

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Carolina Almeida Bragato

**HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DO BAGAÇO DE SORGO
SACARINO (*Sorghum Bicolor* L. Moench) PRÉ-TRATADO COM O
LÍQUIDO IÔNICO [BMIM]CL VISANDO A OBTENÇÃO DE
BIOPRODUTOS E AÇÚCARES**

Santa Maria, RS

2021

Carolina Almeida Bragato

**HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DO BAGAÇO DE SORGO
SACARINO (*Sorghum Bicolor* L. Moench) PRÉ-TRATADO COM O
LÍQUIDO IÔNICO [BMIM]CL VISANDO A OBTENÇÃO DE
BIOPRODUTOS E AÇÚCARES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Dias Mayer

Santa Maria, RS

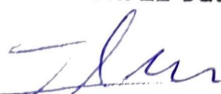
2021

Carolina Almeida Bragato

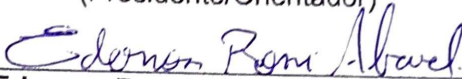
HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO (*Sorghum Bicolor* L. Moench) PRÉ-TRATADO COM O LÍQUIDO IÔNICO [BMIM]CL VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS E AÇÚCARES

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

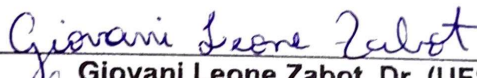
Aprovado em 22 outubro de 2021:



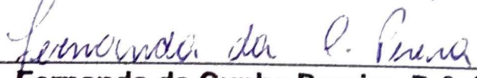
Flávio Dias Mayer, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Ederson Rossi Abaide, Dr. (UFSM)
(Coorientador)



Giovanni Leone Zabet, Dr. (UFSM)



Fernanda da Cunha Pereira, Dr^a. (UNIJUÍ)

Santa Maria, RS

2021

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Sergio Luiz Maronez Bragato, à minha mãe Daniela Almeida Bragato e minha irmã Gabriela Almeida Bragato pelo apoio e amor incondicional. Sem vocês nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Sergio Bragato e minha mãe Daniela Bragato, por todo amor, carinho e suporte durante esta etapa.

Ao meu orientador prof. Flávio Dias Mayer pela oportunidade, por compartilhar seus conhecimentos e por todo o apoio.

Ao meu co-orientador prof. Ederson Rossi Abaide por toda ajuda, por todas as explicações, dedicação do seu tempo a esse trabalho e pela amizade.

A minha irmã de coração Crisleine por toda ajuda, apoio, conselhos e pela amizade que construímos nesse período.

A minha irmã Gabriela por estar sempre presente, me acalmando e sempre com as palavras certas de apoio.

Ao Ernesto e Milena, pelo amor incondicional e apoio emocional que vocês me deram nessa etapa.

A todos o meu muito obrigada.

*“Vida longa às barreiras que
atravessamos”.*

(Taylor Swift)

RESUMO

HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO (*Sorghum Bicolor* L. Moench) PRÉ-TRATADO COM O LÍQUIDO IÔNICO [BMIM]Cl VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS E AÇÚCARES

AUTOR: Carolina Almeida Bragato

ORIENTADOR: Prof. Dr. Flávio Dias Mayer

Nesta pesquisa o bagaço de sorgo sacarino foi submetido a pré-tratamento com líquido iônico, 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim]Cl com intuito de avaliar o efeito no sólido não dissolvido após o pré-tratamento com relação aos teores de celulose, hemiceluloses e lignina. Duas temperaturas de pré-tratamento foram avaliadas, 100 e 120 °C. Foi avaliado o aumento nos grupos funcionais relativos a hemiceluloses para os pré-tratamentos a temperaturas de 100 e 120 °C com uma razão biomassa/solvente eutético de 1:10 em 2, 4 e 6h utilizando espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier. O pré-tratamento do bagaço de sorgo sacarino também foi avaliado com relação a composição lignocelulósica por análise termogravimétrica e a derivada dos termogramas (DTG) gerados. A partir da integração dos picos do DTG (em intervalos de temperaturas bem definidos pela literatura) foram determinados os teores de celulose, hemiceluloses e lignina, tanto nas amostras pré-tratadas como na *in natura*. A condição de pré-tratamento que gerou uma biomassa rica em hemiceluloses e maior deslignificação foi selecionada como melhor, e a biomassa proveniente do pré-tratamento foi utilizada na etapa posterior de hidrólise. A hidrólise subcrítica foi realizada em reator em modo de operação semi-contínuo. Foram estudadas as variáveis do processo: temperatura (220 e 260 °C) e razão mássica solvente/alimentação (80 e 100). A pressão foi fixada a 15 MPa e o tempo de reação total foi de 10 min. O maior rendimento em açúcares fermentescíveis (19.18 ± 0.50 g/100 g biomassa) foi obtido para as amostras de bagaço de sorgo sacarino pré-tratada com [Bmim]Cl com água sob a condição de reação na etapa de hidrólise de 220 °C na razão sólido/solvente de 100. Para o bagaço de sorgo sacarino *in natura* o rendimento, na mesma condição, foi de 09.36 ± 0.35 g/100 g biomassa. O bagaço de sorgo sacarino pré-tratado com líquido iônico apresentou um rendimento de 2,05 vezes maior que o bagaço de sorgo *in natura*.

Palavras-chave: Solventes verdes; Água; Resíduo agroindustrial; Processamento de biomassa; Condições subcríticas; Açúcares.

ABSTRACT

SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS OF SWEET SORGHUM (*Sorghum bicolor* L. moench) BAGASSE PRETREATED WITH IONIC LIQUID ([BMIM]CL) FOR ENHANCING BIOPRODUCTS AND SUGAR PRODUCTION

AUTHOR: Carolina Almeida Bragato
ADVISOR: Prof. Dr. Flávio Dias Mayer

In this research, the saccharine sorghum bagasse was submitted to a pre-treatment with an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium [Bmim] Cl in order to evaluate the effect on the undissolved solid after the pre-treatment in relation to the cellulose contents, hemicelluloses and lignin. Two pretreatment facilities were evaluated, 100 and 120 °C. The increase in hemicellulose groups required for pretreatments at temperatures of 100 and 120 °C with a biomass/eutectic solvent ratio of 1:10 in 2 was evaluated, 4 and 6h using Fourier transform infrared spectrophotometry. The pretreatment of saccharine bagasse was also evaluated in relation to a lignocellulosic composition by thermogravimetric analysis and the derivative of thermograms (DTG) generated. From the integration of the DTG peaks (in well defined intervals defined by the literature) the contents of cellulose, hemicelluloses and lignin were determined, both in pre-treated and in natura. The pre-treatment condition that generated a biomass rich in hemicelluloses and greater delignification was provided as best, and the biomass from the pre-treatment was used in the subsequent hydrolysis step. Subcritical hydrolysis was performed in a reactor in semi-continuous operation mode. The process variables were studied: temperature (220 and 260 ° C) and solvent/feed mass ratio (80 and 100). The pressure was set at 15 MPa and the total reaction time was 10 min. The highest yield of fermentable sugars (19.18 ± 0.50 g / 100 g biomass) was obtained for saccharine bagasse pretreated with [Bmim] Cl with water under the reaction condition in the 220 ° hydrolysis step C in the solid/solvent ratio of 100. For fresh sorghum bagasse the yield, under the same condition, was 09.36 ± 0.35 g / 100 g biomass. Sugar sorghum bagasse pretreated with ionic liquid presented a yield 2.05 times greater than fresh sorghum bagasse.

Keyword: Green solvents; Water; Agroindustrial waste; Biomass processing; Subcritical conditions; Sugars.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSS	Bagaço de sorgo sacarino
[BMIM]Cl	1-butil-3-metilimidazólio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IL	Líquido iônico
FTIR	Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
HMF	5-Hidroximetilfurfural
HAS	Hidrólise com água subcrítica
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do sorgo sacarino.	17
Figura 2 - Produção anual de sorgo sacarino no Brasil até o ano de 2018.	18
Figura 3 - Representação esquemática da configuração de celulose em fibras elementares, microfibrilas e microfibrilas.	19
Figura 4 - Açúcares constituintes da hemicelulose.	20
Figura 5- Cadeia aromática da lignina e seus respectivos grupos funcionais.	21
Figura 6 - Processos de conversão da biomassa.	22
Figura 7 - Alterações estruturais na matriz lignocelulósica após o pré-tratamento. ...	23
Figura 8 - Cátions e ânions mais utilizados na síntese de LI.	25
Figura 9 - Mecanismo de pré-tratamento da biomassa utilizando [Bmim]Cl.	26
Figura 10 - Diagrama de fases da água.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de diferentes biomassas lignocelulósicas em relação a produtividade, gastos energéticos e composição.....	16
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	15
2.2 SORGO SACARINO (<i>Sorghum bicolor</i> L. Moench)	16
2.3 BAGAÇO DE SORGO SACARINO	18
2.3.1 Celulose	18
2.3.2 Hemicelulose	19
2.3.3 Lignina	20
2.4 PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE BIOPRODUTOS.....	21
2.4.1 Pré-tratamento	23
2.4.1.1 Líquido Iônico	24
2.4.2 Hidrólise	26
2.4.2.1 Hidrólise Sub/Supercrítica	27
2.5 ESTADO DA ARTE	29
3 ARTIGO – Submetido a Periódico Internacional	31
4 CONCLUSÕES GERAIS	54
5 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento das preocupações a nível mundial acerca da sustentabilidade envolvida no setor energético e da necessidade eminente da diminuição do consumo de combustíveis fósseis, a produção de biocombustíveis a base de matérias primas de menor custo e disponíveis, como a biomassa lignocelulósica, vem ganhando visibilidade (RAUD *et al.*, 2019).

O sorgo sacarino é uma matéria-prima, que produz como resíduo uma fibra lignocelulósica comumente chamada de bagaço, amplamente empregada na alimentação de animais ou como aditivo em fertilizantes. Este possui em sua composição cerca de 35–50% celulose, 20–30% de hemicelulose e 15–25% lignina. Assim, a porcentagem de carboidratos sugere que o emprego de tecnologias de reaproveitamento, em especial a obtenção dos açúcares para a produção de etanol de segunda geração, seria uma maneira de aumentar o rendimento da cadeia produtiva (MARTINS, 2020).

A produção de etanol de segunda geração envolve quatro etapas principais, o pré-tratamento da biomassa, a hidrólise, fermentação e destilação. O pré-tratamento é considerado como a etapa determinante do processo, uma vez que tem o intuito de promover a redução do tamanho das partículas, diminuição da cristalinidade da celulose e exposição dos componentes presentes na biomassa para a posterior hidrólise enzimática. Assim, reduzindo o gasto energético nas demais etapas e aumentando a eficiência do sistema (ADITIYA, 2016).

Considerando os diferentes tipos de pré-tratamento da biomassa, pode-se afirmar que esta etapa possui elevado custo devido à utilização de compostos químicos em processos com elevado gasto energético. Além disso, os equipamentos utilizados em alguns desses processos requerem construção robusta tendo em vista elevadas temperatura e/ou pressão ou pela utilização de ácidos ou tratamento enzimático (SILVA, 2017).

Dessa forma, o pré-tratamento com líquido iônico (LI) tem sido muito pesquisado uma vez que esse processo pode ser uma alternativa para evitar as desvantagens citadas. Esses são compostos pela combinação de ânions e cátions que apresentam diferentes propriedades (LESKINEN *et al.*, 2014). O pré-tratamento com LI pode apresentar maior eficiência, menor consumo energético, condições operacionais moderadas, possibilidade de recuperação dos produtos (solvente e

substrato), além da possível utilização de solvente com baixa toxicidade (ROCHA, 2016)

Os líquidos iônicos têm sido utilizados como solventes no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica visando à produção de açúcares. Os LIs são solventes orgânicos extremamente versáteis. Uma infinidade de possibilidades de síntese, através da combinação de diferentes tipos de cátions e ânions pode resultar no desenvolvimento de LI adequados a diferentes aplicações em processos (CHEN & WAN 2018).

Muitos são os desafios para produzir etanol de segunda geração e bioprodutos com custos competitivos e um exemplo importante é determinar o melhor processo de obtenção de monossacarídeos. Existem dois tipos de hidrólise: química e enzimática. A hidrólise enzimática tem um longo tempo de reação e custos muito elevados, enquanto a hidrólise ácida diluída produz altas concentrações de inibidores, que afetam o processo de fermentação (SHEN *et al.*, 2018). Uma alternativa é o uso da hidrólise com água subcrítica (HAS), uma vez que a água é um solvente ecologicamente amigável, e suas variáveis termodinâmicas são facilmente manipuladas (PRADO *et al.*, 2016). A partir do contexto apresentado esse trabalho tem como foco a aplicação de líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim]Cl no pré-tratamento do bagaço de sorgo sacarino para posterior hidrólise com água subcrítica (HAS).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do estudo foi avaliar o processamento do bagaço de sorgo sacarino a partir do pré-tratamento com líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio [Bmin]Cl e uso sequencial do sólido não dissolvido na etapa de hidrólise com água subcrítica visando a obtenção de açúcares e bioprodutos.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar a composição lignocelulósica, umidade e teor de cinzas do bagaço de sorgo sacarino;

2. Avaliar o efeito do tempo e temperatura de pré-tratamento com líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio [Bmin]Cl sob a modificação nos grupos funcionais das amostras;
3. Avaliar, por meio da análise da derivada do TGA, a condição com melhor tempo e temperatura, determinada pelo enriquecimento no teor de açúcares;
4. Com a condição de pré-tratamento escolhida no objetivo 3, realizar a hidrólise subcrítica, avaliando o efeito da razão solvente/biomassa e da temperatura em uma pressão fixa no rendimento e perfil cinético de açúcares;
5. Determinar a melhor condição de hidrólise subcrítica quanto à obtenção de açúcares fermentescíveis e bioprodutos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Para a utilização de biomassa lignocelulósica em bioprocessos, como a obtenção de biocombustíveis. Alguns recursos de biomassa disponíveis são resíduos (agrícolas, de colheitas, de madeira e resíduos urbanos), produtos florestais (madeira, resíduos de madeira, árvores e arbustos), culturas lenhosas, óleos vegetais ou biomassa aquática.

Assim, a Tabela 1 apresenta as diferentes taxas de crescimento ou produtividade, a energia total de produção e a composição química de diferentes tipos de biomassa (QIAN, 2014). A estrutura da biomassa lignocelulósica, que confere a resistência e proteção contra a degradação das plantas, possui como principais componentes a celulose, hemicelulose e lignina, e o conjunto destas origina uma estrutura complexa e rígida (SANTOS *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Comparação de diferentes biomassas lignocelulósicas em relação a produtividade, gastos energéticos e composição.

Componente da biomassa	Grãos de milho	Palha de milho	Cana-de-açúcar	Sorgo	Eucalipto
Produtividade (toneladas métricas secas por ha-ano)	7	13-24	73-87	43,8	40
Insumos energéticos (MJ por kg seco)	1,35	1,2	0,346	2,82	5,57
Conteúdo energético (MJ por ha-ano)	120	228-420	1230-1460	760	720
Celulose (% em massa seca)	3	36	22	35	48
Hemicelulose (% em massa seca)	6	23	15	17	14
Lignina (% em massa seca)	2	17	11	17	29
Extrativos (% em massa seca)	72	6	43	23	2
Cinzas (% em massa seca)	0	10	9	5	1

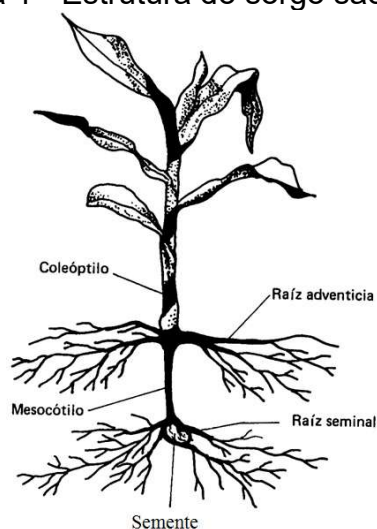
Fonte: (QIAN, 2014).

2.2 SORGO SACARINO (*Sorghum bicolor* L. Moench)

O sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* L. Moench) é um vegetal que possui grão amplamente utilizados na dieta alimentar humana e animal (EMBRAPA, 2020). Estudos apontam que o sorgo poderia acumular grandes quantidades de metais, como zinco, chumbo, cobre e cádmio, variando conforme diferentes espécies e condições de cultura (YUAN *et al.*, 2019).

Segundo estudos, o cultivo de sorgo pode gerar de 18 a 36 toneladas de biomassa seca por hectare por ano, em solos de baixa qualidade nutricional e baixas quantidades de água e fertilizantes, este pode ser uma fonte de biomassa principalmente em regiões onde não há a possibilidade do plantio de cana-de-açúcar e em que se deseja usar menor quantidade de fertilizantes. É caracterizado por possuir um caule rico em caldo e grãos ao topo da estrutura, contendo altas porcentagens de açúcares em ambas as partes (VINUTHA *et al.*, 2014), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura do sorgo sacarino.

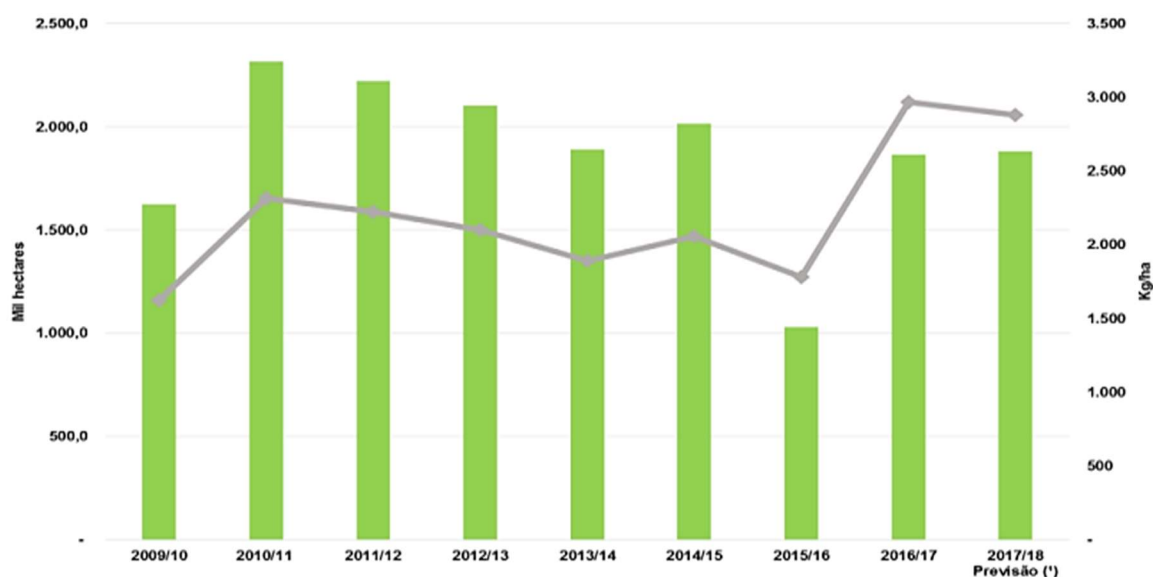


Fonte: (EMBRAPA, 2020).

O sorgo sacarino apresenta apenas um caule ereto (coleótilo) semelhante ao do milho, porém rígido semelhante a cana-de-açúcar, sendo essa a estrutura que contém a maior concentração de açúcares. A altura da estrutura pode variar entre 0,5 e 5 m e a largura na base entre 1,5 e 5 cm de diâmetro (EMBRAPA, 2020). Os principais produtores são os Estados Unidos da América, com estimativa de produção anual de 9,24 milhões de toneladas, seguido de Nigéria, México, Índia e Sudão. Já o Brasil ocupa a 9ª posição no ranking mundial de produção anual de sorgo (CONAB, 2018).

No Brasil, houve uma queda significativa na produção de sorgo sacarino em 2015, enquanto que nos últimos anos verificou-se uma evolução na produção desse cultivar, Figura 2. A produção da safra brasileira de sorgo de 2017/2018 foi de aproximadamente 2,9 milhões de toneladas, com a venda focada para exportações. Com relação ao mercado do sorgo sacarino houve um aumento nas cotações principalmente nos estados de Goiás, Minas Gerais e Rio Grande do Sul, onde verificou-se preço médio por quilograma do sorgo de R\$ 24,33, com valorização mensal de 6,26% (CONAB, 2018).

Figura 2 - Produção anual de sorgo sacarino no Brasil até o ano de 2018.



Fonte: (CONAB,2018).

2.3 BAGAÇO DE SORGO SACARINO

Após a colheita do sorgo sacarino e a retirada de seus grãos, ocorre a extração do suco, que equivale 50-60% do peso dos talos (RATNAVATHI *et al.*, 2016). Assim, o bagaço é obtido como resíduo, que pode ser usado como combustível para queima, ração para gado e fertilizante no solo (ROHOWSKY *et al.*, 2013).

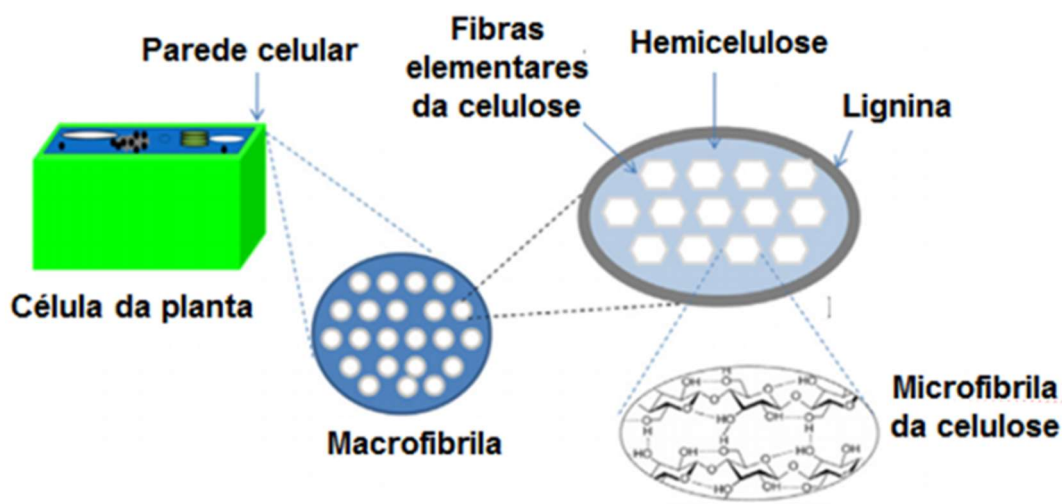
Porém, levando em consideração a composição do bagaço de sorgo sacarino (BSS), que se categoriza como sendo uma biomassa lignocelulósica, apresenta a alta possibilidade de conversão em diferentes produtos, como comódites industriais e biocombustíveis. Assim, o investimento no emprego de processos visando a obtenção de produtos a partir deste apresentaria uma perspectiva de melhoria na produção de biocombustíveis e produtos químicos a partir de fontes renováveis (CARVALHO, 2016).

2.3.1 Celulose

A celulose, polímero de glicose com parte cristalina e amorfa, é um composto não polar a baixa temperatura – com o aumento da temperatura há o aumento de sua solubilidade, possui cadeia longa contendo oxigênio, hidrogênio e carbono com maior peso molecular. As cadeias de celulose são ligadas por meio de forças de Van der

Waals, formando alinhamento paralelo e resultando em uma estrutura altamente cristalina helicoidal plana dupla estendida (MELLO, 2021).

Figura 3 - Representação esquemática da configuração de celulose em fibras elementares, macrofibrilas e microfibrilas.



Fonte: Adaptado de Qian (2014).

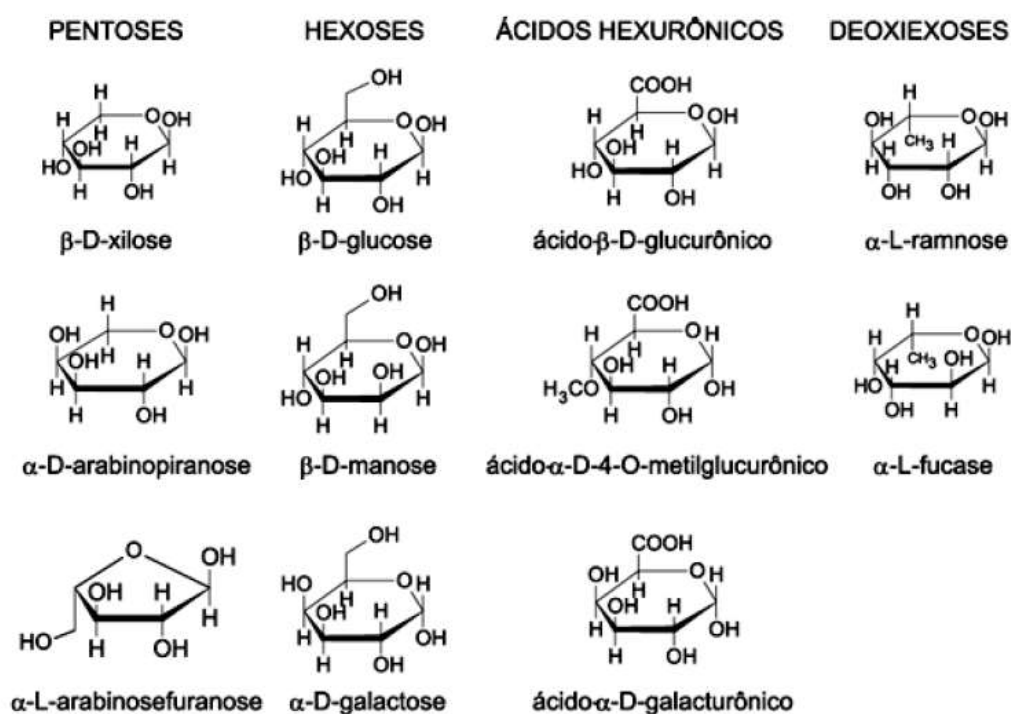
A celulose é comumente utilizada na indústria de papel (LI *et al.*, 2019a), porém esta não é sua única aplicabilidade. Muitos pesquisadores já demonstraram o grande potencial que esta possui ao ser hidrolisada para produzir glicose, que por fermentação produz etanol de segunda geração (2G) (LIU *et al.*, 2019). Além de açúcares, a hidrólise pode produzir os chamados inibidores da fermentação, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), que pode ser utilizado na produção de poliésteres, poliamidas e poliuretano, (PANG *et al.*, 2019). A Figura 3 representa as fibrilas elementares da celulose que se fundem em microfibrilas e, em seguida, em macrofibrilas.

2.3.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polímero de menor peso molecular que a celulose, possui uma estrutura amorfa que é composta por vários polímeros diferentes, como xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano e xiloglucano, e seus heteropolímeros são compostos de diferentes unidades de monossacarídeos de 5 e 6 carbonos, incluindo pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose,

galactose) e açúcares acetilados (Figura 4) (GE *et al.*, 2018). Em comparação com a celulose, a hemicelulose apresenta uma fraca resistência adesiva devido à fraca ligação intramolecular de hidrogênio (BISWAS; KUMAR; BHASKAR, 2019).

Figura 4 - Açúcares constituintes da hemicelulose.



Fonte: (Oliveira, 2017).

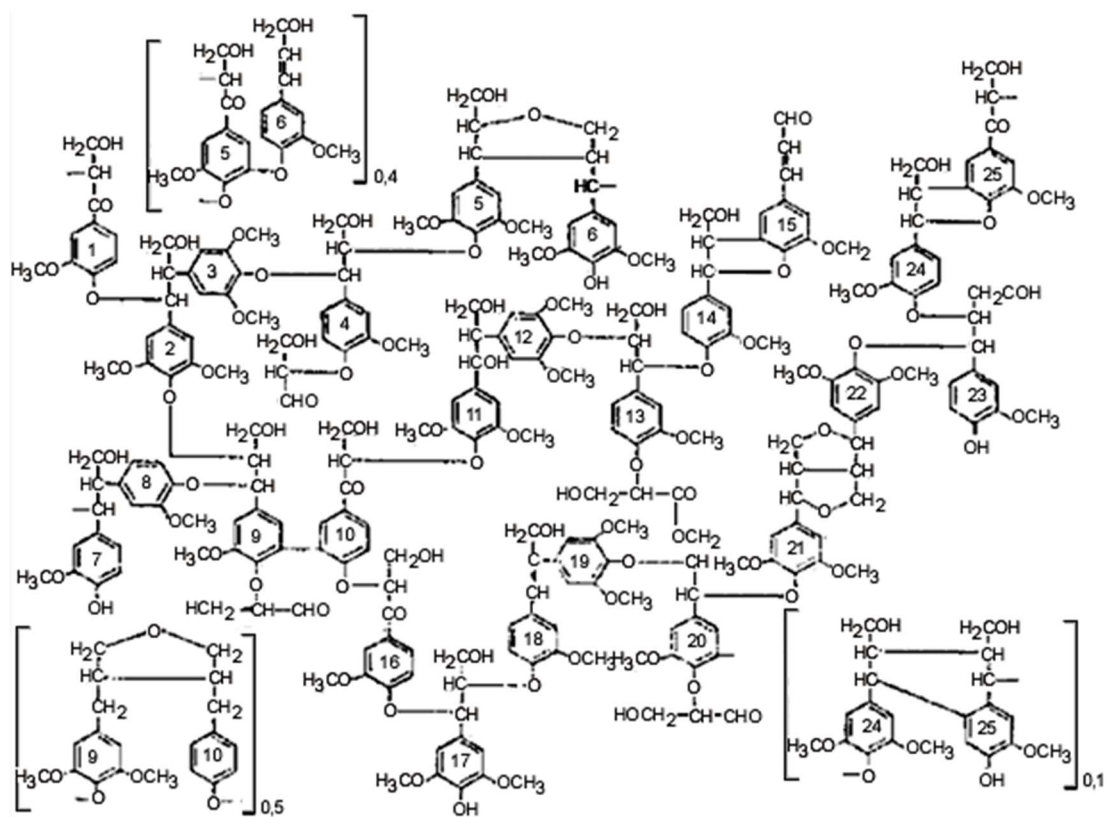
A celulose e hemicelulose são altamente compactadas por camadas de lignina que protegem a estrutura de ataques externos. Assim, para expor a celulose e hemicelulose e ainda diminuir a cristalinidade da celulose, é necessário a realização de um pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, para que com o aumento da área superficial do material e o rompimento da lignina seja possível a aplicação de processos de conversão, como o ataque enzimático (ISHIZAKI & HASUMI, 2014).

2.3.3 Lignina

A lignina tem como função fornecer o suporte natural da planta, resistência e impermeabilidade. É um heteropolímero amorfo formado por três unidades diferentes de fenilpropano (*p*-coumaril, coniferil e álcool sinapílico), e as unidades monoméricas fenilpropanóides correspondentes no polímero de lignina são identificadas como *p*-

hidroxifenil, guaiacil e seringil (SINGH, 2019), conforme observado na Figura 5. A lignina é um composto de difícil tratamento, conversão ou remoção, assim altas concentrações de lignina na biomassa lignocelulósica dificultam o processo de pré-tratamento (RUAN *et al.*, 2019).

Figura 5- Cadeia aromática da lignina e seus respectivos grupos funcionais.



Fonte: (SALIBA *et al.*, 2001).

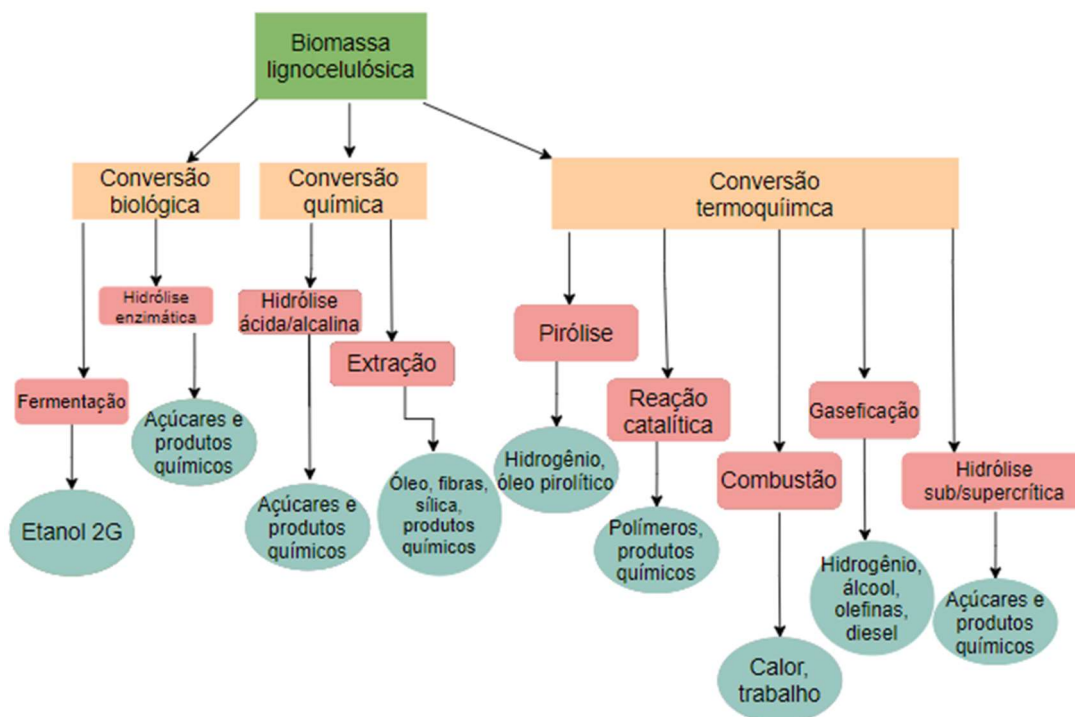
As moléculas que a constituem não possuem nenhuma ligação com os açúcares presentes na celulose e hemicelulose, deste modo não podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis de segunda geração. Devido à sua alta complexidade, até os mais baixos teores de lignina podem retardar ou impedir o processo de conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis, etapa importante para a produção de etanol (OLIVEIRA, 2017).

2.4 PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE BIOPRODUTOS

A conversão da biomassa lignocelulósica pode ser realizada de diversas formas, dependendo do tipo de biomassa e produtos a serem obtidos. Os processos de conversão são categorizados em processos de conversão biológica, química e

termoquímica, conforme apresentado na Figura 6. Ainda, pode-se citar a aplicação de métodos mecânicos, utilizados principalmente para a redução do tamanho das partículas da biomassa para posterior processamento (NAKAEMA, 2021).

Figura 6 - Processos de conversão da biomassa.



Fonte: Autora.

Os processos biológicos estão divididos em três principais métodos: a fermentação, que consiste na aplicação de microrganismos que tem como função transformar açúcares fermentescíveis em álcool, principalmente em etanol; a digestão anaeróbia, que tem como principal produto o biogás, em que a matéria orgânica é decomposta na ausência de ar; e os processos de hidrólise enzimática da biomassa, que visam a obtenção de açúcares fermentescíveis para a posterior fermentação (SILVA, 2018). O processo químico mais comumente utilizado para a conversão da biomassa é a hidrólise ácida, essa tem como objetivo mudar a estrutura por meio de reações utilizando ácidos concentrados ou diluídos (PHANTHONG *et al.*, 2018).

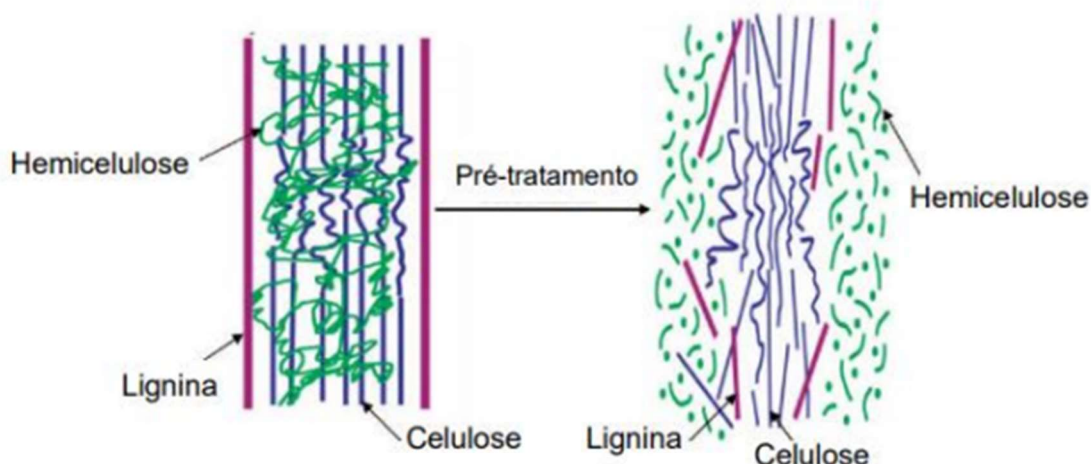
Os processos termoquímicos podem ser divididos em processos de pirólise, reações catalíticas, combustão, gaseificação e hidrólise sub/supercrítica. Esses resultam em uma variada gama de produtos, desde óleos, calor, açúcares e diferentes produtos químicos. A utilização da hidrólise sub/supercrítica tem sido ampla fonte de

estudos nos últimos anos visando a produção de produtos primários e secundários, principalmente açúcares e subprodutos para uso na indústria química (OLIVEIRA, 2011).

2.4.1 Pré-tratamento

Na composição da biomassa lignocelulósica, a lignina atua como um conector entre a celulose e hemicelulose, sendo uma barreira física para processos de conversão, oferecendo impermeabilidade aos constituintes. Essa barreira faz com que a conversão da celulose original em açúcares fermentescíveis seja menor do que 20%. Assim, metodologias precedentes ao processo de hidrólise com o intuito de quebrar a proteção da lignina e tornar a celulose e hemicelulose mais acessíveis são consideradas críticas para o desenvolvimento econômico da bio-produção (TIAN; ZHAO; CHEN, 2018). A Figura 7 apresenta as alterações estruturais na matriz lignocelulósica após o pré-tratamento.

Figura 7 - Alterações estruturais na matriz lignocelulósica após o pré-tratamento.



Fonte: (SOUZA, 2018).

A desconstrução da matriz lignocelulósica é vista como sendo uma das fases mais importantes dos processos de conversão da biomassa, uma vez que pode afetar o consumo energético e a complexidade no posterior processos de hidrólise, sendo assim imprescindível para atingir a viabilidade econômica do processo (MAHMOOD *et al.*, 2019).

Os métodos mais comumente utilizados para o pré-tratamento da biomassa podem ser classificados em processos mecânicos, físicos e químicos. Esses requerem fontes convencionais de energia para aquecimento, produtos com alta

toxicidade, e processos como moagem e remoção de água (SINGH *et al.*, 2016). A escolha do método a ser utilizado deve ser realizada considerando diversos aspectos, tais como: toxicidade, descarte, custo, resíduos, segurança (principalmente quando se utiliza compostos orgânicos e inflamáveis) e equipamentos. Assim, é necessário ter uma visão geral do processo, atentando aos equipamentos adicionais utilizados e aos requisitos de energia, para se obter uma avaliação de custo e viabilidade do processo (TU & HALLETT, 2019).

Martínez-Patiño e autores (2017) utilizaram a biomassa da oliveira para a produção de etanol de segunda geração. Neste estudo, a biomassa foi submetida ao fracionamento usando um pré-tratamento oxidativo ácido/alcalino. Na primeira etapa do tratamento ácido foram investigados os efeitos da concentração de ácido sulfúrico e dos tempos de reação a 130 °C. Até 71% de solubilização de açúcares hemicelulósicos foi alcançada em condições otimizadas (2,4% H₂SO₄, 84 min). Na segunda etapa, avaliou-se a influência da concentração de peróxido de hidrogênio e do tempo de processo a 80 °C. Aproximadamente 80% da deslignificação foi alcançada nas melhores condições operacionais (7% H₂O₂, 90 min). Este pré-tratamento produziu um substrato com 72% de celulose que era altamente acessível ao ataque enzimático.

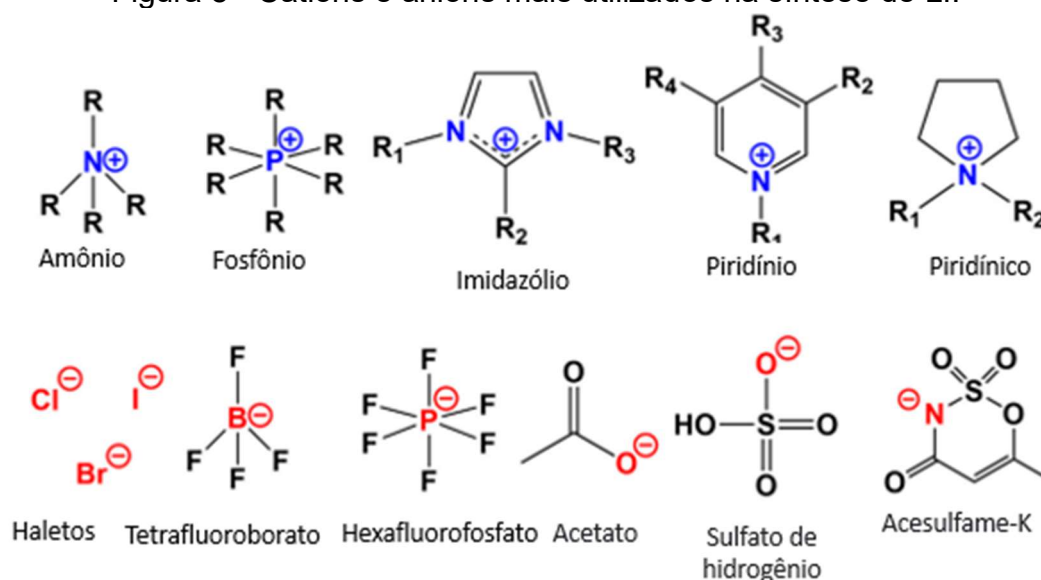
A aplicação de líquidos iônicos (LIs) para o pré-tratamento da biomassa vem sendo fonte de diversos estudos, por serem compostos considerados ambientalmente amigáveis e por suas propriedades, tais como a não volatilidade, não inflamabilidade, não toxicidade, alta estabilidade química e térmica, reciclabilidade, entre outras (NARGOTRA *et al.*, 2018). O processo de pré-tratamento da biomassa com LIs tem se mostrado um tratamento eficiente, visto que a lignina e as hemiceluloses podem ser removidas e a cristalinidade da celulose reduzida, sendo utilizados em diferentes matrizes, com diferentes composições lignocelulósicas (ELGHARBAWY *et al.*, 2016).

2.4.1.1 Líquido Iônico

Os LIs são compostos orgânicos que contêm sais com muitas propriedades relevantes, como pressão de vaporização e ponto de fusão extremamente baixas, excelente estabilidade térmica e ampla faixa de líquido. Os LIs têm sido amplamente usados em muitas áreas, por exemplo, síntese química, catálise, biocatalisadores e dispositivos eletroquímicos (LESKINEN *et al.*, 2014).

Esses podem ser produzidos por combinações ilimitadas de cátions e ânions, que são relativamente menos regulares em tamanho do que aqueles que constituem sais simples. Resultando em estruturas cristalinas com energias de rede e pontos de fusão significativamente mais baixos. Os cátions dos líquidos iônicos mais comuns variaram de tetra-alkil amônio e tetra-alkil fosfônio a imidazólio, piridínio e pirrolidínio. Os ânions também variaram de haletos simples, acetato, nitrato, sulfato de hidrogênio e ânions mais complicados como o acessulfamato. Como resultado, é possível sintetizar líquidos iônicos com diferentes pontos de fusão, densidade, viscosidade, hidrofiliicidade e condutividade elétrica (ABUSHAMMALA; MAO, 2020). Na Figura 8 são apresentados os cátions e ânions mais usados na síntese de LIs.

Figura 8 - Cátions e ânions mais utilizados na síntese de LI.



Fonte: Adaptado de Abushammala e Mao (2020)

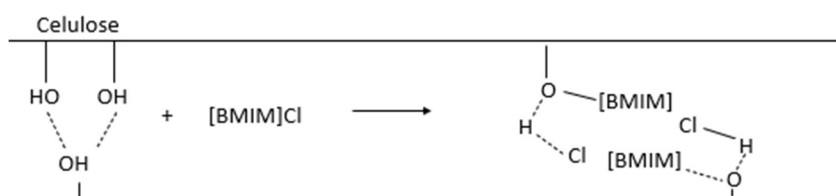
A utilização dos LIs no pré-tratamento de celulose e biomassa têm despertado muito interesse devido às suas excelentes propriedades. Além disso, a diversidade promissora de LIs sugere que são solventes polares não voláteis possíveis para dissolução de carboidratos e pré-tratamento de biomassa (BARBOSA, 2017). É importante destacar que é preciso conhecer as propriedades da biomassa a ser pré-tratada, como a sua estrutura cristalina e características químicas, uma vez que os comportamentos de pré-tratamento são diferentes de acordo com as diferentes condições e líquidos iônicos (TRINH *et al.*, 2015).

O mecanismo pelo qual os LIs interagem com a biomassa é baseado na combinação específica de ânions e cátions junto com constituintes específicos da

biomassa (hemiceluloses, lignina e celulose) de interesse. A divisão de ligações entre as unidades da biomassa diminui a cristalinidade e aumenta a porosidade, conseqüentemente aumentando a área de superfície para o processo de hidrólise subsequente. Estudos apresentaram que as interações entre a celulose e o ânion causam claramente a destruição das ligações celulose-celulose resultando em uma dissolução mais rápida da celulose (USMANI *et al.*, 2020).

Um dos LIs mais utilizados atualmente é o 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim]Cl), que pode ser utilizado como exemplo da atuação do mecanismo de pré-tratamento da biomassa. O grupo cloreto forma uma ligação de hidrogênio com o grupo hidroxila da biomolécula, em temperaturas controladas, dissolvendo a celulose na fase líquida, como mostrado na Figura 9. Para isto, deve-se levar em consideração algumas condições, tais como: o ânion deve ser um bom receptor de ligação de hidrogênio, o cátion deve ser um bom doador de hidrogênio para formar ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio das hidroxilas da celulose e a cadeia do cátion não deve ser muito grande, a fim de não resultar em LI com alta viscosidade (ROCHA, 2016).

Figura 9 - Mecanismo de pré-tratamento da biomassa utilizando [Bmim]Cl.



Fonte: Adaptado de Rocha (2016)

2.4.2 Hidrólise

A biomassa lignocelulósica é uma fonte alternativa para a produção de biocombustíveis e produtos químicos, porém, devido ao teor de lignina na composição e cristalinidade da celulose, o acesso aos carboidratos é dificultado (RAI *et al.*, 2019). Na hidrólise os polissacarídeos são convertidos em açúcares monoméricos e outros subprodutos (MAITAN-ALFENAS; VISSER; GUIMARÃES, 2015). Existem diversos métodos para este fim, como a hidrólise utilizando tratamentos físicos (fragmentação, radiação etc.), hidrólise química (emprega ácido, tratamento alcalino, oxidação etc.) e hidrólise biológica (por meio de bactérias ou enzimas).

As ligações presentes na estrutura da biomassa lignocelulósica podem ser quebradas hidroliticamente em açúcares simples por enzimas celulolíticas ou quimicamente por ácidos sulfúricos ou outros. No entanto, a hidrólise enzimática está se tornando a forma mais utilizada pois requer menos energia e condições de processos amenas. Porém, a hidrólise da fração de hemicelulose requer um grupo mais complexo de enzimas, conhecidas como hemicelulases. A hidrólise enzimática completa do xilano, o principal polímero encontrado nas hemiceluloses, requer endo-b-1,4-xilanase, que atua aleatoriamente na ligação interna do xilano para liberar xilooligosacarídeos (MAITAN-ALFENAS; VISSER; GUIMARÃES, 2015).

A hidrólise sub / supercrítica em água não requer produtos químicos auxiliares, solventes ou catalisadores, mas atinge taxas de reação rápidas e reduz a tendência à corrosão quando comparada a processos que utilizam ácidos. O processamento hidrotérmico da biomassa possui grande capacidade de produção de produtos químicos renováveis com alto valor agregado (PRADO *et al.*, 2016).

A escolha do processo de hidrólise a ser utilizado depende da biomassa lignocelulósica, já que na hidrólise da hemicelulose por vias biológicas é necessária a utilização de enzimas específicas e na hidrólise ácida é necessário o uso de ácido sulfúrico (KOMURA, 2015). Já o processo hidrotérmico seria uma das opções mais promissoras pois requer apenas água e temperaturas amenas para hidrolisar a hemicelulose, maiores rendimentos podem ser obtidos se a temperatura aumenta, porém há a formação de produtos de degradação (COCERO *et al.*, 2018).

2.4.2.1 Hidrólise Sub/Supercrítica

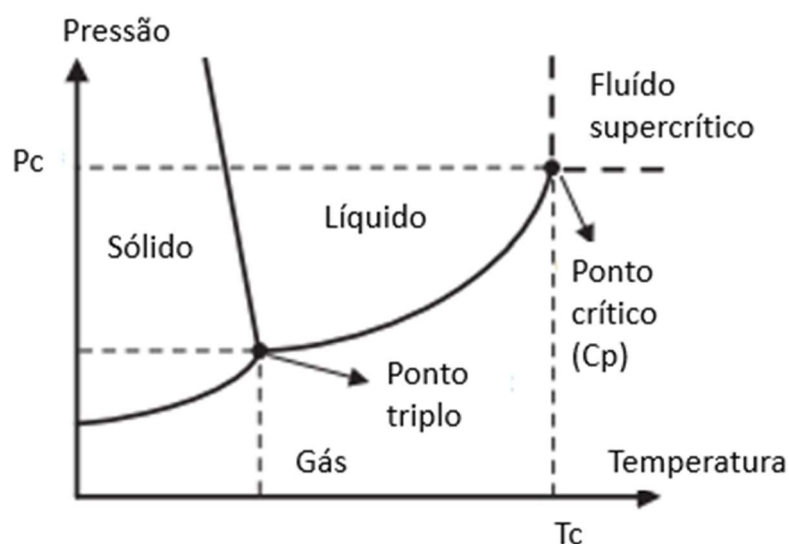
Diversos estudos tem mostrado que a água pode ser utilizada como um solvente “verde” em processos, baseando-se na utilização da água como único solvente em alta temperatura (acima do ponto de ebulição) e pressão suficiente para manter a água no estado líquido. Nessas condições as propriedades físico-químicas da água mudam drasticamente, como a alta capacidade de solubilização, melhora a transferência de massa, menor constante dielétrica, que implica na polarizabilidade da água, diminuição da tensão superficial, e melhorias na penetração da água na matriz da amostra e na cinética de transferência de massa (CASTRO-PUYANA; MARINA; PLAZA, 2017).

A Figura 10 apresenta o diagrama das fases da água, que descreve seus estados físicos em diferentes temperaturas e pressões. O ponto rotulado como ponto

crítico (C_p) está localizado na pressão de 22,1 MPa e temperatura de 374 °C. Nesse ponto a água apresenta propriedades tanto da fase líquida quanto da fase vapor (MACHMUDAH *et al.*, 2017). Assim, para a utilização da hidrólise com água supercrítica é necessário equipamentos mais resistentes aos processos com alta pressão e temperatura e há maiores gastos energéticos.

A hidrólise utilizando água subcrítica (HAS) é definida como sendo o processo que utiliza temperaturas e pressões abaixo do ponto crítico do diagrama de fases, ou seja, temperaturas entre 100 e 374 °C. Os processos com HAS apresentam ótimos resultados para várias reações químicas e extração de compostos, principalmente quando usado para hidrólise ou reações biodegradáveis (MOHAN; BANERJEE; GOUD, 2015).

Figura 10 - Diagrama de fases da água.



Fonte: Adaptado de Machmudah *et al.*, (2017).

O processo de hidrólise com água subcrítica possui como vantagens menores tempos de reação, baixa toxicidade e corrosividade e fornece uma ampla faixa de constante dielétrica, densidade e viscosidade para extrair os compostos polares e não polares desejados. Essa tem a capacidade de solubilizar as frações de celulose e hemicelulose, rompendo a estrutura cristalina da celulose e causando a deslignificação da biomassa (TIMUNG & GOUD, 2018).

O principal produto da hidrólise da fração de celulose de biomassas lignocelulósicas é a glicose que, por fermentação, pode ser convertida em etanol de segunda geração (CELIK TAS *et al.*, 2019). A cristalinidade da molécula de celulose é responsável por sua resistência à hidrólise, desse modo, a moagem das amostras

pode produzir regiões amorfas em sua estrutura que facilitando a ação da água e, conseqüentemente, facilita na hidrólise, uma vez que as moléculas de água podem evitar zonas hidrofóbicas que estão presentes na estrutura da celulose. Portanto, as regiões amorfas da celulose podem ser facilmente dissolvidas em temperaturas abaixo de 230°C (COCERO et al., 2018).

Apesar da produção de açúcares fermentescíveis serem o principal foco da hidrólise da biomassa, a conversão da biomassa em ácidos glucônicos, hidróxi-metil-furfural (HMF), ácido acético e ácido levulínico já foram investigados e receberam grande reconhecimento, esses são conhecidos como “*building blocks*” para a produção de diversos produtos químicos. O HMF, por exemplo, é reconhecido por muitos autores devido a atuar como intermediário para uma ampla plataforma de produtos químicos (HALDAR & PURKAIT, 2020).

A hemicelulose é uma matéria-prima importante para a transformação em biocombustíveis e outros produtos. Em água a temperaturas elevadas a hemicelulose é hidrolisada em seus açúcares e sequencialmente em “*building blocks*” como ácidos carboxílicos fracos (succínico, fumárico, levulínico, ácidos glucáricos, etc.), polióis (xilitol, arabitol, sorbitol), furfural ou lactonas (KNEZ *et al.*, 2015).

Torres-Mayanga e autores (2019) estudaram a obtenção de açúcares a partir da hemicelulose de grãos usados na produção de cerveja. Utilizando água subcrítica nas temperaturas de 140, 160, 180 e 210 ° C, onde arabinose foi o produto principal, seguida pela xilose, obtendo também altos rendimentos do furfural. Ao final dos experimentos, o teor de hemicelulose foi reduzido em cerca de 90%. Assim, pode-se concluir que a hidrólise subcrítica de biomassas com alta matriz de hemicelulose na composição pode gerar teores de açúcares como xilose e arabinose e diversas outras moléculas conhecidas na indústria química como “*building blocks*”.

2.5 ESTADO DA ARTE

Os autores Montalbo-Lomboy e Grewell (2015) utilizaram a dissolução de *switchgrass* em líquido iônico [Bmim]Cl com o auxílio de ultrassom e em tratamento convencional a 130 °C a 12 e 14 horas. Os resultados se mostraram bons para a deslignificação de 53% para as amostras pré-tratadas com aquecimento convencional.

Já Xie e autores (2018) pré-trataram colmo do algodão utilizando [Bmim]Cl, estudando os fatores de processo. As condições ideais de pré-tratamento foram as seguintes: relação líquido/sólido de 10:1, temperatura de reação de 120 °C e duração de 5 h. O rendimento do açúcar redutor foi de 29,72%, o que foi significativamente maior do que o colmo de algodão nativo. O caule de algodão pré-tratado apresentou poros e rachaduras claros, baixa cristalinidade e estrutura cristalina incompleta em comparação com o não tratado.

Estudos anteriores mostraram o grande potencial de LI, como o [Bmim]Cl, para dissolver celulose no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. No entanto, esses estudos focaram no uso da celulose dissolvida para a etapa de hidrólise subsequente, não avaliando o uso do sólido remanescente do pré-tratamento. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito do pré-tratamento do bagaço de sorgo sacarino (BSS) com [Bmim]Cl no sólido remanescente (não solubilizado), e seu uso sequencial como matéria-prima para hidrólise de água subcrítica a fim de obter açúcares e bioprodutos.

3 ARTIGO – Submetido a Periódico Internacional

Subcritical water hydrolysis of Sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L *Moench*) bagasse pretreated with ionic liquid ([Bmim]Cl) for enhancing bioproducts and sugar production

Carolina A. Bragato^a, Crisleine P. Draszewski^a, Dian Celante^a, Clarissa P. Frizzo^b,
Giovani Zobot^c, Fernanda Castilhos^a, Ronaldo Hoffmann^a, Ederson R. Abaide^a, Flávio
D. Mayer^{a*}

^a *Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 1000,
Roraima Avenue, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil*

^b *Chemistry department, Federal University of Santa Maria, 1000, Roraima Avenue,
Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil*

^c *Laboratory of Agroindustrial Processes Engineering (LAPE), Federal University of
Santa Maria (UFSM), 1040, Sete de Setembro St., Center DC, Cachoeira do Sul - RS,
96508-010, Brazil*

*Corresponding author: flavio.mayer@ufsm.br (Flávio Dias Mayer) Phone: +55 (55)
996777356

Abstract

Sweet Sorghum bagasse (SSB) is a potential biomass to be processed into ethanol due to its lignocellulosic composition and agricultural productivity. The composition of this biomass undissolved by pretreatment with ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) was investigated aiming the production of sugars and bioproducts using subcritical water hydrolysis (SWH). Changes in the composition of undissolved sweet sorghum bagasse at different pretreatment times were evaluated by the derivative of thermogravimetric analysis. The undissolved SSB in the pretreatment presented an enrichment in the content of hemicelluloses (90.07 %) and high delignification (76.9 %). Under the same condition of SWH (220 °C / R-100), the yield of fermentable sugars increased 2.05 times at the same time (10 min) compared to untreated SSB.

Keywords: Green solvents; Water; Agroindustrial waste; Biomass processing; Subcritical conditions; Sugars.

1. Introduction

The increase in pollutant emissions into the atmosphere and the search for alternative sources of renewable energy have promoted initiatives by several countries for the wide use of these sources. Lignocellulosic agroindustrial waste may be a promising source of energy and as an option to reduce negative environmental impacts [1]. The production of biofuels from waste biomass generated after industrial, agricultural and forestry activities is becoming a promising area of research [2].

In Brazil, sugarcane has been widely used as the main feedstock for ethanol production, as its cultivation is favorable by the climate and soil of the country. However, it is necessary an alternative feedstock to ethanol production during the sugarcane 180 days off-season, requiring complementary raw materials, such as sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) [3]. In terms of energy storage, sweet sorghum is similar to sugarcane, as it contains sugars (sucrose, glucose and fructose), 14 to 22° Brix, which can be fermented to obtain ethanol. The cultivation of this biomass requires less water, adapting well to semi-arid climates [4].

The cultivation of sweet sorghum can generate 18 to 36 t ha⁻¹ of dry biomass per year in soils of low nutritional quality and low amounts of water and fertilizer. The remaining fiber from the sugar-rich juice extraction process, commonly called bagasse, is widely used for burning in boilers for power generation and as animal fodder [5]. Bagasse, either from sugar cane or any other biomass source, an important raw material in the production of second-generation ethanol and bioproducts, is highly recalcitrant due to the bonds between lignocellulosic matrix. The biofuels production from lignocellulosic waste basically depends on the type of lignocellulosic biomass available and the pretreatment used to isolate the desired polymeric structures [6,7]. SSB has lower lignin content (15-25%) [8] whether compared to sugarcane bagasse (17-32%) [9], which could favor the process of hydrolysis.

There are many challenges to produce second generation ethanol and bioproducts cost competitive and one important example is to determine the best process to obtain monosaccharides. Two hydrolysis processes can be highlighted: acid and enzymatic. The acid route undesirably produces fermentation inhibitors due to the undesired degradation of sugars in hydrolysis, while the enzymatic route has the disadvantage of being high cost and demanding a long period of time for the process.

[10]. Thus, sustainable processing routes, improved in the conversion efficiency of lignocellulosic biomass, have been researched.

An alternative is the use of subcritical water hydrolysis (SWH), since water is an environmentally friendly solvent, and its thermodynamic variables are easily manipulated [11]. Several lignocellulosic biomasses, such as soybean straw and husk [12], rice straw and husk [13,14], and sugarcane bagasse [15], were subjected to subcritical hydrolysis in order to evaluate process variables (time, solvent/feed ratio, temperature, pressure) that affect the yield of fermentable sugars and bioproducts. However, the recalcitrant structure negatively reduces the conversion of hemicelluloses and cellulose into valuable products [16].

The delignification of the raw material and the dissolution of the cellulose can be carried out by different types of pretreatments. Ionic liquids (IL), a widely studied green solvent, composed of cations and anions [17], breaks the hydrogen bonds, and the chloride anion of IL interacts with the hydroxyl protons of the cellulose, dissolving this structure.[6]. The most widely studied IL are methylsulfate, imidazolium, pyridinium, tetrafluoroborate, and pyrrolidinium [18].

Previous studies have shown high efficiency to dissolve cellulose by using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) as a pretreatment IL [19–21]. However, these studies focus on the use of dissolved cellulose for the subsequent hydrolysis step, not evaluating the use of the undissolved solid from the pretreatment. Thus, the main focus of this work was studying the effect of pretreatment of sweet sorghum bagasse (SSB) with ([Bmim]Cl) on the undissolved solid, and its sequential use as feedstock to obtain fermentable sugars from SWH.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Sweet sorghum was acquired from the 2019 harvest, carried out in the southern region of Brazil. The sweet sorghum was subjected to juice extraction in a mill, and then the sweet sorghum bagasse (SSB) was collected. The SSB was subjected to drying at 70 °C and milled in a knife mill, with a 25 mesh sieve. The comminuted SSB was packaged in plastic films stored at temperature of -5 °C. The 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) was purchased from Sigma-Aldrich (Brazil).

2.2 Ionic liquid pretreatment

The essays in the SSB pretreatment stage were adapted from a previously studied methodology [20]. Thus, 0.5 g of SSB and 5 g of IL (SSB / IL ratio 1:10) were added in a reactor that can be operated in a closed system (resistant to pressure). In an oven, IL pretreatment was evaluated at 100 and 120 °C for 2, 4 and 6 h. After finishing the heating step, the reactor was placed in air circulation at room temperature. To collect the pretreated paste, a mixture (30 mL) of water: acetone (1:1) used, and then vacuum filtration was performed. Undissolved SSB were washed three times with the same mixture, and then dried for further storage at -20 °C prior characterization and use in the subcritical water hydrolysis (SWH) step.

2.3 Experimental procedure to obtain hydrolyzed solution by subcritical water

A procedure already studied was used to process untreated SSB and pretreated SSB by SWH [13]. Initially, 1.0 g of SSB was placed inside the reactor (5 mL of useful volume), constituting the fixed bed. Distilled water was pumped for 10 min at two different constant flow (8 and 10 mL/min), at two different temperatures conditions (220 and 260 °C) and a fixed pressure (15 MPa). This experimental condition corresponds to solvent/feed ratios of 80 and 100 g water/g sample. The values of temperature and solvent/feed ratio (R) were defined from previous studies [15,22,23]. To obtain the kinetics of sugars and bioproducts, hydrolyzed samples were collected at regular times up to 10 min. The hydrolyzed samples were stored in a refrigerated system for further analysis.

2.4 Solid characterization

Moisture and ash content for untreated SSB was determined according to standardized methodology [24]. Fourier-transform infrared spectroscopy FT-IR (IR Prestige 21, Shimadzu, Japan) was used to analyse untreated and pretreated SSB. The main objective is to evaluate hemicelluloses and cellulose functional groups of the pretreated SSB.

The analysis of thermal degradation of pretreated SSB and untreated SSB in all times was performed by a thermogravimetric analyzer (TGA) (Model DTG60 / 60H, Shimadzu, Japan). An operating flow of 100 mL/min of high purity N₂ was used, over a range of 100 to 700 °C (10 °C/min). In order to quantify the composition of cellulose,

hemicelluloses and lignin, the thermograms were derived and sequentially submitted to the integral of the profiles obtained, using a previously defined method [25].

2.5 Fermentable sugars, bioproducts and inhibitors

The content of sugars and bioproducts was analysed according to the methodology established in another study [7]. In order to determine the content of levulinic acid, formic acid, acetic acid, arabinose, xylose, cellobiose and glucose, it was used High-performance liquid chromatography (HPLC) (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japan) with Hi-Plex H column (300 mm x 7.7 mm) (Agilent, USA). Detection was done by refractive index (RID, Shimadzu, Japan).

For determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a photodiode array detector (PDA 20-A, Shimadzu, Japan) and a Shim-Pak ODS C18 column (Shimadzu, Japan) were used. Fermentable sugars yield (Y_{RS} ; g sum of values for glucose, cellobiose, xylose and arabinose /100 g sample) and efficiency E (g sum of values for glucose, cellobiose, xylose and arabinose /100 g carbohydrates (hemicelluloses + cellulose)) were determined by Eq.1 and Eq.2, respectively.

$$Y = \frac{m_{FS}}{m_f} \times 100 \quad (1)$$

$$E = \frac{m_{FS}}{m_{CH}} \times 100 \quad (2)$$

Where: m_{FS} is the mass (g) of fermentable sugars (FS) in the hydrolysed solution, m_f is the mass (g) of pretreated SSB (or untreated SSB) used in the SWH assay (g), and m_{CH} is the mass (g) of carbohydrates (hemicelluloses + cellulose).

2.6. Statistical analysis

The evaluation of the existence of significant differences ($p \leq 0.05$) was performed using the Tukey's test using the Minitab software (Statsoft Inc., USA).

3. Results and discussion

3.1 Raw material characterization

The ash and moisture content in untreated SSB were $2.84 \pm 0.7 \%$ and $8.67 \pm 2.1\%$, respectively. When assessing moisture, this is relevant for pretreatment, since the raw material must be previously dried. Thus, $8.67 \pm 2.1\%$ implies low energy consumption in drying, and a good prospect for process scale-up. High ash contents in the raw material can cause abrasion and consequent wear of equipment in the SWH process. Other studies of SSB found ash values close to those obtained in this study [26,27]. The ash and moisture content in the SSB found was 2.10% and 4.09% , respectively.

The cellulose, hemicelluloses, and lignin content (dry base) were 44.95% , 37.95% , and 14.91% , respectively. Knowledge of the lignocellulosic composition of untreated SSB is important as it is the starting point to assess the effect of IL pretreatment. In addition, the composition of cellulose and hemicelluloses is used to calculate the efficiency (E) in the SWH step.

3.2 Changes in SSB functional groups by pretreatment

The chemical composition of untreated SSB and pretreated SSB was characterized for functional group content (Fig.1). The stretches of C–O, C–C and C–OH, related to cellulose, were found close to the 1100 cm^{-1} band [28]. Thus, for pretreated samples at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.1a) and $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.1c), the decrease in band at 1100 cm^{-1} indicates a decrease in cellulose content, which may have occurred due to solubilization after IL pretreatment, and with its removal from the solid.

The absorptions at 3241 and 2993 cm^{-1} are indicative of hemicelluloses. The broadband at 3241 cm^{-1} was assigned to the hydroxyl group (O-H), and the peak at 2923 cm^{-1} indicated C-H stretching in the CH_2 and CH_3 groups [29]. Thus, at approximately 3300 cm^{-1} , the peaks with the highest intensities are related to enrichment in hemicelluloses for pretreatment at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.1b) and $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.1d). In pretreating at $100 \text{ }^\circ\text{C}$, the time of 4h is the one with the highest intensity for functional groups of hemicelluloses. For pretreating at $120 \text{ }^\circ\text{C}$, however, the highest intensity is within 6 hours of testing.

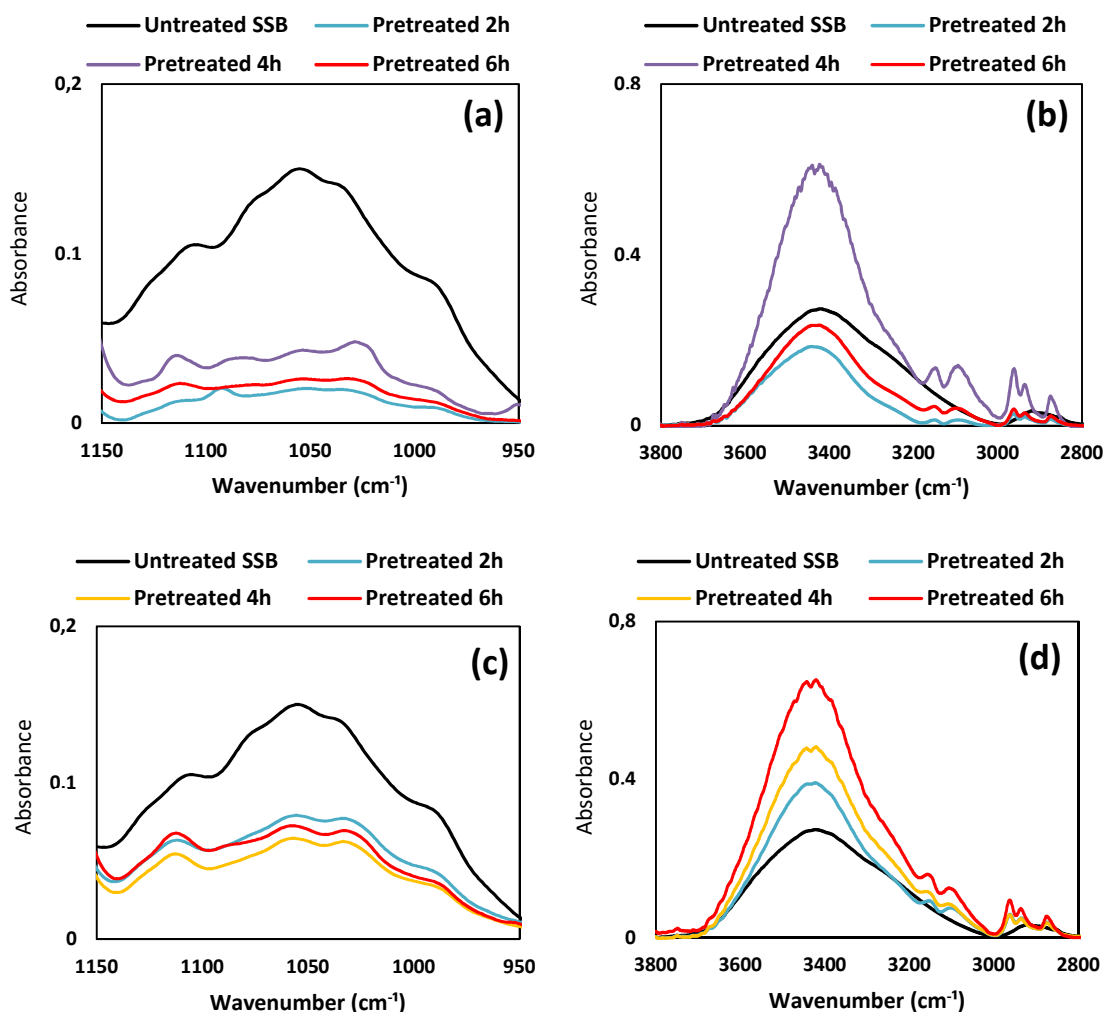


Fig. 1: FT-IR spectroscopy analysis of SSB and IL ([Bmim]Cl) pretreated SSB in different times. Pretreated at (a) 100 °C band 1150-950 cm^{-1} , (b) 100 °C band 3800-2800 cm^{-1} , (c) 120 °C band 1150-950 cm^{-1} and (d) 120 °C band 3800-2800 cm^{-1} .

The IL, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl), was used to pretreat cotton stalk and the solubilized fraction, rich in cellulose, which was precipitated from the solvent, was characterized [20]. From the FT-IR analysis, the authors observed a reduction in the intensity of functional groups relative to hemicelluloses and an increase in those related to cellulose. This can be attributed to the characterized pretreating fraction, which is the fraction solubilized by [Bmim]Cl, which demonstrates the hemicelluloses remained in the remaining solid. Sugarcane bagasse was also pretreated with [Bmim]Cl assisted by ultrasound and the insolubilized solid fraction was also characterized [30]. In the study, the pretreated SCB presents 3350 and 3450 cm^{-1}

bands with higher intensity when compared to the untreated SCB, which demonstrates a higher number of functional groups of hemicelluloses.

3.3 Effect of [Bmim]Cl pretreatment on lignocellulosic composition

Three times (2, 4 and 6 h) and two temperatures (100 and 120 °C) were evaluated by TGA, specifically the derivative of thermogravimetric analysis (DTG) (Fig. 2), which is the best pretreatment time defined by this methodology. The integration of the DTG peaks and the normalization were used. For hemicelluloses, the range of 175-330 °C was used, as well as for lignin (370-550 °C) and cellulose (330-370 °C) [31].

For untreated SSB, peaks of 200 °C to 300 °C and 300 °C to 370 °C appeared. According to Fig. 2.a, when SSB was subjected to pretreatment at 100 °C, an increase in the hemicelluloses content and a reduction in the cellulose content were observed. At the same pretreatment temperature, 4 h was the time with the highest intensity for hemicelluloses. For SSB pretreated at 120 °C, the peak intensity for hemicelluloses is a few lower when compared to pretreatment at 100 °C. The cellulose peak remains, but with less intensity.

Another study investigated the changes in the physical structure of soybean hulls pretreated with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [Bmim]Cl [34]. The authors also obtained a DTG very similar to that one obtained for this work, with peaks shifted to hemicelluloses using pretreatment with [Bmim]Cl at 100 °C in assay times of 2 and 6 h. Switchgrass and corn stover were pretreated using 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([C4mim][OAc]) at temperatures of 50–130 °C for 6 h [35]. The hemicelluloses DTG peak for both biomasses pretreated with IL at 130 °C for 6 h presented a high intensity, similar to that one obtained in this work.

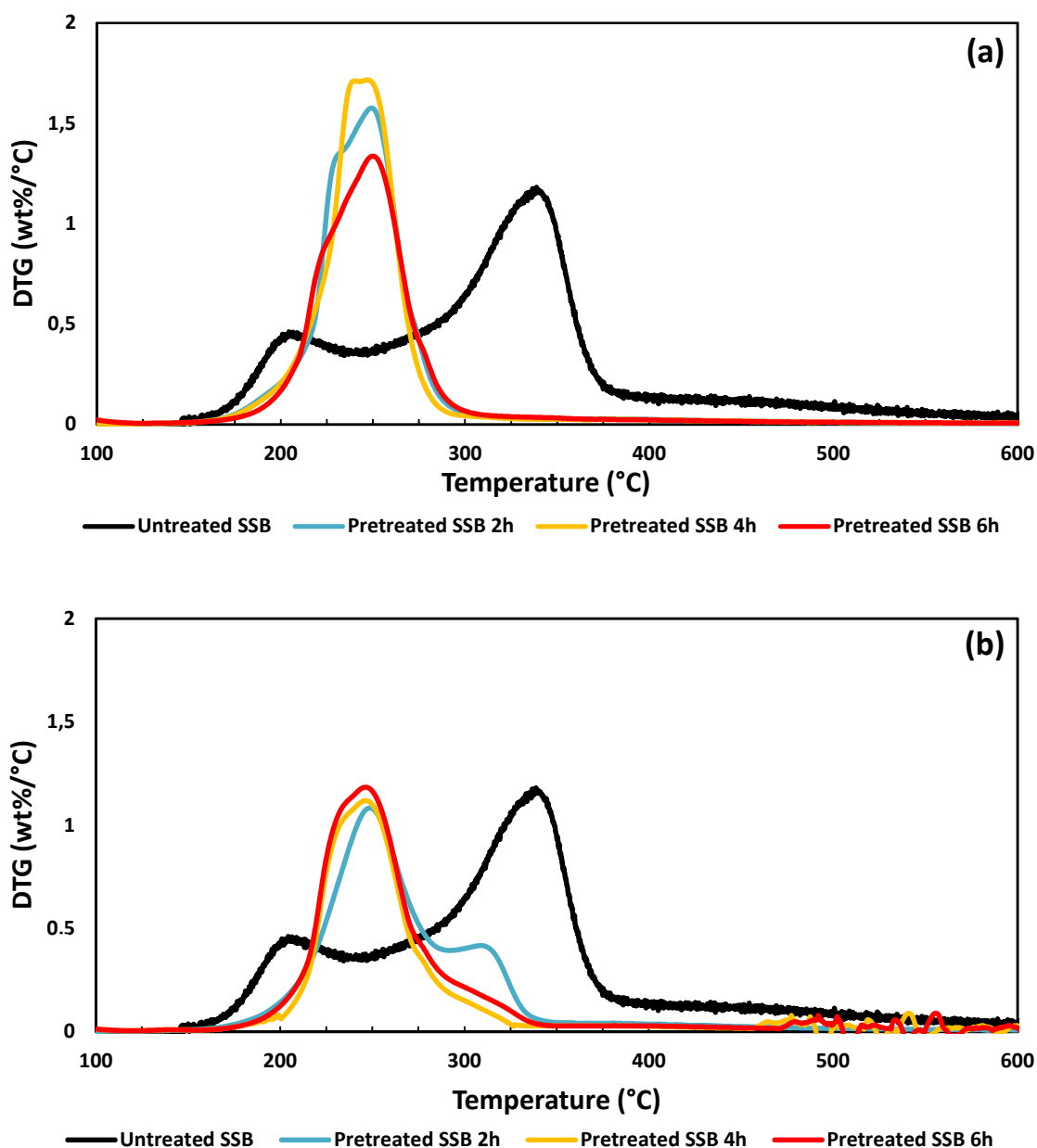


Fig. 2: Derivative thermogravimetric analysis (DTG) in different IL ([Bmim]Cl) pretreatment times. (a) SSB and samples pretreated at 100 °C and (b) SSB and samples pretreated at 120 °C.

The SSB lignocellulosic composition (Fig. 3) at different times (2, 4 and 6 h) was determined by integration and normalization DTG profiles shown in Fig. 3a and Fig. 3b, according to the methodology reported in the literature [25]. High amount of cellulose and lignin was dissolved for all pretreatments, with consequent increase in hemicelluloses content. The IL pretreatment at 100 °C for 2h presented the equilibrium point in the dissolution of lignin (3.43 %) (reduction of initial content of 76.9 %) and

enrichment of hemicelluloses (90.07 %) and 4 h for minimum cellulose content (3.32 %)(Fig.3a). However, for pretreatment at 120 °C, the maximum enrichment (equilibrium) in hemicelluloses content (84.41 %) and minimum cellulose content (7.04 %) were reached in 4 h (Fig.3b).

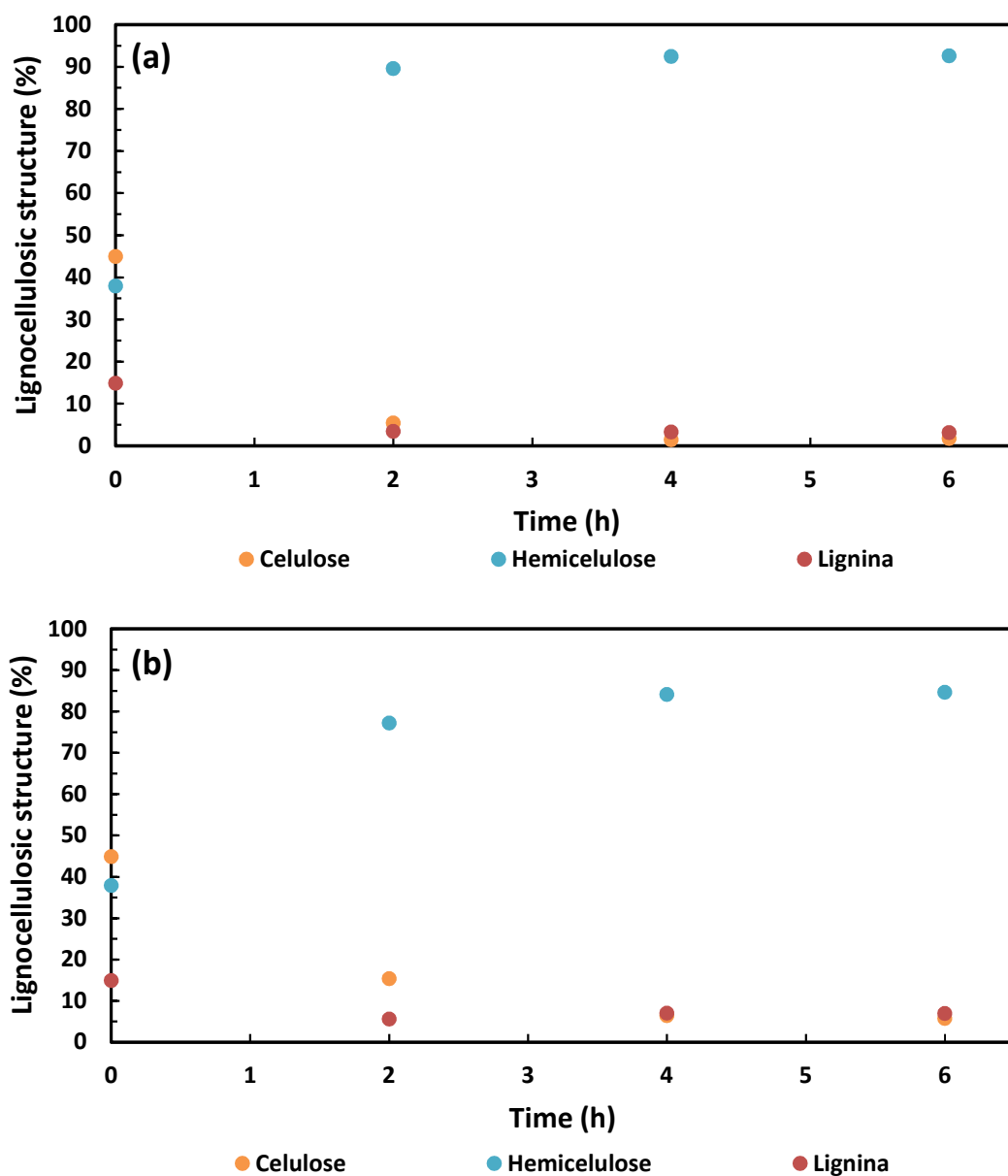


Fig. 3: Kinetic profile of cellulose, hemicelluloses and lignin content for different temperature IL ([Bmim]Cl) pretreatment.

Regarding the dissolution of lignin, [Bmim]Cl was used as IL in the pretreatment of milled hornbeam wood [36], which a reduction in initial lignin content of 35.5%, from

20 ± 0.5 to 12.9 ± 0.5 % at 100 °C for 2h of pretreatment, was obtained. Another study evaluated the effect of pretreatment with [Bmim]Cl on lignocellulosic composition of sugarcane bagasse (41 % of cellulose, 22.7 % of hemicelluloses and 26.2 % of lignin) with 1:20 biomass/IL ratio at 150 °C for 1.5 h on dissolved and undissolved solids [37]. For the dissolved solid, the cellulose (82 %) content increased by 100 %, and hemicelluloses (7.2 %) decreased by 68.3 %. As for the undissolved solid, the remaining cellulose content accounted for 22%, indicating a reduction of 46.3 %. For hemicelluloses (28.1 %), an increase of 23 % was reached. This is in agreement with the current work, which evaluated the undissolved solid in the pretreatment, rich in hemicelluloses. Therefore, the pretreated SSB of the condition 100 °C and 2 h was chosen to be submitted to subcritical hydrolysis.

3.4 SWH effect on the efficiency and fermentable sugars yields

FS yield and efficiency in different conditions after 10 min of reaction are shown in Table 1. The highest Y_{FS} was obtained at 220 °C / R-100 (19.18 ± 0.50 g/100g sample) for pretreated SSB. The Y_{FS} was lower at 260 °C /R-80 and 260 °C /R-100, and this may have been attributed due to the high content of hemicelluloses in the pretreated biomasses and, consequently, degradation of sugars (xylose and arabinose) [38]. At temperatures around 200 °C, hydrolysis of hemicelluloses still occurs [39], which 260 °C is a drastically condition.

The highest efficiency (Table 1) was 20.19 ± 0.52 g sugar/100 g of carbohydrates, which is due to the high levels of hemicelluloses and the low lignin content in pretreated SSB (Fig. 3a). The Y_{FS} for untreated SSB at 260 °C /R-100 was 13.95 ± 1.12 g/100g sample. This result is because, in untreated SSB, cellulose is still found, and hydrolysis with subcritical water at 260 °C is capable of dissociating this structure into glucose and cellobiose.

A statistical analysis of variance ($p < 0.05$) was performed to evaluate the effect of solvent / feed ratio and temperatures for pretreated SSB, and untreated SSB with pretreated SSB with solvent / feed ratio constant and temperature. The Tukey's test showed that all assay conditions with pretreated SSB were statistically different ($p \leq 0.05$). Therefore, the condition 220 °C / R-100 has a high Y_{FS} and E. For untreated SSB subjected to SWH at 220 °C / R-100 and 260 °C / R-100, no statistical difference

in Y_{FS} was seen when compared to pretreated that was subjected to SWH at 260 °C / R-100.

Table 1: Influence of parameters (temperature and solid ratio) on the FS yield (Y_{FS}) and efficiency (E) of SWH of untreated and pretreated SSB at 15 MPa.

Exp	Code	Solvent/feed mass ratio g water/g sample	Temperature (° C)	Y_{FS}^* (g/100g sample)	E * (g/100g carbohydrates)
1	220°C/R-80	80	220	17.80 ± 0.39 ^c	18.73 ± 0.41 ^c
2	220°C/R-100	100	220	19.18 ± 0.50 ^a	20.19 ± 0.52 ^a
3	260°C/R-80	80	260	09.29 ± 1.16 ^d	09.78 ± 1.22 ^d
4	260°C/R-100	100	260	13.05 ± 0.98 ^b	13.73 ± 1.03 ^{b,e}
5**	SSB220°C/R- 100	100	230	09.36 ± 0.35 ^{e,b}	11.33 ± 0.49 ^{e,d}
6**	SSB260°C/R- 100	40	260	13.95 ± 1.12 ^{b,e}	16.83 ± 1.35 ^d

* Dry basis

** Assay using untreated SSB

Y_{FS} : fermentable sugar yield

E: Efficiency

Different letters in the same column indicate that the means differ significantly by the Tukey's test ($p \leq 0.05$).

3.5 Profile of sugars and bioproducts in the hydrolysate

The profile of bioproducts and sugar were analyzed in the hydrolysate solutions (Table 2). For untreated SSB, the highest sugar yields were for glucose (4.39 ± 0.07 g/100g sample) in the SSB 220 °C / R-100 condition and cellobiose (6.98 ± 0.63 g/100g sample) subjected to SSB 260 °C / R-100. Also, for the untreated SSB submitted to SWH, the xylose yield was very close, around 2.0 g/100g sample for the essay at 220 °C to 260 °C. SSB was subjected to autohydrolysis and sequential enzymatic conversion in another study [26]. A glucose yield of 6.8 g/100g sample was obtained for autohydrolysis at 140 °C for 30 min. Other biomasses submitted to SWH at 220 °C, showed lower yields for glucose. Rice straw presented glucose yield of 1.54 g/100g rice straw at 220 °C and R- 15 for 10 min [13]. SWH at 220 °C and R- 15 applied on

Pecan husks, stalk and shells presented a glucose yield of 1.1, 0.7, 3.3 g/100g sample, respectively [22].

When the arabinose and xylose content (Table 2) for pretreated SSB submitted to SWH are evaluated, their values are higher than that obtained for untreated SSB submitted to SWH for all conditions. This may have occurred due to the high hemicelluloses content in the pretreated SSB (Fig.3a). The delignification in pretreated SSB also contributes to the dissociation of hemicelluloses into arabinose and xylose, respectively. Thus, it is notable that IL ([Bmim]Cl) pretreatment implied hydrolyzed solutions with higher levels of arabinose and xylose sugars. The sugar content (glucose, cellobiose, xylose and arabinose) for 220 °C / R-80 was lower than for 220 °C / R-100. This degradation is due to the longer residence time for conditions R-80 when compared to R-100 because the flow rate in the R-80 is lower [11]. This is in agreement with Table 2, as SWH at 220 °C the values of HMF (1.73 g/100g sample), furfural (1.90 g/100g sample) and acetic acid (6.93 g/100g sample) are higher in the lowest solvent/feed ratio due to degradation of sugars.

The FS yield increased 2.05 times when compared to untreated SSB and pretreated SSB submitted to SWH under the same conditions 220 °C / R-100 due to a higher dissociation of hemicelluloses in xylose and arabinose. In terms of bioproducts, high contents (Table 2) were obtained for acetic acid (6.93 g/100g sample) and levulinic acid (2.41 g/100g sample) at 220 °C / R-80 condition. Levulinic acid may be also converted to 2-methyl-tetrahydrofuran and various levulinate esters that are used as gasoline and biodiesel additives, respectively [40].

The kinetic profile of fermentable sugars and bioproducts was also analyzed for the hydrolyzate aliquots collected at the different times (until 10 min) (Fig. 4 and 5). For pretreated SSB submitted to SWH at 220 °C / R-80, xylose kinetic profile demonstrated that the maximum pretreated SSB hydrolysis rate (1.00 g/minute) on the first 5 min of process. For arabinose, the hydrolysis rate up to 5 min of the process is 0.70 g/min, being reduced to 0.41 g/min in the remaining 5 min of the experiment (until 10 min). The hydrolysis rate for xylose and arabinose from untreated SSB subjected to the same condition (220 °C / R-80) is much lower, 0.26 and 0.04 g/min, respectively. Thus, the hydrolysis rate for these sugars is improved when comparing SWH using untreated SSB and pretreated SSB.

Table 2: Yields of sugars and bioproducts (g/100 g sample; dry basis) obtained by SWH of pretreated SSB for 10 min.

	SSB 220 °C/R-100*	SSB 260 °C/R-100*	220 °C/R-80	220 °C/R-100	260 °C/R-80	260 °C/R-100
Sugar (g/100g)						
Glucose	4.39 ± 0.07	2.68 ± 0.20	2.79 ± 0.01	2.68 ± 0.58	1.57 ± 0.32	2.89 ± 0.22
Cellobiose	1.90 ± 0.06	6.98 ± 0.63	3.41 ± 0.84	3.22 ± 0.43	1.18 ± 0.08	0.80 ± 0.09
Xylose	2.65 ± 0.09	2.35 ± 0.83	5.92 ± 0.11	7.39 ± 0.23	5.51 ± 0.71	5.26 ± 0.48
Arabinose	0.41 ± 0.12	1.93 ± 1.12	5.67 ± 1.34	5.88 ± 0.12	1.02 ± 0.04	4.09 ± 0.81
Total	9.36	13.95	17.80	19.18	9.29	13.05
Inhibitors (g/100g)						
HMF	2.83 ± 0.63	0.96 ± 0.14	1.73 ± 0.29	0.76 ± 0.16	1.46 ± 0.27	1.58 ± 0.06
Furfural	2.71 ± 0.15	1.19 ± 0.10	1.92 ± 0.06	1.60 ± 0.00	1.70 ± 0.03	1.67 ± 0.04
Total	5.54	2.15	3.65	2.36	3.16	3.25
Organic acids (g/100g)						
Formic acid	3.52 ± 0.44	2.83 ± 0.44	2.26 ± 0.55	2.36 ± 0.09	0.77 ± 0.09	0.57 ± 0.35
Acetic acid	6.72 ± 0.88	3.58 ± 0.00	6.93 ± 0.38	3.25 ± 0.35	6.65 ± 0.63	5.32 ± 0.89
Levulinic acid	1.08 ± 0.06	1.33 ± 0.03	2.41 ± 1.08	2.15 ± 0.78	2.64 ± 0.34	2.60 ± 0.60
Total	11.33	7.74	11.60	7.75	9.84	8.49

* Assay using untreated sweet sorghum bagasse

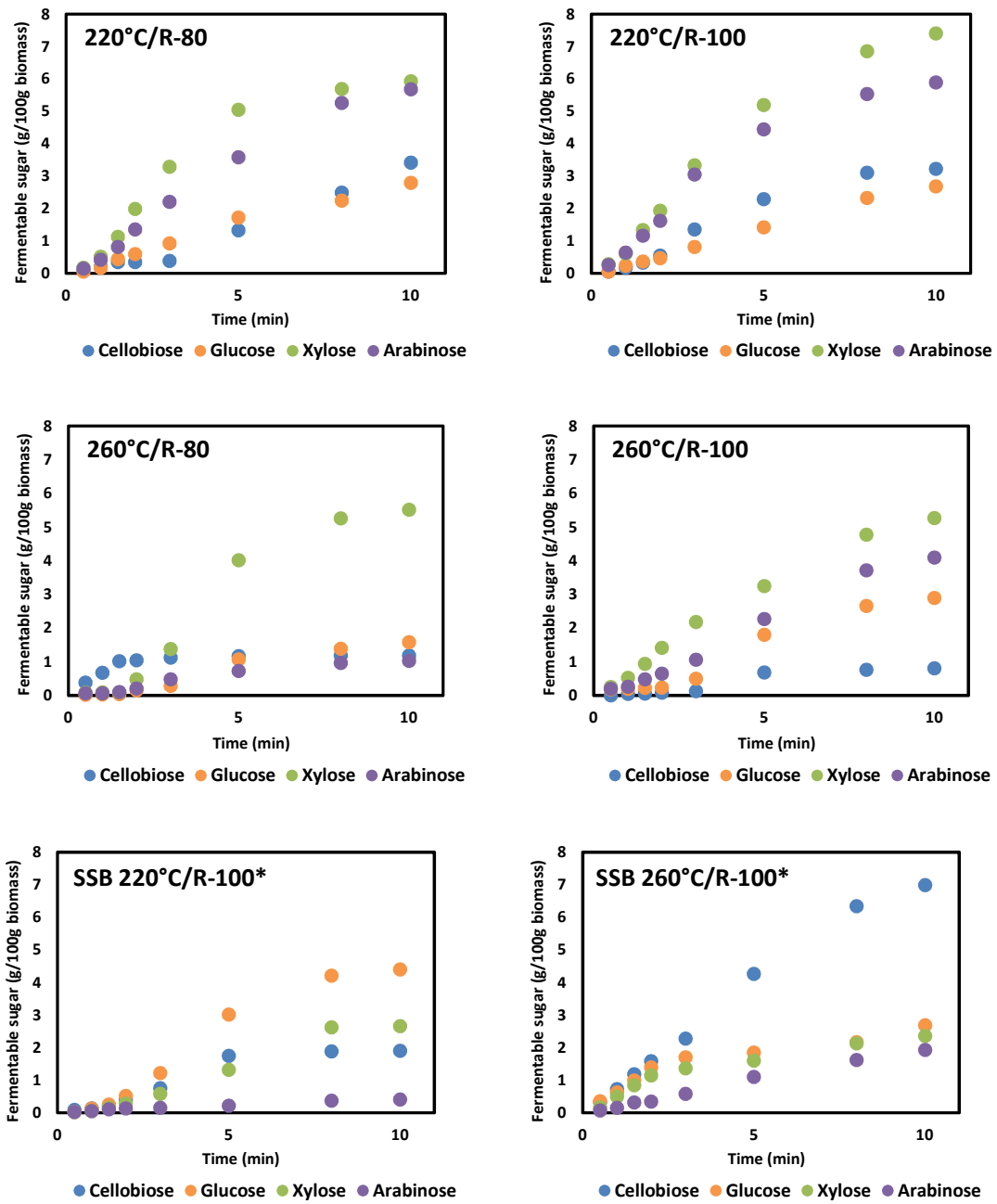


Fig. 4: Kinetic profile of sugars (accumulated samples) for untreated SSB and IL ([Bmim]Cl) pretreated SSB at 15 MPa.

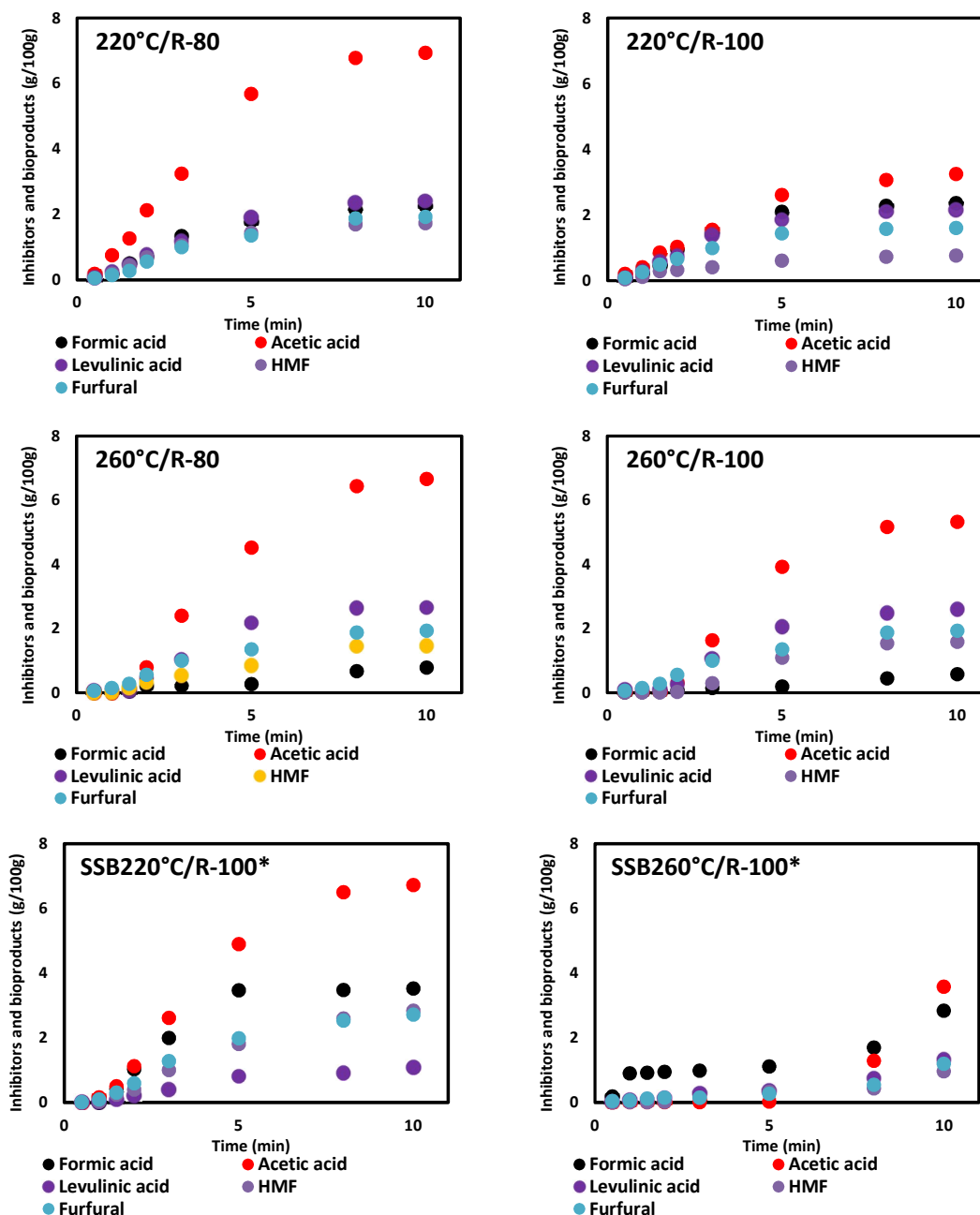


Fig. 5: Kinetic profile of bioproducts (accumulated samples) for untreated SSB and IL ([Bmim]Cl) pretreated SSB at 15 MPa.

SWH was also applied to dissociate lignocellulosic biomass from defatted grape seed, pressed palm fiber and coconut husk [23]. The authors evaluated the kinetic profile for total sugars, and obtained the maximum rates of hydrolysis for the defatted grape seed (0.26 g/min), pressed palm fiber (0.66 g/min), and coconut husk (0.9 g/min). These values are lower than those obtained for xylose in this work. This

confirms the promising strategy of using IL ([Bmim]Cl) to pretreat lignocellulosic biomass.

In the 220 °C/R-100 condition, the hydrolysis rate in the first 5 min for acetic acid is lower for pretreated SSB (0.52 g/min) when compared to untreated SSB (0.97 g/min). Acetic acid can reduce the capacity of microorganisms to produce ethanol [41]. Therefore, pretreated SSB subjected to 220 °C / R-100 presents high yields in sugars and low yields in acetic acid, favoring the viability of this strategy for ethanol production.

For both untreated SSB and pretreated SSB, in all experimental conditions evaluated for SWH, the kinetic profile for HMF, furfural and formic acid does not show a high change. Rapid degradation of cellulose and hemicelluloses (high acetic acid content) is seen in the first 5 min for all SWH condition for pretreated SSB.

Conclusion

SSB have been pretreated with IL ([Bmim]Cl) and high hemicelluloses content (90.07 %) was found using IL at 100 °C during 2 h. Delignification is seen for all pretreatment tests performed in the work. Pretreated SSB presented high FS yield (19.18 ± 0.50 g sugars/100 g sample) at 220 °C /R-100. For untreated SSB at the same SWH condition, Y_{FS} was 9.36 ± 0.35 g sugars/100 g sample. This indicates a 2.05 increase in Y_{FS} using pretreated SSB. Therefore, the use of undissolved SSB solid in ([Bmim]Cl) pretreatment as a raw material for the SWH process aiming at obtaining sugars and bioproducts may be a promising alternative.

Conflict of interest

The authors inform that there are no conflicts of interest.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), National Council of Technological and Scientific Development (CNPq: 407105/2016-6), the Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul (FAPERGS: 19/2551-0001261-6 and 19/2551-0001790-1), E. R. Abaide, F. D. Mayer and F. Castilhos and G. L. Zabet (304882/2018-6) and CNPq for the productivity grants.

REFERENCES

- [1] N.B. Appiah-Nkansah, J. Li, W. Rooney, D. Wang, A review of sweet sorghum as a viable renewable bioenergy crop and its techno-economic analysis, (2019). doi:10.1016/j.renene.2019.05.066.
- [2] A. Patel, A.R. Shah, Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products, *J. Bioresour. Bioprod.* 6 (2021) 108–128. doi:10.1016/j.jobab.2021.02.001.
- [3] A.A. Macedo, R.G. Medeiros, T.A.B. Silvério, D.L. Nelson, D.C. Souza Oliveira, A.B. dos Reis, Possibilities and Prospects Regarding Ethanol Production from Saccharin Sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench], *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–12. doi:10.1007/s42452-020-03912-7.
- [4] A.C. Vieira, L.L.N. Rocha, M.R.M. Chaves, I. Cesarino, A.L. Leão, Production of second-generation ethanol from saccharine sorghum bagasse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 655 (2017) 236–242. doi:10.1080/15421406.2017.1360711.
- [5] K.S. Vinutha, L. Rayaprolu, K. Yadagiri, A. V. Umakanth, J. V. Patil, P. Srinivasa Rao, Sweet Sorghum Research and Development in India: Status and Prospects, *Sugar Tech.* 16 (2014) 133–143. doi:10.1007/s12355-014-0302-9.
- [6] E.R. Abaide, C.C. Muller, C.P. Draszewski, M. V. Tres, M.A. Mazutti, G.L. Zabet, Chemistry of Ionic Liquid, Switchable Solvents, Supercritical Carbon Dioxide and Sub/Supercritical Water, in: Inamuddin, A.M. Asiri (Eds.), *Adv. Nanotechnol. Appl. Supercrit. Fluids*, Springer, 2020: pp. 165–198.
- [7] C.P. Draszewski, C.A. Bragato, D. Lachos-Perez, D. Celante, C.P. Frizzo, F. Castilhos, et al., Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production, *J. Supercrit. Fluids.* (2021) 105355. doi:10.1016/J.SUPFLU.2021.105355.
- [8] R.A. Dar, E.A. Dar, A. Kaur, U. Gupta Phutela, Sweet sorghum-a promising alternative feedstock for biofuel production, (2017). doi:10.1016/j.rser.2017.10.066.

- [9] Alokika, Anu, A. Kumar, V. Kumar, B. Singh, Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective, *Int. J. Biol. Macromol.* 169 (2021) 564–582. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175.
- [10] Z. Shen, K. Zhang, M. Si, M. Liu, S. Zhuo, D. Liu, et al., Synergy of lignocelluloses pretreatment by sodium carbonate and bacterium to enhance enzymatic hydrolysis of rice straw, *Bioresour. Technol.* 249 (2018) 154–160. doi:10.1016/j.biortech.2017.10.008.
- [11] J.M. Prado, D. Lachos-Perez, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, Subcritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review, *Food Bioprod. Process.* 98 (2016) 95–123. doi:10.1016/j.fbp.2015.11.004.
- [12] F. Vedovatto, G. Ugalde, C. Bonatto, S.F. Bazoti, H. Treichel, M.A. Mazutti, et al., Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars, *J. Supercrit. Fluids.* 167 (2021) 105043. doi:10.1016/j.supflu.2020.105043.
- [13] E.R. Abaide, S.R. Mortari, G. Ugalde, A. Valério, S.M. Amorim, M. Di Luccio, et al., Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode, *J. Clean. Prod.* 209 (2019) 386–397. doi:10.1016/j.jclepro.2018.10.259.
- [14] E.R. Abaide, G. Ugalde, M. Di Luccio, R. de F.P.M. Moreira, M. V. Tres, G.L. Zabet, et al., Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode, *Bioresour. Technol.* 272 (2019) 510–520. doi:10.1016/j.biortech.2018.10.075.
- [15] D. Lachos-Perez, F. Martinez-Jimenez, C.A. Rezende, G. Tompsett, M. Timko, T. Forster-Carneiro, Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization, *J. Supercrit. Fluids.* 108 (2016) 69–78. doi:10.1016/j.supflu.2015.10.019.
- [16] H. Xu, J. Peng, Y. Kong, Y. Liu, Z. Su, B. Li, et al., Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: A review, *Bioresour. Technol.* 310 (2020) 123416. doi:10.1016/j.biortech.2020.123416.

- [17] C.Y. Yang, T.J. Fang, Combination of ultrasonic irradiation with ionic liquid pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice straw, *Bioresour. Technol.* 164 (2014) 198–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.05.004.
- [18] G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, Ionic liquids: Applications and future trends in bioreactor technology, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8923–8930. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.161.
- [19] M. Montalbo-Lomboy, D. Grewell, Rapid dissolution of switchgrass in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by ultrasonication, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 588–599. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.06.013.
- [20] W. Xie, D. Zhou, Y. Ren, S. Tang, M. Kuang, S. kui Du, 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride pretreatment of cotton stalk and structure characterization, *Renew. Energy.* 125 (2018) 668–674. doi:10.1016/j.renene.2018.03.011.
- [21] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974–4975. doi:10.1021/ja025790m.
- [22] M.S.N. do. Santos, G.L. Zabet, M.A. Mazutti, G.A. Ugalde, K. Rezzadori, M. V. Tres, Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode, *Bioresour. Technol.* 306 (2020) 123129. doi:10.1016/j.biortech.2020.123129.
- [23] J.M. Prado, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, L.A. Follegatti-Romero, F. Maugeri Filho, M.A.A. Meireles, Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 89 (2014) 89–98. doi:10.1016/j.supflu.2014.02.017.
- [24] NREL, National Renewable Energy Laboratory, (2020).
- [25] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, et al., Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy.* 35 (2011) 298–307. doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.067.

- [26] B. Koo, J. Park, R. Gonzalez, H. Jameel, S. Park, Two-stage autohydrolysis and mechanical treatment to maximize sugar recovery from sweet sorghum bagasse, *Bioresour. Technol.* 276 (2019) 140–145. doi:10.1016/j.biortech.2018.12.112.
- [27] R.P. Martins, A.A. Schmatz, L.A. de Freitas, M.J.R. Mutton, M. Brienza, Solubilization of hemicellulose and fermentable sugars from bagasse, stalks, and leaves of sweet sorghum, *Ind. Crops Prod.* 170 (2021) 113813. doi:10.1016/j.indcrop.2021.113813.
- [28] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang, Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review, *Appl. Energy.* 104 (2013) 801–809. doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
- [29] X.W. Peng, J.L. Ren, L.X. Zhong, X.F. Cao, R.C. Sun, Microwave-induced synthesis of carboxymethyl hemicelluloses and their rheological properties, *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 570–576. doi:10.1021/jf1036239.
- [30] V. Sharma, P. Nargotra, B.K. Bajaj, Ultrasound and surfactant assisted ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse for enhancing saccharification using enzymes from an ionic liquid tolerant *Aspergillus assiutensis* VS34, *Bioresour. Technol.* 285 (2019) 121319. doi:10.1016/j.biortech.2019.121319.
- [31] J. Cai, W. Wu, R. Liu, G.W. Huber, A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 15 (2013) 1331–1340. doi:10.1039/c3gc36958g.
- [32] Y. Peng, S. Wu, The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 88 (2010) 134–139. doi:10.1016/j.jaap.2010.03.006.
- [33] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, S. Jeelani, Extraction and characterization of lignin from different biomass resources, *J. Mater. Res. Technol.* 4 (2015) 26–32. doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.009.
- [34] F. Da Cunha-Pereira, C.R. Matte, T.M.H. Costa, J. Dupont, M.A.Z. Ayub, Treatment and characterization of biomass of soybean and rice hulls using ionic liquids for the liberation of fermentable sugars, *An. Acad. Bras. Cienc.* 92 (2020)

- 1–16. doi:10.1590/0001-3765202020191258.
- [35] J. Zhang, L. Feng, D. Wang, R. Zhang, G. Liu, G. Cheng, Thermogravimetric analysis of lignocellulosic biomass with ionic liquid pretreatment, *Bioresour. Technol.* 153 (2014) 379–382. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.004.
- [36] A.S. Dotsenko, G.S. Dotsenko, O. V. Senko, N.A. Stepanov, I. V. Lyagin, E.N. Efremenko, et al., Complex effect of lignocellulosic biomass pretreatment with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid on various aspects of ethanol and fumaric acid production by immobilized cells within SSF, *Bioresour. Technol.* 250 (2018) 429–438. doi:10.1016/j.biortech.2017.11.064.
- [37] K.S. Kimon, E. Leslie Alan, D. William Orlando Sinclair, Enhanced saccharification kinetics of sugarcane bagasse pretreated in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride at high temperature and without complete dissolution, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9325–9329. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.072.
- [38] M.J. Cocero, Á. Cabeza, N. Abad, T. Adamovic, L. Vaquerizo, C.M. Martínez, et al., Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 133 (2018) 550–565. doi:10.1016/j.supflu.2017.08.012.
- [39] Y. Yu, H. Wu, Effect of Ball Milling on the Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water, *Environ. Energy Eng.* 57 (2011) 793–800.
- [40] A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey, Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 548–565. doi:10.1016/j.rser.2015.06.032.
- [41] F. Vedovatto, C. Bonatto, S.F. Bazoti, B. Venturin, S.L. Alves., A. Kunz, et al., Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis, *Bioresour. Technol.* 328 (2021). doi:10.1016/j.biortech.2021.124837.

4 CONCLUSÕES GERAIS

O estudo mostra que o líquido iônico, 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim]Cl, é eficaz na dissolução da celulose e, assim, produzir um sólido não dissolvido rico em hemiceluloses. O tempo de pré-tratamento sob aquecimento convencional a 100 °C de 2 horas já foi suficiente para um elevado enriquecimento em hemiceluloses (90.07 %) e deslignificação (76.9 %). Ao se avaliar os resultados obtidos com relação ao rendimento em açúcares, é importante notar o grande aumento deste parâmetro quando se observa o rendimento ($19,18 \pm 0,50$ g/100g biomassa) obtido para o bagaço de sorgo sacarino submetido ao pré-tratamento e hidrólise com água subcrítica a 220 °C e razão solvente/alimentação igual a 100 e o rendimento obtido ($09,36 \pm 0,35$ g/100g biomassa) para o bagaço de sorgo sacarino submetido a mesma condição, mas sem passar pela etapa de pré-tratamento. Como esse aumento é expressivo (2,05 vezes), há uma tendência positiva ao uso de pré-tratamento de bagaço de sorgo sacarino utilizando 1-butil-3-metilimidazólio com intuito de aprimorar os resultados obtidos na hidrólise. Porém, o uso do LI apresenta alguns desafios, principalmente relacionados ao alto custo, o que sugere que métodos de recuperação e reutilização são interessantes. Assim, um estudo da eficiência do LI após recuperação seria necessário para saber se há a perda das propriedades durante este processo.

5 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a recuperação do líquido iônico e seu reuso;
- Avaliar o uso de um preparo de amostra para obter a celulose da fração solubilizada no líquido após o pré-tratamento;
- Avaliar o uso da fração rica em celulose para a etapa de hidrólise com água subcrítica;
- Realizar uma avaliação energética de todo o processo integrado;

REFERÊNCIAS

- ABUSHAMMALA, Hatem; MAO, Jia. A Review on the Partial and Complete Dissolution and Fractionation of Wood and Lignocelluloses Using Imidazolium Ionic Liquids. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 195, 11 jan. 2020.
- ADITIYA, H. B.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; NUR, H.; SEBAYANG, A. H. Second Generation Bioethanol Production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 631-653, dezembro 2016.
- BARBOSA, Milson dos Santos. **Aplicação de líquidos iônicos à base de fosfônio na biocatálise**. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado). – Curso de Engenharia de Processos Universidade tiradentes – UNIT, Aracaju – SE, 2017.
- BISWAS, Bijoy; KUMAR, Jitendra; BHASKAR, Thallada. Advanced Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Bio-Oil Production. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, p. 245-266, 2019.
- CARVALHO, Wender Santana. **Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores**. 2016. 230 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- CASTRO-PUYANA, María; MARINA, María Luisa; PLAZA, Merichel. Water as green extraction solvent: principles and reasons for its use. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 31-36, jun. 2017.
- CELIK TAS, Melih Soner; YAGLIKCI, Mine; MALEKI, Farshid Khosravi. Subcritical water extraction derived lignin for creation of sustainable reinforced composite materials. **Polymer Testing**, v. 77, p. 105918, ago. 2019
- CHEN, Z.; WAN, C.. Ultrafast Fractionation of Lignocellulosic Biomass by Microwave-Assisted Deep Eutectic Solvent Pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 532–537, 2018.
- COCERO, María José; CABEZA, Álvaro; ABAD, Nerea; ADAMOVIC, Tijana; VAQUERIZO, Luis; MARTÍNEZ, Celia M.; PAZO-CEPEDA, María Victoria. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550-565, mar. 2018.
- CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Análise mensal: Sorgo**. Março 2018 – safra 20127/2018. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. Março de 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do->

mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-sorgo>. Acesso em: 16 jan. 2020.

ELGHARBAWY, Amal A.; ALAM, Md Zahangir; MONIRUZZAMAN, Muhammad; GOTO, Masahiro. Ionic liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 109, p. 252-267, maio 2016.

EMBRAPA, Sistemas de Produção. **Cultivo do sorgo**. Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: 16 jan. 2020.

HALDAR, Dibyajyoti; PURKAIT, Mihir Kumar. Lignocellulosic conversion into value-added products: a review. **Process Biochemistry**, v. 89, p. 110-133, fev. 2020.

ISHIZAKI, Haruki; HASUMI, Keiji. Ethanol Production from Biomass. **Research Approaches To Sustainable Biomass Systems**, p. 243-258, 2014.

KNEZ, Ž.; MARKOČIČ, E.; HRNČIČ, M. KNEZ; RAVBER, M.; IKERGET, M.. High Pressure Water Reforming of Biomass for Energy and Chemicals: a short review. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 46-52, jan. 2015.

KOMURA, Rodrigo Kenji. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 50 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

LESKINEN, T.; KING, A.W.; ARGYROPOULOS, D.S. Fractionation of Lignocellulosic Materials With Ionic Liquids. **Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids**; Springer: New York, NY, USA, 2014; pp. 145–168.

LI, Zhijian; YANG, Xiaohan; LI, Wei; LIU, Hanbin. Stimuli-responsive cellulose paper materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 350-363, abr. 2019.

LIU, Chen-guang; XIAO, Yi; XIA, Xiao-xia; ZHAO, Xin-qing; PENG, Liangcai; SRINOPHAKUN, Penjit; BAI, Feng-wu. Cellulosic ethanol production: progress, challenges and strategies for solutions. : Progress, challenges and strategies for solutions. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 3, p. 491-504, maio 2019.

MACHMUDAH, Siti; WAHYUDIONO; KANDA, Hideki; GOTO, Motonobu. Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water. **Water Extraction Of Bioactive Compounds**, p. 69-107, 2017.

MAHMOOD, Hamayoun; MONIRUZZAMAN, Muhammad; IQBAL, Tanveer; KHAN, Maria Jafar. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for

biofuels and value-added products. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 18-24, dez. 2019.

MAITAN-ALFENAS, Gabriela Piccolo; VISSER, Evan Michael; GUIMARÃES, Valéria Monteze. Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Converting Food Waste In Valuable Products. **Current Opinion In Food Science**, v. 1, p. 44-49, fev. 2015.

MARTINS, Rodrigo Pagano. **Extração de hemicelulose e açúcares fermentáveis do bagaço, colmo e folha do sorgo sacarino**. 84 f. Dissertação (Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2020.

MARTÍNEZ-PATIÑO, José Carlos; RUIZ, Encarnación; ROMERO, Inmaculada; CARA, Cristóbal; LÓPEZ-LINARES, Juan Carlos; CASTRO, Eulogio. Combined Acid/Alkaline-Peroxide Pretreatment Of Olive Tree Biomass For Bioethanol Production. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 326-335, set. 2017.

MELLO, Ana Luiza Cunha de. **Obtenção dos nanocristais de celulose e sua modificação utilizando 3-isopropenil- α,α' -dimetilbenzil isocianato (TMI)**. 2021. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

MOHAN, Mood; BANERJEE, Tamal; GOUD, Vaibhav V.. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 244-252, set. 2015.

MONTALBO-LOMBOY, Melissa; GREWELL, David. Rapid dissolution of switchgrass in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 588-599, jan. 2015.

NAKAEMA, Hugo. **Estratégias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

NARGOTRA, Parushi; SHARMA, Vishal; GUPTA, Mahak; KOUR, Simranjeet; BAJAJ, Bijender Kumar. Application of ionic liquid and alkali pretreatment for enhancing saccharification of sunflower stalk biomass for potential biofuel-ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 560-568, nov. 2018.

OLIVEIRA, Fernanda de. **Aproveitamento do farelo residual do processamento de fécula de mandioca na produção de bioetanol**. 2011. 84 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. 2011.

OLIVEIRA, Mariana Roldi de. **HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ (Ananas erectifolius)**:: obtenção e caracterização de películas poliméricas. 2017. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

PANG, Long; GAO, Zideng; FENG, Haojie; WANG, Shunyi; WANG, Qiuyun. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: a review of modifications and applications. : A review of modifications and applications. **Journal Of Controlled Release**, v. 316, p. 105-115, dez. 2019.

PHANTHONG, Patchiya; REUBROYCHAROEN, Prasert; HAO, Xiaogang; XU, Guangwen; ABUDULA, Abuliti; GUAN, Guoqing. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32-43, abr. 2018.

PRADO, Juliana M.; LACHOS-PEREZ, Daniel; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A.. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: a review. **Food And Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95-123, abr. 2016.

RAI, Rohit; BIBRA, Mohit; CHADHA, B.s.; SANI, Rajesh K.. Enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass with doping of a highly thermostable recombinant laccase. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 232-237, set. 2019.

RATNAVATHI, C. V.; PATIL, J. V.; CHAVAN, U. D. **Sorghum Biochemistry**: an industrial perspective. Londres: Academic Press, 2016. 253 p.

RAUD M, KIKAS T, SIPPULA O, SHURPALI NJ. Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, p. 44–56, abril 2019.

ROCHA, Enio Gomes de Azevedo. **Síntese, caracterização, uso e reciclo de líquidos iônicos próticos no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração**. 2016. 58 p. Tese (doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas -SP.

ROHOWSKY, Bernd; HÄßLER, Thomas; GLADIS, Arne; REMMELE, Edgar; SCHIEDER, Doris; FAULSTICH, Martin. Feasibility Of Simultaneous Saccharification And Juice Co-Fermentation On Hydrothermal Pretreated Sweet Sorghum Bagasse For Ethanol Production. **Applied Energy**, v. 102, p. 211-219, fev. 2013.

RUAN, Roger; ZHANG, Yanning; CHEN, Paul; LIU, Shiyu; FAN, Liangliang; ZHOU, Nan; DING, Kuan; PENG, Peng; ADDY, Min; CHENG, Yanling. Biofuels: introduction.

Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels, p. 3-43, 2019.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões; RODRIGUEZ, Norberto Mário; MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; PILÓ-VELOSO, Dorila. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, out. 2001.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. de; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T.. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SHEN, Z.; ZHANG, K.; SI, M.; LIU, M.; ZHUO, S.; LIU, D.; REN, D.; YAN, X.; SHI, Y. Synergy Of Lignocelluloses Pretreatment By Sodium Carbonate And Bacterium To Enhance Enzymatic Hydrolysis Of Rice Straw. **Bioresour. Technol.** v. 249, p. 154-160, 2018.

SILVA, Leyla Rosane de Oliveira, TESHIMA, Raphaela Hikari Lima. **Estudo sobre a utilização de fontes de energias renováveis e suas principais tendências**. 2018. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) - Curso de Engenharia Civil, Centro Universitário CESMAC, Maceió, 2018.

SILVA, Thiago Alves Lopes. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SINGH, Rawel; KRISHNA, Bhavya B.; KUMAR, Jitendra; BHASKAR, Thallada. Opportunities For Utilization Of Non-Conventional Energy Sources For Biomass Pretreatment. **Bioresour. Technol.**, v. 199, p. 398-407, jan. 2016.

SINGH, Sandip K.. Solubility Of Lignin And Chitin In Ionic Liquids And Their Biomedical Applications. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 265-277, jul. 2019.

SOUZA, Liliana Bernardino de Oliveira e. **Pré-tratamento Organossolve da Biomassa Residual de Eucalipto Utilizando Etanol**. 2021.101 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) - Universidade de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

- TIAN, Shuang-Qi; ZHAO, Ren-Yong; CHEN, Zhi-Cheng. Review Of The Pretreatment And Bioconversion Of Lignocellulosic Biomass From Wheat Straw Materials. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 483-489, ago. 2018.
- TIMUNG, Robinson; GOUD, Vaibhav V.. Subcritical Water Hydrolysis Of Spent Java Citronella Biomass For Production Of Reducing Sugar. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 23128-23135, 2018.
- TORRES-MAYANGA, P.C.; AZAMBUJA, S.P.H.; TYUFEKCHIEV, M.; TOMPSETT, G.A.; TIMKO, M.T.; GOLDBECK, R.; ROSTAGNO, M.A.; FORSTER-CARNEIRO, T.. Subcritical Water Hydrolysis Of Brewer's Spent Grains: Selective Production Of Hemicellulosic Sugars (C-5 Sugars). **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 19-30, mar. 2019.
- TRINH, Ly Thi Phi; LEE, Young Ju; LEE, Jae-Won; LEE, Hong-Joo. Characterization Of Ionic Liquid Pretreatment And The Bioconversion Of Pretreated Mixed Softwood Biomass. **Biomass And Bioenergy**, v. 81, p. 1-8, out. 2015.
- TU, Wei-Chien; HALLETT, Jason P.. Recent Advances In The Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 11-17, dez. 2019.
- USMANI, Zeba; SHARMA, Minaxi; GUPTA, Pratishta; KARPICHEV, Yevgen; GATHERGOOD, Nicholas; BHAT, Rajeev; GUPTA, Vijai Kumar. Ionic Liquid Based Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass For Enhanced Bioconversion. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 123003, maio 2020.
- VANCOV, T.; ALSTON, A. S.; BROWN, T.; MCINTOSH, S. Use Of Ionic Liquids In Converting Lignocellulosic Material To Biofuels. **Renew Energy**, v. 45, p. 1-6, 2012.
- VINUTHA, K. S.; RAYAPROLU L.; YADAGIRI, K.; UMAKANTH, A. V.; PATIL, J. V.; RAO, P. S. Sweet Sorghum Research and Development in India: Status and prospects. **Sugar Tech**, v.16, n.2, p.133-143, 2014.
- XIE, Wei; ZHOU, Dayun; REN, Yanjing; TANG, Shurong; KUANG, Meng; DU, Shuang-Kui. 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Pretreatment Of Cotton Stalk And Structure Characterization. **Renewable Energy**, v. 125, p. 668-674, set. 2018.
- YUAN, Xingzhong; XIONG, Ting; YAO, Sai; LIU, Chao; YIN, Yaonan; LI, Huancheng; LI, Ningsheng. A Real Field Phytoremediation Of Multi-Metals Contaminated Soils By Selected Hybrid Sweet Sorghum With High Biomass And High Accumulation Ability. **Chemosphere**, v. 237, n. 124536, dez. 2019.