



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

**AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS PRODUZIDAS NO TOCANTINS COMO
POTENCIAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A BIORREFINARIA**

MARIANA DE SOUZA BORGES

Palmas-TO

2020

AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS PRODUZIDAS NO TOCANTINS COMO POTENCIAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A BIORREFINARIA

MARIANA DE SOUZA BORGES

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

Linha de Pesquisa: Biodiversidade e Recursos Naturais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisandra Scapin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Magale Karine Diel Rambo

Palmas-TO

2020

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

- B732a Borges, Mariana de Souza.
 Avaliação de Biomassas Residuais Produzidas no Tocantins como
 Potenciais Matérias-Primas para a Biorrefinaria. / Mariana de Souza Borges. –
 Palmas, TO, 2020.
 77 f.
- Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins
 – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em
 Ciências do Ambiente, 2020.
 Orientadora : Elisandra Scapin
 Coorientadora : Magale Karine Diel Rambo
1. Compostos furânicos. 2. Casca de Arroz. 3. Casca de Cupuaçu. 4. Casca
 de Pequi. 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).**

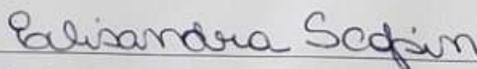
MARIANA DE SOUZA BORGES

**AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS PRODUZIDAS NO TOCANTINS COMO
POTENCIAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A BIORREFINARIA**

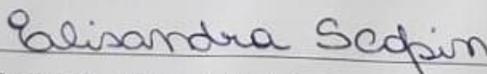
Dissertação apresentada como requisito final para obtenção do grau de Mestre no Programa de PósGraduação em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora.

Data da aprovação: 13 de abril de 2020.

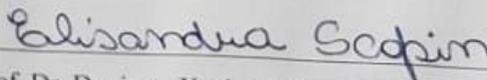
Banca examinadora:



Prof.^a. Dr.^a. Elisandra Scapin (Orientadora)
Universidade Federal do Tocantins



Prof.^a. Dr.^a. Adriana Malvásio (Membro interno)
Universidade Federal do Tocantins – UFT



Prof. Dr. Donizete Xavier da Silva (Membro externo)
Universidade Federal do Tocantins – UFT

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu irmão que sempre me incentivaram e apoiaram minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Pai Celestial e à minha mãe Nossa Senhora Aparecida por nunca me abandonarem. Pelos sinais carinhosos para que eu persistisse, por diariamente recompensarem todo o meu cansaço, esforço e dedicação. Quando as mãos humanas não conseguem me alcançar durante a minha jornada, lá estão eles, divinamente sempre presentes. Me amando, me dando colo e revigorando minhas forças.

Agradeço às minhas Marias. Minha mãe, pelo amor incondicional e por sempre acreditar em mim. Obrigada mamãe por comemorar comigo minhas alegrias e chorar minhas tristezas, pela paciência, pelas orações e por ser minha melhor amiga em todos os momentos. Nunca tive meus sonhos reprimidos ou minhas asas cortadas porque além de me ensinar a voar, você voa junto comigo. À minha avó, por ser meu maior exemplo de persistência e resiliência. Eu sou muito privilegiada em ter você como minha intercessora. Obrigada vovó por estar sempre na primeira fileira torcendo por mim. Metade do meu nome é o de vocês, tudo o que sou eu devo a vocês.

Agradeço ao meu irmão, pela lealdade e por acreditar em mim. Você é a alegria da minha vida. Eu tenho muita sorte de ter você como irmão e poder caminhar nessa vida contigo.

Agradeço imensamente à minha orientadora, a quem eu também posso chamar de amiga. Sem você nada disso teria sido possível. Foram muitos desafios e lutas nesses dois anos. Sua orientação, força, torcida e carinho foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Obrigada pelos ensinamentos, conselhos e ombros em todas as vezes que eu precisei. Obrigada Prof. Elisandra pela confiança e consideração.

À minha coorientadora, por todo o apoio durante a parte experimental, pelas dúvidas sempre esclarecidas e pela ajuda com a análise dos resultados obtidos. Suas orientações e contribuições desde a minha qualificação foram extremamente importantes para mim e para o meu trabalho. Prof. Magale muito obrigada.

Agradeço aos amigos e companheiros do Laboratório de Química da UFT, em especial à técnica e amiga Rachel. Obrigada por compartilharem os saberes de vocês comigo e por auxiliarem na minha pesquisa. À Gabriela e ao Robson, do Laboratório de Instrumentação Científica da UFT, por toda a ajuda com as análises de cromatografia da minha pesquisa. Ao Álvaro e ao professor Emerson, do Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis da UFT, pela

ajuda com as análises de infravermelho. E aos estagiários do Laboratório de Biomassas da UFT, obrigada por dividirem o espaço de vocês comigo.

Aos colegas e aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente da UFT, obrigada pela contribuição de todos vocês para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos: Ana Caroline, Cláudio e Samylla. Obrigada por caminharem ao meu lado durante todo o curso. Pela generosidade de vocês em me escutar, me ajudar e me incentivar. E aos amigos que não estudaram comigo, mas que diariamente me ajudaram e torceram por mim.

Agradeço à Universidade Federal do Tocantins, pelo investimento durante toda a minha formação profissional. Tenho orgulho de ter me graduado e me especializado nessa instituição.

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

“Se nos aproximarmos da natureza e do meio ambiente sem a abertura para a admiração e o encanto, se deixarmos de falar a língua da fraternidade e da beleza na nossa relação com o mundo, então as nossas atitudes serão as do dominador, do consumidor ou de um mero explorador dos recursos naturais, incapaz de pôr um limite aos seus interesses imediatos.”

Papa Francisco – Sínodo para a Amazônia (2019)

RESUMO

Compostos furânicos como 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural (FF) obtidos da biomassa, emergiram como importantes plataformas químicas industriais. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial das biomassas brutas de casca de arroz, cupuaçu e pequi para obtenção dos compostos furânicos HMF e FF, utilizando o líquido iônico Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM][Cl]) e o catalisador Cloreto de Cromo III hexaidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A caracterização química das biomassas (cascas de arroz, cupuaçu e pequi) foi realizada utilizando procedimentos normatizados da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) e *Association of Official Analytical Chemists* (A.O.A.C.) seguido de hidrólise ácida. Os resultados das análises das composições químicas das cascas mostraram que ambas têm potencial para uso em biorrefinarias, no entanto, a mais promissora dentre as usadas neste trabalho é a casca de arroz, devido ao teor significativo de holocelulose encontrado. A otimização da hidrólise por meio da metodologia desenvolvida por Dunning e Dallas (1949), possibilitou a obtenção de teores significativos de glicose (14,28%), xilose (3,81%) e arabinose (0,93%). Os produtos obtidos foram analisados por espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os melhores rendimentos para casca de arroz obtidos foram 1,92% (HMF) e 42,89% (FF). A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para obter o modelo matemático com $\alpha = 0,05$, e obtido a significância do modelo de segunda ordem estabelecido para HMF ($F = 0,00586$) e FF ($F = 0,26829$). O ajuste do modelo é satisfatório, obtendo o coeficiente de determinação (R^2) para o HMF e para o FF de 0,9121 e 0,70, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode ser concluir que a casca de arroz tem potencial para produção de compostos de valor agregado.

ABSTRACT

Furanic compounds such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (FF) obtained from biomass, have emerged as important industrial chemical platforms. In this sense, the present study aimed to evaluate the potential of crude biomass of rice husk, cupuaçu and pequi to obtain furan compounds HMF and FF, using the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole chloride ([BMIM][Cl]) and the Chromium Chloride III catalyst hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The chemical characterization of biomasses (rice husks, cupuaçu and pequi) was carried out using standardized procedures from the American Society of Tests and Materials (ASTM), National Renewable Energy Laboratory (NREL) and Association of Official Analytical Chemists (AOAC) followed by hydrolysis acidic. The results of the analysis of the chemical compositions of the husks showed that both have potential for use in biorefineries, however, the most promising among those used in this work is the rice husk, due to the significant content of holocellulose found. The optimization of hydrolysis through the methodology developed by Dunning and Dallas (1949), made it possible to obtain significant levels of glucose (14.28%), xylose (3.81%) and arabinose (0.93%). The products obtained were analyzed by Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR) and by means of high performance liquid chromatography (HPLC). The best yields for rice husks obtained were 1.92% (HMF) and 42.89% (FF). The analysis of variance (ANOVA) was applied to obtain the mathematical model with $\alpha = 0.05$, and the significance of the second order model established for HMF ($F = 0.00586$) and FF ($F = 0.26829$) was obtained. The model fit is satisfactory, obtaining the coefficient of determination (R^2) for HMF and FF of 0.9121 and 0.70 respectively. From the results obtained, it can be concluded that the rice husk has the potential to produce value-added compounds.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis do planejamento composto central para HMF e FF	40
Tabela 2 - Composição química das biomassas brutas.	42
Tabela 3 – Quantificação dos açúcares fermentescíveis presentes nos hidrolisados das cascas de arroz (CA), cupuaçu (CC) e pequi (CP).	44
Tabela 4 - Composição química da casca de arroz	46
Tabela 5 – Quantificação de carboidratos presentes na casca de arroz utilizando as metodologias da NREL (2011a) e Dunning e Dallas (1949).	47
Tabela 6 – Matriz de planejamento DCCR (2^3) para produção de 5-hidroximetilfurfural e furfural	49
Tabela 7 - Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para 5-hidroximetilfurfural (HMF).....	51
Tabela 8 – Valores experimentais <i>versus</i> preditos de 5-hidroximetilfurfural (HMF)	52
Tabela 9 – Coeficientes de regressão do DCCR para 5-hidroximetilfurfural	53
Tabela 10 - Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para furfural	55
Tabela 11 – Valores experimentais <i>versus</i> preditos de furfural	56
Tabela 12 – Coeficientes de regressão do DCCR para furfural	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição hierárquica dos tipos de biomassa, blocos de construção obtidos e possíveis produtos em uma biorrefinaria.....	22
Figura 2 – Estrutura celular da biomassa lignocelulósica	25
Figura 3 – Furfural e seus principais derivados.....	29
Figura 4 - 5-hidróximetilfurfural e principais derivados.....	30
Figura 5 - Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol [BMIM][Cl]	39
Figura 6 – Composição química majoritária das biomassas de cascas de arroz (CA), cupuaçu (CC) e pequi (CP)	43
Figura 7 - Cromatograma das cascas de arroz (A), cupuaçu (B) e pequi (C) após hidrólise ácida	45
Figura 8 - Cromatograma da casca de arroz após hidrólise de Dunning e Dallas (1949)	47
Figura 9 - FT-IR usando ATR do líquido iônico [BMIM][Cl]	48
Figura 10 - Análise FT-IR da amostra hidrolisada da casca de arroz (A) e do produto após reação com o líquido iônico e catalisador (B).	50
Figura 11 - Gráfico de valores experimentais <i>versus</i> valores preditos de 5-hidroxi metilfurfural (HMF)	51
Figura 12 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCCR de 5-hidroxi metilfurfural (HMF) onde x_1 é tempo, x_2 temperatura e x_3 concentração do catalisador	52
Figura 13 - Superfície de resposta para o 5-hidroxi metilfurfural, onde (A) - tempo x temperatura; (B) - tempo x concentração de catalisador; (C) - temperatura x concentração de catalisador.	54
Figura 14 - Gráfico de valores experimentais X valores preditos de furfural	56
Figura 15 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCCR de furfural onde x_1 é tempo, x_2 temperatura e x_3 concentração do catalisador	57
Figura 16 - Superfície de resposta para furfural: (A)- tempo x temperatura; (B) - tempo x concentração de catalisador; (C)- temperatura x concentração de catalisador.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA: Análise de variância;

ASTM: *American Society for Testing and Materials*;

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

CLAE: Cromatografia líquida de alta eficiência;

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento;

DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional;

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

FAO: *Food and Agriculture Organization*;

FF: Furfural;

FT-IR: *Fourier Transform Infrared*;

GEE: Gases de efeito estufa;

HMF: 5-Hidroximetilfurfural;

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

NREL: *National Renewable Energy Laboratory*;

R²: Coeficiente de determinação;

SEAGRO: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Aquicultura do Estado do Tocantins;

UFT: Universidade Federal do Tocantins;

UV: Ultravioleta.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Resíduos agrícolas e gestão ambiental.....	20
3.2 Biorrefinaria.....	21
3.3 Perspectivas locais sobre as biorrefinarias	23
3.4 Biomassa	24
3.5 Casca de Arroz (CA).....	26
3.6 Casca de Cupuaçu (CC).....	27
3.7 Casca de Pequi (CP).....	28
3.8 Compostos Furânicos	28
3.9 Líquidos Iônicos e catalisadores	32
4. METODOLOGIA	34
4.1 Obtenção das Cascas de Arroz, Pequi e Cupuaçu	34
4.2 Pré-tratamento das Biomassas	34
4.3 Análise Química Aproximada	35
4.3.1 Teor de umidade (W).....	35
4.3.2 Teor de matéria volátil (TMV).....	35
4.3.3 Teor de cinzas (CZ)	36
4.3.4 Teor de carbono fixo (CF).....	36
4.3.5 Extrativos	37
4.3.6 Determinação do teor de hemicelulose e celulose.....	37
4.4 Determinação da composição Química das Cascas de Arroz, Pequi e Cupuaçu.....	37
4.4.1 Quantificação dos teores de açúcares	38
4.5 Otimização da hidrólise ácida.....	38
4.6 Síntese do líquido iônico	39
4.7 Tratamento de dados – Delineamento Composto Central Rotacional	39

4.8	Síntese de HMF e FF.....	40
4.9	Quantificação de HMF e FF após a aplicação do DCCR	40
4.10	Análise de IV	40
4.11	Cálculos de conversão e rendimento	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Caracterização das biomassas.....	42
5.2	Caracterização dos açúcares obtidos nas três biomassas após hidrólise utilizando a metodologia da NREL	44
5.3	Escolha da biomassa a ser utilizada no processo de otimização da hidrólise e delineamento experimental.....	45
5.4	Otimização da metodologia de hidrólise	47
5.5	Identificação do LI por transformada de Fourier - FTIR.....	48
6.	Análise Estatística	48
7.	CONCLUSÃO	61
8.	REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Os preços instáveis do petróleo e os impactos ambientais, como níveis crescentes de CO₂ e propagação de níveis insustentáveis de plásticos não biodegradáveis, ajudaram a impulsionar economias ecológicas mais sustentáveis. Das muitas alternativas para a produção de energia verde, a biomassa é o único reservatório verde adequado de carbono fixo. Subsequentemente, existe atualmente um interesse significativo de pesquisa na produção de químicos a partir de recursos renováveis de biomassa (HOWARD *et al.*, 2018).

Diante deste cenário, as biorrefinarias vêm se destacando por aproveitar integralmente todos os componentes da biomassa vegetal, ou seja, por tornar passível a utilização de todos os componentes da biomassa. Na biorrefinaria, por exemplo, os componentes da biomassa vegetal podem ser separados em diferentes frações: açúcares (provenientes dos polissacarídeos) e compostos fenólicos (provenientes da lignina), obtendo assim produtos de maior valor agregado (FREITAS, 2011).

A biomassa lignocelulósica é matéria prima capaz de ser transformada em líquidos, gases, combustíveis, produtos químicos e outros produtos termoquímicos relevantes para a indústria, e na maioria dos casos, ainda continua sendo um recurso inexplorado (RAMBO *et al.*, 2011). A fabricação de produtos com alto valor agregado a partir da utilização destas biomassas, de forma sustentável, evita prejuízos ambientais devido ao descarte inadequado desses materiais, além de promover o avanço econômico (DOUMER *et al.*, 2015; CHRISTENSEN *et al.*, 2008). Há uma gama considerável de blocos construtores químicos derivados dos materiais lignocelulósicos (PAULA *et al.*, 2011) e como os recursos fósseis diminuem dia a dia, o desenvolvimento de recursos alternativos torna-se um ponto chave no campo de pesquisa em química. Derivados como produtos farmacêuticos, polímeros, resinas, solventes, fungicidas e biocombustíveis, podem ser produzidos a partir da celulose presente na biomassa lignocelulósica (ROSATELLA *et al.*, 2011; VAN PUTTEN *et al.*, 2013; SIQUEIRA, 2014; YU *et al.*, 2017; GALAVERNA e PASTRE, 2017; KONG *et al.*, 2018).

Segundo CASANOVA, IBORRA e CORMA (2010), a síntese de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa faz ênfase à necessidade de desenvolver uma política ambientalmente sustentável. Os açúcares são abundantes na natureza e não é surpreendente que uma das principais reações desejáveis seja a transformação de açúcares no seu derivado desidratado imediato, o furfural (FF) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF). Em um estudo feito pelo departamento

de Energia dos Estados Unidos, o FF e o HMF foram selecionados entre os 10 principais produtos químicos da plataforma versátil que podem ser obtidos a partir de lignocelulose (ZHANG *et al.*, 2017). Geralmente, o FF é produzido a partir da fração de hemicelulose da biomassa lignocelulósica, enquanto o HMF é obtido por conversão catalítica da fração de celulose (ZHANG *et al.*, 2017).

O FF é um produto que pode ser obtido a partir de hemicelulose da biomassa bruta e pode ser transformado em combustíveis e produtos químicos úteis, que são amplamente utilizados no refinamento de petróleo, indústrias de plásticos, farmacêutica e agroquímica (LUO *et al.*, 2019). No entanto, o uso de FF renovável para produzir produtos químicos e combustíveis finos e de *commodities* é, atualmente, uma área subdesenvolvida (MARISCAL *et al.*, 2016).

Enquanto os primeiros relatórios relacionados à formação e usos do HMF apareceram no final do século XIX, apenas nas últimas décadas essa área entrou em um estágio de expansão, com a crescente conscientização das preocupações ambientais na comunidade química e o desenvolvimento da química de base biológica (FAN *et al.*, 2018). O HMF pode ser usado como material de partida valioso em várias indústrias de fabricação química, como indústrias agroquímicas, farmacêuticas, químicas de alimentos, polímeros e energia (VAN PUTTEN *et al.*, 2013; DASHTBAN; GILBET e FATEHI, 2014; YI *et al.* 2014; FAN *et al.*, 2018).

A conversão de biomassa em produtos químicos de valor agregado é um desafio. Até agora, pré-tratamentos físicos, químicos, físico-químicos e métodos biológicos têm sido extensivamente estudados para desintegração de biomassas lignocelulósicas (DUTTA, DE e SAHA, 2013; HALDER *et al.*, 2019). Vários estudos já foram realizados utilizando diferentes tipos de biomassas residuais brutas para produção de HMF, como: raízes de girassol e batata (YI *et al.*, 2012b), alcachofra de Jerusalém (SEO e HAN, 2014), palha de trigo (PRIYADHARSHINI e SHERLEY, 2015), melão de cana (HOWARD *et al.*, 2018), palha de milho, sorgo e gramíneas (LI *et al.*, 2018), raízes de chicória, mandioca e uvas (MENEGAZZO e SIGNORETTO, 2018) casca de soja e arroz (SCAPIN *et al.*, 2019), casca de pequi (SCAPIN *et al.*, 2020) entre outros.

Porém, existem várias reações concorrentes que podem reduzir a seletividade na síntese de compostos furânicos. Além disso, a síntese desses compostos também é afetada pelo tipo de matéria-prima, solvente e o catalisador usado (CARVALHO *et al.*, 2015). A utilização de Líquidos Iônicos (LIs) como solvente da reação, especialmente os baseados em imidazol, facilita a conversão dos açúcares em HMF e FF (STARK, 2011). O seu uso permite o desenvolvimento de processos

simples e eficientes, com recuperação simplificada do solvente e do produto, facilitando seu reuso e evitando desperdícios (PETELEIRO *et al.*, 2016). Mesmo que a síntese do LI seja cara, o fato destes poderem ser reutilizados, diminui muito o custo efetivo do processamento de biomassa (TIONG *et al.*, 2018).

O Estado do Tocantins, localizado na região Norte do país, assenta-se em um território onde 91% é de domínio do bioma Cerrado e 9% de bioma Amazônico (IBGE, 2004). A região é produtora de diversos alimentos por meio da agricultura e do extrativismo, como o arroz (*Oryza sativa* L.), pequi (*Caryocar brasiliense*) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). O papel dessas culturas não se configura apenas do ponto de vista alimentar, mas também econômico, cultural e ecológico, cujas propriedades químicas de suas cascas compostas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, despertam o interesse tecnológico na utilização dessas biomassas para a conversão em açúcares fermentescíveis para produção de bioprodutos de alto valor agregado (RAMBO *et al.*, 2014). A produção de alimentos é benéfica para a sociedade, no entanto, pode gerar riscos ao meio ambiente caso não ocorra o manejo adequado dessas produções, considerando que o aproveitamento dessas biomassas ocorre de forma parcial, gerando perdas e poluição, seja pela dificuldade de encontrar uma destinação adequada dos resíduos não utilizados ou pela deficiência e alto custo de transporte, dentre outros fatores.

A obtenção de produtos por meio de biomassas residuais é apoiada globalmente para minimizar os efeitos diretos e colaterais decorrentes da produção de culturas energéticas além de apoiar ainda mais efetivamente políticas de gerenciamento de resíduos (IAKOVOU *et al.*, 2010).

Tendo em vista à grande necessidade de desenvolvimento de uma matriz energética nacional diversificada e sustentável, o presente trabalho busca avaliar os resíduos lignocelulósicos encontrados no Tocantins, como cascas de arroz, pequi e cupuaçu, por meio de caracterizações físico-químicas visando a produção de compostos furânicos, em especial de HMF e FF.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência das biomassas brutas de arroz, cupuaçu e pequi para obtenção dos compostos furânicos HMF e FF, com bons rendimentos, condições reacionais brandas e ausência de solventes orgânicos, na busca de contribuir para a mitigação dos problemas de disposição final de resíduos agroindustriais no meio ambiente.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Avaliar a composição química das biomassas brutas de arroz, cupuaçu e pequi e do hidrolisado ácido com foco na detecção de maiores quantidades de açúcares;
- II. Determinar qual das biomassas leva a um maior rendimento de açúcares para obtenção de HMF e FF;
- III. Aplicar o planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta para a otimização do processo de síntese de HMF e FF;
- IV. Avaliar a influência do uso de líquido iônico e do catalisador na obtenção de compostos furânicos HMF e FF.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Resíduos agrícolas e gestão ambiental

O rápido crescimento da população, produção de alimentos, urbanização e industrialização acelerou a geração de resíduos, como resíduos de colheitas, resíduos de animais e resíduos sólidos municipais. Eles exercem grandes impactos sobre a saúde do ar, acúmulo de sais inorgânicos no solo, mudanças climáticas e o meio ambiente em geral (MANNA *et al.*, 2018; KAPOOR *et al.*, 2020). Portanto, a reciclagem científica e lógica de produtos orgânicos é de primordial importância para erradicar as enormes pilhas de material de bio-resíduos na agricultura. Ao contrário, o gerenciamento não científico de resíduos orgânicos apresenta desvantagens, como perdas de nutrientes essenciais das plantas, emissões de gases de efeito estufa (GEE) e contaminação do solo (MANNA *et al.*, 2018).

Um desafio crucial é gerenciar a matéria orgânica para proteger o solo. A segurança do solo tem sido uma grande preocupação em relação à manutenção e melhoria desse recurso global para produzir alimentos, fibras e água, contribuir para a energia, sustentabilidade climática, proteção da biodiversidade, e prestação de serviços ecossistêmicos, para que os seres humanos e o planeta Terra possam sobreviver bem no futuro e de forma sustentável (MCBRATNEY, FIELD e KOCH, 2014).

Garantir a eficiência dos recursos é um dos principais pontos essenciais para o desenvolvimento de um sistema econômico sustentável (DUQUE-ACEVEDO *et al.*, 2020). A agricultura tornou-se um dos maiores e mais importantes setores econômicos de muitos países, sendo o maior gerador de empregos em todo o mundo (FAO, 2017). Isso faz com que a transição para a agricultura sustentável seja uma prioridade, com foco em prevenção de impactos ambientais, através da adoção de sistemas tecnológicos inovadores (ZULKIFLI *et al.*, 2019), proporcionando uma grande oportunidade, não apenas pela diversificação da nossa matriz energética, mas também porque contribui para o desenvolvimento de novos empregos e mercados sustentáveis, promovendo a conversão de resíduos vegetais em produtos de valor agregado (subprodutos), como bioprodutos (DUQUE-ACEVEDO *et al.*, 2020).

A biorrefinaria atende muitos desses requisitos de sustentabilidade, pois tem como principais objetivos maximizar o valor dos produtos obtidos da biomassa, reduzir a dependência de muitos países dos combustíveis fósseis, reduzir a emissão de GEE e estimular o

desenvolvimento rural e regional (MONCADA, ARISTIZÁBAL e CARDONA, 2016; AJAO *et al.*, 2018; TEMMES e PECK, 2020).

3.2 Biorrefinaria

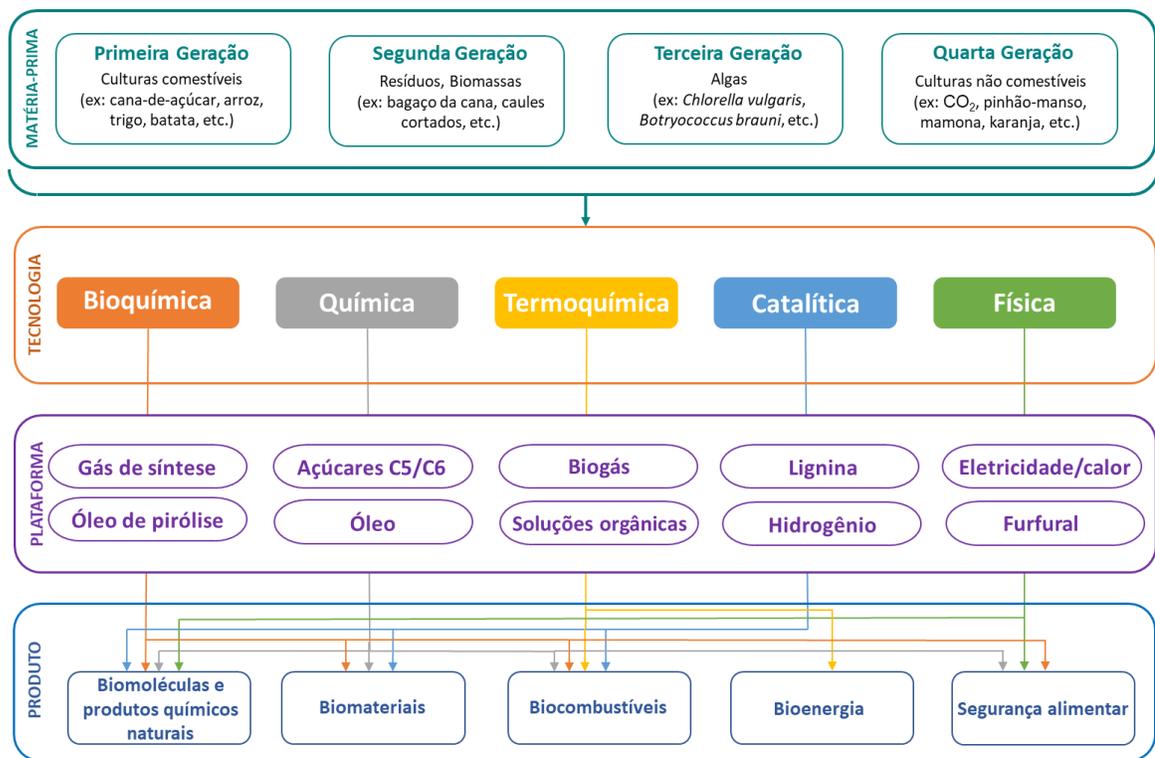
Em termos gerais, o conceito de biorrefinaria implica na conversão de biomassa em um conjunto de produtos que vão desde produtos a granel (por exemplo, bioenergia) até produtos químicos especiais. Este conceito é análogo à refinaria de petróleo, que produz vários combustíveis e produtos químicos a partir de petróleo (JONG; JUNGMEIER, 2015; MORGANTE; BONTURI; MIRANDA, 2015; MONCADA, ARISTIZÁBAL e CARDONA, 2016).

A biotecnologia envolve avaliar e usar uma ampla gama de tecnologias para separar a biomassa em seus constituintes principais (carboidratos, proteínas, triglicerídeos, etc.), que podem ser transformados posteriormente em produtos de valor agregado (MONCADA, ARISTIZÁBAL e CARDONA, 2016). Bauer (2018) indica que a biorrefinaria não é uma tecnologia única, nem um conjunto especificado de tecnologias, mas um conceito para diferentes configurações possíveis de processos, práticas e procedimentos. A percepção de uma biorrefinaria também contém objetivos diferentes como, por um lado, o foco na redução de fluxos de resíduos de recursos biológicos, e por outro, no desenvolvimento de novos produtos e cadeias de valor econômico com base nos fluxos de resíduos existentes a partir de biorecursos (ANTIKAINEN *et al.*, 2017).

A classificação dessas biorrefinarias se dá pelo tipo de plataforma usada, pelos tipos de produtos utilizados e a serem produzidos, bem como pela matéria prima e seus processos de conversão (ALVIM *et al.*, 2014). As matérias-primas de primeira geração (1G) incluem culturas comestíveis (por exemplo, óleos vegetais comestíveis, cana, arroz, trigo, entre outros). Estas enfrentam desafios sociais, econômicos e ambientais porque são derivadas de culturas alimentares, ou seja, criam uma pressão no uso da terra, o que torna a sua utilização pouco sustentável. As matérias-primas de segunda geração (2G) podem superar os desafios sociais, econômicos e ambientais sem prejudicar os alimentos e criar pressão sobre o uso da terra pois não são comestíveis e biodegradáveis, como por exemplo, madeira, resíduos de madeira, óleo de cozinha usado, resíduos florestais e biomassas residuais (NAIK *et al.*, 2010; AZAD *et al.*, 2015). As de terceira geração (3G), são principalmente microalgas que são microrganismos fotossintéticos de baixo custo, pois requerem condições simples para crescimento (luz, açúcares, dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) e estas podem produzir lipídios, proteínas e carboidratos

em grandes quantidades e em curtos períodos de tempo. Por fim, a quarta geração (4G) compreende dióxido de carbono e culturas não comestíveis (DUTTA, DAVEREY e LIN, 2014). A Figura 1 mostra os diferentes tipos de biomassas, as principais tecnologias de conversão utilizadas nas biorrefinarias, os respectivos blocos de construção obtidos das matérias-primas e a família de produtos que podem ser obtidos.

Figura 1 – Distribuição hierárquica dos tipos de biomassa, blocos de construção obtidos e possíveis produtos em uma biorrefinaria.



Fonte: Adaptado de SERNA-LOAIZA, CARMONA-GARCIA E CARDONA (2018)

A utilização de biomassa residual é de grande interesse ambiental e socioeconômico por se tratar de resíduos orgânicos remanescentes não utilizados como podas, serragem, cascas e sementes de frutos, onde estes além de serem abundantes no país e de baixo custo, não afetam a produção de alimentos, não promovem a devastação e/ou outros tipos de agressão às florestas e matas (SHUCHARDT *et al.*, 2001; CLIMENT; CORMA e IBORRA, 2014; PRIYADHARSHINI; SHERLEY, 2015; LIU *et al.*, 2017).

Portanto, promover o desenvolvimento da biorrefinaria é determinante diante da aspiração de desenvolver uma política ambientalmente sustentável, gerando um crescimento econômico livre de conflitos de escassez de matéria-prima e tensões geopolíticas que envolvem a extração petrolífera no mundo (CASANOVA, IBORRA e CORMA, 2010; SIQUEIRA, 2014).

3.3 Perspectivas locais sobre as biorrefinarias

O Tocantins possui uma biorrefinaria, localizada no município de Tocantinópolis, no extremo norte do estado. Ela promove o aproveitamento integral do Coco Babaçu com a produção de óleo, torta proteica, biomassas energéticas, farinhas amiláceas, álcool amiláceo e carvão ativado. A sustentabilidade da logística se dá desde a coleta do fruto, fomentando a conservação das florestas de babaçu e incentivando a geração de renda para as famílias agroextrativistas da comunidade local (TOBASA, 2020). Com relação ao uso de outras biomassas em biorrefinarias no estado, não foi encontrado nenhum registro.

O discurso da biorrefinaria nas literaturas de pesquisas não conta com discussões de aspectos gerais como, por exemplo, instrumentos políticos necessários para facilitar o desenvolvimento e difusão de tecnologias de biorrefinaria, bem como a disponibilidade de mercados para essas tecnologias e a aceitação da tecnologia pela sociedade (BAUER *et al.*, 2017).

Mudanças nas configurações institucionais locais podem ser importantes para o desenvolvimento de novas biorrefinarias no país. Bauer e colaboradores (2017) destacam algumas funções importantes para que esse desenvolvimento possa acontecer como: desenvolvimento e difusão do conhecimento; experimentação empreendedora; influência na direção da pesquisa; mobilização de recursos; formação de mercado e legitimação.

O desenvolvimento e a difusão de conhecimento atuam diminuindo, por exemplo, as dificuldades na integração de novos fluxos de material e energia em usinas existentes, ou integrando biorrefinarias com sistemas externos (KARLTORP e SANDÉN, 2012; EKMAN *et al.*, 2013). Já a experimentação não influencia apenas a atividades de novas empresas, mas também empresas estabelecidas experimentando diferentes variedades e aplicações de novas tecnologias (BAUER *et al.*, 2017). Influências, incentivos e pressões de pesquisa podem ser de diferentes tipos, por exemplo, regulamentos e políticas, identificação de novas demandas, visões e expectativas (BAUER *et al.*, 2017). Recursos financeiros como capital são necessários para investimentos, assim como são necessários recursos humanos para tarefas qualificadas; pesquisa, educação e

recursos materiais (HANSEN, 2010; BJÖRKDAHL e BÖRJESSON, 2011; BAUER *et al.*, 2017). Os mercados não são fenômenos naturalmente existentes, precisam ser formados pela identificação e articulação da demanda como implementação de instituições e bases reguladoras (BAUER *et al.*, 2017). Foram criados mercados para biocombustíveis e consolidados com uma série de instrumentos políticos, mas as condições para outros tipos de produtos de biorrefinaria não são tão bem conhecidos (DANSEREAU *et al.*, 2014). E por fim, a legitimação é o processo de obter aceitação social e apoio entre as comunidades relevantes, e outras instituições, necessários para a mobilização de recursos, bem como para os clientes articularem uma demanda (BAUER *et al.*, 2017). Um importante obstáculo inicial a ser superado é descrever e obter aceitação para o desafio que a tecnologia se destina a lidar e um dos fatores que estão contribuindo para a legitimidade das biorrefinarias é a sua capacidade de apoiar o desenvolvimento e a reindustrialização regional, bem como a possibilidade de reduzir a dependência de recursos fósseis na economia atual (WELLISCH *et al.*, 2010).

3.4 Biomassa

Segundo Mckendry (2002), biomassa é todo material orgânico a base de carbono, oxigênio e hidrogênio originário de plantas (incluindo algas, árvores e culturas). A biomassa sempre foi uma importante fonte de energia para a humanidade e segundo o Boletim de Monitoramento do Sistema Elétrico, do Ministério de Minas e Energia (2019), no mês de dezembro, a participação da biomassa na contribuição de fornecimento de energia no Brasil representou 5,5% do total da matriz de produção, sendo a quarta maior fonte energética do país (BRASIL, 2016, 2019).

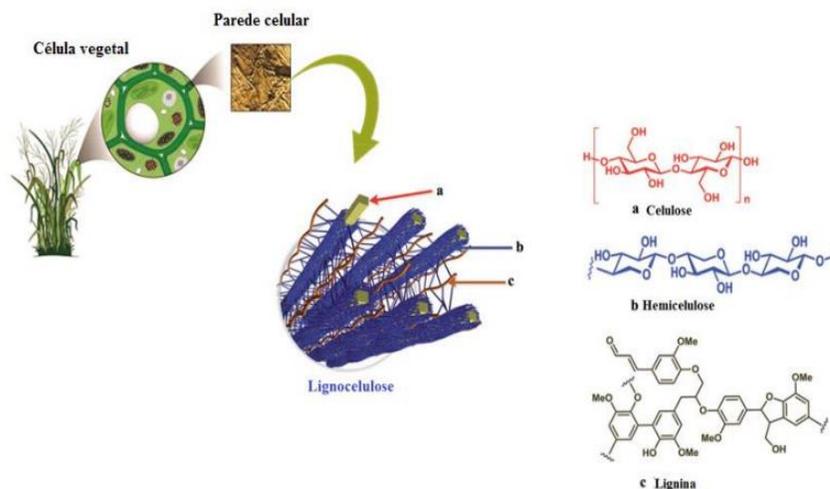
Estes materiais lignocelulósicos são recursos renováveis que podem ser convertidos em líquidos, gases, combustíveis, produtos químicos e outros produtos termoquímicos relevantes para a indústria como explanado no tópico anterior. No entanto, na maioria dos casos, a biomassa lignocelulósica permanece um recurso inexplorado (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015).

A estrutura celular da lignocelulose (Figura 2) é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (OUYANG *et al.*, 2018). Essa estrutura fornece à lignocelulose um alto grau de complexidade química e recalcitrância (a lignina oferece proteção extra à celulose e à hemicelulose), o que aumenta o custo de processamento desse recurso em comparação com a biomassa comestível, mais simples e prontamente degradável (SERRANO-RUIZ; LUQUE; ESCRIBANO, 2011). Segundo McKendry (2002), as proporções relativas de celulose e lignina são

um dos fatores determinantes na identificação da adequação de espécies de plantas para posterior processamento como culturas energéticas.

Espécies de plantas lenhosas são tipicamente caracterizadas por seu crescimento lento e são compostas de fibras fortemente ligadas, dando a elas uma superfície externa dura, enquanto plantas herbáceas são geralmente perenes, com fibras mais frouxamente ligadas, indicando uma proporção menor de lignina, que une as fibras celulósicas: ambos os materiais são exemplos de polissacarídeos; polímeros naturais de cadeia longa.

Figura 2 – Estrutura celular da biomassa lignocelulósica



Fonte: KONDO *et al.* (1996) adaptado por CARLI (2016).

A celulose é o principal componente polimérico da matéria vegetal e é o polissacarídeo mais abundante na Terra. É um polissacarídeo linear formado por unidades de β -D glucose, ligadas por meio dos carbonos 1 e 4. Os grupos que formam a estrutura química básica e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio fortes conferem à celulose as suas propriedades mais importantes, em particular sua (i) estrutura microfibrilada em escala múltipla, (ii) organização hierárquica (regiões cristalinas vs amorfas) e (iii) natureza altamente coesiva (LAVOINE *et al.*, 2012).

Em um ecossistema típico de degradação de celulose, uma variedade de bactérias e fungos celulolíticos trabalham em conjunto com microrganismos relacionados para converter substratos celulósicos insolúveis em açúcares solúveis - principalmente celobiose e glicose, que são então assimilados pela célula (BAYER *et al.*, 1998). Já através de tratamentos químicos como a

hidrólise, a celulose sofre um processo de despolimerização, liberando monômeros de glicose, os quais podem ser utilizados como intermediários na obtenção de insumos químicos (KANG, FU e ZHANG, 2018).

A hemicelulose é o segundo polissacárido mais abundante (após a celulose) nas paredes celulares das plantas, representando 15-30% do peso total da biomassa lignocelulósica. Entre os três principais componentes da biomassa, a hemicelulose é um material promissor para a produção de produtos químicos com valor agregado. Ao contrário da celulose, a hemicelulose consiste em polímeros curtos e altamente agrupados de unidades polissacarídicas de cinco e seis carbonos, como xilano, β -glucanas e xiloglucanas (LUO *et al.*, 2019).

Com massa molecular menor, ligações químicas mais fracas e estrutura amorfa, a hemicelulose é a fração mais susceptível ao tratamento ácido, liberando assim açúcares, que podem ser utilizados para obtenção de insumos químicos, por exemplo, xilitol, por meio da fermentação da xilose (MUSSATTO; ROBERTO, 2001).

Já a lignina é um polímero tridimensional constituído por unidades fenilpropanóides ligadas umas às outras pelas ligações C-O-C e C-C. É o segundo polímero natural mais abundante na Terra e responde por 12%-33% da biomassa lignocelulósica. É um subproduto potencial da biorrefinaria e está ganhando atenção devido à sua produção abundante projetada no futuro. No sistema de resina lignina-furfural, a lignina e o furfural são propostos para substituir o fenol e o formaldeído utilizados nas resinas de fenol-formaldeído, respectivamente (DONGRE *et al.*, 2015).

A decomposição dos polímeros em seu monômero constituinte antes da conversão em produtos químicos de valor agregado é uma etapa fundamental nas biorrefinarias. Cada um dos polímeros tem diferentes graus de recalcitrância para métodos de fracionamento e diferentes produtos finais potenciais. (AJAO *et al.*, 2018).

3.5 Casca de Arroz (CA)

A casca de arroz é um subproduto renovável de baixo valor da produção de arroz (*Oryza sativa* L.), abundante e prontamente disponível (FLEIG *et al.*, 2018; ABAIDE *et al.*, 2019).

Em abril de 2018, a previsão da produção mundial de arroz para o ano seria de aproximadamente 769,9 milhões de toneladas (FAO, 2018), sendo o Brasil responsável por aproximadamente 11 milhões de toneladas (CONAB, 2019). O Estado do Tocantins é o terceiro maior produtor de arroz do país, com uma estimativa para a safra nacional de 2019 de 614,1 mil

toneladas produzidas, ficando atrás do maior produtor o Rio Grande do Sul com 11,2 milhões de toneladas (71,2% do total a ser colhido) e de Santa Catarina, segundo maior produtor, com produção estimada em 1,1 milhão de toneladas (IBGE, 2019). Segundo BEVILAQUA (2010), após o beneficiamento do arroz o total correspondente a CA é de 20% do total do produto. Considerando a produção prevista para a safra de 2019, o Tocantins irá gerar aproximadamente 122,82 mil toneladas de CA.

A casca de arroz tem potencial poluidor, embora não seja considerada um resíduo perigoso, portanto necessita de uma gestão e destinação adequada para que não venha gerar impactos ambientais negativos no meio ambiente (WALTER e ROSSATO, 2010). O seu baixo valor comercial e baixa densidade dificulta o transporte e o armazenamento desse resíduo, fazendo com que a escolha inicial para o seu descarte seja depositar ao solo, podendo causar mudanças no ecossistema local e gerar uma alta produção de metano (CH₄), devido ao seu processo lento de decomposição estimado em aproximadamente 5 anos (MAYER, HOFFMAN e RUPPENTHAL, 2006; BEVILAQUA, 2010).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de diminuir os impactos gerados pelo descarte irregular da casca de arroz, promovendo o seu aproveitamento integral. É possível encontrar estudos e tecnologias de aproveitamento da CA para produção de energia em termoelétrica (MAYER, 2009), adubação e substrato (SAIDELLES *et al.*, 2009; STEFFEN *et al.*, 2010; LOPES, 2013), construção civil (MILANI, 2008; BEZERRA *et al.*, 2011), produtos químicos de valor agregado (RAMBO, 2009; BEVILAQUA, 2010; HICKERT, 2010; BEVILAQUA *et al.*, 2015; DELBECQ, WANG e LEN, 2016; CHEN *et al.*, 2017; FLEIG *et al.*, 2018) entre outros.

3.6 Casca de Cupuaçu (CC)

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é um fruto amazônico, de casca dura e lenhosa, polpa amarelada, abundante e ácida. Constitui-se de 43% de casca, 38% de polpa, 17% de sementes e 2% de placenta (GONDIM *et al.*, 2001); (BARBOSA, NAZARÉ e NÁGATA, 1978) e o escoamento de seu fruto está baseado no beneficiamento de sua polpa (COHEN, SOUZA e JACKIX, 2009).

Segundo a Secretaria de Agricultura do Estado do Tocantins – SEAGRO, o Cupuaçu é produzido principalmente no município de Esperantina onde a colheita e o beneficiamento da polpa

geram renda e emprego. Esperantina é produtora natural de cupuaçu. Em média, o município colhe cerca de 15 toneladas do fruto, em uma área correspondente a 21 hectares.

O fruto pode ser consumido *in natura*, as sementes processadas para produção de achocolatados semelhantes aos obtidos por meio do cacau (NAZARÉ, BARBOSA E VIÉGAS, 1990; LANNES e MEDEIROS, 2013) e a casca do fruto para produção de carvão (SANTOS *et al.*, 2004; SANTOS, 2014; FERREIRA e SCHEIBLER, 2019).

3.7 Casca de Pequi (CP)

O Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.), fruto característico do Cerrado, é uma espécie muito apreciada na culinária regional. Prezado por suas peculiaridades de cor, aroma e sabor, o pequi contém vários nutrientes, dentre eles, em destaque, os teores de lipídios (27,17%), proteínas (4,04%) e β -caroteno (11,4%) (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Oliveira *et al.* (2008) relatam que a casca do pequi representa cerca de 84% do peso do fruto maduro, a polpa representa 10% e a semente 6% do peso total. Quanto à composição da casca de pequi os carboidratos totais representam 50,94%, sendo superior às polpas de outros frutos regionais como: araticum (21,50%), buriti (17,19%) e mangaba (8,41%).

Em 2018 o Tocantins produziu 2.922 toneladas de pequi (IBGE, 2018) o que resulta em aproximadamente 2.454 toneladas de casca sem gerenciamento e destinação adequada. Além do consumo *in natura* do fruto, produtos como óleo (PIANOVSKI *et al.*, 2008; AQUINO *et al.*, 2009; GEÖCZE *et al.*, 2013) e pasta (ARÉVALO-PINEDO *et al.*, 2010) podem ser obtidos pela polpa do pequi. Já com a casca, é possível encontrar literaturas relatando o seu uso na produção de farelo para ruminantes, peixes e poedeiras (GERASEEV *et al.*, 2011; PESSOA *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2016), farinha (SOARES JR *et al.*, 2009; LANNA *et al.*, 2014; CAMPOS *et al.*, 2016) e carvão (PATIAS *et al.*, 2015).

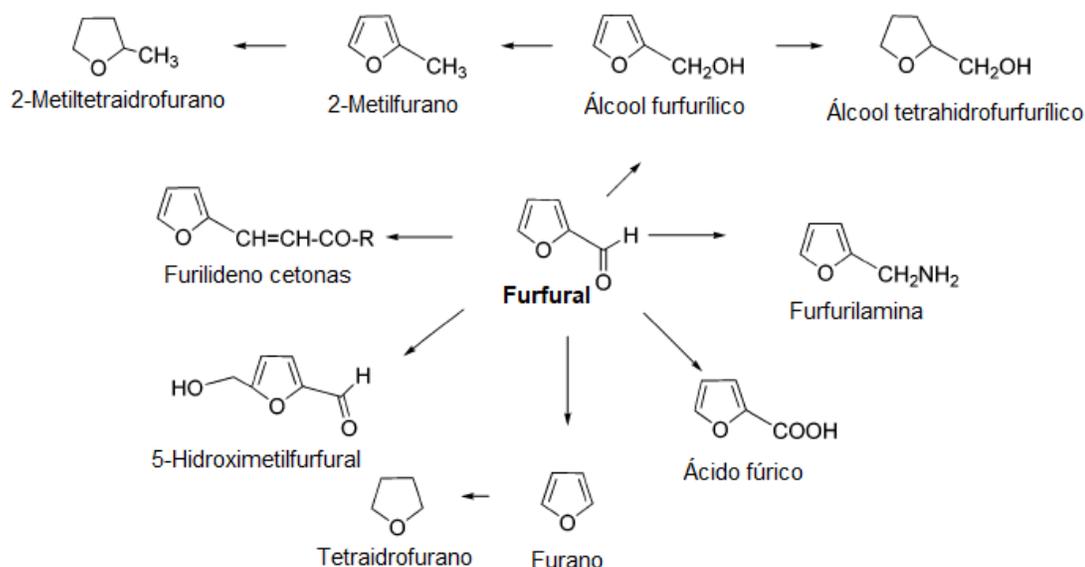
3.8 Compostos Furânicos

Os compostos furânicos são importantes plataformas químicas obtidas a partir de biomassas ricas em carboidratos, podendo ser usados como material de partida para a obtenção de vários produtos e insumos químicos. Alguns compostos, como o HMF, ácido levulínico e o FF, são blocos

construtores bastante conhecidos nas biorrefinarias. (FERREIRA; SILVA e FERREIRA, 2013; SIQUEIRA, 2014; DU *et al.*, 2017).

O FF foi identificado pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE) como um dos 10 principais produtos de valor agregado. Ele pode ser obtido a partir da hemicelulose na biomassa bruta. É uma plataforma química chave produzida em biorrefinarias lignocelulósicas (Figura 3), e pode ser transformado em combustíveis e produtos químicos, amplamente utilizados no refino de óleos, plásticos, produtos farmacêuticos e indústrias químicas (LUO *et al.*, 2019).

Figura 3 – Furfural e seus principais derivados

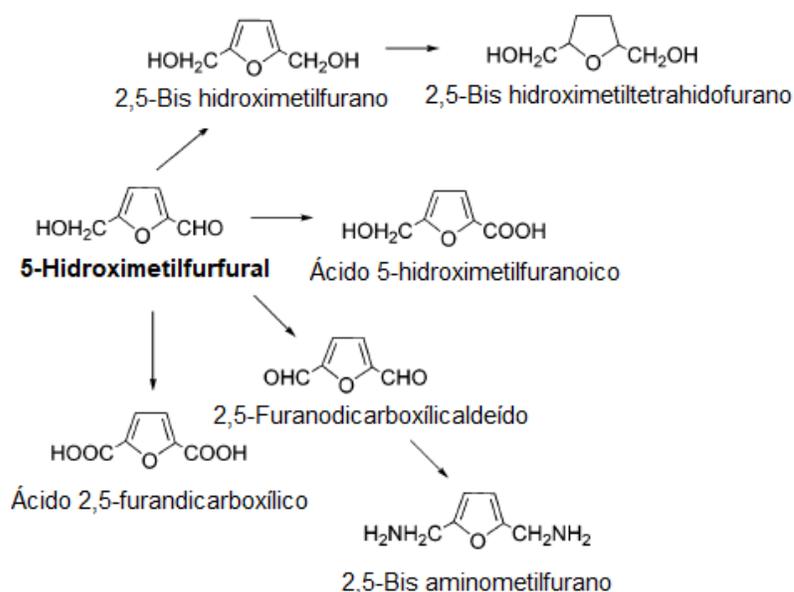


Fonte: Adaptado de CORMA, IBORRA e VELTY (2007).

O HMF é uma das plataformas químicas de maior potencial e versatilidade, podendo ser utilizado para a síntese de biocombustíveis e outros compostos químicos valiosos (LEWKOWSKI, 2001; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007; SUN *et al.*, 2015). É um produto da desidratação de açúcar e pode ser usado como valiosa matéria-prima em várias indústrias químicas, como de agroquímicos, farmacêuticos, químicos, polímeros e de energia (YI; LEE; CHUNG, 2014). O HMF pode ser obtido a partir da frutose e também a partir de glicose através da isomerização em frutose, bem como diretamente a partir de celulose (ROSATELLA *et al.*, 2011), já o FF, obtido a partir da xilose (VAZ JUNIOR, 2017).

O HMF é um composto orgânico de baixo ponto de fusão e possui dois grupos funcionais diferentes, um aldeído aromático e um álcool aromático primário e, por conseguinte, é considerado como uma plataforma química potencial para o futuro. Os intermediários químicos mais versáteis e de grande potencial industrial que podem ser obtidos a partir do HMF são o 2,5-dimetilfurano (DMF), o ácido 5-hidroximetilfuranóico (HMFA), o 2,5-dihidroximetilfurano (DHMF), o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDA), o ácido fórmico (AF), o ácido levulínico (AL) e ainda o etil-levulinato (EL), um biocombustível miscível (DMB) derivado do processo de esterificação do AL (Figura 4) (ROSATELLA *et al.*, 2011; GALAVERNA e PASTRE, 2017).

Figura 4 - 5-hidroximetilfurfural e principais derivados.



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

Diversos estudos tratam da modelagem de processos de conversão de açúcares em compostos furânicos. No entanto, em conversão de biomassa lignocelulósica, boa parte destes métodos possuem desvantagens como baixo tempo de conversão de frutose e tempos de reação mais longos, enquanto outros requerem altas temperaturas (KOUGIOUMTZIS *et al.*, 2018). Portanto, o desenvolvimento de novos processos, preferencialmente de baixo custo e com produções em larga escala, usando solventes verdes e em condições suaves de reação, são urgentemente necessários para a utilização de celulose como matéria prima precursora (MELO, 2016).

Autores como Yi *et al.* (2012a), Seo e Han (2014), Priyadharshini e Infee Sherley (2015), Howard *et al.* (2018) e Li *et al.* (2018) relatam recentes avanços tecnológicos em seus sistemas de produção sustentável de HMF a partir de recursos de plantas, utilizando tecnologias de biorrefinaria para sua produção ecoeficaz.

A obtenção de HMF e FF em altos rendimentos por meio da frutose é compreendida por diversas rotas, no entanto, para glicose, sacarose e biomassas lignocelulósicas, isso não ocorre (SIQUEIRA, 2014). Um fator complicador é a reatividade inerente de açúcares, facilitando uma grande variedade de reações colaterais do açúcar. Com relação à formação de HMF a partir da glicose, as informações disponíveis indicam um caminho de reação através de isomerização da frutose. Isso apresenta um interessante desafio, porque a isomerização da glicose-frutose é catalisada em meio básico e a desidratação da frutose é catalisada em meio ácido (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

Várias metodologias para a produção de compostos furânicos vem sendo desenvolvidas há quase um século. Os sistemas aquosos destacam-se, pois são economicamente e ambientalmente viáveis, porém, levam à formação de grande quantidade de huminas e produtos de polimerização, o que compromete o rendimento e a seletividade (SANBORN, 2009). Já os solventes orgânicos minimizam a formação de huminas, mas têm elevado impacto ambiental, origem fóssil e alto custo (VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

O principal obstáculo na produção de energia e produtos renováveis a partir da biomassa lignocelulósica é a sua recalcitrância à dissolução, que ocorre devido à forte ligação entre seus constituintes. Assim, as cadeias de lignina e hemicelulose altamente entrelaçadas dentro da estrutura de biomassa são primeiro separadas para obter açúcares fermentáveis ou componentes processáveis (ASIM, 2019). Com isso, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos utilizando líquidos iônicos (LIs) como solventes para a conversão direta de materiais lignocelulósicos em compostos furânicos (SIQUEIRA, 2014).

Além dos LIs para a síntese de compostos furânicos, são empregados também diferentes catalisadores, tais como: resinas de troca iônica, minerais e ácidos orgânicos, zeólitas e óxidos. Esses sistemas catalíticos, além de produzir HMF e FF com baixos rendimentos e subprodutos, normalmente exigem altas temperaturas e tempos de reação muito longos (MELO *et al.*, 2014).

3.9 Líquidos Iônicos e catalisadores

Líquidos iônicos (LIs) normalmente consistem em uma combinação de íons orgânicos e inorgânicos e são vantajosos em comparação com os solventes convencionais. Eles não podem ser classificados como sais simplesmente derretidos, pois possuem algumas propriedades diferentes, como seu baixo ponto de fusão, que normalmente fica abaixo 100 °C e sua viscosidade relativamente baixa (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). Além do baixo ponto de fusão, suas propriedades destacadas são pressões de vapor muito baixas ou inexistentes, altas polaridades, capacidade de solvência variável, baixa inflamabilidade, não-volatilidade, reciclabilidade e propriedades eletrolíticas eficientes (ASIM *et al.*, 2019).

Eles são úteis, porque melhoraram a conversão e a seletividade das reações, levando à economia de energia em comparação com os solventes convencionais (STARK, 2011; YI *et al.*, 2011). Além disso, o caráter iônico dos LIs pode desempenhar um papel positivo no aprimoramento da atividade catalítica e da seletividade da reação (OLIVIER-BOURBIGO, MAGNA e MORVAN, 2010), bem como na estabilização das espécies catalíticas reativas dos intermediários da reação (ZHANG *et al.*, 2017; LI e YANG 2014). Ademais, o uso dos LIs permite o desenvolvimento de processos simples e eficientes devido à recuperação simplificada do solvente e do produto (PETELEIRO *et al.*, 2016).

O primeiro relatório sobre o uso de LIs no processamento de biomassa foi apresentado por Zhao *et al.* (2007) que exploraram o cloreto de 1-alkil-3-metilimidazol com cloreto de cromo (II) para catalisar com eficiência a desidratação da frutose. A interpretação é de que o Cr pode facilitar a conversão de glicose em HMF catalisando a isomerização da glicose em frutose e então a frutose é convertida em HMF.

Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM][Cl]), juntamente com 7 mol% de cloreto de cromo (III) hexahidratado foi usado com eficiência para transformar açúcares simples, como glicose (EMINOV *et al.*, 2016) e frutose, bem como celulose (EMINOV; WILTON-ELY; HALLETT, 2014) em 90, 96 e 58% de 5-HMF, respectivamente. Zhou *et al.* (2015) também testaram a eficiência desse sistema para celulose de algodão e papel de filtro, com a conclusão de que essas fontes de celulose bruta resultaram em baixos rendimentos de 5-HMF; 12 e 40%, respectivamente.

Várias pesquisas abrangem a combinação de cloreto de cromo com cloreto de algum outro metal. Por exemplo, o cobre é um dos metais mais eficientes cujo cloreto foi usado em combinação

com o cromo. A combinação de $\text{CrCl}_3/\text{CuCl}_2$ e $\text{CrCl}_2/\text{CuCl}_2$ quando empregados em $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, despolimerizam eficientemente a celobiose e a celulose para produzir 5-HMF à 80–120 °C, resultando em 40 e 55% dos rendimentos isolados respectivos. Alguns outros sistemas catalíticos de metal pareado envolvem $\text{CrCl}_2/\text{CuCl}_2$, $\text{CrCl}_2/\text{CrCl}_3$, $\text{CrCl}_3/\text{FeCl}_3$ e $\text{CrCl}_3/\text{FeCl}_2$ (SU *et al.*, 2009; ABOU-YOUSEF; HASSAN; STEELE, 2013).

Apesar da grande quantidade de literatura existente, é necessário continuar desenvolvendo novas rotas e condições reacionais utilizando LIs que sejam econômicos, de alto rendimento, ecologicamente viáveis e viáveis para o processamento industrial, para que os recursos baratos e abundantes de biomassa renovável possam ser usados adequadamente (ASIM *et al.*, 2019).

4. METODOLOGIA

Este trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte foram realizados os experimentos para a caracterização físico-química das três biomassas (casca de arroz, cupuaçu e pequi), afim de investigar qual variedade possui maior potencial químico para uso em biorrefinaria.

Na segunda parte, após a escolha da biomassa em potencial, a metodologia de hidrólise foi otimizada com o objetivo de obter uma quantidade mais significativa de açúcares e então foi realizado o delineamento estatístico por meio de análise de variância (ANOVA) para a síntese dos compostos furânicos, no intuito de verificar se os níveis de interação entre as variáveis são significativos.

Todas as análises foram realizadas em duplicata a fim de manter um desvio padrão inferior a 1%. Quando algum resultado apresentou desvio padrão superior a 1%, as análises foram realizadas novamente.

PARTE 1

4.1 Obtenção das Cascas de Arroz, Pequi e Cupuaçu

A casca de arroz utilizada neste trabalho foi fornecida pela Secretaria de Desenvolvimento Rural de Palmas - TO. A cultivar do arroz é a BRS Catiana, variedade produzida no município de Lagoa da Confusão - TO. A casca de cupuaçu foi coletada em uma fazenda em Taquaruçu, distrito de Palmas - TO e a casca do pequi coletada em uma aldeia indígena da tribo Xerente localizada no município de Tocantínia -TO. Todas as biomassas utilizadas foram coletadas no primeiro semestre de 2018, entre os meses de janeiro e março.

4.2 Pré-tratamento das Biomassas

As biomassas foram limpas e secas em temperatura ambiente por 48h, e por mais 24h em estufa a 50 °C. No pré-tratamento físico, as cascas, individualmente, foram moídas utilizando moinho de facas tipo Willey (22 mesh) (Start FT 50 - Fortinox), peneiradas até o

tamanho de partículas (180-850 μm) e armazenadas em frascos de vidros herméticos, para uso posterior (SCAPIN *et al.*, 2019).

4.3 Análise Química Aproximada

Os procedimentos utilizados para análise química aproximada ou imediata foram realizados seguindo os procedimentos normatizados da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). Os quatro componentes analisados foram: umidade (ASTM D3173-87), matéria volátil (ASTM D 3175-07), teor de cinzas (ASTM D 3174-04), e carbono fixo – valor calculado pela soma dos percentuais de umidade, matéria volátil e teor de cinzas subtraído de 100. Todas as análises foram realizadas em duplicata, a fim de manter um desvio padrão inferior a 1%.

4.3.1 Teor de umidade (W)

O teor de umidade foi determinado usando 1 g de cada amostra moída e peneirada, aquecida a 105 ± 5 °C em estufa (SolidSteel SSD 110L) com circulação de ar durante 12h (ASTM D 3173-87). Em seguida, colocado em dessecador por 20min para ser resfriada. O valor de umidade foi calculado conforme a Equação 1:

$$W (\%) = \frac{M_i - M_v}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

M_i é a massa em gramas da amostra usada;

M_v é a massa da amostra em gramas após o aquecimento.

4.3.2 Teor de matéria volátil (TMV)

O teor de matéria volátil foi determinado de acordo com a ASTM D 3175-07. Para a análise foi utilizado 1 g de cada amostra previamente seca, em mufla a 800 ± 10 °C por 8min. Após esse tempo, a amostra foi retirada e colocada em dessecador para ser resfriada, durante 60min, sendo finalmente pesada e seu teor de TMV calculado conforme a Equação 2:

$$TMV (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

M_i é a massa em gramas da amostra usada;

M_f é a massa da amostra em gramas após a oxidação em mufla.

4.3.3 Teor de cinzas (CZ)

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a ASTM D 3174-04, no qual 1 g de cada amostra moída e peneirada permaneceu em mufla a uma temperatura de 600 ± 50 °C por aproximadamente 4h. A diferença entre as amostras iniciais e finais forneceu o teor de cinzas que pode ser calculado pela Equação 3:

$$CZ (\%) = \frac{M_v - 100}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

M_i é a massa em gramas da amostra usada;

M_v é a massa da amostra em gramas após o aquecimento.

4.3.4 Teor de carbono fixo (CF)

O teor de carbono fixo foi determinado por medida indireta calculado segundo a Equação 4:

$$CF (\%) = 100 - (W + TMV + CZ) \quad (4)$$

Onde:

W é o teor de umidade;

TMV é o teor de matéria volátil;

CZ é o teor de cinzas.

4.3.5 Extrativos

A análise de extrativos foi realizada em um extrator Soxhlet, utilizando aproximadamente 3 g de amostra de cada biomassa e 190 mL de etanol (95%), onde o tempo reacional foi otimizado em 10h (Laboratório Nacional de Energia Renovável – NREL, 2011b). Após o final do refluxo, os cartuchos foram retirados e colocados em placas de Petri no balcão por 48h para secarem. As amostras finais e iniciais foram pesadas, subtraídas e, assim, o teor de extrativos determinado a partir da Equação 5:

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{\text{massa da extração}}{\text{massa da amostra bruta}} \times 100 \quad (5)$$

4.3.6 Determinação do teor de hemicelulose e celulose

A proporção de hemicelulose foi determinada pela diferença entre FDN e FDA conforme metodologia da *Association of Official Analytical Chemists - A.O.A.C* (1995) no Laboratório de Análise de Alimentos (LANA) da UFT. Para o teor de Fibra Detergente em Ácido (FDA) pesou-se cerca de 0,5 g de cada amostra seca e desengordurada, colocou-se em um saco de tecido de TNT, digeridas com H₂SO₄ a 1,25%, utilizando o digestor de fibras modelo MA-444/CI a 90 °C. Já para determinar o teor de Fibra Detergente em Neutro (FDN) pesou-se cerca de 0,5 g da amostra seca e desengordurada, colocou-se em um saco de tecido de TNT, ao qual foram digeridas em NaOH a 1,25% utilizando o digestor de fibras modelo MA-444/CI a 90 °C. Após a digestão as amostras foram secas em estufa a 105 °C até atingir o peso constante.

A proporção de celulose foi obtida por diferença entre o conteúdo de hemicelulose e lignina (RAMBO *et al.*, 2017).

4.4 Determinação da composição Química das Cascas de Arroz, Pequi e Cupuaçu

Para a determinação da composição química das biomassas foram realizadas hidrólises ácidas de acordo com o procedimento metodológico descrito pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2011a).

As amostras (300 mg de cada biomassa) foram submetidas a um processo de hidrólise ácida de dois estágios para determinar a composição sua básica. Na primeira etapa, a amostra e o ácido sulfúrico a 72% (3 mL) foram transferidas para um banho-maria, mantidos a 60 °C durante um período de 1h, e agitados a cada 10min. Na segunda etapa, foram adicionados na amostra 84 mL de água e transferidos para autoclave (autoclave vertical, Phoenix) por 1h a 120 °C. As soluções foram filtradas em cadinhos de porosidade média (10 a 15 µm) utilizando bomba de vácuo com compressor (LT 65, Limatec, acoplado). Os sólidos retidos nos cadinhos filtrantes foram levados à estufa a 105 °C para posterior análise do teor de resíduo ácido insolúvel (AIR), e em seguida mantidos na mufla por 4h a 575 °C, para obtenção da cinza ácida insolúvel (AIA). Por diferença de AIR e AIA, obteve-se o teor de lignina insolúvel, conhecida também como Lignina de Klason (KL). A lignina total (TL) é a soma de KL + ASL.

4.4.1 Quantificação dos teores de açúcares

As concentrações de açúcares como glicose, xilose e arabinose presentes nos hidrolisados da CA, CC e CP, foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) no Laboratório de Instrumentação Científica (LABIC) da UFT. Foi utilizado cromatógrafo Shimadzu, empregando-se coluna Phenomenex Rezex ROA-Organic acid H⁺ (81%), utilizando ácido H₂SO₄ (5 mM) como eluente, com fluxo de 0,6 mL min⁻¹ e detector de índice de refração modelo SPD-10A VP marca Shimadzu. O volume da amostra injetada foi de 20 µL. As amostras foram previamente diluídas e filtradas usando filtros de seringa de 0,22 µm de fluoreto de polivinilideno (PVDF). As concentrações destes açúcares foram calculadas a partir de curvas de calibração obtidas de soluções padrões.

PARTE 2

4.5 Otimização da hidrólise ácida

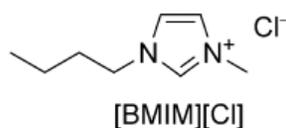
Após a determinação da biomassa em potencial, foi testada também a metodologia de hidrólise ácida desenvolvida por Dunning e Dallas (1949), com o intuito de obter uma melhor quantificação dos teores de açúcares (glicose, xilose e arabinose).

Uma amostra contendo 2 g de biomassa foi colocada em um béquer de 100 mL, e adicionados 10 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 72%. A mistura foi agitada continuamente com bastão de vidro por 7 minutos em banho de água a 50 °C. Posteriormente foi adicionado 40 mL de água destilada na amostra e o conteúdo transferido para um Erlenmeyer de 250 mL. A solução foi levada à autoclave à 121 °C por 15 minutos. Após resfriamento, a solução foi filtrada em cadinho de porosidade média (10 a 15 µm) utilizando bomba de vácuo com compressor (LT 65, Limatec, acoplado). A fração líquida do hidrolisado foi usada para avaliação do teor de carboidratos e para posterior reação com líquido iônico.

4.6 Síntese do líquido iônico

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (Figura 5) foi preparada segundo SIANKEVICH *et al.* (2016) por adição de uma quantidade de 1 mol de 1-metil-imidazol para 1,1 mol de cloro-butano em um balão em agitação por 48h a 80 °C.

Figura 5 - Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol [BMIM][Cl]



Fonte: KHEMCHYAN *et al.* (2013)

4.7 Tratamento de dados – Delineamento Composto Central Rotacional

O planejamento e análise experimental foi realizado utilizando o programa Protimiza Experimental Design (PROTIMIZA, 2014). A influência da temperatura (80, 100, 120, 140 e 160 °C), do tempo reacional (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 3,5h) e da concentração do catalisador Cloreto de Cromo III hexahidratado (CrCl₃.6H₂O) (0; 5; 15; 25 e 30 mg) foram avaliadas através de um delineamento composto central rotacional (DCCR), ou seja, um 2³ incluindo 6 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios (Tabela 1).

Tabela 1 - Variáveis do planejamento composto central para HMF e FF

Variáveis	Código	Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo (h)	X ₁	0,5	1	2	3	3,5
Temperatura (°C)	X ₂	80	100	120	140	160
Concentração do catalisador (mg)	X ₃	0	5	15	25	30

4.8 Síntese de HMF e FF

A síntese de HMF foi realizada segundo adaptação da metodologia desenvolvida por YI *et al.* (2011). Foram utilizados 2,5 mL da amostra hidrolisada, 1 g do LI [BMIM][Cl] em banho de óleo sob agitação constante variando o tempo, a temperatura reacional e a concentração do catalisador conforme delineamento proposto. Após completado o tempo de reação, os produtos foram lavados três vezes com acetato de etila e analisados por CLAE.

4.9 Quantificação de HMF e FF após a aplicação do DCCR

A determinação de HMF e FF foi realizada por CLAE no LABIC-UFT, utilizando coluna Phenomenex Luna C18 5 μ (2) (250 x 4,6 mm) e pré-coluna Phenomenex C18 (4 x 3,0 mm) preenchida com material semelhante ao da coluna principal. O fluxo do eluente de 1 mL/min, a 30 °C, com corrida de tempo total de 15 minutos. A eluição isocrática foi realizada utilizando solução de acetonitrila/água (1:8 com 1% de ácido acético), o detector utilizado foi o UV (SPD-10A) com comprimento de onda a 276 nm. As concentrações de HMF e FF foram calculadas a partir de curvas de calibração obtidas de soluções padrão.

4.10 Análise de IV

Todas as amostras (hidrolisado, LI e a solução após reação com o LI e o catalisador) foram analisadas no Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis (LAPEQ) da UFT em espectrômetro de infravermelho (FT-IR CARY 630, Agilent Technologies) usando cristal de diamante (do inglês *Attenuated Total Reflectance* - ATR) com faixa de 650 a 4000 cm⁻¹, com 0,4 nm de incremento e 32 varreduras de média para revelar os grupos funcionais das amostras e possíveis mudanças após as reações.

4.11 Cálculos de conversão e rendimento

As concentrações de HMF e FF foram calculadas a partir da curva de calibração obtida das soluções padrão (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$ de pureza para HMF e $\geq 98\%$ de pureza para FF).

Já os rendimentos foram calculados usando as equações (8) e (9) propostas por CAI *et al.* (2017), onde os pesos equivalentes da unidade monossacarídica construída de celulose e hemicelulose são 162 e 132, respectivamente.

$$\text{Rendimento de HMF (\%)} = \frac{(\text{concentração de HMF (ppm)} \times \text{vol. do líquido (2,5 mL)}) / 126}{\text{mg de celulose/162}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Rendimento de FF (\%)} = \frac{(\text{concentração de FF (ppm)} \times \text{vol. do líquido (2,5 mL)}) / 96}{\text{mg de hemicelulose/132}} \times 100 \quad (9)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para otimizar o uso de biomassas brutas em processos de biorrefinarias, é essencial conhecer e entender os aspectos físicos e as propriedades químicas das biomassas e suas características. Portanto, na primeira parte dos resultados serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química das três biomassas brutas. Na segunda parte, serão apresentados e discutidos os resultados da casca de arroz, biomassa escolhida para a otimização e delineamento experimental conforme o planejamento descrito anteriormente.

PARTE 1

5.1 Caracterização das biomassas

As cascas analisadas foram coletadas em uma região típica de cerrado e durante o período chuvoso. Como estas espécies são encontradas em várias regiões do Brasil, a composição química das biomassas pode variar de acordo com a composição do solo, características climáticas e diferentes qualidades dos frutos e do cereal. A Tabela 2 apresenta a composição química das cascas analisadas.

Tabela 2 - Composição química das biomassas brutas.

Componentes	Casca de arroz	Casca de cupuaçu	Casca de pequi
	Concentração (%)		
W	3,52 ± 0,01	6,39 ± 0,69	7,11 ± 0,21
TMV	75,72 ± 0,79	80,64 ± 0,89	71,23 ± 0,55
CZ	11,10 ± 0,04	3,35 ± 0,04	2,97 ± 0,26
CF	13,17 ± 0,09	16,01 ± 0,12	25,80 ± 0,82
ASL	0,61 ± 0,08	1,10 ± 0,23	5,48 ± 0,43
TL	38,5 ± 0,38	35,25 ± 0,41	25,71 ± 0,75
Extrativos	10,38 ± 0,82	5,95 ± 0,76	34,47 ± 0,84
Celulose	49,2 ± 0,53	47,65 ± 0,42	36,3 ± 0,08
Hemicelulose	12,26 ± 0,72	6,45 ± 0,47	5,35 ± 0,06

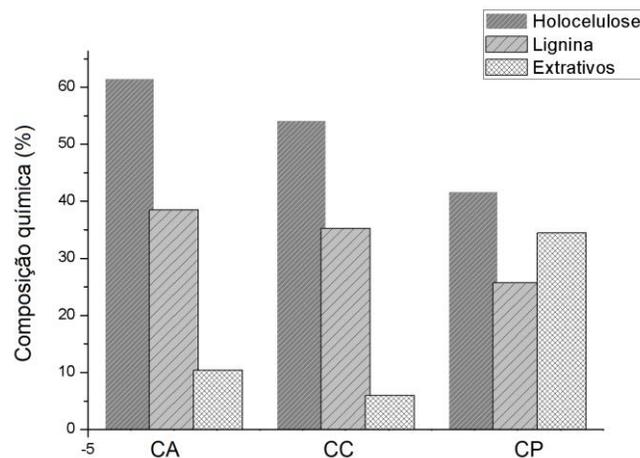
W: umidade; TMV: teor de matéria volátil; CZ: cinzas; CF: carbono fixo; ASL: lignina ácida insolúvel; TL: lignina total.

O teor de umidade encontrado nas biomassas analisadas é maior na casca de pequi (7,11%). Excessos de umidade podem dificultar os custos de armazenagem e manipulação bem como aumentar os custos de transporte desses resíduos (RAMBO *et al.*, 2011). Já o teor de matéria volátil é alto em todas as biomassas, indicando que elas podem ser bem aproveitadas na produção de energia na combustão.

O teor de cinzas é importante para a formação de bio-produtos. Segundo Bruun *et al.* (2010), em uma hidrólise ácida, um teor de cinzas alto pode influenciar numa maior quantidade de ácido utilizada na reação, entretanto, segundo Rambo *et al.* (2011) devido a casca de arroz conter alto teor de sílica (80-90%) essas cinzas podem ser aproveitadas em áreas agricultáveis para correção de solo e fertilizantes.

A biomassa deve ter, pelo menos, 25% de carboidratos em sua composição para que seja possível a sua utilização como insumo no fornecimento de bioprodutos (RAMBO *et al.*, 2015). As três biomassas analisadas tem em maior quantidade na sua composição teores de açúcares fermentescíveis, que são chamados de holocelulose (hemicelulose + celulose), apresentando porcentagens acima de 40% (Figura 6). A matéria-prima mais promissora neste estudo é a casca de arroz pela maior quantidade de holocelulose (61,46%), seguido da casca de cupuaçu com 54,1% e por último a casca do pequi com 41,65%.

Figura 6 – Composição química majoritária das biomassas de cascas de arroz (CA), cupuaçu (CC) e pequi (CP)



Altos teores de extrativos como na casca do pequi (34,96%) podem influenciar as tecnologias de bio-refino e a dinâmica de armazenamento da biomassa, interferindo no processo de hidrólise ácida e dando resultados imprecisos para os bioprodutos. Quanto maior o conteúdo de extrativos, maior o consumo de solventes e geração de resíduos; interferindo na hidrólise ácida, elevando seu custo de produção e gerando impactos ambientais (NAIK *et al.*, 2010). Entretanto, os baixos valores encontrados para extrativos nas cascas de cupuaçu e arroz (5,95% e 10,38%), respectivamente, neste estudo não indicam a necessidade de remoção (BROWNING, 1967).

A casca de cupuaçu e arroz apresentam alto teor de lignina (35,25% e 38,5%). A lignina em altas concentrações indica um bom uso como fonte de energia térmica e nos processos de pirólise, para produção de bio-óleo e carvão residual (RAMBO *et al.*, 2014). Baixos teores de lignina observados nas cascas de pequi (25,71%), apresentam grande potencial em processos de hidrólise ácida (RAMBO, 2013).

5.2 Caracterização dos açúcares obtidos nas três biomassas após hidrólise utilizando a metodologia da NREL

Na Tabela 3 é apresentada a quantificação dos açúcares obtidos por meio das curvas de calibração das soluções padrão. O maior valor de açúcares é da casca de arroz, como foi possível observar no cromatograma, resultado já esperado devido à maior concentração de holocelulose encontrada nessa biomassa.

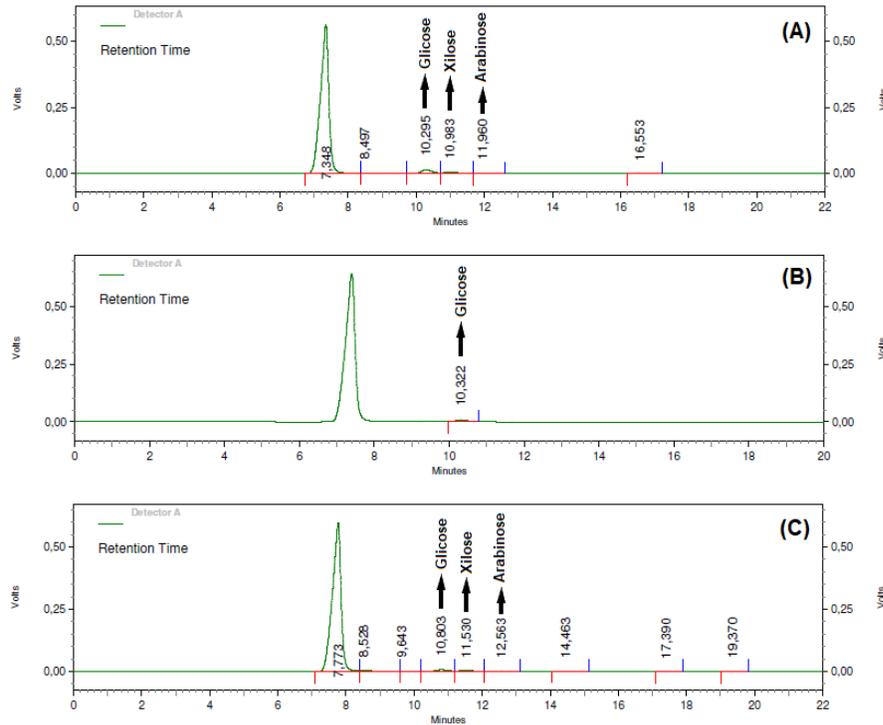
Tabela 3 – Quantificação dos açúcares fermentescíveis presentes nos hidrolisados das cascas de arroz (CA), cupuaçu (CC) e pequi (CP).

Biomassas	Concentração (mg/mL)		
	Glicose	Xilose	Arabinose
CA	1,67	0,52	0,06
CC	1,24	-	-
CP	1,31	0,43	0,13

Na Figura 7 é possível analisar o cromatograma das cascas de arroz (A), cupuaçu (B) e pequi (C). Os açúcares aparecem em tempos de retenção já determinados, sendo que o principal açúcar em concentração nas três biomassas analisadas é a glicose, seguido de xilose e arabinose.

No entanto, não foi possível obter valores significativos de xilose e arabinose na casca de cupuaçu, inviabilizando a leitura pela cromatografia.

Figura 7 - Cromatograma das cascas de arroz (A), cupuaçu (B) e pequi (C) após hidrólise ácida



PARTE 2

5.3 Escolha da biomassa a ser utilizada no processo de otimização da hidrólise e delineamento experimental

Em geral, a composição físico-química, principalmente os parâmetros associados ao teor de carboidratos e a lignina confirmam, neste trabalho, a casca de arroz como melhor biomassa analisada para uso em biorrefinaria visando a produção de HMF e FF.

Os resultados obtidos com a casca de arroz, quando comparados com outras pesquisas já publicadas, apresentam semelhanças, no entanto, alguns componentes na sua composição química podem ser diferentes de acordo com a variedade plantada, composição do solo, tipo de irrigação e características climáticas.

A Tabela 4 compara a composição química da casca de arroz analisada neste trabalho com o resultado encontrado em outros trabalhos publicados na literatura. Os teores de cinzas, hemicelulose e extrativos encontrados aproximam-se dos dados encontrados por Hickert (2010), Fleig *et al.* (2018), Scapin *et al.* (2019) e Abaide *et al.* (2019), no entanto, o teor de umidade é inferior quando comparado aos demais resultados, sendo este um fator positivo, pois excessos de umidade podem dificultar os custos de armazenagem e manipulação bem como aumentar os custos de transporte desses resíduos (RAMBO *et al.*, 2011).

Tabela 4 - Composição química da casca de arroz

Componentes	Neste trabalho (%)	Hickert (2010)	Fleig <i>et al.</i> (2018)	Scapin <i>et al.</i> (2019)	Abaide <i>et al.</i> (2019)
KL	37,97	22,9			
ASL	0,61	6,1			
TL	38,5	29,0	20,6	31,0	16,0
W	3,52		10,5		9,1
TMV	75,72				
CZ	11,10	16,9	15,1	5,0	16,6
CF	13,17				
Celulose	49,2	34,0	38,4	13,0	18,5
Hemicelulose	12,26	13,0	13,6	15,0	28,0
Extrativos	10,38	3,1	11,0	12,5	11,4

ASL: lignina ácida solúvel; TL: lignina total; W: umidade; TMV: teor de matéria volátil; CZ: cinzas; CF: carbono fixo.

O teor de material volátil é ligeiramente superior ao dos outros autores, o que pode ser comprovado pelo menor teor de cinzas encontrado neste trabalho indicando que a CA pode ser bem aproveitada na produção de energia por combustão.

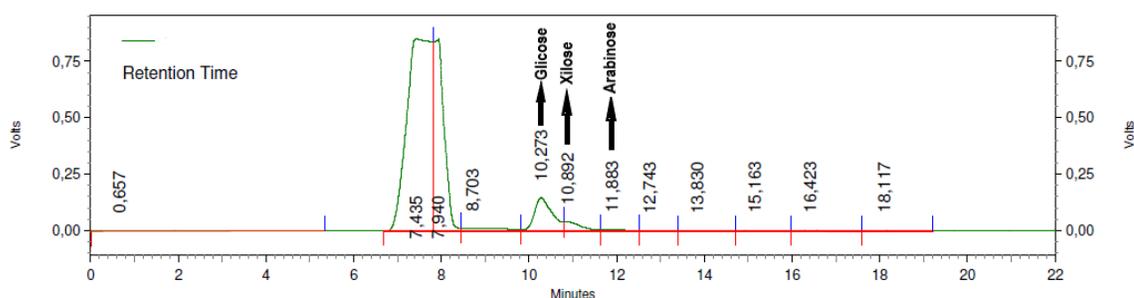
Já o teor de lignina superior aos demais relatados na literatura pode estar relacionado à variedade da cultura analisada, que segundo a EMBRAPA (2016) considerando a produção em regiões tropicais, a cultivares BRS Catiana apresenta maior rusticidade e resistência a doenças como a brusone, uma doença causada pelo fungo *Magnaporthe oryzae* (*Pyricularia oryzae*) em plantas de arroz devido a alta luminosidade e baixa nebulosidade (EMBRAPA, 2015).

5.4 Otimização da metodologia de hidrólise

A otimização da hidrólise utilizando a metodologia desenvolvida por Dunning e Dallas (1949) permitiu uma melhor quantificação das concentrações de glicose, xilose e arabinose presentes na casca de arroz quando comparada com a metodologia da NREL (2011a).

A Figura 8 apresenta o novo cromatograma de açúcares da CA obtido a partir da análise por CLAE, onde é possível verificar maior quantidade destes açúcares na amostra comparado aos resultados obtidos por meio da metodologia da NREL (2011a).

Figura 8 - Cromatograma da casca de arroz após hidrólise de Dunning e Dallas (1949)



Na Tabela 5 é possível verificar o comparativo dos resultados entre as duas metodologias de hidrólise realizadas com a CA, ressaltando que a condição de hidrólise desenvolvida por Dunning e Dallas (1949) resultaram positivamente em uma maior quantidade de açúcares identificados pela CLAE.

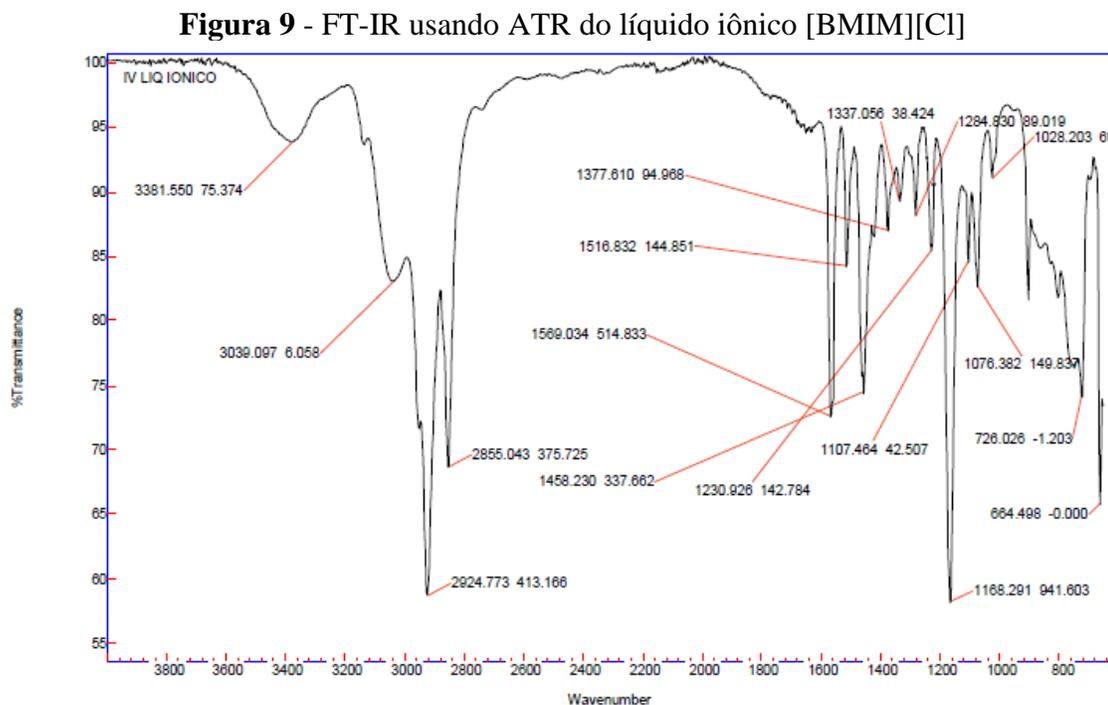
Tabela 5 – Quantificação de carboidratos presentes na casca de arroz utilizando as metodologias da NREL (2011a) e Dunning e Dallas (1949).

Metodologia	Concentração (mg/mL)		
	Glicose	Xilose	Arabinose
NREL	1,67	0,52	0,06
Dunning e Dallas (1949)	14,28	3,81	0,93

Com base nos maiores rendimentos de açúcares obtidos, o delineamento experimental para a conversão de celulose e hemicelulose em HMF e FF deste trabalho foi realizado a partir da metodologia de hidrólise Dunning e Dallas (1949).

5.5 Identificação do LI por transformada de Fourier - FTIR

A estrutura do [BMIM][Cl] foi confirmada por análise de infravermelho (Figura 9) com transformada de Fourier (FT-IR) e dados da literatura (DHARASKAR *et al.*, 2013; YASSIN *et al.*, 2015).



Os picos nos comprimentos de onda de 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} correspondem ao estiramento alifático assimétrico e simétrico (C–H) dos grupos metila. Os picos alargados na faixa 3381-3039 cm^{-1} são devido à formação de sal quaternário de amina com cloro. Os picos em 1168 cm^{-1} correspondem às vibrações das ligações H-C-C e H-C-N do anel imidazol. A banda com comprimento de onda em 726 cm^{-1} é devido à vibração C–N (SCAPIN *et al.*, 2020).

6. Análise Estatística

Os resultados obtidos no processo de conversão de celulose e hemicelulose em compostos furânicos foram submetidos à análise ANOVA. A Tabela 6 mostra os rendimentos de HMF e FF obtidos após a otimização experimental descrita pelo DCCR. A ANOVA foi aplicada para obtenção

do modelo matemático com nível de significância $\alpha = 0,05$, com modelos de segunda ordem estabelecidos tanto para o HMF quanto para o FF. O primeiro dado a ser destacado a partir dos resultados é a diferença de rendimento entre HMF e FF, nas condições testadas (Tabela 6).

Tabela 6 – Matriz de planejamento DCCR (2³) para produção de 5-hidroximetilfurfural e furfural

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Catalisador (mg)	HMF		FF	
				(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
1	1,0	100	5	86,39	0,56	1046,11	29,33
2	3,0	100	5	151,95	0,99	932,92	26,16
3	1,0	140	5	271,26	1,77	529,96	14,86
4	3,0	140	5	250,06	1,63	1045,23	29,31
5	1,0	100	25	47,03	0,31	951,39	26,68
6	3,0	100	25	165,04	1,08	865,95	24,28
7	1,0	140	25	293,73	1,92	525,27	14,73
8	3,0	140	25	224,36	1,47	673,25	18,88
9	0,5	120	15	181,72	1,19	633,32	17,76
10	3,5	120	15	243,66	1,59	1529,57	42,89
11	2,0	80	15	9,46	0,06	563,16	15,79
12	2,0	160	15	203,28	1,33	799,11	22,41
13	2,0	120	0	200,48	1,31	759,35	21,29
14	2,0	120	30	115,27	0,75	841,20	23,59
15	2,0	120	15	243,97	1,59	685,24	19,21
16	2,0	120	15	215,74	1,41	618,60	17,34
17	2,0	120	15	182,09	1,19	976,30	18,27

ppm: partes por milhão; HMF: 5-hidroximetilfurfural; FF: furfural.

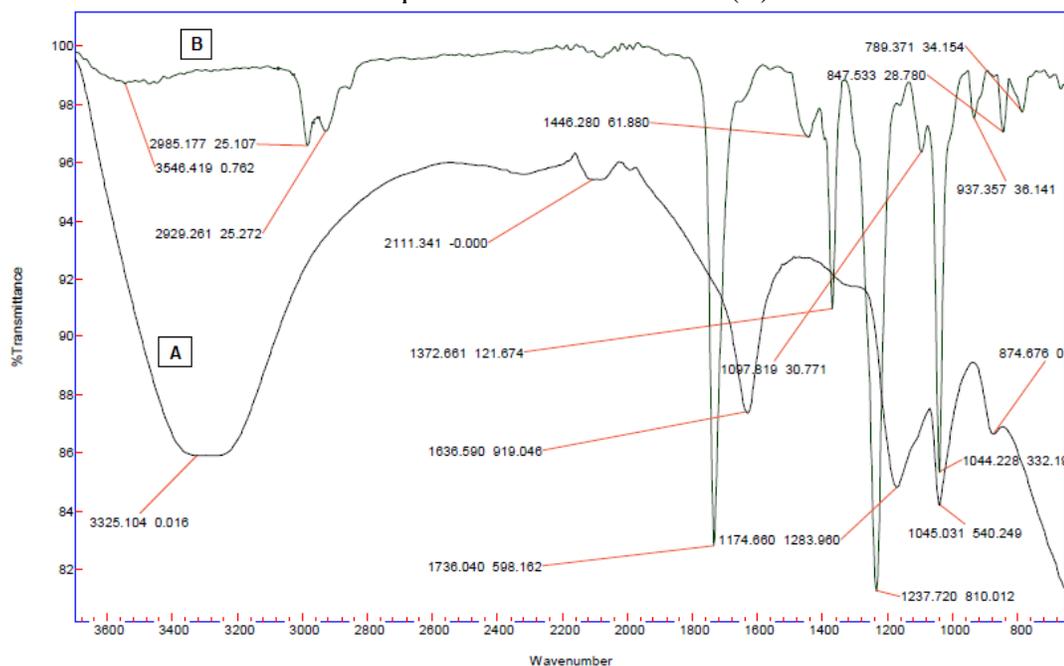
No ensaio 7 foi obtido o melhor rendimento de HMF (1,92%) com 1h de reação à uma temperatura de 140 °C e usando 25 mg do catalisador, enquanto que para o FF o maior rendimento foi no ensaio 10 (42,89%), com maior tempo de reação (3,5h), temperatura de 120 °C e 15 mg de catalisador, ambos utilizando líquido iônico [BMIM][Cl] .

A Figura 10 mostra o perfil espectral de FT-IR usando ATR do hidrolisado da CA (curva A) e após o planejamento experimental com uso do LI e do catalisador (curva B).

Quando analisado o espectro de transmitância da curva A, é possível notar que na região de 3400 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹ podem ser atribuídas as oscilações características das absorções geradas a partir de alongamento vibracional da ligação –OH presentes nos carboidratos e na água. O

estiramento em 1636 cm^{-1} é atribuído à carbonila (C=O) presente no HMF, já o estiramento observado em 1174 cm^{-1} refere-se à ligação (C-O) presente nos carboidratos e também no HMF.

Figura 10 - Análise FT-IR da amostra hidrolisada da casca de arroz (A) e do produto após reação com o líquido iônico e catalisador (B).



E por fim as bandas em torno de 1050 cm^{-1} que são características da celulose e hemicelulose e seus derivados devido ao estiramento das ligações -C-O e C-C (TAO, SONG e CHOU, 2011). Analisando os dados em conjunto, claramente observa-se que o espectro da curva A representa a estrutura básica dos açúcares. Quando analisado o espectro de transmitância da curva B podemos observar a banda em 1736 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional C=O. Em 1372 , 1237 , 1045 e 937 as bandas correspondentes aos estiramentos C-O que comprovam a existência dos anéis furânicos (SCAPIN *et al.*, 2020).

A superfície de resposta a partir do planejamento executado, mostra a combinação entre as variáveis tempo, temperatura e concentração do catalisador. Para o modelo de HMF o R^2 ajustado foi capaz de explicar 91,21% dos valores de concentração obtidos no experimento. A equação 10 apresenta o modelo quadrático de regressão resultante do planejamento.

$$Y_1 = 211,96 + 14,44 x_1 + 6,35 x_1^2 + 67 x_2 - 31,24 x_2^2 - 12,65 x_3 - 13,03 x_3^2 - 34,27 x_1 x_2 + 0,54 x_1 x_3 + 2,88 x_2 x_3 \quad (10)$$

A partir do teste F apresentado na Tabela 7, onde o valor de F calculado (F_{calc}), que é a relação entre a média quadrática da regressão e a do resíduo, e que deve ser maior que o valor tabelado de F (p -valor) para validar o modelo matemático, verificou-se que o valor de F_{calc} foi maior que o valor de p -valor (8,1), validando assim, o modelo matemático usado no delineamento.

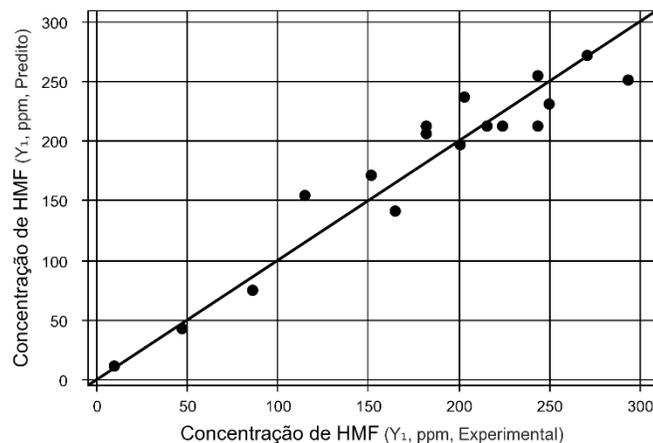
Tabela 7 - Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p -valor
Regressão	90499,7	9	10055,5	8,1	0,00586
Resíduos	8720,3	7	1245,8		
Falta de ajuste	6800,9	5	1360,2	1,4	0,46287
Erro puro	1919,4	2	959,7		
Total	99220,0	16			

O p -valor obtido no modelo de HMF (0,00586) foi satisfatório, pois a ANOVA foi aplicada com nível de significância $\alpha \leq 0,05$, verificando a significância dos modelos de segunda ordem estabelecidos.

Os gráficos de valores experimentais *versus* valores preditos auxiliam na análise dos resíduos de modelos de regressão e permitem investigar se houve uma distribuição normal dos resíduos.

Figura 11 - Gráfico de valores experimentais *versus* valores preditos de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)



Na Tabela 8 é possível observar em que reação ocorre uma maior variação dos resultados do experimento com relação aos previstos no modelo estatístico. A maior diferença para HMF

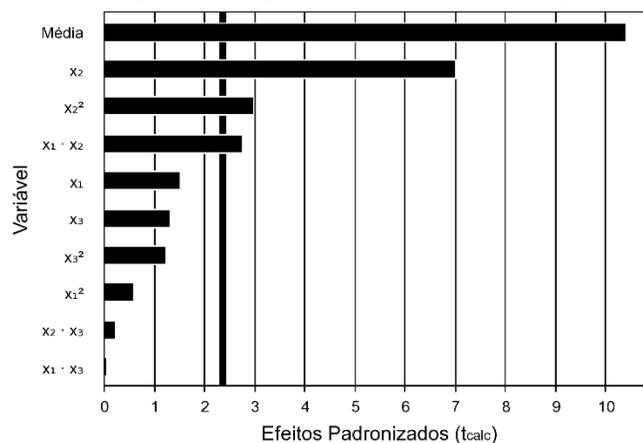
ocorre nos ensaios 7, 14 e 17. Já a menor diferença ocorre no ensaio 3, com reação de 1h, a 140 °C e 5 mg de catalisador.

Tabela 8 – Valores experimentais *versus* preditos de 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Ensaio	Valores	
	Experimentais	Preditos
1	86,39	74,41
2	151,95	170,75
3	271,26	271,18
4	250,06	230,45
5	47,03	42,27
6	165,04	140,75
7	293,73	250,56
8	224,36	211,97
9	181,72	205,64
10	243,66	254,20
11	9,46	10,93
12	203,28	236,28
13	200,48	196,39
14	115,27	153,83
15	182,09	211,96
16	215,74	211,96
17	243,97	211,96

O diagrama de Pareto permitiu visualizar a influência dos termos do delineamento na concentração de compostos furânicos após reação do hidrolisado com LI na presença do catalisador.

Figura 12 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCCR de 5-hidroximetilfurfural (HMF) onde x_1 é tempo, x_2 temperatura e x_3 concentração do catalisador



Cada barra neste tipo de gráfico é proporcional ao efeito padronizado, que é o efeito estimado dividido pelo seu erro padrão. No diagrama de HMF apresentado na Figura 12, é possível observar que a variável que mais teve influência na resposta de HMF foi a temperatura (x_2) e um pouco significativa quando combinada com o tempo (x_1 - x_2).

Através das análises dos coeficientes de regressão apresentados na Tabela 9, pode-se confirmar que a influência da temperatura (x_2 e x_2^2) foi significativa ($p \leq 0,05$) para a produção de HMF no delineamento proposto e, além disso, a combinação entre o tempo e a temperatura (x_1 e x_2) também se mostra satisfatória ($p < 0,05$).

Tabela 9 – Coeficientes de regressão do DCCR para 5-hidroximetilfurfural

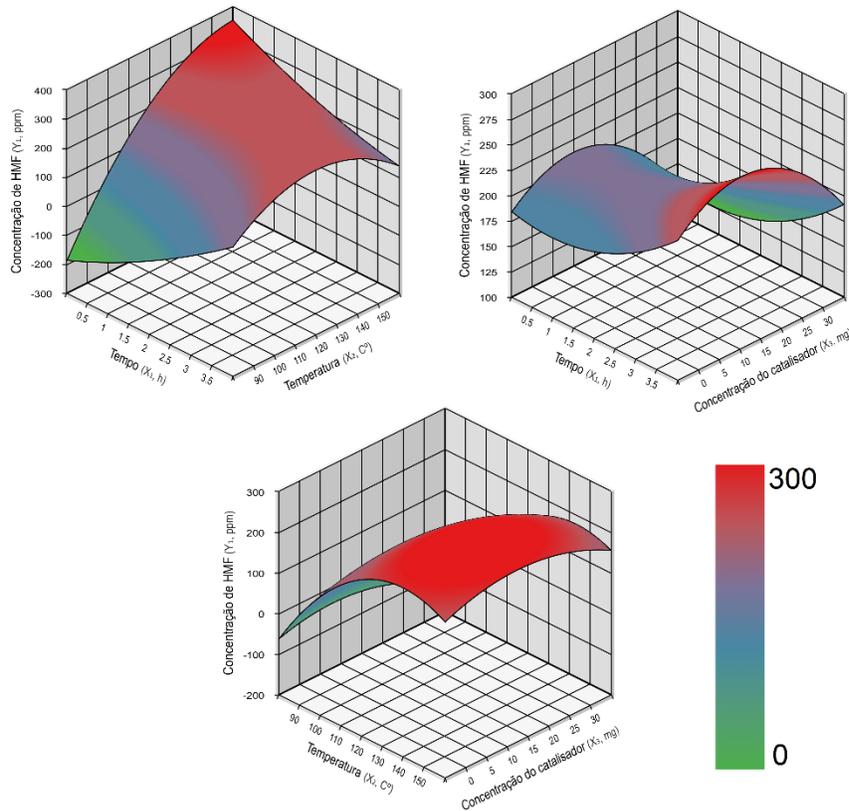
	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	211,96	20,34	10,42	0,0000
x_1	14,44	9,55	1,51	0,1744
x_1^2	6,35	10,51	0,60	0,5649
x_2	67,00	9,55	7,01	0,0002
x_2^2	-31,24	10,51	-2,97	0,0208
x_3	-12,65	9,55	-1,32	0,2268
x_3^2	-13,03	10,51	-1,24	0,2551
$x_1 \cdot x_2$	-34,27	12,48	-2,75	0,0287
$x_1 \cdot x_3$	0,54	12,48	0,04	0,9670
$x_2 \cdot x_3$	2,88	12,48	0,23	0,8241

x_1 : tempo; x_2 : temperatura; x_3 : concentração do catalisador.

Na Figura 13, encontram-se as superfícies de resposta, onde o formato das superfícies nos gráficos em 3D indica que altas temperaturas e curtos períodos de reação favoreceram a formação de HMF (A), no entanto, longos tempos de reação e altas concentrações de catalisador (B) foram menos favoráveis para o processo. É notável também que altas concentrações de catalisador associadas com altas temperaturas favoreceram a produção de HMF (C), efeito já observado por Menegazzo e colaboradores (2018) onde a conversão de HMF em alta temperaturas, com uma quantidade elevada de catalisadores melhorou a taxa de reação.

Yang *et al.* (2012) concluíram que em reações de conversão de HMF utilizando o $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ como catalisador, uma baixa reatividade da celulose é provável devido à despolimerização e descristalização, sendo, portanto, o catalisador ineficaz em temperaturas menores. Ao utilizarem uma temperatura de 180 °C durante 30 min de reação, registraram um aumento da conversão da celulose e, conseqüentemente, nos rendimentos de HMF.

Figura 13 - Superfície de resposta para o 5-hidroxiacetilfurural, onde (A) - tempo x temperatura; (B) - tempo x concentração de catalisador; (C) - temperatura x concentração de catalisador.



É possível identificar ainda que o catalisador em altas temperaturas e longos períodos de reação auxilia na produção de HMF (B) e (C), no entanto, conforme a quantidade de catalisador aumenta não foi observado aumento significativo em sua concentração (C).

Esses baixos rendimentos de HMF, são atribuídos a natureza lignocelulósica da biomassa, composta de celulose polimérica e hemicelulose, uma vez que a conversão simultânea de açúcares C5 em FF e açúcares C6 em HMF é um desafio, pois cada polissacarídeo requer diferentes condições de processo para sua conversão em produtos químicos (SWEYGERS *et al.*, 2018). Quando é necessária a hidrólise de celulose ou hemicelulose, como é o caso deste trabalho, é preciso água para a conversão de polissacarídeos em seus monômeros, entretanto, o HMF é uma molécula instável, sendo muito sensível à temperatura e ao ácido (SWEYGERS, SOMERS e APPLES, 2018). Wang *et al.* (2014) relataram em seu trabalho que, ao aumentar a quantidade de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o rendimento de HMF diminuiu. Essa diminuição foi atribuída ao fato de que o excesso de catalisador pode acelerar a reidratação do HMF em ácido levulínico, ácido fórmico e

formação de huminas (MENEGAZZO, GHEDINI e SIGNORETTO, 2018; WANG *et al.*, 2014; YANG, HU e ABU-OMAR, 2012). Além disso, muita água de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também inibiu a dissolução e transformação da celulose.

Para o modelo de FF o R^2 ajustado foi de 70%, valor relativamente baixo quando comparado com a resposta obtida para HMF. Tal resposta mostra que os parâmetros analisados e suas condições não foram tão significativos na formação de FF. No entanto esse valor de R^2 é aceitável dentro do modelo matemático para justificar o delineamento proposto. A equação (11) indica a regressão resultante do planejamento para o modelo quadrático de FF.

$$Y_1 = 18,36 + 4,05 x_1 + 3,98 x_1^2 - 1,28 x_2 + 0,01 x_2^2 - 0,82 x_3 + 1,19 x_3^2 + 3,02 x_1 x_2 - 1,19 x_1 x_3 - 0,75 x_2 x_3 \quad (11)$$

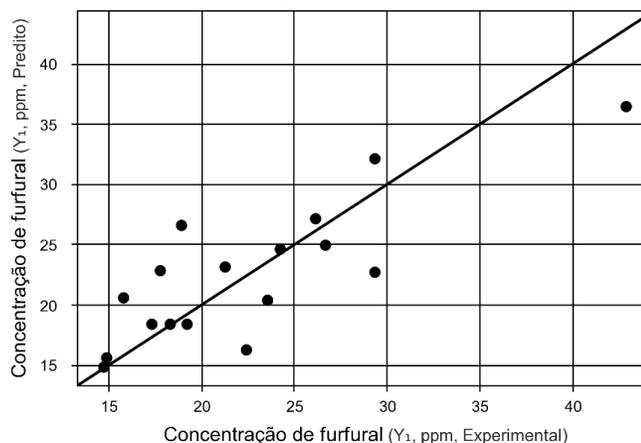
O teste F para FF (1,6) apresentado na Tabela 10, também foi satisfatório, pois atende ao critério de ter efeitos superiores ao p -valor, validando assim, o modelo matemático usado no delineamento de furfural.

O p -valor obtido no modelo de FF (0,26829) não foi satisfatório devido ao nível de significância adotado, proporcionando pouca evidência real contra a hipótese nula, entretanto, a porcentagem de variação explicada pelo modelo (70%) valida o modelo utilizado.

Tabela 10 - Parâmetros da análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para furfural

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p -valor
Regressão	540,8	9	60,1	1,6	0,26829
Resíduos	259,4	7	37,1		
Falta de ajuste	257,6	5	51,5	58,9	0,01677
Erro puro	1,7	2	0,9		
Total	800,2	16			

Para FF os pontos no gráfico da Figura 14 apresentam um afastamento significativo da reta ideal. Desvios anormais em relação à reta ocorreram em alguma etapa da obtenção de FF indicando que houve degradação de FF durante o processo, embora a sua concentração obtida tenha sido maior que a concentração de HMF neste estudo.

Figura 14 - Gráfico de valores experimentais X valores preditos de furfural

Na Tabela 11 que descreve os valores experimentais e preditos, é possível observar que o distanciamento dos valores ideais e obtidos acontece no ensaio 1, e entre os ensaios 8 à 12. O melhor valor obtido entre os valores preditos e experimentais para FF foi o ensaio 7, com 1h de reação a 140 °C e 25 mg de catalisador.

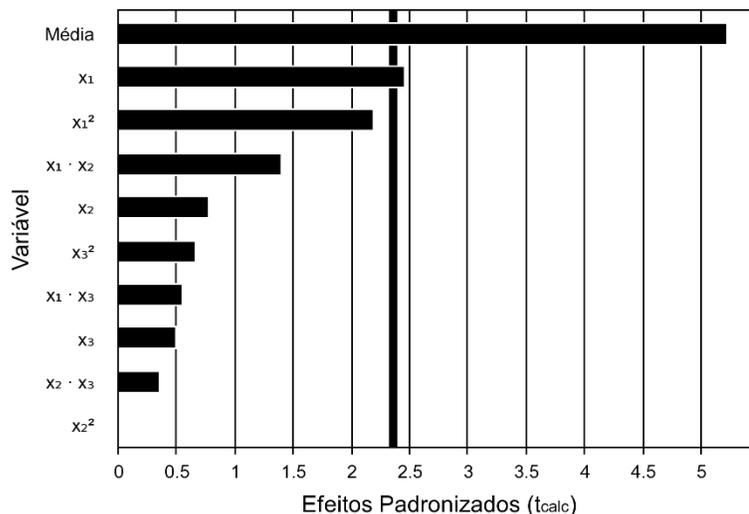
Tabela 11 – Valores experimentais *versus* preditos de furfural

Ensaio	Valores	
	Experimentais	Preditos
1	29,33	22,67
2	26,16	27,11
3	14,86	15,57
4	29,31	32,09
5	26,68	24,91
6	24,28	24,59
7	14,73	14,80
8	18,88	26,55
9	17,76	22,80
10	42,89	36,42
11	15,79	20,54
12	22,41	16,22
13	21,29	23,11
14	23,59	20,34
15	17,34	18,36
16	18,27	18,36
17	19,21	18,36

Segundo Luo *et al.* (2019), embora sejam obtidos altos rendimentos de furfural, a seletividade para FF ainda é baixa, porque os produtos obtidos são uma mistura que inclui os da

conversão de celulose e lignina. Buscando uma melhor seletividade da dissolução da hemicelulose, ajustando e controlando a função dos catalisadores e solventes, a produção de FF é controlada.

Figura 15 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCCR de furfural onde x_1 é tempo, x_2 temperatura e x_3 concentração do catalisador



Ao analisar o diagrama de Pareto (Figura 15), os resultados das análises de coeficientes demonstram que produção de FF é mais suscetível ao tempo (x_1). Já a interação com a temperatura e o catalisador não teve efeito significativo na concentração de FF obtida após a síntese.

Através das análises dos coeficientes de regressão apresentados na Tabela 12, pode-se confirmar que apenas a variável tempo (x_1) foi significativa ($p < 0,05$) na conversão de FF. As variações de temperatura e concentração estudadas não foram significativas.

Tabela 12 – Coeficientes de regressão do DCCR para furfural

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	18,36	3,51	5,23	0,0012
x_1	4,05	1,65	2,46	0,0436
x_1^2	3,98	1,81	2,19	0,0642
x_2	-1,28	1,65	-0,78	0,4612
x_2^2	0,01	1,81	0,01	0,9957
x_3	-0,82	1,65	-0,50	0,6332
x_3^2	1,19	1,81	0,66	0,5322
$x_1 \cdot x_2$	3,02	2,15	1,40	0,2031
$x_1 \cdot x_3$	-1,19	2,15	-0,55	0,5971
$x_2 \cdot x_3$	-0,75	2,15	-0,35	0,7365

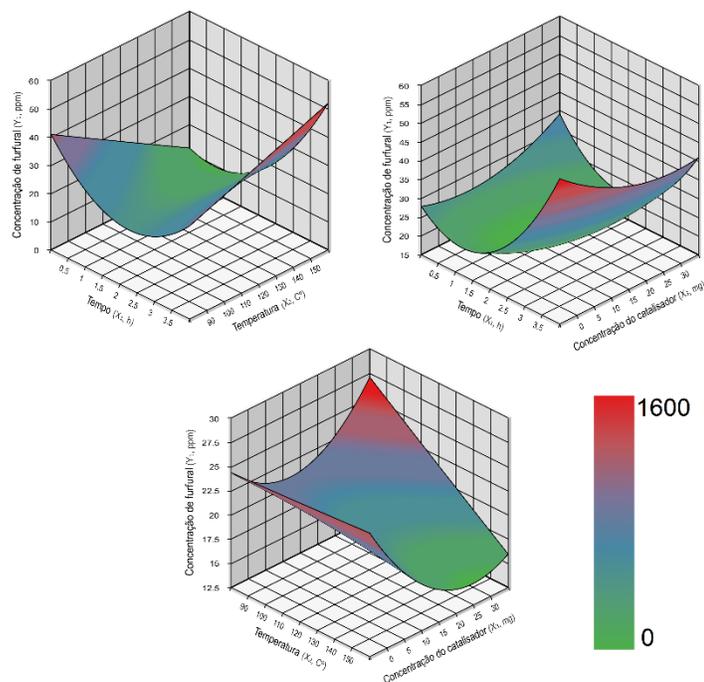
x_1 : tempo; x_2 : temperatura; x_3 : concentração do catalisador.

Através da superfície de resposta para o FF (Figura 16), foi possível verificar que quando o tempo e a temperatura aumentaram a sua concentração também aumentou (a). Segundo Mariscal *et al.* (2016) as reações de degradação de FF podem ser parcialmente inibidas a altas temperaturas/pressões. Uma explicação razoável é que altas temperaturas reacionais são mais favoráveis à desidratação da xilose do que a condensação, e assim a adsorção da xilose sob altas temperaturas torna-se mais fraca (PHOLJAROEN *et al.*, 2013).

Com o aumento da concentração de catalisador em conjunto com o aumento de temperatura da reação, notou-se uma diminuição na concentração de FF (b), esse fenômeno também pode explicar o limite de seletividade expresso nessa temperatura (DELBECQ, WANG e LEN, 2016).

Já baixas concentrações de catalisador em temperaturas médias favoreceram a formação de FF (c). Pholjaroen *et al.* (2013) sugerem que a xilose é isomerizada em xilulose nos locais ácidos de Lewis do catalisador e, em seguida, a xilulose gerada é desidratada para FF nos locais ácidos de Bronsted.

Figura 16 - Superfície de resposta para furfural: (A)- tempo x temperatura; (B) - tempo x concentração de catalisador; (C)- temperatura x concentração de catalisador.



Alguns estudos na literatura relatam rendimentos de HMF e FF obtidos da casca de arroz. Zhang e Zhao (2010) obtiveram um rendimento de 47 e 25% respectivamente utilizando $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Delbecq, Wang e Len (2016) atingiram 80% de conversão de xilose e xilana em FF, no entanto, ao realizarem o procedimento com casca de arroz, somente 6% de rendimento de FF foi obtido utilizando um sistema catalítico de ácido betaína-fórmico (HCOOH). Scapin *et al.* (2020) conseguiram rendimentos de 34% para FF e 8,7% de HMF usando $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ em cascas de arroz.

Rendimentos próximos foram obtidos a partir de estudos com outras biomassas residuais como matéria-prima. Sweygers *et al.* (2018) compararam rendimentos de HMF e FF a partir da biomassa lignocelulósica obtendo um rendimento de 42,44 e 48,9% de HMF e FF respectivamente, com base na fração de celulose e hemicelulose das partículas de bambu. Wang *et al.* (2011) obtiveram HMF com cerca de 23% de rendimento de palha de trigo usando $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$.

Wang *et al.* (2014) analisaram a influência da dosagem de catalisador, temperatura e tempo de reação usando semente de algodão para a produção de HMF com $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$. Na ausência de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o rendimento de HMF e FF foi de 17% e 6%, respectivamente. Quando a quantidade de catalisador no sistema chegou a 25 mg, com a reação a 130 °C por 2h, levou a um aumento acentuado de até 51% de HMF. No entanto, em maiores concentrações de catalisador, seu rendimento diminuiu para 33%. O rendimento de FF teve uma tendência semelhante, mas foi significativamente inferior ao HMF. Rambo *et al.* (2020) obtiveram HMF e FF com 1,5 e 20,0% de rendimento, respectivamente, usando resíduos de biomassa de baru, e líquido iônico $[\text{BMIM}][\text{Br}]$, em banho de óleo.

Yi *et al.* (2011) sugeriram, em seu estudo com chicória utilizando LI, que a adição de catalisador (CrCl_2) diminuiu os rendimentos de HMF, uma vez que a ação do catalisador na produção de HMF depende do tipo de carboidrato presente na biomassa e que, provavelmente, houve uma ação inibitória do CrCl_2 na hidrólise de polissacarídeos da chicória e/ou outras reações químicas desconhecidas envolvendo a desidratação do açúcar.

Daorattanachai e colaboradores (2013) em um estudo analisando o efeito da lignina na hidrólise e/ou desidratação da biomassa de espiga de milho, indicaram que a conversão de celulose e xilano em açúcares é retardada pela presença de lignina quando a mesma se encontra acima de 10% do peso total da biomassa. A glicose e HMF da transformação de celulose diminuíram acentuadamente, fazendo com que o principal produto da transformação fosse o furfural.

Portanto, o desenvolvimento de um único sistema catalítico para a produção simultânea de FF e HMF a partir de biomassa bruta como matéria-prima ainda é desafiadora (MAZZOTTA *et al.*, 2014). É crucial que as frações de hemicelulose e celulose da biomassa lignocelulósica sejam usadas para criar um processo industrialmente viável (WANG *et al.*, 2014). Os líquidos iônicos são solventes verdes promissores com uma série de propriedades como baixa pressão de vapor, perfil de emissão, capacidade de reciclagem e propriedades ajustáveis. Assim, são necessários mais estudos sobre o pré-tratamento de biomassa com LIs para que mais vias de sínteses de compostos furânicos possam ser exploradas (HALDER *et al.*, 2019)

Por mais de 5.000 anos, cereais como o arroz têm sido o principal alimento para humanos e animais (CONAB, 2015), do qual o Brasil é o maior produtor e consumidor fora da Ásia (BRAZILIAN RICE, 2020), e o consumo deste alimento pelo brasileiro, em média, é de pouco mais de 50 kg de arroz por ano (CONAB, 2019). Diante destes fatos, é de grande importância que o gerenciamento da casca de arroz seja adequado, onde se inclui o aproveitamento dessa biomassa, em diversas atividades industriais, otimizando os processos produtivos e minimizando os efeitos danosos da deposição inadequada destes resíduos no meio ambiente.

Neste trabalho, o enorme interesse nos açúcares C5 e C6 para a produção de HMF e FF levaram à execução de processos viáveis para a utilização da casca de arroz como matéria-prima em biorrefinarias. Os procedimentos permitiram uma liberação relativamente considerável desses compostos furânicos desejáveis. Este resultado encorajador possibilita a minimização dos principais problemas ambientais gerados como o descarte irregular e não uso desse resíduo, valorizando-o como base biológica para a obtenção de produtos químicos sustentáveis. Além disto, na dimensão social, fortalece o aspecto emprego, onde a adoção de novas tecnologias proporciona oportunidades de emprego local, e o aumento da renda do produtor em função da produção de compostos de grande interesse para a indústria.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a possibilidade de reduzir os resíduos gerados pela agricultura e, conseqüentemente reduzir a poluição do ecossistema local, utilizando-os como biomassa em processos de biorrefinaria.

A caracterização físico-química das três biomassas, em geral, demonstrou que todas são potenciais candidatas ao fornecimento de produtos de valor agregado, porque seus parâmetros atendem aos requisitos necessários em processos de biorrefinaria, como: baixo teor de lignina, alto teor de carboidratos, baixo conteúdo de umidade, extrativos e cinzas. Ao apresentar maior teor de carboidratos, a CA foi selecionada para teste de síntese de compostos furânicos sob planejamento experimental (DCCR).

Analisando os rendimentos obtidos a partir do planejamento experimental combinado com o uso do LI [BMIM][Cl] e catalisador $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, observou-se maior rendimento na produção de FF (42,89%) e baixa produção de HMF (1,92%). Confirmou-se que baixas temperaturas reacionais não favorecem a produção de HMF e tempos reacionais menores não beneficiam a produção de FF.

Também se observou que o catalisador não foi efetivo nos rendimentos obtidos. Esse fato pode estar relacionado à quantidade em porcentagem definida no planejamento experimental ou que provavelmente houve uma ação inibitória do catalisador na síntese dos compostos e/ou outras reações químicas desconhecidas no processo.

A caracterização realizada neste estudo demonstrou que a CA tem maior potencial para produção de compostos de valor agregado, desenvolvido por experimentos de baixo custo e pouca energia, oportunizando o reaproveitamento sustentável deste recurso renovável gerado em grande quantidade no Estado do Tocantins.

O uso de biomassas lignocelulósicas como incentivo à uma indústria química mais sustentável, bem como o uso integral das matérias-primas disponíveis e a minimização dos impactos gerados pelo resíduo, oferece condições iniciais de transformar parâmetros político-sociais no país como a descentralização da nossa matriz energética e a possibilidade de inovação. Uma boa oportunidade de geração de empregos; criando uma cooperação local entre a produção e a distribuição, entre industriais e empreendimentos agroindustriais locais.

8. REFERÊNCIAS

- ABAIDE, E. R. *et al.* Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 272, p.510-520, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.075>.
- ABOU-YOUSEF, H.; HASSAN, E. B.; STEELE, P. Rapid conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using single and combined metal chloride catalysts in ionic liquid. **Journal Of Fuel Chemistry And Technology**, [s.l.], v. 41, n. 2, p.214-222, fev. 2013. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813\(13\)60013-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813(13)60013-4).
- AJAO, O. *et al.* Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 126, p.250-260, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.025>.
- ALVIM, J. C. *et al.* Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**. Macapá, v.1, n. 3, p. 61-77, out./dez. 2014. DOI: 10.18067/jbfs.v1i3.22
- American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3173-87**. Standard method for determination of moisture content in biomass; 2003.
- American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3174-04**. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; 2004.
- American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3175-07**. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; 2007.
- ANTIKAINEN, R., *et al.* Renewal of Forest Based Manufacturing Towards a Circular Bioeconomy. **Reports of the Finnish Environment Institute**, 13/2017.
- AQUINO, L. P. *et al.* Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 29, n. 2, p.354-357, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612009000200018>.
- ARÉVALO-PINEDO, A. *et al.* Processamento e estudo da estabilidade de pasta de pequi (*Caryocar brasiliense*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.664-668, set. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612010000300015>.
- ASIM, A. M. *et al.* Acidic ionic liquids: Promising and cost-effective solvents for processing of lignocellulosic biomass. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 287, p.110943-11959, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110943>.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis**. 16.ed. Washington, D.C.: AOAC, 1995. 1094p
- AZAD, A. K. *et al.* Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 43, p.331-351, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.047>.

- BARBOSA, W. C.; NAZARÉ, R. F. R.; NAGATA, I. **Estudo Tecnológico de Frutas da Amazônia**. Comunicado Técnico, Belém, v. 1, n. 3, p. 0-19, jul. 1978.
- BAUER, F. Narratives of biorefinery innovation for the bioeconomy: Conflict, consensus or confusion? **Environmental Innovation And Societal Transitions**, [s.l.], v. 28, p.96-107, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eist.2018.01.005>.
- BAUER, F.; COENEN, L.; HANSEN, T.; MCCORMICK, K.; PALGAN, Y. V. Technological innovation systems for biorefineries: a review of the literature: a review of the literature. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 534-548, 15 mar. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1767>
- BAYER, E. A. *et al.* Cellulose, cellulases and cellulosomes. **Current Opinion In Structural Biology**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.548-557, out. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0959-440x\(98\)80143-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0959-440x(98)80143-7).
- BERMANN, C. Crise Ambiental E As Energias Renováveis. **Ciência e Cultura**, v. 60, n. 3, São Paulo, p. 1-10, set. 2008.
- BEVILAQUA, D. B. *et al.* Sustainable succinic acid production from rice husks. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [s.l.], v. 1, p.9-13, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2015.09.001>.
- BEVILAQUA, D. B. **Produção de Ácido Levulínico por Meio de Hidrólise Ácida da Casca de Arroz**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.
- BEZERRA, I. M. T. *et al.* Aplicação da Cinza da Casca do Arroz em Argamassas de Assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.15, n.6 p. 639-645. 14 mar. 2011.
- BJÖRKDAHL, J.; BÖRJESSON, S. Organizational climate and capabilities for innovation: a study of nine forest-based nordic manufacturing firms.: a study of nine forest-based Nordic manufacturing firms. **Scandinavian Journal Of Forest Research**, [s.l.], v. 26, n. 5, p. 488-500, 3 jun. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02827581.2011.585997>.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Biomassa é a segunda maior fonte de energia em 2016**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/biomassa-e-a-segunda-maior-fonte-de-energia-em-2016>. Acesso em: 04 jul. 2018.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim de Monitoramento do Sistema Elétrico - Dez - 2019**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/239673/909085/12.+Boletim+de+Monitoramento+do+Sistema+El%C3%A9trico++Dez++2019.pdf/9947331c-23da-c98e-1073-44697f573f1c> . Acesso em: 29/01/2020.
- BRAZILIAN RICE – **Perfil da Produção**. 2020. Disponível em: <http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/>. Acesso em: 16/01/2020

BROWNING, B. L. **Method of wood chemistry**. John Wiley & Sons, New York, p. 882, 1967.

BRUUN, S. *et al.* Prediction of the degradability and ash content of wheat straw from different cultivars using near infrared spectroscopy. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.321-326, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.11.011>.

CAI, C. *et al.* Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural using Inorganic Acidic Catalysts in the Presence of Pressurized Water Steam. **Bioresources**, [s.l.], v. 12, n. 1, p.1201-1215, 4 jan. 2017. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.12.1.1201-1215>.

CAMPOS, R. P. *et al.* Elaboração e Caracterização de Farinha da Casca de Pequi. **Agroecol.** 2016, Dourado. Disponível em: <https://www.cpao.embrapa.br/cds/agroecol2016/PDF's/Trabalhos/Elabora%20e%20Caracteriza%20de%20Farinha%20da%20Casca%20de%20Pequi.pdf>. Acesso em: 12/08/2019.

CARLI, S. **Purificação, caracterização bioquímica e potencial de aplicação biotecnológica de uma xilanase halotolerante e termoestável de Colletotrichum graminicola**. 2016. 47 p. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARVALHO, A. V. *et al.* Relevance of the acidic 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate ionic liquid in the selective catalysis of the biomass hemicellulose fraction. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 58, p.47153-47164, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra07159c>.

CASANOVA, O.; IBORRA, S.; CORMA, A. Chemicals from biomass: Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5,5'-(oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) with solid catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 275, n. 2, p.236-242, 22 out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.08.002>.

CHEN, S. S. *et al.* Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 328, p.246-273, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.020>.

CHRISTENSEN, C. H. *et al.* The Renewable Chemicals Industry. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 1, n. 4, p.283-289, 21 abr. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200700168>.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.516-547, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc41492b>.

COHEN, K. O.; SOUSA, M. V.; JACKIX, M. N. H. Produto Alimentício Elaborado com Sementes de Cupuaçu e Cacau. **Documentos - EMBRAPA Cerrados**. Planaltina-DF, n. 267, p. 0-25, jul. 2009.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **A Cultura do Arroz**. 2015. Disponível em: www.conab.gov.br > outras-publicacoes > item > download. Acesso em: 12/11/2019.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Análise Mensal do Arroz Abril/Maio 2019**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-arroz> . Acesso em: 12/11/2019.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Arroz - Análise Mensal – Set/Out 2019**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-arroz/item/12300-arroz-analise-mensal-setembro-outubro-2019> . Acesso em: 12/11/2019.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 6, p.2411-2502, jun. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr050989d>.

DANSEREAU, L. P.; EL-HALWAGI, M.; CHAMBOST, V.; STUART, P. Methodology for biorefinery portfolio assessment using supply-chain fundamentals of bioproducts. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 8, n. 5, p. 716-727, 23 abr. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1490>.

DAORATTANACHAI, P. *et al.* Effects of Kraft lignin on hydrolysis/dehydration of sugars, cellulosic and lignocellulosic biomass under hot compressed water. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 144, p. 504-512, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.124>.

DASHTBAN, M.; GILBERT, A.; FATEHI, P. Recent advancements in the production of hydroxymethylfurfural. *Rsc Adv.*, [s.l.], v. 4, n. 4, p.2037-2050, 2014. **Royal Society of Chemistry (RSC)**. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra45396k>

DELBECQ, F.; WANG, Y.; LEN, C.. Conversion of xylose, xylan and rice husk into furfural via betaine and formic acid mixture as novel homogeneous catalyst in biphasic system by microwave-assisted dehydration. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 423, p.520-525, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.003>.

DHARASKAR, S. A. *et al.* Synthesis, Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel. **The Scientific World Journal**, [s.l.], v. 2013, p.1-9, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/395274>.

DONGRE, P. *et al.* Lignin-Furfural Based Adhesives. **Energies**, [s.l.], v. 8, n. 8, p.7897-7914, 30 jul. 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en8087897>.

DOUMER, M. E. *et al.* Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 113, p.434-443, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006>.

DU, X. *et al.* Conversion of Carbohydrates into Platform Chemicals Catalyzed by Alkaline Ionic Liquids. **Catalysts**, [s.l.], v. 7, n. 9, p.245-256, 23 ago. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal7090245>.

DUBOC *et al.* **Atributos biométricos e teor de extrato etéreo de acessos de pequi (Caryocar spp.) como potencial fonte de produção de biocombustível.** Dourados-MS: EMBRAPA, 2013. 26 p.

DUNNING, J. W.; DALLAS, D. E. Analytical Procedures for Control of Saccharification Operations. *Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 21, n. 6, p.727-729, jun. 1949. **American Chemical Society (ACS)**. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60030a025>.

DUQUE-ACEVEDO, M. *et al.* Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses. **Global Ecology And Conservation**, [s.l.], v. 22, p.1-22, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.

DUTTA, K.; DAVEREY, A.; LIN, J.. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 69, p.114-122, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.02.044>.

DUTTA, S.; DE, S.; SAHA, B. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 55, p.355-369, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.008>.

EKMAN, A. *et al.* Possibilities for sustainable biorefineries based on agricultural residues – A case study of potential straw-based ethanol production in Sweden. **Applied Energy**, [s.l.], v. 102, p. 299-308, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.016>.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **BRS Catiana: Cultivar de Arroz Irrigado de Elevada Produtividade e Ampla Adaptação.** Comunicado Técnico 233. Santo Antônio de Goiás, Goiás. 2016. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/139116/1/CNPAF-ComTec233.pdf>. Acesso em: 18/07/2019.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Brusone no arroz.** Brasília, Distrito Federal. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1030631/brusone-no-arroz> Acesso em: 18/01/2020.

EMBRAPA. **Soluções tecnológicas - cupuaçu - BRS carimbó.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/1033/cupuacu---brs-carimbo>. Acesso em: 27 jul. 2018.

EMINOV, S.; WILTON-ELY, J. D. E. T.; HALLETT, J. P. Highly Selective and Near-Quantitative Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Mildly Acidic Ionic Liquids. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.978-981, 2 mar. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/sc400553q>.

EMINOV, S. *et al.* The Highly Selective and Near-Quantitative Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. *Plos One*, [s.l.], v. 11, n. 10, p.1-15, 6 out. 2016. **Public Library of Science (PLoS)**. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0163835>.

FAN, G. *et al.* Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose via a two-step process in polar aprotic solvent. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 200, p.529-535, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.043>.

FAO- Food and Agriculture Organization. 2017. Food and Agriculture. **Driving Action across the 2030 Agenda for Sustainable Development**. Rome, Italy. <http://www.fao.org/3/a-i7454e.pdf>. (Acesso em: 07/03/2020).

FAO - Food and Agriculture Organization 2018. **Rice Market Monitor (RMM)**, V. XXI, Issue No.1. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>. Acesso em: 28/07/2019.

FERREIRA, J. P.; SCHEIBLER, J. R. **Avaliação da casca do cupuaçu (*theobroma grandiflorum*) na produção de bioadsorvente para remoção de óleo da água do rio jari**. VI Jornada de Iniciação Científica do IFAP. 2019, Amapá. Disponível em: http://trabalhos.ifap.edu.br/index.php/VI_JIC/2019/paper/viewFile/71/29. Acesso em: 27/08/2019.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C.; FERREIRA, P. G. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, [s.l.], v. 36, n. 10, p.1514-1519, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013001000006>.

FLEIG, O. P. *et al.* Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: Multi-response optimization, new perceptions and limitations. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 65, p.146-156, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2017.11.015>.

FREITAS, S. S. **Avaliação de Pré-Tratamentos em Resíduo Oriundo Cultivo do Milho**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju.

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**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.248-273, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170017>.

GEÖCZE, K. C. *et al.* Essential oils from pequi fruits from the Brazilian Cerrado ecosystem. **Food Research International**, [s.l.], v. 54, n. 1, p.1-8, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.005>.

GERASEEV, L.C. *et al.* Cinética da degradação ruminal de dietas contendo farelo de casca de pequi. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 41, n. 9, p.1626-1631, set. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782011000900023>.

GONDIM, T. M. S. *et al.* **Aspectos da produção de cupuaçu**, v. 67, EMBRAPA Acre. Rio Branco. 2012

HALDER, P. *et al.* Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 105, p.268-292, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>.

Hansen EN, **The role of innovation in the forest products industry**. J For 108:348–353 (2010).

HICKERT, L. R. **Otimização da Hidrólise da Casca de Arroz (*oryza sativa*) e Avaliação da Capacidade de Bioconversão deste Hidrolisado e Etanol e Xilitol por Leveduras**.

2010. 117 f. Dissertação (Pós-graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

HOWARD, J. *et al.* Conversion of Sugar Cane Molasses to 5-Hydroxymethylfurfural Using Molasses and Bagasse-Derived Catalysts. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.4531-4538, 8 mar. 2018. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02746>.

IAKOVOU, E. *et al.* Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis. **Waste Management**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.1860-1870, out. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.02.030>.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Extração Vegetal e Silvicultura, Palmas, Tocantins**. 2018. Disponível em:
<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/to/palmas/pesquisa/16/12705?localidade1=17&localidade2=0>. Acesso em: 09/12/2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE lança o Mapa de Biomas do Brasil e o Mapa de Vegetação do Brasil, em comemoração ao Dia Mundial da Biodiversidade**. 2004. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/12789-asi-ibge-lanca-o-mapa-de-biomas-do-brasil-e-o-mapa-de-vegetacao-do-brasil-em-comemoracao-ao-dia-mundial-da-biodiversidade>. Acesso em: 05/12/2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE prevê safra de grãos 1,7% maior em 2019**. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23359-ibge-preve-safra-de-graos-1-7-maior-em-2019>. Acesso em: 12/11/2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Território**. Disponível em:
<https://brasilemsintese.ibge.gov.br/territorio.html>. Acesso em: 09/12/2019.

JONG, E.; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. **Industrial Biorefineries & White Biotechnology**, [s.l.], p.3-33, 2015. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63453-5.00001-x>.

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 94, p.340-362, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>.

KAPOOR, R. *et al.* Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: **A research outlook. Bioresource Technology**, [s.l.], v. 304, p.1-51, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123036>.

KARLTORP, K.; SANDÉN, B. A. Explaining regime destabilisation in the pulp and paper industry. **Environmental Innovation And Societal Transitions**, [s.l.], v. 2, p. 66-81, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eist.2011.12.001>.

KHEMCHYAN, L. L. *et al.* Efficient Sustainable Tool for Monitoring Chemical Reactions and Structure Determination in Ionic Liquids by ESI-MS. **Chemistryopen**, [s.l.], v. 2, n. 5-6, p.208-214, 26 jul. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/open.201300022>.

- KONG, X. *et al.* Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural to some value-added derivatives. *Green Chemistry*, [s.l.], v. 20, n. 16, p.3657-3682, 2018. **Royal Society of Chemistry** (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8gc00234g>.
- KOUGIOUMTZIS, M. A. *et al.* Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation. *Waste And Biomass Valorization*, [s.l.], v. 9, n. 12, p.2433-2445, 12 mar. 2018. **Springer Science and Business Media** LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0267-0>.
- LANNA, P. P. *et al.* Caracterização bioquímica da farinha da casca do pequi (Caryocar brasiliense camb.). **Anais Vi Simpoc**. Viçosa, p. 215-220. 1 jan. 2014.
- LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por spray-dryer. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.115-123, mar. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322003000100012>.
- LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 90, n. 2, p.735-764, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.
- LEWKOWSKI, J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives. **Arkivoc**, [s.l.], v. 2001, n. 1, p.17-54. ARKAT USA. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0002.102>.
- LI, H.; YANG, S. Catalytic Transformation of Fructose and Sucrose to HMF with Proline-Derived Ionic Liquids under Mild Conditions. **International Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 2014, p.1-7, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/978708>.
- LI, J. *et al.* Rapid Determination of Acetic Acid, Furfural, and 5-Hydroxymethylfurfural in Biomass Hydrolysates Using Near-Infrared Spectroscopy. *Acs Omega*, [s.l.], v. 3, n. 5, p.5355-5361, 18 maio 2018. **American Chemical Society** (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b00636>.
- LIU, L. *et al.* Corn stalk conversion into 5-hydroxymethylfurfural by modified biochar catalysis in a multi-functional solvent. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 187, p.380-389, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.234>.
- LIU, L. *et al.* Catalytic Conversion of Biomass Hydrolysate into 5-Hydroxymethylfurfural. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s.l.], v. 56, n. 49, p.14447-14453, 30 nov. 2017. **American Chemical Society** (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03635>.
- LOPES, M. B. S. **Adubação Nitrogenada na Cultura do Arroz em Solos Arenosos de Várzea Tropical**. 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Produção Vegetal, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2013.
- LUO, Y. *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 319, p.14-24, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
- MANNA, M. C. *et al.* Bio-Waste Management in Subtropical Soils of India. **Advances In Agronomy**, [s.l.], p.87-148, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.agron.2018.07.002>.

MARISCAL, R. *et al.* Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.1144-1189, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ee02666k>.

MAYER, F.D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA UNESP, 13. Bauru, SP. **Anais eletrônicos**. Bauru: UNESP, 2006. Disponível em: http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf. Acesso em 02 ago. 2019.

MAYER, F. D.. **Aproveitamento da Casca de Arroz em uma Micro Central Termoelétrica – Avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul**. 2009. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, RS.

MAZZOTTA, M. G. *et al.* Efficient Solid Acid Catalyst Containing Lewis and Brønsted Acid Sites for the Production of Furfurals. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.2342-2350, 7 maio 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201402007>.

MCBRATNEY, A.; FIELD, D. J.; KOCH, A. The dimensions of soil security. **Geoderma**, [s.l.], v. 213, p.203-213, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.013>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 83, n. 1, p.37-46, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00118-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00118-3).

MELO, F. C. *et al.* Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.2378-2384, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140256>.

MELO, F. C. **Síntese do 5-Hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos**. 2016. 118 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MENEGAZZO, F.; GHEDINI, E.; SIGNORETTO, M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. **Molecules**, [s.l.], v. 23, n. 9, p.2201-2219, 31 ago. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23092201>.

MILANI, A. P. S. **Avaliação Física, Mecânica e Térmica do Material Solo-Cimento-Cinza de Casca de Arroz e Seu Desempenho como Parede Monolítica**. 2008. 195 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MONCADA, J.; ARISTIZÁBAL, V.; CARDONA, C. A. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 116, p.122-134, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.06.009>.

MORGANTE, C.M.; BONTURI, N.; MIRANDA, E.A. Extração da Fração Hemicelulósica de Cavacos de Madeira Visando sua Aplicação em Biorrefinarias. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq Ic 2015**, [s.l.], p.1-6,

jun. 2015. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-426-34045-261645>.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production by *Candida guilliermondii*. **Biotechnology Letters**, [s.l.], v. 23, n. 20, p.1681-1684, 2001. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1012492028646>.

NAIK, S. *et al.* Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 35, n. 8, p.1624-1631, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.033>.

National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011a) **NREL/TP-510-42618**: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Golden.

National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011b). **NREL/TP-510-42619**: determination of extractives in biomass. Golden.

NAZARÉ, R. F. R.; BARBOSA, W. C.; VIÉGAS, R. M. F. **Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate**. Boletim de Pesquisa N° 108. EMBRAPA-CPATU. 38 p. Belém. Nov. 1990.

OLIVEIRA, M. E. B.; GUERRA, N. B.; BARROS, L. M.; ALVES, R. E. **Aspectos agrônômicos e de qualidade do pequi**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2008. 32p. (Documentos, 113).

OLIVEIRA, M. N. S. *et al.* Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s.l.], v. 28, n. 3, p.380-386, dez. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-29452006000300010>.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 373, n. 1-2, p.1-56, 31 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.

OUYANG, T. *et al.* Lignocellulose Fractionation and Lignin Depolymerization Using Glycerol and Acidic Ionic Liquids: Identification of the Main Products by GC-MS. **BioResources**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 3868-3879, dez. 2018. Disponível em: http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_2_3880_Ouyang_Lignocellulose_Fractionation_Lignin_Depolymerization/6060.

PATIAS, S. G. O. *et al.* Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p.1482-1492, mai/ago. 2015.

PAULA, L. Elis R. *et al.* Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.237-246, jun. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-77602011000200012>.

PELETEIRO, S. *et al.* Furfural production using ionic liquids: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 202, p.181-191, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.017>.

PESSOA, M. S. *et al.* Desempenho de tilápias-do-nylo alimentadas com farelo da casca de pequi. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [s.l.], v. 65, n. 2, p.547-552, abr. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-09352013000200034>.

PHOLJAROEN, B.; LI, N.; WANG, Z.; WANG, A.; ZHANG, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal Of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 6, p. 826-832, nov. 2013. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2095-4956\(14\)60260-6](http://dx.doi.org/10.1016/s2095-4956(14)60260-6).

PIANOVSKI, A. R. *et al.* Uso do óleo de pequi (Caryocar brasiliense) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.249-259, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322008000200010>.

PRIYADHARSHINI, R. D.; SHERLEY, K. I. Review on production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate rich biomass. **International Journal of ChemTech Research**, Coden, v. 8, n. 2, p. 704-710, 2015.

PROTIMIZA. **Protimiza experimental design**. Campinas: PROTIMIZA, 2014. Versão 1. Disponível em: Acesso em: 05 jun. 2019.

RAGAUSKAS, A. J. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, [s.l.], v. 311, n. 5760, p.484-489, 27 jan. 2006. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1114736>.

RAMBO, M. K. D. *et al.* Pyrolysis of banana and coffee residues after acid hydrolysis. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, 8, 960-970. 2014.

RAMBO, M.K.D. *et al.* Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, [s.l.], v. 144, p.696-703, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>.

RAMBO, M. K. D. *et al.* Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p.273-279, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190169>.

RAMBO, M. K. D. *et al.* Silica from Rice Husk Ash as an Additive for Rice Plant. **Journal Of Agronomy**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.99-104, 1 mar. 2011. Science Alert. <http://dx.doi.org/10.3923/ja.2011.99.104>.

RAMBO, M. K. D. **Aproveitamento da Casca de Arroz para Produção de Xilitol e Sílica Xerogel**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para a obtenção de insumos químicos**. 2013. 157 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP

- RAMBO, M. K. D. *et al.* The Response Surface Methodology as a tool to optimize the extraction and acid hydrolysis processes applied to babassu residues. **Revista Brasileira de Pós-graduação**, [s.l.], v. 13, n. 32, p.807-825, 10 mar. 2017. CAPES. <http://dx.doi.org/10.21713/2358-2332.2016.v13.953>.
- ROCHA, G. J. M. **Deslignificação de bagaço de cana de açúcar assistida por oxigênio**. Tese (Doutorado em Química), IQSC, USP, São Carlos, p.136, 2000.
- ROMÁN-LESHKOV, Y. *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, [s.l.], v. 447, n. 7147, p.982-985, jun. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05923>.
- ROSATELLA, A. A. *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 4, p.754-793, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00401d>.
- SAIDELLES, F. L. F. *et al.* Casca de arroz carbonizada como substrato para produção de mudas de tamboril-da-mata e garapeira. **Semina: Ciências Agrárias**, [s.l.], v. 30, n. 41, p.1173-1186, 29 dez. 2009. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2009v30n4sup1p1173>.
- SANBORN, A. J. Processes for the preparation and purification of hydroxymethylfuraldehyde and derivatives. **US7579489B2**, 2009.
- SANTOS, C. M. **Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2014.
- SANTOS, E. C. S. *et al.* Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia. **Encontro de Energia no Meio Rural**, 5., 2004, Campinas. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022004000100015&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 27/08/2019.
- SCAPIN, E. *et al.* Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], 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**, [s.l.], 28 out. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/fst.04419>.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.247-251, abr. 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000200016>.
- SEO, Y. H.; HAN, J. Direct conversion from Jerusalem artichoke to hydroxymethylfurfural (HMF) using the Fenton reaction. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 151, p.207-211, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.067>.
- SERNA-LOAIZA, S.; CARMONA-GARCIA, E.; CARDONA, C. A. Potential raw materials for biorefineries to ensure food security: The Cocoyam case. **Industrial Crops And**

Products, [s.l.], v. 126, p.92-102, dez. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.005>.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; SEPÖLVEDA-ESCRIBANO, A. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 40, n. 11, p.5266-5281, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15131b>.

SIANKEVICH, S. *et al.* Direct Conversion of Mono- and Polysaccharides into 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic-Liquid Mixtures. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 9, n. 16, p.2089-2096, 27 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201600313>.

SILVA, A. L. *et al.* Pequi peel meal in laying hen diet. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.151-154, 19 maio 2016. Universidade Estadual de Maringa. <http://dx.doi.org/10.4025/actascianimsci.v38i2.29240>.

SIQUEIRA, P. M. **Obtenção de 5-Hidroximetilfurfural a partir de diferentes substratos renováveis via catálise homogênea**. 2014. 151 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOARES JÚNIOR, M. S. *et al.* Qualidade De Biscoitos Formulados Com Diferentes Teores De Farinha De Casca De Pequi. **Pesquisa Agropecuária Tropical (Agricultural Research in the Tropics)**, v. 39, n. 2, p. 98-104, 22 maio 2009.

STARK, A. Ionic liquids in the biorefinery: a critical assessment of their potential. **Energy Environ. Sci.**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.19-32, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0ee00246a>.

STEFFEN, G. P. K. *et al.* Casca de arroz e esterco bovino como substratos para a multiplicação de minhocas e produção de mudas de tomate e alface. **Acta Zoológica Mexicana** (n.s.), [s.l.], v. 26, n. 2, p.333-343, 10 ago. 2010. Instituto de Ecologia, A.C.. <http://dx.doi.org/10.21829/azm.2010.262898>.

SU, Y. *et al.* Conrad. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 361, n. 1-2, p.117-122, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.002>.

SUN, J. *et al.* Conversion of bamboo fiber into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by sulfamic acid with microwave assistance in biphasic system. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 70, p.266-271, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.044>.

SWEYGERS, N.; SOMERS, M. H.; APPELS, L. Optimization of hydrothermal conversion of bamboo (*Phyllostachys aureosulcata*) to levulinic acid via response surface methodology. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 219, p. 95-102, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.105>.

SWEYGERS, N. *et al.* A microwave-assisted process for the in-situ production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulosic polysaccharides in a biphasic reaction system. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 187, p. 1014-1024, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.204>.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.166-182, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.010>.

TAO, F.; SONG, H.; CHOU, L.. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 346, n. 1, p.58-63, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2010.10.022>.

TEMMES, A.; PECK, P. Do forest biorefineries fit with working principles of a circular bioeconomy? A case of Finnish and Swedish initiatives. **Forest Policy And Economics**, [s.l.], v. 110, p.1-12, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.forpol.2019.03.013>.

TIONG, T. W, *et al.* Kinetic study on oil palm biomass conversion to levulinic acid via indium trichloride-ionic liquids. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [s.l.], v. 164, p.1-6, jun. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/164/1/012007>.

TOBASA, Bioindustrial – **Socioambiental**. Tocantinópolis, Tocantins. 2020. Disponível em: <https://www.tobasa.com.br/sustentabilidade>. Acesso em: 19/12/2019.

TOCANTINS. Secretaria de Agricultura e Pecuária. **Produção de cupuaçu gera renda no extremo-norte do estado**. Disponível em: <https://seagro.to.gov.br/noticia/2008/5/27/producao-de-cupuacu-gera-renda-no-extremo-norte-do-estado/>. Acesso em: 18 jul. 2018.

VAN PUTTEN, R. *et al.* Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from **Renewable Resources**. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 113, n. 3, p.1499-1597, 11 fev. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr300182k>.

VAZ JUNIOR, S. Towards a Renewable Brazilian Chemistry from Vegetal Biomass. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.238-247, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170016>.

WAGENINGEN UNIVERSITY & RESEARCH (WUR). **Biorefinery**. Disponível em: <https://www.wur.nl/en/research-results/research-institutes/food-biobased-research/research-themes/biorefinery.htm>. Acesso em: 05 ago. 2018.

WALTER, J. P.; ROSSATO. Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca - RS: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental. **Congresso Nacional de Excelência em Gestão**. 5,6,7 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.inovarse.org/sites/default/files/T10_0261_1040.pdf. Acesso em: 20/11/2019

WANG, P. *et al.* Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 5, p.4179-4183, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.073>.

WANG, S. *et al.* One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural directly from cottonseed hull biomass using chromium (III) chloride in ionic liquid. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 12, p.2286-2290, 15 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-014-0143-y>.

WELLISCH, M. *et al.* Biorefinery systems - potential contributors to sustainable innovation. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [s.l.], v. 4, n. 3, p. 275-286, maio 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.217>.

YANG, Y.; HU, C.; ABU-OMAR, M. M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ catalyst in a biphasic solvent system. **Green Chem.**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.509-513, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15972k>.

YASSIN, F. A. *et al.* Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils. **Egyptian Journal Of Petroleum**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.103-111, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.011>.

YI, Y.; LEE, J.; CHUNG, C. Sustainable Approach to Catalytic Conversion of Starch-based Biomaterials into Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. **Current Organic Chemistry**, [s.l.], v. 18, n. 9, p.1149-1158, 25 jun. 2014. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1385272819999140526163023>.

YI, Y. *et al.* Acid-mediated production of hydroxymethylfurfural from raw plant biomass with high inulin in an ionic liquid. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.6-9, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.017>.

YI, Y. *et al.* New role of chromium fluoride: Its catalytic action on the synthesis of hydroxymethylfurfural in ionic liquid using raw plant biomass and characterization of biomass hydrolysis. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 180, p.370-375, jan. 2012a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.055>.

YI, Y. *et al.* Simple process for production of hydroxymethylfurfural from raw biomasses of girasol and potato tubers. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 39, p.484-488, abr. 2012b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.011>.

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

ZHANG, J. *et al.* Kinetic studies on chromium-catalyzed conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in alkylimidazolium chloride ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 237, p.55-61, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.007>.

ZHANG, L. *et al.* Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 224, p.656-661, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.097>.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 3, p.1111-1114, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.010>.

ZHAO, H. *et al.* Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. **Science**, [s.l.], v. 316, n. 5831, p.1597-1600, 15 jun. 2007. American

Association for the Advancement of Science (AAAS).
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1141199>.

ZHOU, L. *et al.* One-step degradation of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under mild conditions. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 117, p.694-700, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.062>.

ZULKIFLI, A. A. *et al.* Assessment of Municipal Solid Waste Generation in Universiti Putra Malaysia and Its Potential for Green Energy roduction. **Sustainability**, [s.l.], v. 11, n. 14, 18 jul. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su11143909>.