

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 19/11/2023.

MIQUÉIAS GOMES DOS SANTOS

Processo de conversão de biomassa lignocelulósica visando a produção de ácido levulínico usando um catalisador à base de lignina

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina

Araraquara-SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

S237p Santos, Miquéias Gomes dos
Processo de conversão de biomassa lignocelulósica
visando a produção de ácido levulínico usando um
catalisador à base de lignina / Miquéias Gomes dos Santos. –
Araraquara : [s.n.], 2021
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Kelly Johana Dussán Medina

1. Carbonização. 2. Catalisadores. 3. Lignocelulose.
4. Hidrólise. 5. Bagaço de cana. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Processo de conversão de biomassa lignocelulósica visando a produção de ácido levulínico usando um catalisador à base de lignina

AUTOR: MIQUÉIAS GOMES DOS SANTOS

ORIENTADORA: KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em BIOTECNOLOGIA, pela Comissão Examinadora:

Kelly Johana Dussan M.

Prof.^a Dr.^a KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Leandro Martins

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Suzane

Prof.^a Dr.^a THAIS SUZANE MILESSI ESTEVES (Participação Virtual)

Instituto de Recursos Naturais / Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI - Itajubá

Araraquara, 19 de novembro de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Miquéias Gomes dos Santos

Nome em citações bibliográficas: SANTOS, M.G.; dos Santos, M.G.; dos Santos M.G.; dos Santos, Miquéias G.; dos SANTOS, M.G.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química – Câmpus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Quitandinha – Araraquara/SP – CEP 14800-060.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Grau de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Federal do Tocantins.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo

dos Santos M.G., Pires L.O., Silva D.D.V., Dussán K.J. (2020) The Role of Heterogeneous Catalysts in Converting Cellulose to Platform Chemicals. In: Inamuddin, Asiri A. (eds) Applications of Nanotechnology for Green Synthesis. Nanotechnology in the Life Sciences. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-44176-0_12

Dedico...

*aos meus pais,
Vanusa Cabral Gomes e Francisco Policárpio
dos Santos; ao meu irmão, Francisco
Policárpio dos Santos Júnior; e ao meu amado
parceiro, David Williams.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente pela oportunidade que me foi dada de existir e por poder participar como pesquisador e também como objeto de estudo neste grande experimento chamado vida.

Agradeço ao meu pai, Francisco Policárpio dos Santos, pelos anos de carinho, cuidado e ensinamentos. À minha mãe, Vanusa Cabral Gomes, que foi quem me ensinou a sonhar; por ser quem me faz acreditar que sou capaz quando tudo em mim é insegurança; que sempre foi minha melhor ouvinte; por ter me ensinado a sutil diferença entre ambição e ganância; e por me lembrar incessantemente que seu amor por mim é incondicional.

Agradeço ao meu irmão, Francisco Policárpio dos Santos Júnior, por ser meu melhor amigo desde que éramos crianças e por até os dias de hoje me fazer rir das coisas mais bobas. Que seja eterno o nosso assunto espontâneo! – nós sempre teremos o que conversar.

Agradeço aos meus avós paternos e maternos e demais familiares pelo lar que me proporcionam. E, em especial, à minha tia, Valbênia Cabral Gomes, a quem considero ser minha segunda mãe.

Agradeço ao meu parceiro de vida, David Williams, meu eterno “sweetheart”. Obrigado David por todo o seu apoio e por ter escolhido partilhar da sua jornada nessa existência comigo.

Ao Instituto de Química, à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e a todos os meus colegas de laboratório e funcionários que contribuíram com este trabalho, direta ou indiretamente.

À minha orientadora, professora doutora Kelly Johana Dussán Medina, por quem tenho muito respeito e cuja dedicação, nível de conhecimento, resiliência e senso de responsabilidade despertam em mim profunda admiração.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) -, pelo apoio financeiro fornecido para que este trabalho fosse realizado (Código de Financiamento 001).

RESUMO

Estudos que visam desenvolver tecnologias para a conversão de biomassa lignocelulósica em produtos como energia, combustíveis e químicos de valor agregado, são imprescindíveis para que, no futuro, biorrefinarias possam se estabelecer e se consolidar como sistemas alternativos às refinarias de petróleo. Partindo desse pressuposto, o presente trabalho contribuiu para o desenvolvimento de um processo que envolve a produção de um catalisador sólido ácido carbonáceo à base de lignina e sua utilização na reação de conversão de celulose em ácido levulínico, com a particularidade de que ambos, reagente e catalisador, são provenientes da mesma matéria-prima – uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar na proporção 1:1. A palha e o bagaço de cana-de-açúcar são importantes fontes de carbono renováveis produzidas em larga escala no território brasileiro e o ácido levulínico é um importante precursor sintético no setor químico que pode ser obtido por meio da catálise ácida da celulose, o constituinte majoritário dessas biomassas lignocelulósicas. O processo abrangeu as seguintes etapas: obtenção de celulose e lignina por fracionamento químico da biomassa de palha e bagaço de cana-de-açúcar; carbonização incompleta da lignina obtida e sua posterior sulfonação com ácido sulfúrico concentrado para sintetizar um catalisador sólido ácido; e conversão direta da celulose em ácido levulínico via reações de hidrólise e desidratação simultâneas, catalisadas pelo sólido ácido carbonáceo. A caracterização química da mistura dessas biomassas revelou composição de aproximadamente 42% de celulose, 26% de hemicelulose e 28% de lignina. O delineamento experimental para recuperação da celulose e remoção da lignina mostrou que sob as condições reacionais relativamente brandas de 110 °C, 117 min e relação sólido/NaOH (4,4%*m/v*) de 1:20, mais de 91% da lignina é dissolvida no licor negro, recuperando-se um sólido com teor de celulose superior a 78%. A lignina, por sua vez, foi totalmente recuperada na forma de precipitado sólido por meio da redução do pH do licor negro para 3 (sob essa condição foram recuperados 11 g de precipitado por litro de licor). Com a lignina recuperada foi possível, então, sintetizar um catalisador sólido carbonáceo com densidade de sítios ácidos totais de 7,3 mmol/g que foi capaz de converter 17,11 % da celulose e obter rendimentos de até 38,55% de ácido levulínico quando se aplicou uma relação catalisador/celulose de apenas 8:10 (*m/m*). O processo aqui proposto, portanto, tem o potencial de viabilizar a inclusão do ácido levulínico, um composto químico de alto valor agregado, entre os subprodutos do setor sucroenergético nacional, incrementando o potencial competitivo desse setor.

Palavras-chave: catalisador sólido ácido à base de lignina, ácido levulínico, palha e bagaço de cana-de-açúcar; catalisador sulfonado

ABSTRACT

Developing technologies for converting lignocellulosic biomass to products such as energy, fuels, and value-added chemicals is an important step in making biorefineries a feasible alternative to the current oil-based productive system. Based on this assumption, the present work developed a solid carbonaceous acid catalyst based on lignin and used it to convert cellulose to levulinic acid, with the particularity that both reagent and catalyst came from the same raw material – a mixture of straw and sugarcane bagasse in a 1:1 ratio. Sugarcane straw and bagasse are important sources of renewable carbon, which are produced on a large scale in Brazil, and levulinic acid is an important synthetic precursor in the chemical sector that can be obtained through acid catalysis of cellulose, the major constituent of those materials. The process described in this work covered the following steps: obtaining cellulose and lignin by chemical fractionation of the biomass comprised of straw and sugarcane bagasse; incomplete carbonization of the recovered lignin and its subsequent sulphonation with concentrated sulfuric acid to synthesize a solid acid catalyst; and direct conversion of cellulose to levulinic acid via simultaneous hydrolysis and dehydration reactions catalyzed by the carbonaceous solid acid synthesized from lignin. The chemical characterization of the mixture of biomasses revealed a composition of approximately 42% of cellulose, 26% of hemicellulose, and 28% of lignin. The experimental design for cellulose recovery and lignin removal showed that under relatively mild reaction conditions of 110 °C, 117 min, and solid/NaOH (4.4% w/v) ratio of 1:20, more than 91% of the lignin was dissolved into the black liquor, recovering a solid with a cellulose content higher than 78%. Lignin was fully recovered in the form of precipitate by simply reducing the pH of the black liquor to 3 (under this condition 11 g of precipitate were recovered per litre of liquor). With the recovered lignin it was then possible to synthesize a solid carbonaceous catalyst with a total acid site density of 7.3 mmol/ g which was able to convert up to 17.11% of the cellulose and obtain yields of up to 38.55% of levulinic acid when a catalyst/cellulose ratio of only 8:10 (w/w) was used. The process proposed here, therefore, has the potential to enable the inclusion of levulinic acid, a high-value chemical compound, among the by-products of the national sugar-energy sector, increasing the competitive potential of that sector.

Keywords: lignin-based solid acid catalyst, levulinic acid, straw and sugarcane bagasse; sulfonated catalyst

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração do efeito de ruptura da lignocelulose esperado após o pré-tratamento	19
Figura 2 - Principais frações obtidas após o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica e as possíveis rotas para a produção de compostos químicos de interesse em outros setores industriais	21
Figura 3 - Esquema da via de reação para a conversão de glicose em ácido levulínico	29
Figura 4 - Fluxograma do processo tecnológico desenvolvido para a produção de ácido levulínico a partir da biomassa composta da mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar	30
Figura 5 - Reatores do tipo bloco seco com capacidade volumétrica de 1000 ml	32
Figura 6 - Forno pirolítico tubular com sistema de atmosfera controlada	38
Figura 7 - Estimativa dos efeitos (ao nível de 95% de confiança) através do gráfico de Pareto de acordo o delineamento 2 ² - composto central rotacional para a variável resposta porcentagem de lignina extraída da biomassa.	47
Figura 8 - Superfície de resposta das variáveis independentes concentração de NaOH e tempo de reação que relaciona a variável resposta porcentagem de remoção de lignina da biomassa.....	49
Figura 9 - Torta de lignina após a etapa de filtração e lavagem (a) e após etapa de secagem (b).	51
Figura 10 - Estimativa dos efeitos (ao nível de 95 % de confiança) através do gráfico de Pareto de acordo com o delineamento 2 ² - composto central rotacional para a variável resposta precipitado de lignina (g).	53
Figura 11 - Superfície de resposta das variáveis independentes pH e tempo de repouso, que relaciona a variável resposta gramas de precipitado de lignina	54
Figura 12 - Curva TG/DTG para a lignina com razão de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 80 mL/min	58
Figura 13 - Espectros FTIR-ATR da lignina, lignina carbonizada a 600°C (LIGTc-600) e sólidos carbonáceos sulfonados (Tc = 600 °C) com e sem ajuste na sulfonação ..	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pré-tratamentos utilizados para o fracionamento da biomassa de cana-de-açúcar.....	22
Tabela 2 - Hidrólise de celulose catalisada por vários catalisadores sólidos ácidos.	26
Tabela 3 - Delineamento experimental 2^2 , composto central rotacional (DCCR), para avaliar o pré-tratamento alcalino da mistura palha/bagaço de cana-de-açúcar	33
Tabela 4 - Delineamento experimental 2^2 composto central rotacional (DCCR) para avaliar a precipitação da lignina no licor negro da mistura de palha/bagaço de cana-de-açúcar	36
Tabela 5 - Composição química da mistura (1:1) bagaço e palha de cana-de-açúcar	41
Tabela 6 - Rendimento de celulose ao final dos tratamentos e subsequente eficiência de remoção/dissolução da lignina e demais componentes da biomassa	45
Tabela 7 - Matriz do planejamento para delineamento 2^2 - composto central rotacional com três repetições no ponto central para estudo da influência das variáveis concentração de NaOH e tempo de reação na etapa de deslignificação da mistura 1:1 de palha e bagaço. Níveis codificados em parênteses.	46
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado e análise dos fatores e suas interações considerando a porcentagem de extração de lignina como variável resposta.....	48
Tabela 9 - Fração líquida (licor negro) recuperada ao final de cada tratamento e respectivas concentrações de lignina solúvel. Condições da reação: 50g da mistura 1:1 de palha e bagaço para 1 L de solução na respectiva concentração de NaOH (%m/v) e temperatura de 110 °C.....	50
Tabela 10 - Matriz do planejamento para o delineamento 2^2 - composto central rotacional com três repetições no ponto central para estudo da influência das variáveis pH de precipitação e tempo de repouso na etapa de isolamento da lignina. Níveis codificados em parênteses.....	52
Tabela 11 - Análise de variância (ANOVA) para a precipitação ácida da lignina solúvel presente no licor negro. Variável resposta: g de precipitado.....	53

Tabela 12 - Análise Elementar da biomassa in natura (mistura de bagaço e palha 1:1), polpa celulósica e lignina obtidas das condições ótimas de pré-tratamento alcalino e precipitação ácida, respectivamente.	56
Tabela 13 - Densidade de ácidos totais (mmol/g) dos sólidos carbonáceos sulfonados (SCS) e do sólido carbonáceo ativado sulfonado (SCAS) sintetizados de acordo com as temperaturas de carbonização (Tc) e a temperatura de sulfonação (Ts) preestabelecidas; e rendimento (%) de catalisador sintetizado.....	59
Tabela 14 – Rendimentos para as reações de catálise homogênea e heterogênea de conversão de celulose em ácido levulínico	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL E OS SUBPRODUTOS LIGNOCELULÓSICOS GERADOS NO PROCESSO	14
2.2 COMPONENTES DA MATRIZ LIGNOCELULÓSICA DA PALHA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	15
2.2.1 <i>Celulose</i>	16
2.2.2 <i>Hemicelulose</i>	17
2.2.3 <i>Lignina</i>	18
2.3 PRÉ-TRATAMENTOS DA BIOMASSA	19
2.4 CATÁLISE ÁCIDA HETEROGÊNEA DA CELULOSE	24
2.4.1 <i>Ácido Levulínico</i>	28
2.5 DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS	29
3 OBJETIVOS	31
3.1 GERAL	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 MATÉRIA-PRIMA	31
4.2 PRÉ-TRATAMENTO DA MISTURA DE PALHA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS BIOMASSAS	33
4.4 DETERMINAÇÃO DE LIGNINA SOLÚVEL NA FRAÇÃO LÍQUIDA (LICOR NEGRO) RECUPERADA APÓS PRÉ-TRATAMENTO	34
4.5 PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA	35
4.6 ANÁLISE ELEMENTAR E ANÁLISE TÉRMICA	36
4.7 SÍNTESE DO CATALISADOR	37
4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS ÁCIDOS CARBONÁCEOS SINTETIZADOS	38
4.9 REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE EM ÁCIDO LEVULÍNICO	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	41
5.2 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR	42
5.3 RECUPERAÇÃO DA LIGNINA SOLÚVEL PRESENTE NO LICOR NEGRO	50
5.4 ANÁLISE ELEMENTAR	56
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA LIGNINA (TG E DTG)	57
5.6 DENSIDADE DE ÁCIDOS TOTAIS E ESTRUTURA QUÍMICA DOS CATALISADORES	58
5.7 HIDRÓLISE DA CELULOSE	65
CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE A – Curvas condutométricas	80
APÊNDICE B – Espectros AFTIR-ATR	81

1 INTRODUÇÃO

A indústria global no contexto contemporâneo e, por conseguinte, a economia mundial, dependem quase que totalmente de combustíveis fósseis. Esses recursos, além de não renováveis, estão entre os principais contribuintes para a emissão de CO₂ na atmosfera. O setor químico, por exemplo, é o setor industrial que mais consome esses combustíveis no mundo, respondendo por 15% (13 milhões de barris por dia) da demanda primária total de petróleo em base volumétrica e 9% (305 bilhões de metros cúbicos) da demanda de gás natural (IEA, 2020). Aproximadamente metade desses recursos energéticos é consumida pelo setor como fonte de energia e a outra metade como matéria-prima para produzir os principais ingredientes que abastecem a indústria dos fertilizantes, as indústrias de cosméticos e farmacêutica, e a indústria do plástico e têxteis sintéticos (IEA, 2018; 2020). Essa dependência em cadeia de combustíveis fósseis, no entanto, pode ser atenuada.

Resíduos e subprodutos agroindustriais lignocelulósicos, também denominados de biomassas lignocelulósicas, são importantes e abundantes fontes de carbono renovável que podem ser convertidas em biocombustíveis e produtos químicos muitas vezes análogos àqueles supridos pelo setor químico. Nesse sentido, biomassas tais quais restos florestais, bagaço e palha da cana-de-açúcar, cascas de grãos, sabugo e palha de milho e muitas outras, representam uma alternativa concreta e viável às matérias-primas fósseis. Para que o potencial desses materiais seja explorado, no entanto, é fundamental que tecnologias de fracionamento de biomassa sejam incorporadas às plantas industriais onde esses resíduos são gerados, transformando-as em biorrefinarias. O termo biorrefinaria refere-se a complexos industriais que integram e correlacionam os diferentes processos necessários para a conversão de biomassa em produtos químicos variados e em energia na forma de combustíveis, eletricidade ou calor (CANTERO *et al.*, 2019; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018).

O fracionamento da biomassa é feito por meio de pré-tratamentos que visam a separação dos principais constituintes da lignocelulose: os polissacarídeos celulose e hemicelulose, o polímero fenólico lignina e os extrativos (CANTERO *et al.*, 2019). Os polissacarídeos e a lignina representam mais de 90% da matriz lignocelulósica e têm despertado o interesse de pesquisadores para aplicações industriais. Os

polissacarídeos, após reações de despolimerização, dão origem às moléculas menores de açúcares que os constituem, como a glicose (6 carbonos), unidade formadora da celulose, e xilose (5 carbonos) e arabinose (5 carbonos), açúcares provenientes da hemicelulose. Esses açúcares de seis e cinco carbonos oriundos da biomassa lignocelulósica podem ser convertidos ainda em outros produtos químicos como o 5-hidroximetilfurfural e o ácido levulínico (provenientes da glicose) e o furfural (proveniente da xilose). Esses compostos são exemplos de químicos-plataforma de base biológica, uma vez que atuam como precursores em outras rotas sintéticas para produzir outros químicos de valor industrial e comercial (FARMER; MASCAL, 2015). A lignina, por sua vez, é um polímero fenólico natural de estrutura reticulada e quimicamente complexa (CHIO; SAIN; QIN, 2019; RAGAUSKAS *et al.*, 2014) que tem sido estudado, dentre muitos fins, como um agente adesivo, como reforço na indústria da borracha e como precursor para fibras de carbono (TEN; VERMERRIS, 2015).

Apesar do avanço em pesquisas de aprimoramento das técnicas de pré-tratamento, a recalcitrância da biomassa lignocelulósica, ou seja, a forma como a celulose, hemicelulose e lignina estão fortemente associadas na matriz lignocelulósica, ainda representa um desafio significativo para a implementação de biorrefinarias que sejam, de fato, economicamente competitivas. Outro problema enfrentado reside no fato de que os polissacarídeos da biomassa são melhor hidrolisados sob condições ácidas e a catálise ácida homogênea empregando ácidos minerais, como o ácido sulfúrico, tem sido a técnica mais empregada para esse fim. Os sistemas homogêneos com ácidos minerais, embora eficientes, sofrem com problemas de separação do produto e catalisador, corrosão do reator, reciclagem do ácido e tratamento de efluentes residuais, limitando a comercialização de ácido levulínico e de outros compostos químicos derivados dos açúcares da biomassa, quando esse sistema é adotado (ALONSO *et al.*, 2013; HUANG; FU, 2013).

É nesse contexto que entram os catalisadores sólidos ácidos, os quais são apontados como boas alternativas aos ácidos líquidos minerais. Suas principais vantagens em relação aos sistemas de catálise ácida homogênea são a ausência de danos por corrosão, fácil separação e reciclabilidade dos catalisadores (HU *et al.*, 2015; HUANG; FU, 2013). Dadas essas qualidades, o interesse na utilização desse tipo de catálise para a conversão de celulose em glicose e químicos derivados da sua desidratação tem crescido, bem como, a variedade de catalisadores que têm sido

testados para esse fim. Resinas ácidas, óxidos metálicos, H-zeólitas, sílicas funcionalizadas, metais suportados, sólidos ácidos magnéticos e ácidos carbonáceos sulfonados, são alguns dos mais utilizados (HU *et al.*, 2015; HUANG; FU, 2013). Dentre os citados, os catalisadores sólidos sulfonados têm demonstrado atividade catalítica superior, mostrando-se promissores para a hidrólise da celulose devido ao efeito sinérgico dos grupos COOH, grupos OH fenólicos e grupos SO₃H presentes em sua estrutura, onde os dois primeiros atuam na adsorção da celulose por meio de ligações de hidrogênio e o terceiro atua na quebra das ligações β-1,4-glicosídicas (HU *et al.*, 2015; HUANG; FU, 2013; QIU *et al.*, 2018; SUGANUMA *et al.*, 2008).

Dessa forma, com base nas considerações apontadas até aqui e pretendendo contribuir para o aprimoramento das tecnologias que viabilizarão a implantação de biorrefinarias, foi concebida a ideia de que se trata este trabalho: um processo para produzir um catalisador sólido ácido carbonáceo à base de lignina e utilizá-lo na reação de conversão de celulose em ácido levulínico, com a particularidade de que ambos, reagente e catalisador, são provenientes da mesma biomassa, uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar. A palha e o bagaço de cana-de-açúcar foram escolhidos por possuírem composições químicas similares e devido ao potencial estratégico que possuem no cenário industrial brasileiro.

CONCLUSÕES

A biomassa (mistura 1:1 de palha e bagaço de cana-de-açúcar) pôde ser fracionada com sucesso em duas etapas: pré-tratamento com NaOH para obtenção de celulose e licor negro e recuperação da lignina solúvel no licor negro por meio de precipitação com H₂SO₄. A condição ideal de pré-tratamento obtida compreendeu

concentração de NaOH de 4,4 % (m/v), tempo de reação de 117 min, temperatura de 110 °C e relação sólido-líquido 1:20. Sob essa condição foi possível que $91,76 \pm 1,85\%$ da lignina fosse extraída da biomassa, obtendo, assim, uma fração sólida com alto teor de celulose ($78,08 \pm 1,82\%$) e um licor negro concentrado em lignina (11,01 g/L). Já a melhor condição de recuperação da lignina solúvel no licor negro consistiu de pH de precipitação igual a 3 e tempo de repouso de 69 min. Condição essa para a qual é possível se obter em média $0,55 \pm 0,006$ g de precipitado por 50 mL de licor.

Com o precipitado de lignina um catalisador carbonáceo com densidade de ácidos totais de $7,27 \text{ mmol/g} \pm 0,727$ foi sintetizado sob temperatura de carbonização de 600 °C (30 min) e temperatura de sulfonação de 180 °C (12h). Esse catalisador apresentou atividade catalítica para a conversão direta de celulose em ácido levulínico, como foi demonstrado por meio de teste empregando relação de celulose/catalisador de 10:8 (m/m), temperatura de reação de 140 °C e tempo de reação de 6h. Sob essa condição o rendimento percentual de ácido levulínico foi de 38,55% e a porcentagem de celulose hidrolisada foi de 17,11%, os quais equivaleram, respectivamente, a 73% e 98% da conversão e rendimento alcançados pela catálise homogênea com H_2SO_4 (aq) sob as mesmas condições reacionais.

Por fim, observou-se que o principal gargalo enfrentado na reação de conversão direta de celulose em ácido levulínico empregando o catalisador sintetizado neste trabalho é a resistência à transferência de massa entre substrato e catalisador, e que os parâmetros da reação precisam ser melhor estudados para contornar esse problema. Desse modo, os fatores temperatura, tempo de reação e relação mássica catalisador/celulose/água precisam ser otimizados de modo a se obter a condição que levará à conversão máxima de celulose em ácido levulínico. É válido ressaltar ainda que o catalisador aqui descrito precisa ser caracterizado quanto a sua estrutura de poros e superfície específica de modo que se investigue melhor a relação entre essas propriedades e a interação substrato-sítio catalítico.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, A. R. **EGEITEC - Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. 2021. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html. Acesso em: 08 de 2021.
- ALONSO, D. M.; GALLO, J. M. R.; MELLMER, M. A.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 927-931, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cy20689g>.
- ANTONETTI, C.; LICURSI, D.; FULIGNATI, S.; VALENTINI, G.; GALLETTI, A. M. R. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid : From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. **Catalysts**, v. 6, n. 196, p. 1-29, 2016. DOI: 10.3390/catal6120196.
- ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. d. S.; QUEIROZ, L. S.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F.; DA SILVA, G. C. T.; LANDERS, R.; COSTA, M. J. F.; GONÇALVES, A. A. S.; DE SOUZA, L. K. C. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 821-830, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.059>.
- ASCENCIO, J. J.; CHANDEL, A. K.; PHILIPPINI, R. R.; DA SILVA, S. S. Comparative study of cellulosic sugars production from sugarcane bagasse after dilute nitric acid, dilute sodium hydroxide and sequential nitric acid-sodium hydroxide pretreatment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2019. DOI: 10.1007/s13399-019-00547-6.
- ÁVILA, P. F.; FORTE, M. B. S.; GOLDBECK, R. Evaluation of the chemical composition of a mixture of sugarcane bagasse and straw after different pretreatments and their effects on commercial enzyme combinations for the production of fermentable sugars. **Biomass and Bioenergy**, v. 116, p. 180-188, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.06.015>.
- BADGUJAR, K. C.; WILSON, L. D.; BHANAGE, B. M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 266-284, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.007.
- BAIG, K. S.; WU, J.; TURCOTTE, G. Future prospects of delignification pretreatments for the lignocellulosic materials to produce second generation bioethanol. v. 43, n. 4, p. 1411-1427, 2019. DOI: 10.1002/er.4292.
- BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. Orientador: MARTINS, A. F. 2010. 87 f. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química (Mestre em Química) - Química Analítica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's " Top 10 " revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539-554, 2010. DOI: 10.1039/b922014c.

BRITANNICA, T. E. o. E. **Sulfuric acid**. Encyclopedia Britannica, 18 maio 2020. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/sulfuric-acid>. Acesso em: 18 setembro 2021.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 17, 2011. DOI: 10.4061/2011/787532.

CANDIDO, R. G.; MORI, N. R.; GONÇALVES, A. R. Sugarcane straw as feedstock for 2G ethanol: Evaluation of pretreatments and enzymatic hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 142, p. 111845, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111845>.

CANETTIERI, E. V.; DA SILVA, V. P.; NETO, T. G. S.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, A. F.; DA SILVA, D. D. V.; DUSSÁN, K. J.; DAS GRAÇAS ALMEIDA FELIPE, M.; DE CARVALHO, J. A. Physicochemical and thermal characteristics of sugarcane straw and its cellulignin. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 40, n. 9, p. 416, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40430-018-1331-1>.

CANTERO, D.; JARA, R.; NAVARRETE, A.; PELAZ, L.; QUEIROZ, J.; RODRÍGUEZ-ROJO, S.; COCERO, M. J. Pretreatment Processes of Biomass for Biorefineries: Current Status and Prospects. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 10, n. 1, p. 289-310, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060718-030354>.

CHEN, G.; WANG, X.; JIANG, Y.; MU, X.; LIU, H. Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis. **Catalysis Today**, v. 319, p. 25-30, 2019a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.069>.

CHEN, G.; WANG, X.; JIANG, Y.; MU, X.; LIU, H. Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis (Supporting Information). **Catalysis Today**, v. 319, p. 25-30, 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.069>.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.

CHOI, Y. H.; VERPOORTE, R. Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deep eutectic solvents.

Current Opinion in Food Science, v. 26, p. 87-93, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.04.003>.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. **Companhia Nacional de Abastecimento – Conab**, v. 7- SAFRA 2020/21, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-57, 2021.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995. DOI: 10.1021/cr00035a006.

DEUTSCHMANN, R.; DEKKER, R. F. H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 6, p. 1627-1640, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.07.001>.

DOMÍNGUEZ-ROBLES, J.; ESPINOSA, E.; SAVY, D.; ROSAL, A.; RODRIGUEZ, A. Biorefinery Process Combining Specel® Process and Selective Lignin Precipitation using Mineral Acids. **BioResources**, v. 11, n. 3, p. 7061-7077, 2016.

FARHAT, W.; VENDITTI, R. A.; HUBBE, M.; TAHA, M.; BECQUART, F.; AYOUB, A. A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 2, p. 305-323, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201601047>.

FARMER, T. J.; MASCAL, M. Platform Molecules. *In*: CLARK, J. e DESWARTE, F. (Ed.). **Introduction to Chemicals from Biomass**. 2 ed.: John Wiley & Sons, Ltda., 2015. p. 89-155.

GOMES, Glaucio José. **Estudo experimental e teórico de zeólitas H-BETA e H-ZSM-5 na produção de ésteres alquílicos**. 2016. 118 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/809>.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T. d.; SOUTO-MAIOR, A. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova** v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

HARA, M.; YOSHIDA, T.; TAKAGAKI, A.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. A Carbon Material as a Strong Protonic Acid. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 2955-2958, 2004. DOI: 10.1002/anie.200453947.

HEGNER, J.; PEREIRA, K. C.; DEBOEF, B.; LUCHT, B. L. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 17, p. 2356-2358, 2010. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.02.148.

HENRIKSSON, G. Lignin. *In*: EK, M.; GELLERSTEDT, G., *et al* (Ed.). **Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2009. v. 1, cap. 6, p. 320.

HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. *In*: EK, M.; GELLERSTEDT, G., *et al* (Ed.). **Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2009. v. 1, cap. 4, p. 320.

HU, G.; HEITMANN, J. A.; ROJAS, O. J. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. **BioResources**, v. 3, n. 1, p. 25 2008.

HU, L.; LIN, L.; WU, Z.; ZHOU, S.; LIU, S. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 174-175, p. 225-243, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.003>.

HU, S.; HSIEH, Y.-L. Ultrafine microporous and mesoporous activated carbon fibers from alkali lignin. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 37, p. 11279-11288, 2013. DOI: 10.1039/C3TA12538F.

HU, S.; JIANG, F.; HSIEH, Y.-I. 1D Lignin based solid acid catalysts for cellulose hydrolysis into glucose and nanocellulose. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2566-2574, 2015. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00780.

HUANG, Y. B.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1095-1111, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3gc40136g>.

IEA (2020), Chemicals, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/chemicals>

IEA (2018), From energy to chemicals, IEA, Paris <https://www.iea.org/commentaries/from-energy-to-chemicals>

IOELOVICH, M. Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose. **Polymer Science Series A**, v. 58, n. 6, p. 925-943, 2016. DOI: 10.1134/S0965545X16060109.

JING, S.; CAO, X.; ZHONG, L.; PENG, X.; SUN, R.; LIU, J. Effectively enhancing conversion of cellulose to HMF by combining in-situ carbonic acid from CO₂ and metal oxides. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 151-157, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.028.

JONGLERTJUNYA, W.; JUNTONG, T.; PAKKANG, N.; SRIMARUT, N.; SAKDARONNARONG, C. Properties of lignin extracted from sugarcane bagasse and its efficacy in maintaining postharvest quality of limes during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 116-125, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.11.042>.

JOSHI, S.; SHRESTHA, L. K.; KAMACHI, Y.; YAMAUCHI, Y.; PRADHANANGA, M. A.; POKHREL, B. P.; ARIGA, K.; PRADHANANGA, R. R. Sodium Hydroxide Activated Nanoporous Carbons Based on Lapsi Seed Stone. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 15, n. 2, p. 1465-1472, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9033>.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>.

KUCHARSKA, K.; RYBARCZYK, P.; HOLOWACZ, I.; LUKAJTIS, R.; GLINKA, M.; KAMINSKI, M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. **Molecules**, v. 23, n. 11, 2018. DOI: 10.3390/molecules23112937.

LANE, J. **GranBio: Biofuels Digest's 2014 5-Minute Guide**. 2015. Disponível em: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2015/01/18/granbio-biofuels-digests-2014-5-minute-guide-2/>. Acesso em: 10 de 2021.

LANZAFAME, P.; TEMI, D. M.; PERATHONER, S.; SPADARO, A. N.; CENTI, G. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 178-184, 2012. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.07.018.

LIU, Y.-Y.; XU, J.-L.; ZHANG, Y.; LIANG, C.-Y.; HE, M.-C.; YUAN, Z.-H.; XIE, J. Reinforced alkali-pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 1-6, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.11.004>.

LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; DA SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; DE MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 82-88, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.015>.

MANFREDI, A. P.; BALLESTEROS, I.; SÁEZ, F.; PEROTTI, N. I.; MARTÍNEZ, M. A.; NEGRO, M. J. Integral process assessment of sugarcane agricultural crop residues conversion to ethanol. **Bioresource Technology**, v. 260, p. 241-247, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.114>.

MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Sulfonic-Functionalized Carbon Catalyst for Esterification of High Free Fatty Acid. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 212-218, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1259>.

MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, n. 5, p. 597-609, 2015. DOI: 10.1007/s13205-015-0279-4.

MCNAMARA, J. T.; MORGAN, J. L. W.; ZIMMER, J. A Molecular Description of Cellulose Biosynthesis. **Annual Review of Biochemistry** v. 84, n. 1, p. 895-921, 2015. DOI: 10.1146/annurev-biochem-060614-033930.

MENANDRO, L. M. S.; CANTARELLA, H.; FRANCO, H. C. J.; KÖLLN, O. T.; PIMENTA, M. T. B.; SANCHES, G. M.; RABELO, S. C.; CARVALHO, J. L. N. Comprehensive assessment of sugarcane straw: implications for biomass and

bioenergy production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 3, p. 488-504, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1760>.

MIKA, L. s. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, A. r. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals : Chemistry and Sustainability **Chem. Rev.**, v. 118, p. 505–613 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>.

MONTEIL-RIVERA, F.; PHUONG, M.; YE, M.; HALASZ, A.; HAWARI, J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 356-364, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.049>.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.

MOTAUNG, T. E.; LINGANISO, L. Z. Critical review on agrowaste cellulose applications for biopolymers. **International Journal of Plastics Technology**, v. 22, n. 2, p. 185-216, 2018. DOI: 10.1007/s12588-018-9219-6.

MURANAKA, Y.; SUZUKI, T.; SAWANISHI, H.; HASEGAWA, I.; MAE, K. Effective Production of Levulinic Acid from Biomass through Pretreatment Using Phosphoric Acid, Hydrochloric Acid, or Ionic Liquid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 29, p. 11611-11621, 2014. DOI: 10.1021/ie501811x.

NAIDU, D. S.; HLANGOTHI, S. P.; JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 28-41, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.

NEUBERT, L.; SUNTHORNVARABHAS, J.; SAKULSOMBAT, M.; SRIROTH, K. Delignification and fractionation of sugarcane bagasse with ionic liquids. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, n. 3-4, p. 301-318, 2020. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.32.

ONDA, A.; OCHI, T.; YANAGISAWA, K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1033-1037, 2008. DOI: 10.1039/b808471h.

OZSEL, B. K.; OZTURK, D.; NIS, B. One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121627, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121627>.

PHILIPPINI, R. R.; MARTINIANO, S. E.; CHANDEL, A. K.; DE CARVALHO, W.; DA SILVA, S. S. Pretreatment of Sugarcane Bagasse from Cane Hybrids: Effects on Chemical Composition and 2G Sugars Recovery. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 6, p. 1561-1570, 2019. DOI: 10.1007/s12649-017-0162-0.

PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. Orientador: RAMOS, L. P. 2013. 162 f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química (Doutora em Química) - Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/32102>.

PYO, S.-H.; GLASER, S. J.; REHNBERG, N.; HATTI-KAUL, R. Clean Production of Levulinic Acid from Fructose and Glucose in Salt Water by Heterogeneous Catalytic Dehydration. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14275-14282, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b04406.

QIU, M.; BAI, C.; YAN, L.; SHEN, F.; QI, X. Efficient Mechanochemical-Assisted Production of Glucose from Cellulose in Aqueous Solutions by Carbonaceous Solid Acid Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 11, p. 13826-13833, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01910>.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 92-102, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>.

SAMPAIO, I. L. M.; CARDOSO, T. F.; SOUZA, N. R. D.; WATANABE, M. D. B.; CARVALHO, D. J.; BONOMI, A.; JUNQUEIRA, T. L. Electricity Production from Sugarcane Straw Recovered Through Bale System: Assessment of Retrofit Projects. **BioEnergy Research**, v. 12, n. 4, p. 865-877, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10014-9>.

SANTOS, J. R. A. d.; SOUTO-MAIOR, A. M.; GOUVEIA, E. R.; MARTÍN, C. Comparação entre processos em SHF e em SSF de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova** v. 33, n. 4, p. 904-908, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400027>.

SANTOS, P. S. B. d.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, n. 1, p. 263-289, 2010. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112315.

SHARMA, V.; NARGOTRA, P.; BAJAJ, B. K. Ultrasound and surfactant assisted ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse for enhancing saccharification using enzymes from an ionic liquid tolerant *Aspergillus assiutensis* VS34. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121319, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121319>.

SHROTRI, A.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Mechanochemical Synthesis of a Carboxylated Carbon Catalyst and Its Application in Cellulose Hydrolysis. **ChemCatChem**, v. 8, n. 6, p. 1059-1064, 2016. DOI: 10.1002/cctc.201501422.

SILVA, D. D. V.; DUSSÁN, K. J.; IDARRAGA, A.; GRANGEIRO, L.; SILVA, S. S.; CARDONA, C. A.; QUINTERO, J.; FELIPE, M. G. A. Production and purification of xylitol by *Scheffersomyces amazonenses* via sugarcane hemicellulosic hydrolysate. **Biofuels, Bioprod. Bioref**, v. 2020. DOI: 10.1002/bbb.2085.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **NREL/TP-510-42618 - Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**. National Renewable Energy Laboratory/Alliance for Sustainable Energy - NREL/ASE, p. 1-18. 2012.

SOUSA, A. G.; CHAGAS, F. W. M.; GOIS, L. C.; SILVA, J. G. Determinação Condutométrica e Potenciométrica de Ácido Acetilsalicílico em Aspirina®: Uma Sugestão de Prática para a Análise Instrumental **Rev. Virtual Quim.**, v. 10, n. 3, p. 502-517, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180038>.

SU, J.; QIU, M.; SHEN, F.; QI, X. Efficient hydrolysis of cellulose to glucose in water by agricultural residue-derived solid acid catalyst. **Cellulose**, v. 25, n. 1, p. 17-22, 2018. DOI: 10.1007/s10570-017-1603-4.

SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; YAMAGUCHI, D.; KATO, H.; HAYASHI, S.; HARA, M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 38, p. 12787-12793, 2008. DOI: 10.1021/ja803983h.

SUN, S. N.; SUN, S. L.; CAO, X. F.; SUN, R. C. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 49-58, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.061.

TELEMAN, A. Hemicelluloses and Pectins. *In*: EK, M.; GELLERSTEDT, G., *et al* (Ed.). **Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2009. v. 1, cap. 5, p. 320.

TEN, E.; VERMERRIS, W. Recent developments in polymers derived from industrial lignin. v. 132, n. 24, 2015. DOI: 10.1002/app.42069.

THANH, N. T.; LONG, N. H.; DIEN, L. Q.; PHUONG LY, G. T.; HOANG, P. H.; MINH PHUONG, N. T.; HUE, N. T. Preparation of carbonaceous solid acid catalyst from *Acacia mangium* wood sawdust for conversion of same source into 5-hydroxymethylfurfural. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 42, n. 6, p. 730-739, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1602195>.

TODA, M.; TAKAGAKI, A.; OKAMURA, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; DOMEN, K.; HARA, M. Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, v. 438, p. 178-178, 2005. DOI: 10.1038/438177a.

TOMÁS-PEJÓ, E.; OLIVA, J. M.; BALLESTEROS, M.; OLSSON, L. Comparison of SHF and SSF processes from steam-exploded wheat straw for ethanol production by xylose-fermenting and robust glucose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 100, n. 6, p. 1122-1131, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/bit.21849>.

WANG, Q.; WANG, W.; TAN, X.; ZAHOOR; CHEN, X.; GUO, Y.; YU, Q.; YUAN, Z.; ZHUANG, X. Low-temperature sodium hydroxide pretreatment for ethanol production from sugarcane bagasse without washing process. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121844, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121844>.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>.

WEINGARTEN, R.; KIM, Y. T.; TOMPSETT, G. A.; FERNÁNDEZ, A.; HAN, K. S.; HAGAMAN, E. W.; CONNER, W. C.; DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 304, p. 123-134, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.023>.

YAHYA, M. A.; NGAH, C. W. Z. C. W.; HASHIM, M. A.; AL-QODAH, Z. Preparation of Activated Carbon from Desiccated Coconut Residue by Chemical Activation with NaOH. **Journal of Materials Science Research**, v. 5, n. 1, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5539/jmsr.v5n1p24>.

YAN, K.; JARVIS, C.; GU, J.; YAN, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 986-997, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.021>.

YANG, F.; LI, G.; GAO, P.; LV, X. N.; SUN, X.; LIU, Z. H.; FAN, H. Mild Hydrothermal Degradation of Cotton Cellulose by using a Mixed-Metal-Oxide ZnO–ZrO₂ Catalyst. **Energy Technology**, v. 1, n. 10, p. 581-586, 2013. DOI: 10.1002/ente.201300068.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, H.; YI, N.; ZHAO, S.; QASEEM, M. F.; ZHENG, B.; LI, H.; FENG, J.-X.; WU, A.-m. Characterization of hemicelluloses in sugarcane (*Saccharum* spp. hybrids) culm during xylogenesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 1119-1128, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.242>.

YOO, C. G.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 301, p. 122784, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122784>.

ZHANG, J.; XIE, J.; ZHANG, H. Sodium hydroxide catalytic ethanol pretreatment and surfactant on the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 319, p. 124171, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124171>.

ZHU, W.; WESTMAN, G.; THELIANDER, H. Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 2, p. 77-97, 2014. DOI: 10.1080/02773813.2013.838267.

ZUO, Y.; ZHANG, Y.; FU, Y. Catalytic Conversion of Cellulose into Levulinic Acid by a Sulfonated Chloromethyl Polystyrene Solid Acid Catalyst. **ChemCatChem**, v. 6, n. 3, p. 753-757, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300956>.