (Torrance, EUA) e pré -coluna Phenomenex C18 (Torrance, EUA). Uma solução 1: 8 de acetonitrila / água (a 1% de ácido acético) foi utilizada como fase móvel, com vazão de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura do forno de 30 ° C. Os rendimentos desses bioprodutos foram calculados de acordo com [Scapin et al. (2020)].

## **2.11 Pirólise (síntese e caracterização do bio-óleo)**

O bio-óleo foi produzido através da pirólise lenta de 30 g de biomassa bruta em um reator de tubo Pyrex a 450 ° C por 30 min [(Rambo, et al., 2020a)]. Os componentes identificados no bio-óleo foram identificados usando uma análise de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) em um equipamento GC-EM QP2010 Plus (Shimadzu, Kyoto, Japão) usando uma coluna capilar Rtx-5MS WCOT (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ) e hélio (1,90  $\text{mL}/\text{min}$ ) como gás de transporte. Os compostos foram identificados comparando seus espectros de massa com dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST).

## **2.12 Estimativa do potencial econômico e energético**

O potencial econômico da casca do cupuaçu foi estimado devido à relevância da viabilidade comercial dos resíduos lignocelulósicos no ambiente bioeconômico [(Awasthi et al., 2020)]. Posteriormente, foram considerados os principais componentes do bio-óleo, bem como os rendimentos quantitativos adquiridos pela hidrólise de subprodutos de alto valor agregado (FF, AL, HMF). Além disso, o valor de mercado de cada produto foi determinado após a dedução dos custos do reagente ácido (hidrólise) e da exclusão dos custos de eletricidade e biomassa bruta [(Santana Junior et al., 2020)]. O potencial energético teórico do bio-óleo foi calculado na Eq. 1 para avaliar o potencial de produção de energia da casca do cupuaçu, conforme descrito por [Milian-Luperón et al. (2020)].

$$EPT = \frac{RBR \cdot VEM}{100} \quad (1)$$

Onde: EPT = Energia Potencial Teórica, RBR = Rendimento da Biomassa Residual e VEM = Valor Energético Médio (~ 17 MJ/kg para o bio-óleo).

### 3 Resultados e Discussão

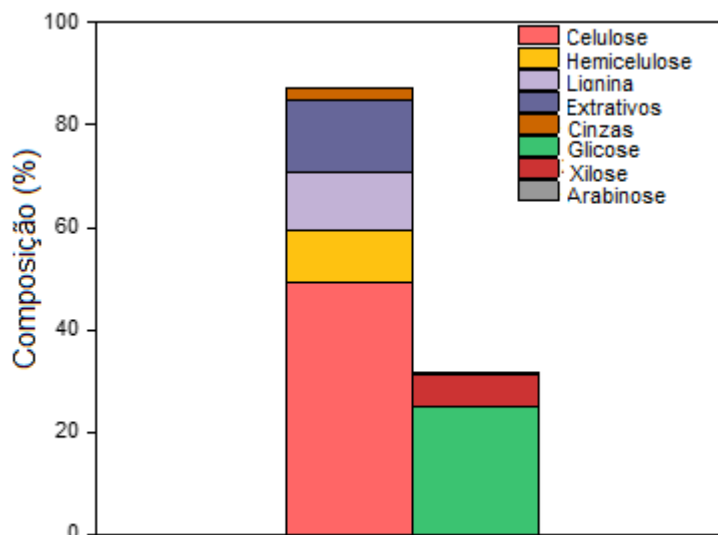
#### 3.1 Caracterização química da biomassa e rendimento de açúcares

A Figura 1 mostra a composição química (à esquerda) e o teor de açúcar (à direita) das cascas de cupuaçu (veja os valores de composição química na Tabela Suplementar S1). A fração holocelulósica, que representa a soma dos teores de celulose e hemicelulose na casca do cupuaçu (59,6%), foi significativamente maior do que outras biomassas brutas encontradas na casca do cacau (38,8%) [(Hoyos et al., 2020)] e casca do pequi (41,6%) [(Scapin et al., 2020)], por exemplo, e semelhante ao mesocarpo de baru (59,3%) encontrado por [Rambo et al. (2020b)]. Adicionalmente, metodologias complementares para caracterização de alfa-celulose e hemicelulose [(Pedrazzi et al., 2019)] de casca de cupuaçu foram testadas, obtendo-se resultado semelhante para o teor de holocelulose (58,6%), corroborando com a confiabilidade do resultado.

O teor de lignina total (11,36%) foi inferior aos 17,8% encontrados no bagaço da cana-de-açúcar [(Guilherme et al., 2015)], e próximo a 11,9% detectados nas fibras do carolo de milho [(Pointner et al., 2014)]. O baixo teor de lignina promove o uso de materiais lignocelulósicos em biorrefinarias, pois melhora a digestibilidade da biomassa e reduz a recalitrância, possibilitando a bioconversão [(Welker et al., 2015)]. Baixos níveis de extrativos

(<20%) facilitam os processos de pirólise e hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos, reduzindo o consumo de solventes e a geração de resíduos, enquanto diminui os custos de produção [(Rambo et al., 2015)]. O baixo teor de cinzas (2,36%) favorece as transformações térmicas da biomassa, como combustão e gaseificação [(Stanislav et al., 2017)].

O teor de açúcares obtidos a partir da hidrólise ácida da biomassa bruta demonstra valores de carboidratos satisfatórios para a síntese de biocombustíveis e plataformas químicas [(Takkellapati et al., 2018)]. A glicose foi encontrada em maior quantidade (25%), seguida da xilose (6,16%) e da arabinose (0,57%). [Wijaya et al. (2014)] alcançaram valores máximos de glicose (29,9%) e xilose (16%) na hidrólise da madeira de pinho com ácido sulfúrico (80% em peso). [Borges et al. (2020)] obtiveram valores aproximados de glicose, xilose e arabinose de 15%, 4% e 1%, respectivamente, na hidrólise da casca de arroz nas mesmas condições de reação desta pesquisa.



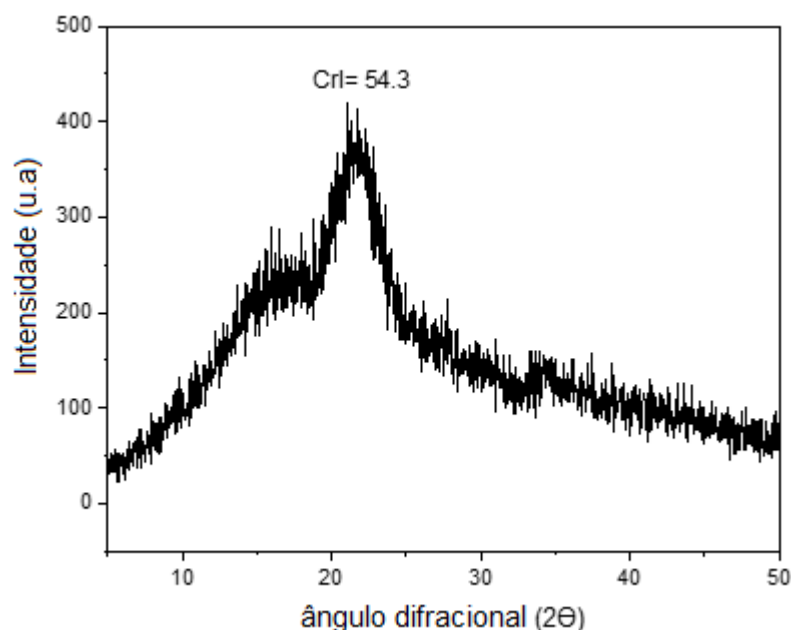
**Figura 1.** Caracterização química (a esquerda) e rendimento de açúcares (a direita) da biomassa bruta

### 3.2 Índice de cristalinidade da biomassa

A cristalinidade é um parâmetro relevante para avaliar sua suscetibilidade à hidrólise ácida e digestão enzimática, bem como para determinar a quantidade e o tipo de pré-tratamento necessário para cada biomassa [(Rambo & Ferreira, 2015)].

O difractograma das cascas de cupuaçu é mostrado na Figura 2. O valor CrI de 54,3% obtido da biomassa bruta foi inferior ao encontrado em outras biomassas como casca de cacau (71,4%) [(Hoyos et al., 2020)], fibra de coco (60,1%) [(Arsyad et al., 2015)], e mesocarpo de

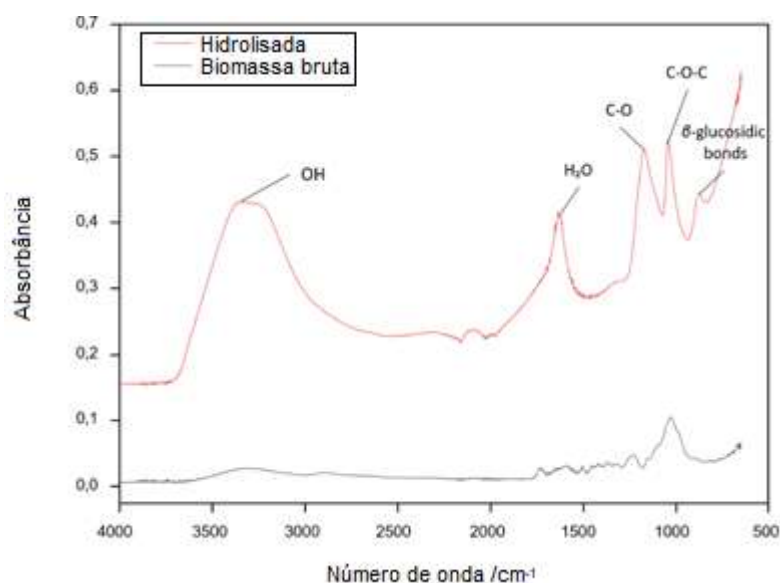
castanha do Brasil (56%) [(Rambo et al., 2015)]. Isso indica que a casca do cupuaçu apresenta menor fração de celulose cristalina e, conseqüentemente, maior acessibilidade à sua matriz de carboidratos necessária aos processos de bioconversão [(Trilokesh & Uppuluri, 2019)].



**Figura 2.** Difratograma das cascas de cupuaçu

### 3.3 Espectro da biomassa bruta e hidrolisada

O espectro FTIR das cascas de cupuaçu brutas e hidrolisadas é apresentado na Figura 3. O forte aumento de intensidade observado no espectro de biomassa hidrolisada, que forma um pico entre as regiões de  $3500$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$ , indica um aumento nas conexões  $\text{-OH}$  atribuídas a a formação de carboidratos [(Guilherme et al., 2015)]. A formação de um pico na região próxima a  $1641\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada à absorção de água durante o processo de hidrólise da biomassa [(Bekiaris et al., 2015)]. Os picos fortes nas regiões de  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1053\text{ cm}^{-1}$  do hidrolisado estão associados às ligações C-O e C-O-C da hemicelulose e celulose cristalina [(Bekiaris et al., 2015; Rambo et al., 2017)]. A absorção em  $850\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às ligações glicosídicas entre os açúcares [(Guilherme et al., 2015)]. O comportamento espectral das amostras confirma que a hidrólise ácida contribuiu para um aumento no teor de açúcar [(Trilokesh & Uppuluri, 2019)].



**Figura 3.** Espectro das cascas de cupuaçu bruta e hidrolisada

### 3.4 Bioprodutos obtidos através da hidrólise e da pirólise da biomassa

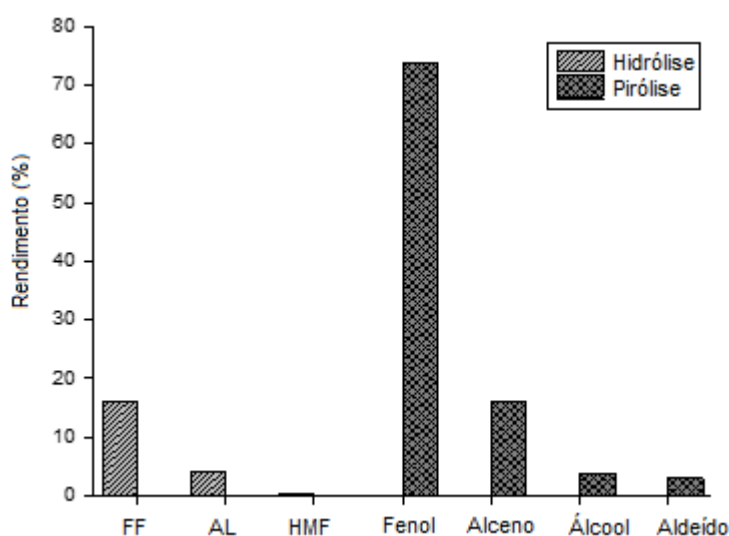
A Figura 4 mostra o rendimento dos principais produtos obtidos por pirólise (bio-óleo) e subprodutos da hidrólise ácida (FF, AL e HMF) das cascas de cupuaçu. A desidratação da fração pentosana (xilose e arabinose) resultou em uma produção significativa de FF (16,1% ou 150 mg.g<sup>-1</sup> biomassa seca) no hidrolisado [(Matsagar et al., 2017)]. [Świątek et al. (2020)] alcançou um rendimento máximo de 18,5 mg.g<sup>-1</sup> de biomassa seca na hidrólise de *Miscanthus* com ácido sulfúrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup> a 200 ° C [Bariani et al. (2020)] obteve um alto rendimento de 64% na hidrólise de cascas de arroz com 1,5% de ácido sulfúrico (m/m) a 185 ° C e 10 min. de reação.

O rendimento de HMF obtido no hidrolisado foi de aproximadamente 0,32% (5 mg.g<sup>-1</sup> biomassa seca). Embora o HMF esteja principalmente associado à fração de glicose da biomassa, sua baixa estabilidade torna difícil adquirir altos rendimentos [(Menegazzo et al., 2018)]. O rendimento de AL (4,24% ou 40 mg.g<sup>-1</sup> de biomassa seca) foi obtido decompondo o HMF e reidratando-o no meio aquoso do hidrolisado, o que explica o baixo rendimento de HMF [(Liu et al., 2020)].

[Lu et al. (2012)] obtiveram rendimento de 7% de AL e 4% de HMF a partir da glicose usando ácido fosfórico em sistema tampão de fosfato sob radiação de microondas. [Scapin et al. (2020)] alcançaram rendimentos de 65%, 23,7% e 3% de FF, AL e HMF, respectivamente, na reação de hidrolisado de casca de pequi com [BMIM] [Br]. A menor seletividade das reações de síntese de FF, AL e HMF está ligada à falta de catalisadores especializados, que são

conhecidos por reduzir a saída de formação de subproduto [(Mukherjee et al., 2015)]. O número de amostras e o rendimento dos produtos obtidos na hidrólise ácida, bem como seus cromatogramas representativos, podem ser encontrados na Tabela Suplementar S2, Figuras S2 e S3).

O bio-óleo da biomassa bruta contém uma quantidade significativa de componentes orgânicos fenólicos (73,9%). Os efeitos dos processos antioxidantes, antibacterianos e antiinflamatórios dessa classe química são bem conhecidos na medicina. Além disso, é empregado nos setores de alimentos, cosméticos e têxteis, bem como na síntese recente de materiais funcionais [(Pêssego et al., 2011; Albuquerque et al., 2021; Rahin et al., 2019)].



**Figura 4.** Produtos obtidos através dos processos de hidrólise e pirólise

A Tabela 1 apresenta os compostos químicos identificados no bio-óleo das cascas de cupuaçu por GC-MS (ver a Figura Suplementar S4). O esqualeno foi o principal composto presente no bio-óleo (16,1%), um metabólito intermediário na biossíntese de esteróis e triterpenos em animais e plantas, utilizado na medicina por suas propriedades anticancerígenas, antioxidantes, desintoxicantes, hidratantes e emolientes [(Hoang et al., 2014; Kim e Karadeniz, 2012)].

O segundo composto encontrado em grande abundância foi o 2-metoxifenol (14,9%), conhecido como guaiacol. Este componente é utilizado como intermediário químico na fabricação de alimentos, cosméticos, perfumaria e produtos de limpeza [(Solvay, 2016)]. Também é utilizado na produção de vanilina, um agente aromatizante utilizado nas indústrias de alimentos e bebidas [(Daugsch e Pastore, 2005)].



O 4-etil-2-metoxifenol ou 4-etilguaiaicol também foi encontrado em quantidades significativas (10,2%). É utilizado como aromatizante culinário na produção de baunilha, bacon, presunto, uísque e rum e atualmente é reconhecido por seu potencial anti-inflamatório [(Zhao et al., 2019)].

[Brito et al. (2020)] verificaram a presença predominante de compostos de ácido vacênico (21,2%), ácido palmítico (19,7%) e furfural (7%) no bio-óleo derivado da biomassa residual do pequi. [Rambo et al. (2020a)], assim como este estudo, identificou compostos de guaiaicol (28,7%) e creosol (22,5%) em bio-óleo derivado do endocarpo hidrolisado de baru. Os bioprodutos observados nesta pesquisa possuem uma ampla gama de aplicações industriais, alto valor de mercado e uma utilização adequada em processos de biorrefinaria [(Pessêgo et al., 2011)].

**Tabela 1.** Compostos químicos do bio-óleo das cascas de cupuaçu detmrinados por análise em GC-MS

Compostos	TR <sup>a</sup>	Área (%)
Furfural	4.369	3.00
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	6.245	1.18
Phenol, 2-methyl-	11.970	1.35
Phenol, 3-methyl-	12.927	1.55
Phenol, 2-methoxy-	13.242	14.90
Phenol, 2,3-dimethyl-	16.099	1.70
Creosol	17.852	5.65
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.704	10.19
2-Methoxy-4-vinylphenol	23.237	8.64
Phenol, 2,6-dimethoxy-	24.865	5.23
Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	25.129	1.25
Phenol, 2-methoxy-4-propyl	25.541	2.67
Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	27.262	1.25
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	28.988	9.30
5-tert-Butylpyrogallol	32.113	2.21
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	38.696	1.98
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	60.244	2.00
Diisooctyl phthalate	64.051	8.21
6,10,14,18,22-Tetracosapentaen-2-ol, 3-br	70.617	1.62

Squalene	70.810	16.12
----------	--------	-------

<sup>a</sup>TR = tempo de retenção (min)

### 3.5 Análise econômica e energética aproximada

A Tabela 2 resume o valor de mercado dos principais produtos obtidos por meio da hidrólise e pirólise das cascas de cupuaçu. O lucro obtido com a hipotética venda desses produtos é apurado exclusivamente pela subtração do custo do reagente químico utilizado no processo de hidrólise (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os custos com energia elétrica e água foram omitidos, bem como da matéria-prima, em função da biomassa ainda não ter valor de mercado definido.

**Tabela 2.** Renda dos produtos obtidos através da hidrólise e pirólise da biomassa

Processo	Bioprodutos	Rendimento (%) e Rendimento em massa <sup>a</sup>	Valor Aproximado de mercado <sup>b</sup>	Renda <sup>c</sup>	Despesa Reagente <sup>c</sup>
Hidrólise	FF	16.13(150000)	4,81	721.500	
	AL	4.24 (40000)	0,92	36.800	99.500
	HMF	0.32 (5000)	66,10	330.500	
Pirólise	Guaiacol	16.12 (51.262)	366	18.761.892	-
	Esqualeno	13.66 (43.439)	5,58	242.389,62	-
	4-Ethylguaiacol	9.80 (31.164)	1,41	43.941,24	-
	Isoeugenol	8.51(27.062)	4,92	133.145,04	-
	4-Vinylguaiacol	8.21(26.108)	591	15.429.828	-
Renda total/ton de biomassa bruta = US\$ 35.600.496,00					

<sup>a</sup>g/ton de biomassa bruta; <sup>b</sup>US\$/g de bioproducto; <sup>b</sup> máximo valor de Mercado obtido de Sigma-Aldrich (2021); <sup>c</sup>US\$/ton de biomassa bruta.

O rendimento máximo obtido com o bio-óleo (31,8%) corresponde a 318 kg por tonelada de cascas de cupuaçu. Desse montante, foram considerados os principais compostos comercializados: Esqualeno, Guaiacol, 4-Etilguaiacol, (Z)-2-metoxi-4-(1-propenil)-Fenol ou Isoeugenol, e 2-metoxi-4-vinilfenol ou 4-vinilguaiacol, que juntos correspondem a mais da metade da composição em massa do bio-óleo.

A receita obtida pela soma dos valores de venda dos bioprodutos de hidrólise aos cinco compostos primários de bio-óleo produzidos a partir de uma tonelada inicial de biomassa é de

aproximadamente US \$ 35.600.496,00. O Guaiacol e o 4-Vinilguaiacol representam 96% do faturamento total em função de seu alto valor de venda. Vale ressaltar que, para obter os maiores valores de mercado, os compostos devem ser devidamente isolados por meio de processos laboratoriais. No entanto, é notável que as cascas do cupuaçu têm um alto potencial como matéria-prima para a produção de compostos de alto valor agregado, conforme evidenciado por uma ampla gama de resíduos lignocelulósicos [(Bilal et al., 2017)].

Além da receita obtida com a comercialização dos produtos oriundos da hidrólise e pirólise da casca do cupuaçu, pode-se gerar energia por meio da combustão do bio-óleo. A produção de energia foi estimada com base na produção de 3.026 toneladas de cupuaçu em 2006, e sabendo-se que aproximadamente 43% da sua produção estava relacionada com as cascas do cupuaçu [(Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2006; Gondim et al., 2001)]. Ao considerar o rendimento do bio-óleo das cascas obtido neste estudo (31,8%), o potencial energético teórico atingido foi de aproximadamente 70.342 MJ ou 19.541 kWh (Equação 1), suficiente para abastecer o consumo de cerca de 117 residências brasileiras por um mês [(Empresa de Pesquisa Energética, 2020)]. A conversão das cascas do cupuaçu em bio-óleo sustenta outro viés fundamental no processo de pirólise: a geração de energia não poluente de fonte renovável, que atualmente está sendo almejada como parte dos esforços do setor de energia para reduzir as emissões de carbono [(Climate Action Tracker, 2021)].

#### **4. Conclusões**

A pesquisa e caracterização da biomassa residual são necessárias para determinar sua adequação para processos de biorrefinaria. A hidrólise ácida das cascas do cupuaçu produziu um teor satisfatório dos principais carboidratos (31,7%) necessários para a síntese de biocombustíveis e bioprodutos, juntamente com quantidades significativas de subprodutos da hidrólise, incluindo FF (16,1%), AL (4,2%) e HMF (0,3%), todos com alto valor de mercado na indústria química.

A produção de bio-óleo com cascas des cupuaçu (31,8%) é consistente com o que tem sido relatado na literatura para pirólise lenta de biomassa. Entre o grande número de produtos químicos detectados no bio-óleo, a maioria (73,9%) pertencia à classe dos fenóis, bem estudada nas áreas de medicina, produção de alimentos e cosméticos. Além das propriedades químicas, o bio-óleo possui um potencial energético significativo, o que o torna uma fonte de energia promissora na obtenção de energia a partir da biomassa.

Por fim, a estimativa de receita com a comercialização de subprodutos da hidrólise ácida e os cinco compostos prevalentes encontrados no bio-óleo sugere que as cascas de cupuaçu tem potencial significativo como matéria-prima para bioprodutos de alto valor agregado. Embora os aspectos intrínsecos da cadeia logística da fruta devam ser avaliados, este estudo sugere que a casca de cupuaçu é uma fonte promissora de biomassa lignocelulósica para biorrefinarias, e sua utilização representa uma alternativa ambiental e socialmente sustentável ao uso de resíduos agroindustriais no Brasil.

### **Agradecimentos**

Agradecemos a Universidade Federal do Tocantins pelo apoio na realização dos experimentos e pelo apoio por meio do Edital Propesq N° 39/2020, Edital Universal de Pesquisa, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo financiamento concedido, ao PPGCiamb (Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais) pelo apoio na tradução (Edital n° 33/2020), à Propesq pelo apoio na publicação (Edital n° 38/2020) e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Tocantins (IFTO) pelo apoio através do projeto PAP/inova n°. 47/2020.

### **5. Referências**

- Albuquerque, BR, Heleno, SA, Oliveira, MBPP, Barros, L, & Ferreira, ICFR (2021). Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges. *Food & Function*, 12, 14-29.
- American Society for Testing and Materials. (2018). *ASTM D3174-12, Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. U.S. ASTM International.
- Arsyad, M, Wardana I, Nyoman GP, & Irawan, YS (2015). The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. *Matéria*, 20(1), 169-177.
- Association of Official Analytical Chemists- A.O.A.C. (1995). *Methods of analysis of the Association of official Analytical Chemists* (12 ed.). Association of Official Analytical Chemists, Washington DC.
- Awasthi, MK, Sarsaiya, S, Patel, A, Juneja, A, Singh, RP, Yan, B, Awasthi, SK, Jain, A, Liu, T, & Duan, Y (2020). Refining biomass residues for sustainable energy and bio-products: an assessment of technology, its importance, and strategic applications in circular bio-economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, p. 109876.
- Bariani, M, Boix, E, Cassella, F, & Cabrera, MN (2020). Furfural production from rice husks

- within a biorefinery framework. *Biomass Conv. Bioref.*, 11, 781–794.
- Bekiaris, G, Lindedam, J, Peltre, C, Decker, SR, Turner, GB, Magid, J, & Bruun, S (2015). Rapid estimation of sugar release from winter wheat straw during bioethanol production using FTIR-photoacoustic spectroscopy. *Biotechnol Biofuels* 8, Article 85.
- Bilal, M, Asgher, M, Iqbal, H, Hu, H, & Zhang, X (2017). Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 447-458.
- Borges, M, Barbosa, R, Rambo, MK, Rambo, MC, & Scapin, E (2020). Evaluation of residual biomass produced in Cerrado Tocantinense as potential raw biomass for biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
- Brito, MR, Santana Junior, CC, Rambo, MKD, Scapin, E, Pedroza, MM, Rambo, MCD, & Barbosa, LN (2020). Utilization of pequi Residual Biomass from the Brazilian cerrado for obtaining raw and activated biochars and bio-oil. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, 7(9), 251-259.
- Climate Action Tracker. Climate Summit Momentum (2021). Obtido em [https://climateactiontracker.org/documents/853/CAT\\_2021-05-04\\_Briefing\\_Global-Update\\_Climate-Summit-Momentum.pdf](https://climateactiontracker.org/documents/853/CAT_2021-05-04_Briefing_Global-Update_Climate-Summit-Momentum.pdf)
- Dang, Q, Hu, W, Rover, M, Brown, RC, & Wright, MM (2016). Economics of biofuels and bioproducts from an integrated pyrolysis biorefinery. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(6), 790-803.
- Daugusch, A, & Pastore, G (2005). Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. *Quím. Nova*, 28(4), 642-645.
- Ding, TY, Hii, SL, & Ong, L (2012). Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars. *Bioresources*, 7(2), 1540-1547.
- Dunning JW, & Dallas DE (1949). Analytical procedures for control of saccharification operations. *Anal Chem.*, 21(6), 727–729.
- Empresa de Pesquisa Energética- EPE. Anuário Estatístico de Energia Elétrica (2020). Obtido em <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica>
- Golveia, J. C. S., Santiago, M. F., Sales, P. T. F., Sartoratto, A., Ponezi, A. N., Thomaz, D. V., Gil, E. de, & Bara M. T. F. (2018). Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) residue and its potential application in the bioremediation of 17-A-ethinylestradiol as a *Pycnoporus sanguineus* laccase inducer. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 48(6), 541-548.
- Gondim, TM de S, Thomazini, MJ, Cavalcante, M de JB, & Souza, JML de (2001). Aspectos da

- produção de cupuaçu. Obtido em <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/498481>
- Guilherme, AA, Dantas, PVF, Santos, ES, Fernandes, FAN, & Macedo, GR (2015). Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 23-33.
- Gunawan, R, Li, X, Lievens, C, Gholizadeh, M, Chaiwat, W, Hu, X, Mourant, D, Bromly, J, & Li, C (2013). Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part I. Transformation of GC-detectable light species during the hydrotreatment of bio-oil using Pd/C catalyst. *Fuel*, 111, 709-717.
- Hoang MH, Ha NC, Thom T, Tam LT, Anh HT, Thu NT, & Hong DD (2014). Extraction of squalene as value-added product from the residual biomass of *Schizochytrium mangrovei* PQ6 during biodiesel producing process. *J Biosci Bioeng*, 118(6), 632-9.
- Hoyos, CG, Márquez, PM, Vélez, LP, Guerra AS, Eceiza, A, Urbina, L, Velásquez-Cock, J, Rojo, PG, Acosta, LV, & Zuluaga, R (2020). Cocoa shell: an industrial by-product for the preparation of suspensions of holocellulose nanofibers and fat. *Cellulose*, 27, 10873-10884.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE. 2006. Censo Agropecuário. Obtido em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/2233>
- Kawale, HD, & Kishore, N (2019). Bio-oil production from a lignocellulosic biomass and its fuel characteristics. *Phys.: Conf. Ser*, 1276, 012073.
- Kim, S-K, & Karadeniz, F (2012). Chapter 14 - Biological Importance and Applications of Squalene and Squalane. In *Advances in Food and Nutrition Research*, 65, cap. 14, pp.223-233.
- Krause, MC, Moitinho, AC, Ferreira, LF R., Souza, RL de, Krause, LC, & Caramão, EB (2019). Production and Characterization of the Bio-Oil Obtained by the Fast Pyrolysis of Spent Coffee Grounds of the Soluble Coffee Industry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(8), 1608-1615.
- Liu, C, Lu, X, Zhihao, Y, Xiong, J, Bai, H, & Zhang, R (2020). Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems. *Catalysts*, 10(9), 1006.
- Lu, J, Yan, Y, Zhang, Y, & Tang, Y (2012). Microwave-assisted highly efficient transformation of ketose/aldose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in a simple phosphate buffer system. *RSC Advances*, 2, 7652.
- Matsagar, B, Hossain, S, Islam, T, Alamri, H, Alothman, Z, Yamauchi, Y, Dhepe, P, & Wu, KC (2017). Direct Production of Furfural in One-pot Fashion from Raw Biomass Using Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Scientific Reports*, 7, article 13508.
- Mendes FB, & Barros JHT (2021). Bioenergy and Bio-based Products from the Brazilian Amazon: Social, Economic, and Environmental Aspects. In: SI, Ao, AH, Kim & MA

- Amouzegar (Eds.) *Transactions on Engineering Technologies* (pp.33-46). Springer, Singapore.
- Menegazzo, F, Ghedini, E, & Signoreto, M (2018). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. *Molecules*, 23(9), 2201.
- Milian-Luperón, L, Hernández-Rodríguez, M, Falcón-Hernández, J, & Otero-Calvis, A (2020). Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy. *Revista Colombiana de Química*, 49(2), 23-29.
- Mohammad, R, Abdul-Sattar, N, Umer, R, & Raza, NM (2019). Editorial: Waste Biorefineries: Future Energy, Green Products and Waste Treatment. *Frontiers in Energy Research*, 7, 1-3.
- Mukherjee, A, Dumont, M-J, & Raghavan, V (2015). Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 72, 143–183.
- National Renewable Energy Laboratory – NREL (2008). *NREL/TP-510-42619: determination of extractives in biomass*. U.S. Obtido em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>
- National Renewable Energy Laboratory – NREL (2012). *NREL/TP-510-42618: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*. U.S. Obtido em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>
- Pedrazzi, C, Dick, G, Coldebella, R, Gentil, M, Giesbrecht, BM, & Rosa, RC (2019). Química da Madeira. Coleção Ciências Rurais, 27, 1-69.
- Pessêgo, M, Rosa da Costa, AM, & Moreira, JA (2011). Importance of phenols structure on their activity as antinitrosating agents: A kinetic study. *Journal of pharmacy & bioallied sciences*, 3(1), 128–134.
- Pointner, M, Kuttner, P, Obrlik, T, Jäger, A, & Kahr, H (2014). Composition of corncobs as a substrate for fermentation of biofuels. *Agronomy Research*, 12(2), 391–396.
- Rahin, A, Kristufek, SL, Pan, S, Richardson, JJ, & Caruso, F (2019). Phenolic Building Blocks for the Assembly of Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(7), 1904-1927.
- Rambo MKD, Almeida KJCR, Rambo MCD, & Baruque Filho EA (2017). The Response Surface Methodology as a tool to optimize the extraction and acid hydrolysis processes applied to babaçu residues. *Revista Brasileira de Pós-Graduação*, 13(32).
- Rambo, MKD, & Ferreira, MMC (2015). Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(7), 1491-1499.

- Rambo, MKD, Rambo, MCD, Melo, PM, Oliveira, NML de, Nemet, YKS, Scapin, E, Viana, GCC, & Bertuol, DA (2020b). Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(2), 273-279.
- Rambo, MKD, Alexandre, G, Rambo, M, Alves, A, Garcia, W, & Baruque, E (2015). Characterization of biomasses from the north and northeast regions of Brazil for processes in biorefineries. *Food Science and Technology*, 35(4).
- Rambo, MKD, Nemet, YKS, Júnior, CCS, Pedroza, MM, & Rambo, MCD (2020a). Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. *Biomass Conv. Bioref.*
- Santana Junio, CC, Brito, MR., Barbosa, LN, Jaconi, A, Rambo, MKD, & Rambo, MC (2020). Environmental-economic assessment of lignocellulosic residual from the Legal Amazon for conversion in biochars and bioproducts for biorefineries. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science (IJAERS)*, 7(9), 324-337.
- Scapin, E, Rambo, MKD, Viana, GCC, Borges, MS, Rambo, Michele CD, & Carneiro, C (2020). Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(7), 1383-1391.
- Segal, L, Creely, JJ, Martin, AE, & Conrad, CM, (1959). *Textile Research Journal*, 29, 786.
- Sharma, HK, Xu, C, & Qin, W (2019). Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview. *Waste Biomass Valor*, 10, 235–251.
- Sigma- Aldrich (2021). Obtido em <https://www.sigmaaldrich.com/US/en>
- Solvay. (2016, Sept.). Guaiacol. Obtido em <https://www.solvay.com/en/product/guaiacol>
- Stanislav, VV, Vassileva, CG, Song, Y, Li, W & Feng, J (2017). Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. *Fuel*, 208, 377-409.
- Świątek, K, Gaag, S, Klier, A, Kruse, A, Sauer, J, & Steinbach, D (2020). Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: sugars and furfurals formation. *Catalysts*, 10, Article 437.
- Takkellapati, S, Li, T, & Gonzalez, M (2018). An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 1615-1630.
- Trilokesh, C & Uppuluri, K (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, 9, Article 16709.
- Welker, C, Balasubramanian, VK, Petti, C, Rai, K, Debolt, S, & Mendu, V (2015). Engineering Plant Biomass Lignin Content and Composition for Biofuels and Bioproducts. *Energies*, 8(8), 7654-7676.



- Wijaya, YP, Dhewangga, R, Widyaya, V, Ha, J, Suh, D, & Kim, C (2014). Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *164*, 221-231.
- Yan, K, Wu, G, Lafleur, T, Jarvis, C (2014). Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *38*, 663-676.
- Zhao, D-R, Jiang, Y-S, Sun, J-Y, Li, H-H, Luo, X-L, & Zhao, M-M (2019). Anti-inflammatory Mechanism Involved in 4-Ethylguaiacol-Mediated Inhibition of LPS-Induced Inflammation in THP-1 Cells. *J. Agric. Food Chem.*, *67*(4), 1230–1243.

## 7. CONCLUSÃO GERAL

Os resultados obtidos nesse estudo evidenciam o alto potencial de aproveitamento da casca de cupuaçu. A biomassa bruta apresentou uma composição físico-química favorável à sua utilização em processos da biorrefinaria. Foram verificados significativos teores das frações de glucana (54,49%) e xilana (15,66%), as quais a partir de uma etapa de pré-tratamento e/ou hidrólise, podem liberar os monômeros empregados na síntese de produtos de interesse. A casca de cupuaçu apresentou também baixos teores de umidade (3,22%), cinzas (2,36%), lignina total (11,36%) e extrativos (5,89%), aspectos que favorecem o transporte e estocagem, bem como, facilitam os processos de conversão da biomassa, seja através da hidrólise ou pirólise. Adicionalmente a biomassa bruta possui um índice de cristalinidade de 54,3%, inferior aos valores encontrados na literatura para outras biomassas, o que indica maior susceptibilidade de sua fração celulósica.

Os pré-tratamentos assistidos por ultrassom aplicados à casca de cupuaçu promoveram o aumento da glicose em relação ao conteúdo presente na biomassa bruta. O pré-tratamento com Ácido + US seguido de hidrólise ácida levou às maiores concentrações de glicose (9,90 g/L), já o pré-tratamento com Líquido iônico + US seguido de hidrólise ácida obteve o melhor desempenho na remoção de lignina total. A reação do hidrolisado resultante do pré-tratamento Ácido + US com o LI [BMIM][Br] à 140 °C por 1 hora, promoveu o maior rendimento de HMF (12,94%). No que diz respeito ao FF, o rendimento mais elevado (48,84%) foi verificado no hidrolisado proveniente do pré-tratamento Alcalino + US sob as mesmas condições reacionais.

A hidrólise ácida da casca de cupuaçu pré-tratada apenas fisicamente (moída) levou à significativos teores dos carboidratos, glicose (25%), xilose (6,16%) e arabinose (0,57%). Através da simples hidrólise da biomassa também foi verificada a formação dos subprodutos de alto valor agregado: HMF (0,32%), AL (4,24%) e FF (16,1%). O bio-óleo, obtido a partir da pirólise da casca de cupuaçu, apresentou rendimento de acordo com o esperado para pirólise lenta da biomassa (31,8%), sendo que a grande maioria dos compostos encontrados em sua composição corresponderam a classe dos fenóis, de ampla aplicabilidade, especialmente nas indústrias de medicamentos e cosméticos.

Diante da análise econômica aproximada realizada com base no rendimento e no máximo valor de mercado dos principais compostos obtidos a partir da hidrólise da casca de cupuaçu (FF, AL e HMF) e dos cinco principais bioprodutos encontrados no bio-óleo (Esqualeno, Guaiacol, Isoeugenol, e 4-vinilguaiacol), foi percebido o alto potencial desse resíduo na síntese de químicos de alto valor agregado. De forma adicional, outro viés estudado

para utilização do bio-óleo foi a geração energética, a partir da combustão dessa fração líquida gerada por meio de uma produção anual de 3.026 toneladas de cupuaçu são gerados aproximadamente 70.342 MJ ou 19.541 kWh.

De uma forma geral, os resultados ressaltaram o elevado potencial da casca de cupuaçu em processos da biorrefinaria, simples e menos agressivos ao meio ambiente (pré-tratamento com ultrassom, hidrólise com ácido diluído, síntese de furânicos com líquido iônico e pirólise). Adicionalmente, sob a óptica de implementação de estratégias sustentáveis para o incremento de renda dos pequenos produtores e extrativistas do cupuaçu, a utilização da casca por meio da biorrefinaria surge como alternativa de promoção de desenvolvimento social e ambiental, além de contribuir com o suprimento de compostos químicos de alta demanda e valor de mercado e/ou energia.