

REVISTA

DESAFIOS

ISSN: 2359-3652

V.12, n.1, ABRIL/2025 – DOI: http://dx.doi.org/10.20873/pibc_2024_21078

HIDRÓLISE DA CASCA DE CUPUAÇU COM SOLVENTES VERDES – UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL NA PRODUÇÃO DE BIOCOMPOSTOS.

HYDROLYSIS OF CUPUAÇU PEEL WITH GREEN SOLVENTS – A SUSTAINABLE ALTERNATIVE IN THE PRODUCTION OF BIOMATERIALS.

HIDRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE CUPUAÇU CON DISOLVENTES VERDES – UNA ALTERNATIVA SOSTENIBLE EN LA PRODUCCIÓN DE BIOMATERIALS.

Túlio Gomes de Matos Junior:

Graduando em Engenharia Ambiental, Universidade federal do Tocantins (UFT), E-mail: tulio.gomes@mail.uft.edu.br | <https://orcid.org/0009-0004-9380-6149>

Douglas Martins da Costa:

Mestre em Agroenergia, Doutorando da Bionorte - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia – Polo-UFT. E-mail: douglasbio@uft.edu.br | <https://orcid.org/0000-0002-8798-6444>

Jéssyka Ribeiro Santos

Mestre em Ciências do Ambiente, Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente. Universidade Federal do Tocantins (UFT). E-mail: jessyka@uft.edu.br | <https://orcid.org/0000-0002-8961-4724>

Elisandra Scapin

Docente do Programa de Pós-graduação em Ciências do Ambiente e do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia BIONORTE. Responsável pelo Laboratório de Ensino e Pesquisa em Produtos Naturais e Biomassa – LaPNaBio. Universidade Federal do Tocantins (UFT). E-mail: scapin@uft.edu.br / elisandrascapin2015@gmail.com | <https://orcid.org/0000-0001-7506-308X>

RESUMO:

A biomassa lignocelulósica é o principal resíduo agrícola, não aproveitado ou subutilizado do planeta, sendo classificada como um recurso de carbono neutro e apontada por muitos como a energia do futuro. Além disso, apresenta uma perspectiva atraente para a síntese de biocompostos de base biológica de alto valor agregado. Neste sentido, a casca de cupuaçu ganha destaque por sua composição química e potencial para geração de biocompostos. Este estudo tem como objetivo avaliar a utilização de Solventes Eutéticos Profundos (DES) na hidrólise da biomassa residual da casca de cupuaçu. Foram avaliados os teores de carboidratos (glicose e xilose) e compostos furânicos, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural (FF), produzidos. Foi realizada a caracterização química da casca de cupuaçu seguida da hidrólise ácida e com os DESs Cloreto de Colina e Ácido Lático (ChCl:LA) e Cloreto de Colina e Ácido Oxálico (ChCl:OA). A casca de cupuaçu apresentou teores de celulose, hemicelulose e lignina de 39,41%, 24,68% e 32,30%, respectivamente. Estes valores qualificam a biomassa como fonte promissora para produção de biocompostos em biorrefinarias. Quanto a produção de compostos furânicos, o hidrolisado ácido apresentou concentrações de 269,62 mg/L para o HMF e de 1109,12 mg/L para o FF, valores estes superiores aos encontrados após a hidrólise com DES. A hidrolisado com o DES ChCl:OA apresentou valores significativos de HMF (202,46 mg/L), ficando próximo ao da hidrólise ácida. Conclui-se que, apesar do potencial dos DESs na conversão de biomassa lignocelulósica, otimizações adicionais são necessárias para melhorar a eficiência na produção de 5-HMF e FF, evidenciando o papel positivo dos solventes verdes para a biotecnológica e a sustentabilidade do processo.

PALAVRA-CHAVE: Solventes Eutéticos Profundos, Biomassa Residual, Compostos Furânicos, Amazônia Legal.

ABSTRACT:

Lignocellulosic biomass is the main agricultural residue, unused or underused on the planet, being classified as a carbon neutral resource and pointed out by many as the energy of the future. In addition, it presents an attractive perspective for the synthesis of bio-based biocompounds with high added value. In this sense, cupuaçu shell stands out for its chemical composition and potential for generating biocompounds. This study aims to evaluate the use of Deep Eutectic Solvents (DES) in the hydrolysis of residual biomass from cupuaçu shell. The levels of carbohydrates (glucose and xylose) and furanic compounds, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural (FF), produced were evaluated. The chemical characterization of the cupuaçu shell was performed followed by acid hydrolysis and with the DESs Choline Chloride and Lactic Acid (ChCl:LA) and Choline Chloride and Oxalic Acid (ChCl:OA). The cupuaçu shell presented cellulose, hemicellulose and lignin contents of 39.41%, 24.68% and 32.30%, respectively. These values qualify the biomass as a promising source for the production of biocompounds in biorefineries. Regarding the production of furanic compounds, the acid hydrolyzate presented concentrations of 269.62 mg/L for HMF and 1109.12 mg/L for FF, values higher than those found after hydrolysis with DES. The hydrolyzate with DES ChCl:OA presented significant HMF values (202.46 mg/L), being close to those of

acid hydrolysis. It is concluded that, despite the potential of DESs in the conversion of lignocellulosic biomass, additional optimizations are necessary to improve the efficiency in the production of 5-HMF and FF, evidencing the positive role of green solvents for biotechnology and process sustainability.

KEY WORDS: Deep Eutectic Solvents, Residual Biomass, Furanic Compounds, Legal Amazon.

RESUMEN:

La biomasa lignocelulósica es el principal residuo agrícola, no utilizado o infrautilizado en el planeta, siendo clasificado como un recurso carbono neutral y considerada por muchos como la energía del futuro. Además, presenta una perspectiva atractiva para la síntesis de biocompositos de base biológica de alto valor añadido. En este sentido, la corteza de cupuaçu se destaca por su composición química y potencial para generar biocompuestos. Este estudio tiene como objetivo evaluar el uso de disolventes eutécticos profundos (DES) en la hidrólisis de la biomasa residual de la cáscara de cupuaçu. Se evaluaron los niveles de carbohidratos (glucosa y xilosa) y compuestos furánicos, 5-hidroximetilfurfural (HMF) y furfural (FF), producidos. Se realizó la caracterización química de la corteza de cupuaçu, seguida de hidrólisis ácida y con los DESs Cloruro de Colina y Ácido Láctico (ChCl:LA) y Cloruro de Colina y Ácido Oxálico (ChCl:OA). La cáscara de cupuaçu presentó contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina de 39,41%, 24,68% y 32,30%, respectivamente. Estos valores califican a la biomasa como una fuente prometedora para la producción de biocompuestos en biorrefinerías. Respecto a la producción de compuestos furánicos, el hidrolizado ácido presentó concentraciones de 269,62 mg/L para HMF y 1109,12 mg/L para FF, valores superiores a los encontrados tras la hidrólisis con DES. El hidrolizado con DES ChCl:OA presentó valores significativos de HMF (202,46 mg/L), siendo cercanos al de la hidrólisis ácida. Se concluye que, a pesar del potencial de los DES en la conversión de biomasa lignocelulósica, son necesarias optimizaciones adicionales para mejorar la eficiencia en la producción de 5-HMF y FF, destacando el papel positivo de los solventes verdes para la biotecnología y la sostenibilidad del proceso.

Palabras clave: Disolventes Eutécticos Profundos, Biomasa Residual, Compuestos Furánicos, Amazonia Legal.

INTRODUÇÃO

Bilhões de toneladas de resíduos vegetais são produzidos em todo o mundo todos os anos. A biomassa lignocelulósica é o principal resíduo agrícola, não aproveitada ou subutilizado do planeta (AMESHO *et al.*, 2023). A conversão desta fonte em produtos químicos tem despertado muito interesse para criar uma sociedade mais sustentável. Uma vez que, tal fonte é classificada como um recurso de carbono neutro e apresenta uma perspectiva atraente para a síntese de biocompostos de base biológica de alto valor agregado (GOVIL *et al.*, 2022).

Todavia, embora ainda grande volume de biomassa lignocelulósica seja subutilizada ou desprezada gerando acúmulo, atualmente há muito interesse na busca do aproveitamento desta fonte renovável. Isto se deve ao fato de o mundo estar passando por uma etapa de transição energética onde a biomassa lignocelulósica residual representa uma alternativa viável para a produção de bioproductos em biorrefinarias, aliando sustentabilidade ambiental, econômica e social (CHEN *et al.*, 2023).

Atualmente, o Brasil é um dos principais países da América do Sul na utilização de biomassa lignocelulósica residual, proveniente principalmente de resíduos de cana-de-açúcar, dendê e arroz. Além da produção de biocombustíveis, com destaque para o etanol, o país está envolvido na produção de biogás, gás de síntese, hidrogênio e outros materiais, mostrando sua abordagem proativa na regulação e utilização eficaz desta fonte renovável (PARDO CUERVO; ROSAS; ROMANELLI, 2024). No Brasil, o aproveitamento de biomassa ainda é incipiente, mas com tendência ao crescimento e potencialidades a serem exploradas. Isto pode ser observado na região da Amazônia Legal, com uma biodiversidade vegetal imensa, com destaque para plantas frutíferas de grande produtividade, e que geram resíduos ricos em biomassa lignocelulósica. Dentre estas podemos destacar o açaí, a manga, o cupuaçu, a pitomba, o babaçu, o guaraná e a pupunha (ARAÚJO *et al.*, 2021; MATOS *et al.*, 2019).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), da família Sterculiaceae, é um dos mais importantes frutos tipicamente amazônicos e uma fruta originária do sul e sudeste da Amazônia (LANNES, 2003). O fruto é amplamente cultivado nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, destacando-se por sua importância econômica e social para as comunidades tradicionais (SOUZA, 2020). A produção nacional de cupuaçu é significativa (com mais de 21.000 toneladas por ano) e gera considerável quantidade de resíduos: cerca de 30% a 40% do peso total do fruto corresponde à casca, enquanto as sementes representam em torno de 10% a 15% (IBGE, 2017; OLIVEIRA, 2021). Vale endossar que a casca sendo o principal resíduo do cupuaçu, pode servir como fonte lignocelulósica na síntese de biocompostos por meio de processos como a hidrólise ácida (GOLVEIA *et al.*, 2018).

Entretanto, de forma geral, a biomassa lignocelulósica é de difícil processamento devido à sua baixa solubilidade em água e em vários solventes orgânicos, em razão da sua estrutura fibrosa complexa (TONG *et al.*, 2023). A lignocelulose é formada por subunidades bem unidas de celulose, hemicelulose e lignina. Essa última uma estrutura recalcitrante para a celulose, o que aumenta a complexidade e atua como escudo, protegendo o núcleo de celulose. Métodos físicos como a moagem, fresamento e outros processos que diminuem o tamanho das fibras e aumentam a área superficial, contribuem diretamente para a deslignificação, melhorando os processos químicos usando ácidos, bases, agentes oxidantes e solventes (MARTINS *et al.*, 2022).

Nos últimos anos pesquisas tem avançado muito visando o uso da biomassa lignocelulósica, trazendo abordagens inovadoras como o uso de solventes verdes, o que facilita as transformações catalíticas, melhorando significativamente o rendimento de biocompostos, produtos químicos, farmacêuticos e combustíveis (MA, *et al.*, 2024). Os solventes verdes têm a vantagem de serem mais biocompatíveis, biodegradáveis e menos tóxicos, o que permite a produção de produtos químicos de plataforma como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o Furfural (FF) em condições menos adversas (AMESHO *et al.*, 2023; PEREIRA, *et al.*, 2025). Além disso, possuem potencial dinâmico na extração de lignina, celulose e hemicelulose de biomassa vegetal (Yu *et al.*, 2021).

Neste contexto, os Solventes Eutéticos Profundos, do inglês Deep Eutectic Solvents (DESs), têm despertado considerável interesse devido às suas propriedades únicas e versatilidade em diversas aplicações catalíticas e no processamento de biomassa, se destacando pela capacidade de solubilização, fácil síntese, baixa volatilidade, não inflamabilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade (Sharma *et al.*, 2022, ULLAH *et al.*, 2023). Um DES é uma mistura eutética formada por um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) (ZHANG *et al.*, 2020). A aplicação de diferentes tipos do DES no pré-tratamento de biomassa vegetal aponta sua eficácia na desconstrução de biomassa com alta seletividade para remoção de lignina e digestibilidade de sólido pré-tratado (OKUOFU *et al.*, 2022). Tais características tornam os DESs excelentes candidatos como solventes e catalisadores em processos de conversão de biomassa, incluindo a produção de HMF a partir de açúcares obtidos de fontes renováveis (AMESHO *et al.*, 2023).

Apesar de ainda existir entraves no aproveitamento eficiente de biomassa lignocelulósica, esforços mundiais tem se intensificado na busca por rotas biotecnológica e no uso de reagentes seguros e sustentáveis na conversão da lignocelulose em carboidratos e estes em biocompostos de alto valor agregado. Neste sentido, este estudo tem como objetivo avaliar a utilização de DES na hidrólise de biomassa residual da casca de cupuaçu com foco na liberação de

açúcares e compostos furânicos (HMF e FF), possibilitando destinações sustentáveis e agregando valor a este subproduto.

METODOLOGIA

Coleta da biomassa e pré-tratamento físico

Os frutos de cupuaçu foram coletados dentro da área da Amazônia Legal no Estado do Tocantins. As cascas dos frutos foram retiradas, quebradas em pequenos pedaços e acondicionadas em bandejas de alumínio para desidratação em estufa com circulação de ar (modelo TE-394/3) a 60°C por 48 horas. As cascas foram trituradas em moinho de facas tipo Willey (22 mesh) (STAR FT 50 - Fortinox), Figura 1. As biomassas já secas e moídas foram armazenadas em recipientes de vidro para uso posterior.

Figura 1 - Processamento prévio da biomassa residual de casca de cupuaçu.



Fonte: autor (2024)

Análise Química Imediata

As análises químicas imediatas seguiram os métodos da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM, 2004).

Teor de Umidade

Para determinar o Teor de Umidade (W) foi utilizada uma balança de umidade.

Teor de Matéria Volátil

Para determinar Teor de Matéria Volátil (TMV) foi utilizada 1g de biomassa moída (MI) e seca, em mufla a temperatura de $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 8 minutos (ASTM D3175-07). Após isso a amostra foi resfriada em dessecador por 60 minutos e pesada novamente (MV). O TMV foi determinado usando a equação a seguir:

$$\text{TMV}(\%) = \frac{MI - MV}{MI} \times 100$$

Onde:

TMV (%) – É o Teor de Matéria Volátil

MI – É a massa da biomassa antes do processo

MV – É a massa da biomassa após o processo

Teor de Cinzas

Para determinar o Teor de Cinzas (CZ) foi utilizada 1g de biomassa em um cadiño previamente calcinado (MA) e levada a mufla a 600°C por 4 horas (ASTM D3174-04). Após isso a amostra foi resfriada em dessecador por 24 horas e pesada novamente (MC). O CZ foi determinado usando a equação a seguir:

$$CZ (\%) = \frac{MC}{MA} \times 100$$

Onde:

CZ (%) – É o Teor de Cinzas

MA é a massa da biomassa antes do processo

MC – é a massa da biomassa após o processo

Teor de Carbono Fixo

Para determinar o Teor de Carbono Fixo (CF) foi utilizada a medida indireta, através da somatória do Teor de Matéria Volátil (TMV), Teor de Cinzas (CZ) e do Teor de Humidade (W), subtraídas de 100, conforme equação a seguir:

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

Onde:

CF (%) – É a porcentagem de Carbono Fixo

W – Teor de Umidade

CZ - Teor de cinzas;

TMV - Teor de matéria volátil.

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%), durante 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 foi determinado.

Lignina

O teor de lignina insolúvel foi determinado de acordo com o método Klason modificado por Rocha *et al.* (2006). O material retido no papel de filtro foi lavado com 1500 mL de água destilada, transferido para pesa-filtros para secagem em estufa a 100 °C até massa constante. A percentagem de lignina insolúvel foi calculada em relação à massa de amostra seca conforme a Equação:

$$\%L_{ki} = \frac{M_k - M_c}{M_a} \times 100$$

onde: L_{Ki} – Lignina Klason insolúvel; M_k – massa de lignina insolúvel seca; M_C – massa de cinzas; M_a – massa da amostra seca.

Determinação do teor de hemicelulose e celulose

Para determinação dos teores de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA) foram confeccionados sacos com o tecido não tecido (TNT) com gramatura de 100g/m², cortando moldes retangulares do tecido de TNT com dimensões de 10 cm de comprimento e 5 cm de largura e pesado 0,5g de amostra seca e desengordurada, seguido da selagem do saco. A determinação de (FDN) foi determinada pelo método INCT-CA F-002/1 e o (FDA) pelo método INCTCA F-004/1, ambos descritos por Detmann *et al.* (2021). O componente fibroso da biomassa (hemicelulose), foi determinado pela diferença do teor de (FDN) e de (FDA), segundo metodologia da Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, 1995). A proporção de celulose foi obtida por diferença entre o conteúdo de hemicelulose, extrativo e lignina, conforme a equação:

$$\% \text{Celulose} = 100 - (\text{Hemicelulose} + \text{Lignina} + \text{Extrativos})$$

Síntese dos Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Os DESs utilizados neste trabalho foram sintetizados combinando o aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) cloreto de colina - ChCl e ácido lático e ácido oxálico como doadores de ligação de hidrogênio (HBD). Em ambos, o HBA e cada um dos HBDs foram misturados em proporções molares de 1:2, respectivamente (Tabela 1). A síntese foi realizada em banho maria a 90° C com agitação constante, até a formação de um líquido homogêneo (sem resíduos de suspensão) de acordo com Zhang *et al.* (2024), com adaptações. Os DESs sintetizados foram hermeticamente tampados e resfriados à temperatura ambiente para minimizar a absorção de umidade, mantidos em dessecador de vidro com sílica para uso posterior. A caracterização foi feita por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR CARY 630) e os dados comparados com os resultados publicados por Amesho *et al.* (2023).

Tabela 2 - Composição dos solventes estéticos profundos (DES) utilizados no estudo.

DES	HBA	HDB	Razão molar	Acrônimo
DES 1	Cloreto de Colina	Ácido lático	1:2	ChCl:LA
DES 2	Cloreto de Colina	Ácido Oxálico	1:2	ChCl:OA

Hidrólise ácida

A hidrólise da casca de cupuaçu foi realizada de acordo com a metodologia de Dunning e Dallas, (1949), com 10 ml de H₂SO₄ 72% a 2 g da biomassa. A mistura foi levada ao banho-maria (Fisatom, 550, Brasil) a 50 °C por 7 minutos sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 40 ml de água destilada para interromper a reação e o material foi levado a autoclave (autoclave vertical, Marca Phoenix, Araraquara, Brasil) à 121 °C por 15 minutos. As amostras foram filtradas após o processo, e a fração líquida foi utilizada para determinar os teores de açúcares, furânicos e lignina ácida solúvel (ASL). A fração sólida foi analisada quanto ao teor de lignina ácida insolúvel ou Klason (KL) e teor de resíduo ácido insolúvel (AIR).

Hidrólise com Solvente eutético Profundo - DES

A hidrólise da biomassa utilizando DES seguiu a proporção de 1:10 (g/ml), com adicional de 30% de fase úmida (H₂O). As amostras foram homogeneizadas em encubadora Shaker na temperatura de 60°C com agitação de 150 rpm por 10 minutos. Logo após foram autoclavadas a 120°C por 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram colocadas em banho de gelo para interromper a reação química conforme Huynh *et al.* (2023), com adaptações. Finalmente as amostras foram filtradas em seringa de 0,22 µm para análises posteriores.

Quantificação de açúcares (Glicose e Xilose) e de compostos furânicos (HMF e FF)

O teor de carboidratos (glicose e xilose) dos hidrolisados (ácidos e após a reação com DES), foi determinado usando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um Cromatógrafo Shimadzu (série LC-10A, Kyoto, Japão). Os açúcares glicose e xilose foram determinados usando uma Coluna Phenomenex Rezex ROA-ácido orgânico H⁺ (8%) e H₂SO₄ (5 mM) como eluente. A vazão do eluente foi de 0,4 mL min⁻¹ a uma temperatura de 60 °C e um tempo de corrida de 30 minutos. Foi utilizado um detector de índice de refração modelo SPD-10A VP (Shimadzu).

Para a determinação de HMF e FF dos hidrolisados (ácidos e após reação com DES), foi utilizada uma Coluna Phenomenex Luna C18 5µ (2) (250 x 4,6 mm) e uma pré-coluna Phenomenex C18 (4 x 3,0 mm) preenchida com material semelhante à coluna principal. O fluxo do eluente foi de 1 mL/min a uma temperatura de 30 °C, com um tempo total de corrida de 15 minutos. A eluição isocrática foi realizada utilizando uma solução de acetonitrila/água (1:8 com 1% de ácido acético) e a detecção foi feita pelo detector UV (SPD-10Avp) a um comprimento de onda de 276 nm. As amostras foram previamente diluídas e

filtradas com filtros de seringa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 0,22 µm, e o volume da amostra injetado foi de 20 µL. Os rendimentos dos compostos foram calculados a partir de curvas de calibração obtidas das soluções padrão, cujo o R² ficou em 0,998 para o HMF e 0,999 para o FF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da biomassa

A biomassa de casca do cupuaçu apresentou 5,38% de umidade, 85,55% de matéria volátil, 4,10% de cinzas e 4,94% de carbono fixo (Tabela 2). Tais valores variaram um pouco quando comparamos com o estudo realizado por Marasca *et al.* (2021), obtendo teor de umidade de 3,22%, matéria volátil de 93,35%, cinzas de 2,36% e carbono fixo de 4,26%), utilizando metodologias semelhantes. Os resultados obtidos indicam um teor de umidade e cinzas ligeiramente superiores, semelhante para carbono fixo e com menor matéria volátil. O teor de umidade apresentado é relativamente baixo, o que é benéfico para a fabricação de compostos furânicos, pois a baixa umidade reduz a necessidade de secagem prévia, economizando energia e custos operacionais. A alta umidade pode diluir os reagentes e aumentar o consumo de energia para aquecimento e evaporação da água (SILVA, 2020).

Para a matéria volátil o estudo apresentou uma média de 85,55%, que é considerada bastante alta (Tabela 2). A matéria volátil inclui componentes como hemicelulose e celulose, que são precursores cruciais para a produção de furfural e HMF (OLIVEIRA, 2019). O alto teor de matéria volátil indica um grande potencial de rendimento na produção de compostos furânicos (FERREIRA, 2017).

Tabela 2 - Análise química imediata da biomassa de casca do cupuaçu.

Componentes	Concentração (%)
Umidade	5,38
Matéria Volátil	85,55 ± 3,27
Cinzas	4,10 ± 0,18
Carbono Fixo	4,94 ± 1,45
Extrativos	3,61 ± 0,34
Hemicelulose	24,68 ± 1,86
Celulose	39,41 ± 0,76
Lignina	32,3 ± 0,33

Fonte: Autor (2024)

O teor de cinzas da casca de cupuaçu foi de 4,10% (Tabela 2), que é relativamente baixo, pois as cinzas representam os resíduos inorgânicos como

os sais minerais que não se decompõem durante o processamento térmico ou químico (COSTA, 2016). Altos teores de cinzas podem catalisar reações indesejadas, desativar catalisadores e contaminar os produtos finais, reduzindo a eficiência do processo e a pureza dos compostos furânicos (MENDES e CARVALHO, 2015). O teor de carbono fixo foi de 4,94% (Tabela 2), valor considerado moderado, como o carbono fixo refere-se à porção carbonácea da biomassa que não volatiliza, o mesmo não contribui diretamente para a produção de compostos furânicos, ele pode afetar a eficiência geral do processo, pois representa a fração da biomassa que permanece após a remoção da matéria volátil e cinzas (LIMA, 2014).

A casca do cupuaçu apresentou um teor de extractivos de 3,61% (Tabela 2). Os extractivos incluem ácidos orgânicos, taninos, resinas e ceras, que, embora não contribuam diretamente para a produção de compostos furânicos, podem influenciar a eficiência do processo, afetando a solubilidade dos precursores e o comportamento térmico da biomassa (SANTOS; ALMEIDA, 2018). Um baixo teor de extractivos, como observado, é favorável, pois minimiza a interferência de compostos secundários durante o processo de conversão (SILVA, 2018; COSTA, 2016).

O teor de hemicelulose foi de 24,68% (Tabela 2), o que é um valor significativo para a produção de compostos furânicos, especialmente furfural. A hemicelulose é rica em pentoses, como a xilose, que são precursores-chave na síntese de furfural (OLIVEIRA, 2019). Um material com alto teor de hemicelulose é desejável, pois indica ter potencial para a síntese de furfural sob condições de hidrólise ácida (FERREIRA, 2016). Comparado a outras biomassas lignocelulósicas, como a casca de coco e a palha de cana-de-açúcar, a casca do cupuaçu apresenta um teor competitivo de hemicelulose, potencializando sua eficiência na produção de compostos furânicos (MENDES e CARVALHO, 2015). Entretanto, o teor de lignina ficou em 32,3%, o que sugere uma robustez estrutural da casca de cupuaçu, o que pode influenciar a eficiência dos processos de biorrefinarias. A lignina está diretamente relacionada a cristalinidade da celulose, dificultando a conversão da mesma. Por isso, deve-se aumentar a porosidade da biomassa e consequentemente a remoção da lignina para melhorar a acessibilidade da celulase (XIE *et al.*, 2023).

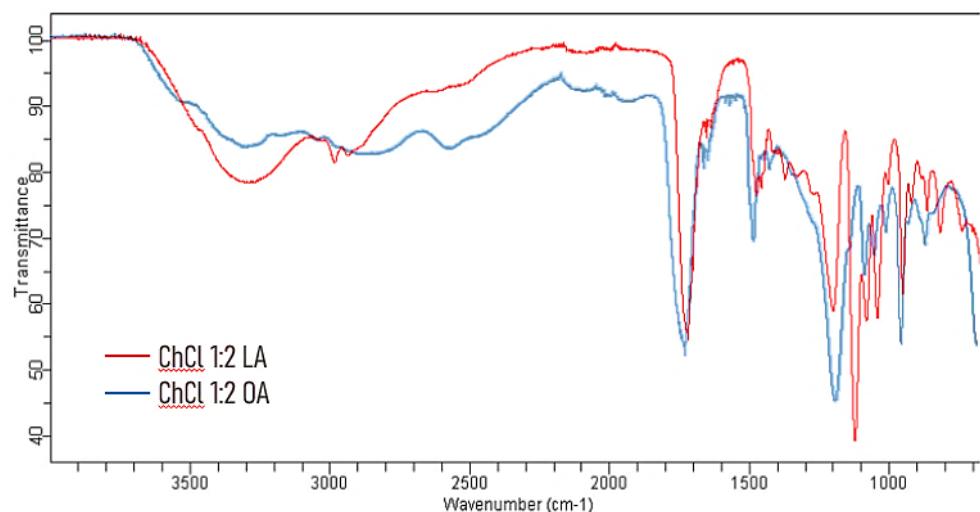
O teor de celulose da casca do cupuaçu foi de 39,41%, um valor elevado que favorece a produção de biocompostos. A celulose é o polissacarídeo natural mais abundante e amplamente disponível, é um glucano formando por monossacarídeos unidos pela ligação β -1,4-glicosídica derivada de biomassa não alimentar e residual (CHEN, *et al.*, 2022). Esse um polímero é composto principalmente de glicose, que pode ser convertido em HMF por meio de reações de desidratação, geralmente sob condições ácidas ou com o uso de catalisadores (SANTOS e ALMEIDA; 2018; OLIVEIRA, 2019). Portanto, a quantidade significativa de celulose torna a casca do cupuaçu um substrato competitivo na

indústria química para a produção de derivados furânicos (MENDES E CARVALHO, 2015).

Síntese dos Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Foram analisadas as interações moleculares dos solventes eutéticos profundos (DES) compostos por Cloreto de Colina (ChCl) em combinação com Ácido Lático (LA) e Ácido Oxálico (OA), por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 2). O objetivo principal foi elucidar as características estruturais desses sistemas, destacando as principais bandas espectrais que evidenciam as interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio e as vibrações de estiramento, que são determinantes para a coesão e estabilidade dos DES.

Figura 2 – Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos DES ChCl 1:2 LA e ChCl 1:2 AO.



Fonte: Autor (2024)

O espectro de FTIR tanto para o DES ChCl:LA quanto para o ChCl:AO mostram uma banda larga variando de 3500 - 3200 cm⁻¹ (Figura 2). De acordo com Sindhu *et al.* (2010), os picos na região de 3200 cm⁻¹ a 3400 cm⁻¹ correspondem à ligação –OH, presente tanto no ácido lático como no oxálico. Já o pico em torno de 1700 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento C=O do grupo carboxílico do Ácido Lático e Oxálico. As vibrações identificadas na faixa de 1300 a 1000 cm⁻¹ podem pertencer ao grupo C-O, o que indica interações entre o Cloreto de Colina e os ácidos lácticos e oxálicos, essenciais para a funcionalidade dos DESs (LIU *et al.*, 2020). Os picos nas regiões entre 1100 a 1000 cm⁻¹ podem ser decorrentes da vibração esquelética das ligações tipo radical éter C-O-C (TRILOKESH; UPPULURI, 2019). A região entre 1300 e 1000 cm⁻¹, onde aparecem múltiplos picos, está associada às vibrações de estiramento C-O, refletem as interações entre os componentes do DES (MANKAR *et al.*, 2021; FLORINDO *et al.*, 2014).

Esses resultados destacam a importância das ligações de hidrogênio na determinação das propriedades físico-químicas dos DESs e confirmam que as interações entre o Cloreto de Colina e os ácidos carboxílicos são cruciais para a estabilização e eficácia desses solventes eutéticos profundos.

Teor de Carboidratos - Glicose e Xilose

A Tabela 3 expressa os rendimentos de 7,11 g/l para glicose e 5,35 g/l de xilose, obtidos a partir hidrólise ácida. O teor de glicose foi superior ao apresentado por Marasca et al. (2021), que obteve 3,14 g/L de glicose de casca cupuaçu bruta utilizando metodologia semelhante. A quantidade açúcares da biomassa bruta demonstra valores satisfatórios de carboidratos para a síntese de bioproductos plataformas químicas (TAKKELLAPATI *et al.*, 2018).

Tabela 3- Conteúdos de carboidratos (glicose e xilose) na casca de cupuaçu após a hidrólise ácida e após a reação com DES, expresso em g/L.

Hidrólise	Glicose (g/L)	Xilose (g/L)
Ácida (H_2SO_4 a 72%)	7,11 ± 0,09	5,35 ± 0,41
DES (ChCl 1:2 LA)	0,73 ± 0,07	1,67 ± 0,11
DES (ChHCl 1:2 AO)	0,69 ± 0,08	1,64 ± 0,05

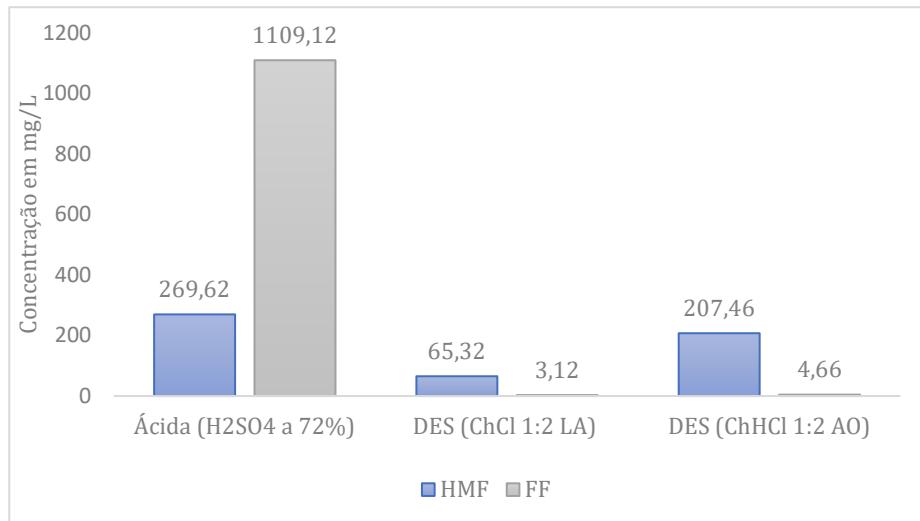
O tratamento por hidrólise ácida resultou em maiores concentrações de glicose e xilose quando comparado com a hidrólise da biomassa com os DESs (Ch:LA e Ch:AO), o que nos permite afirmar que o uso de meio ácido na hidrólise da biomassa lignocelulósica da casca de cupuaçu foi crucial para uma boa disponibilidade de monossacarídeos. A hidrólise com ácido concentrado apresenta maior vantagem, a qual pode ser realizada em baixa temperatura e oferece um maior rendimento de açúcar com mínima degradação. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o mais comumente empregado devido seu auto poder oxidante, desidratante e corrosivo, bem como à sua acessibilidade e custo reduzido (ZHOU *et al.*, 2021).

Composição de Furânicos – HMF e FF

A conversão da biomassa lignocelulósica da casca de cupuaçu em HMF e FF utilizando hidrólise ácida obteve um resultado superior com relação ao FF, com variando de 3,12 mg/L (DES ChCl:AO) a 1109,12 mg/L (hidrólise ácida), (Gráfico 1). Já para a concentração de HMF, os valores variaram de 65,32 mg/L (DES ChCl:LA), para 207,46 mg/L com o DES ChCl:AO e 269,62 mg/L na hidrólise ácida. Esses resultados indicam uma maior eficiência na produção de FF em comparação ao HMF, o que pode ser atribuído à composição da casca de cupuaçu que apresenta um teor significativo de hemicelulose. A hemicelulose, quando submetida a condições ácidas, converte-se predominantemente em

furfural, conforme observado em estudos anteriores (COSTA, 2016; SANTOS e ALMEIDA, 2018; OLIVEIRA, 2019).

Gráfico 1 - Conteúdos de 5-hidroximetilfufural (HMF) e Furfural (FF) na casca de cupuaçu após a hidrólise ácida, com o DES ChCl:LA e o DES ChCl:OA.



Fonte: Autor (2024)

A produção relativamente baixa de HMF e principalmente de FF sugere que os DES utilizados não foram suficientes para catalisar a conversão eficiente de celulose e hemicelulose. Este resultado está de acordo com a literatura, que destaca que a síntese de compostos furânicos a partir de celulose geralmente requer condições mais severas ou a adição de catalisadores específicos para aumentar o rendimento (AMESHO *et al.*, 2023).

Por outro lado, DES baseados em cloreto de colina e ácido oxálico mostram-se mais eficazes na síntese de HMF, devido a sua solubilidade e a polaridade dos solventes afetando positivamente a cinética da reação, levando a uma extração e conversão otimizada e, portanto, maior rendimento de HMF (HUYNH *et al.*, 2023), o que está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho. Os DES mais ácidos são atualmente os solventes mais prevalentes e eficazes, removendo significativamente a lignina e a hemicelulose (HUYNH *et al.*, 2023, CHENG, *et al.*, 2022), promovendo a desidratação da frutose e aumentando o teor de HMF (CHENG, *et al.*, 2022).

Esses resultados sugerem que, embora os DES tenham mostrado potencial na conversão de biomassa lignocelulósica em compostos furânicos, são necessárias otimizações adicionais para melhorar a produção de HMF e FF. A modificação da composição dos DES e a introdução de catalisadores podem ser estratégias promissoras para aumentar a eficiência do processo (FLORINDO *et al.*, 2014; AMESHO *et al.*, 2022).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da caracterização da casca de cupuaçu são promissores, o que qualifica essa biomassa amazônica como uma fonte potencial na produção de compostos de para biorrefinarias. Estimando valor a este subproduto e dando uma destinação sustentável e biotecnológica. Embora os rendimentos de HMF e FF com o DES ficarem abaixo da hidrólise ácida, devemos considerar, que foram alcançados utilizando biomassa bruta, sem a aplicação de pré-tratamento químico ou o uso de catalizadores no solvente eutético profundo (DES). Isso demonstra o potencial ainda a ser explorado para otimização na produção de bioprodutos.

Entretanto, a hidrólise usando o DES com ácido oxálico obteve valores de HMF considerados significativos quando comparamos com a hidrólise ácida. O que indica a efetividade de solubilidade, do poder de conversão e seletividade que o DES apresenta quando reagido como materiais lignocelulósicos. Assim, o presente estudo abre caminho para futuras investigações e inovações na área de biotecnologia, indicando que há um vasto campo a ser explorado para melhorar o aproveitamento das biomassas residuais da Amazônia Legal, contribuindo para a sustentabilidade e o desenvolvimento regional.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Tocantins (UFT) pelo suporte técnico e infraestrutura, a Propesq/UFT por meio do Edital PROPESQ N° 088/2022 - Edital Universal De Pesquisa - UFT e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (PIBITI/CNPq).

Referências Bibliográficas

AMESHO, KTT; CHEN, S.C.; WU, T. Y.; PONNUSAMY, VK.; LIN, Y. C. Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates using deep eutectic solvents as environmentally benign catalyst. **Environmental Technology & Innovation**, 29, 102982, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102982>

AMESHO, KTT; CHENG, P.-C.; CHANG, K.-L.; PENG, Y.-P.; JHANG, S.-R.; LIN, Y.-C. Microwave-assisted deep eutectic solvents/dimethyl sulfoxide system for efficient valorization of sugar bagasse waste into platform chemicals: A biorefinery approach for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 363, p. 127969, 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127969>

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.

ARAÚJO, N. M. P.; ARRUDA, H. S.; MARQUES, D. R. P.; DE OLIVEIRA, W. Q.; PEREIRA, G. A.; PASTORE, G. M. Functional and nutritional properties of selected Amazon fruits: A review. **Food Research International**, 147, 110520, 2021.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis**. 16.ed. Washington, D.C.: AOAC, 1995. 1094p.

CHENG, J.; HUANG, C.; ZHAN, Y.; HAN, S.; WANG, J.; MENG, X., ... RAGAUSKAS, A. J. Effective biomass fractionation and lignin stabilization using a diol DES system. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 443, n. 136395, p. 136395, 2022. doi:10.1016/j.cej.2022.136395

CHEN, L.; XIONG, Y.; QIN, H.; QI, Z. Advances of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Green Processes of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 15, n. 13, p. e202102635, 2022.

CHEN, Z.; CHEN, L.; KHOO, K. S.; GUPTA, V. K.; SHARMA, M.; SHOW, P. L.; YAP, P. S. Exploitation of lignocellulosic-based biomass biorefinery: A critical review of renewable bioresource, sustainability and economic views. **Biotechnology Advances**, v. 69, p. 108265, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108265>

COSTA, M. Teor de Cinzas e seu Efeito na Produção de Bioenergia. **International Journal of Biomass & Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 99-107, 2016.

DERMANN, E. SILVA, L. F. C.; ROCHA, G. C.; PALMA, M. N. N.; RODRIGUES, J. P. P. Métodos para análise de alimentos - **INCT - Ciência Animal**. 2º ed. Visconde do Rio Branco, Minas Gerais: suprema, 350p. 2021.

DUNNING, J.W., DALLAS, D. E. Analytical Chemistry. v.21, n.6, p. 727- 729, 1949.

FERREIRA, P. Yield of Furanic Compounds from Volatile. **Bioenergy Research**, v. 10, n. 3, p. 215-223, 2017.

FLORINDO, C.; OLIVEIRA, F. S.; REBELO, L. P. N.; FERNANDES, A. M.; MARRUCHO, I. M. Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 10, p. 2416-2425, 11 SET., 2014.

GOLVEIA, J. C. S.; SANTIAGO, M. F.; SALES, P. T. F.; SARTORATTO, A., PONEZI, A. N.; THOMAZ, D. V.; ... F BARA, M. T. Resíduo de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e sua potencial aplicação na biorremediação de 17-Aetinilestradiol como indutor de lacase de *Pycnoporus sanguineus*. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, 48(6), 541-548, 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1080/10826068.2018.1466161>

GOVIL, T.; NARAYANAN, A. S.; SALEM, D. R.; SANI, R. K. Progress in consolidated bioprocessing of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals. Em **Clean Energy Production Technologies**. 35–54, Singapore: Springer Nature Singapore, 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agropecuária. Acessado em 12 de fevereiro de 2025. website: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cupuacu.br>

HUYNH, Q. T.; ZHONG, C. T.; HUANG, Q., LIN, Y. C., CHEN, K. F., LIAO, C. S.; ... CHANG, K. L. Highly effective synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass over a green and one-pot reaction in biphasic system. **Bioresource Technology**, v. 387, p. 129590, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129590>

LANNES, S. C. S. Cupuassu: A new confectionery fat from Amazonia. International News on Fats, **Oils and Related Materials**, v.14, n.1, p.40-41, 2003.

LIMA, F. Influência do Carbono Fixo na Conversão de Biomassa para Produção de Energia. Influence of Fixed Carbon on Biomass Conversion for Energy Production. **Journal of Sustainable Energy**, v. 12, n. 3, p. 288-297, 2014.

LIU, Y.; ZHENG, X.; TAO, S.; HU, L.; ZHANG, X.; LIN, X. Process optimization for deep eutectic solvent pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse for cellulosic

- ethanol fermentation. *Renewable Energy*, 177, 259–267, 2021.
Doi:10.1016/j.renene.2021.05.131
- MA, Y.; YANG, Y.; LI, T.; HUSSAIN, S.; ZHU, M. Deep eutectic solvents as an emerging green platform for the synthesis of functional materials. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*. 2024. doi:10.1039/d3gc04289h
- MENDES, T.; CARVALHO, J. Desativação de Catalisadores por Cinzas em Processos de Conversão de Biomassa. *Catalysis Today*, v. 25, n. 6, p. 198–206, 2015.
- MANKAR, A. R.; PANDEY, A.; MODAK, A.; PANT, K. K. Microwave mediated enhanced production of 5-hydroxymethylfurfural using choline chloride-based eutectic mixture as sustainable catalyst. *Renewable Energy*, v. 177, p. 643-651, 1 nov. 2021.
- MARASCA, N.; CARDOSO, I.; VIANA, G. C. C.; RAMBO, M. K. D.; SCAPIN, E. Caracterização química da casca do cupuaçu como matéria-prima para biorrefinarias. In: simpósio latino-americano de química & v workshop de biotecnologia da rede bionorte, 2021, Palmas. Anais [...]. Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2021. p. 1-10.
- MARTINS, J. R.; SCHMATZ, A. A.; SALAZAR-BRYAN, A. M.; BRIENZO, M. Effect of Dilute Acid Pretreatment on the Sugarcane Leaf for Fermentable Sugars Production. *Sugar Tech*, v. 24, p. 1540–1550, 2022.
- MATOS, K. A. N.; LIMA, D. P.; BARBOSA, A. P. P.; MERCADANTE, A. Z.; CHISTE, R. C. Peels of tucumã (*Astrocaryum vulgare*) and peach palm (*Bactris gasipaes*) are byproducts classified as very high carotenoid sources. *Food Chem*, v.272, p.216-221, 2019.
- National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011b). NREL/TP-510-42619: **Determination of Extractives In Biomass**. Golden.
- OKUOFU, S. I.; GERRANO, A. S.; SINGH, S.; PILLAI, S. Deep eutectic solvent pretreatment of Bambara groundnut haulm for enhanced saccharification and bioethanol production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(8), 3525–3533, 2022. Doi:10.1007/s13399-020-01053-w
- OLIVEIRA, F. L. Subprodutos do Cupuaçu: Potencial e Aproveitamento na Indústria. *Revista Brasileira de Agroindústria*, v. 25, n. 2, p. 45-60, 2021.
- OLIVEIRA, L. Composição Química da Biomassa e sua Influência na Produção de Furfural. *Jornal de Pesquisa em Energias Renováveis*, v. 22, n. 4, p. 345-352, 2019.
- PARDO CUERVO, O. H.; ROSAS, C. A.; ROMANELLI, G. P. Valorization of residual lignocellulosic biomass in South America: a review. *Environmental Science and Pollution Research International*, 31(32), 44575–44607, 2024. Doi: 10.1007/s11356-024-33968-6
- PEREIRA, E.; PEREIRA, D. T. V.; RABELO, S. C.; CERIANI, R.; COSTA, A. C. DA. Green solvent pretreatments for lignocellulosic biorefineries: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 115303, 2025. Doi:10.1016/j.jece.2024.115303
- ROCHA, G. J. M.; SILVA, J. S. Resumos do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, Brasil, 2006.
- SANTOS, R.; ALMEIDA, M. Hemicelulose como Precursor na Produção de Furfural. *Química Nova*, v. 41, n. 5, p. 505-512, 2018.
- SHARMA, V., TSAI, M.-L.; CHEN, C.-W., SUN, P.-P.; PATEL, A. K., SINGHANIA, R. R.; ... DONG, C.-D. Deep eutectic solvents as promising pretreatment agents for sustainable lignocellulosic biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, v. 360, p. 127631, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127631>
- SILVA, R. B. **Cupuaçu**: Importância e Sustentabilidade para as Comunidades Tradicionais. Belém: Editora Pará, 2018.
- SILVA, J. Impacto da Umidade na Produção de Compostos Furânicos. *Revista de Biomassa*, v. 15, n. 2, p. 123-130, 2020.

SINDHU, R.; BINOD, P.; SATYANAGALAKSHMI, K.; JANU, K. U.; SAJNA, K. V.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A.; **Appl. Biochem. Biotechnol.**, 162, 2313, 2010.

SOUZA, M. A. Produção e Aproveitamento do Cupuaçu na Amazônia. 3. ed. Manaus: **Editora Amazônia**, 2020.

TAKKELLAPATI, S.; LI, T.; GONZALEZ, M. An Overview of Biorefinery Derived Platform Chemicals from a Cellulose and Hemicellulose Biorefinery. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 20, 1615-1630, 2018.

TONG, J.; HU, W.; QIN, Y.; LIU, Y. Deep eutectic solvent pretreatment for green preparation of nanocellulose. **Cellulose**, v. 30, n. 8, p. 4773-4792, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05154-3>

TRILOKESH, C.; UPPULURI, K. B. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 16709, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>

ULLAH, A.; ZHANG, Y.; LIU, C.; QIAO, Q.; SHAO, Q.; SHI, J. Process intensification strategies for green solvent mediated biomass pretreatment. **Bioresource Technology**, 369(128394), 128394, 2023. Doi: <https://10.1016/j.biortech.2022.128394>

YI, Y-B.; LEE, J-W.; CHUNG, C-H. Sustainable Approach to Catalytic Conversion of Starch-based Biomaterials into Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. **Current Organic Chemistry**, 2014.

YU, D.; XUE, Z.; MU, T. Eutectics: formation, properties, and applications. **Chemical Society Reviews**, 50(15), 8596–8638, 2021. doi:10.1039/d1cs00404b

XIE, S.; YANG, Q.; WANG, Q., ZHOU, H.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI. Coal power decarbonization via biomass co-firing with carbon capture and storage: Tradeoff between exergy loss and GHG reduction. **Energy Conversion and Management**, v. 288, p. 117155, 2023.

ZHANG, J.; ZHOU, H.; LIU, D.; ZHAO, X. Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification of cellulose. **Em Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels**, p. 17–65, 2020. Elsevier.

ZHANG, L.; ZHANG, C.; MA, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X. . Lignocellulose pretreatment by Deep eutectic solvent and water binary system for enhancement of lignin extraction and cellulose saccharification. **Industrial Crops and Products**, 211, 118257, 2024. Doi: <https://10.1016/j.indcrop.2024.118257>

ZHOU, Z.; LIU, D.; ZHAO, X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 146, p. 111169, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111169>