

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

Juliana Almeida Gonçalves

**HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA  
CATALISADA POR  $WO_3/ZrO_2$  PARA CONVERSÃO DE AÇÚCARES  
EM PLATAFORMAS QUÍMICAS**

Santa Maria, RS

2022

**Juliana Almeida Gonçalves**

**HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA  
CATALISADA POR  $WO_3/ZrO_2$  PARA CONVERSÃO DE AÇÚCARES  
EM PLATAFORMAS QUÍMICAS**

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. Ronaldo Hoffmann

Santa Maria, RS

2022

Gonçalves, Juliana Almeida  
HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA  
CATALISADA POR WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> PARA CONVERSÃO DE AÇÚCARES EM  
PLATAFORMAS QUÍMICAS / Juliana Almeida Gonçalves.- 2022.  
65 p.; 30 cm

Orientador: Ronaldo Hoffmann  
Coorientador: Flávio Dias Mayer  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2022

1. Hidrólise com água subcrítica 2. Casca de arroz 3.  
Plataformas Químicas 4. Conversão de açúcares I. Hoffmann,  
Ronaldo II. Mayer, Flávio Dias III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, JULIANA ALMEIDA GONÇALVES, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Juliana Almeida Gonçalves**

**HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA  
CATALISADA POR WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> PARA CONVERSÃO DE AÇÚCARES  
EM PLATAFORMAS QUÍMICAS**

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 23 setembro de 2022:**

---

**Ronaldo Hoffmann, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Flávio Dias Mayer, Dr. (UFSM)**  
(Coorientador)

---

**Juliana Ferreira Soares, Dra. (UDESC)**

---

**Paulo Roberto dos Santos Salbego, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2022

## DEDICATÓRIA

À minha mãe Candida Margarete Almeida Gonçalves e meu pai Antonio Carlos Gonçalves, por estarem sempre presente e por serem o meu pilar, não só durante este percurso que nem sempre foi fácil, mas durante a vida. Sem esquecer, todo o esforço que fizeram e por acreditarem sempre em mim. Sem vocês, meus amores, nada disto seria possível. A minha irmã por todo apoio, força, conselhos e principalmente o incentivo para seguir em frente.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida e pela bondade que sempre me acompanharam. Gratidão por chegar até aqui, por me dar forças para eu nunca desistir dos meus objetivos por mais difíceis que eles sejam e me fazer entender que os sonhos dele são sempre muito maiores que os meus.

Ao meu orientador prof. Ronaldo Hoffmann pela confiança e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado.

Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Flávio Dias Mayer por sua colaboração, suas dicas e orientações me fizeram ser uma profissional melhor, sem dúvida.

Ao prof. Ederson Rossi Abaide expresse minha profunda gratidão por toda sua ajuda, sempre me encorajando a prosseguir, pela inspiração e empolgação que trazia com cada resultado, auxiliando diretamente nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Agradecimento especial à Crisleine Draszewski por todo apoio e a força imensurável, sem você essa conquista não seria possível, meu muito obrigado por ter caminhado comigo na conclusão dessa etapa da minha vida.

As amigas e amigos, que compreenderam a minha ausência em festas, tragos e risadas.

À Universidade Federal de Santa Maria pelo ensino de excelência, em especial ao Departamento de Engenharia Química, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos professores que contribuíram para a minha formação.

A todos os demais que, de alguma maneira, contribuíram para que tudo pudesse se concretizar. Só tenho a agradecer.

*“Reze e trabalhe, fazendo de conta que esta vida é um dia de capina com sol quente, que às vezes custa mais a passar, mas sempre passa. E você ainda pode ter muito pedaço bom de alegria...Cada um tem a sua hora e a sua vez: você há de ter a sua”  
(Guimarães Rosa)*

## RESUMO

### HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA DA CASCA DE SOJA CATALISADA POR WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> PARA CONVERSÃO DE AÇÚCARES EM PLATAFORMAS QUÍMICAS

AUTOR: Juliana Almeida Gonçalves

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

Milhões de toneladas de casca de soja são produzidas anualmente no Brasil, que é um resíduo lignocelulósico com potencial para ser utilizado como matéria-prima na produção de açúcares (Glicose, Celobiose, Xilose e Arabinose) e, principalmente, plataformas químicas. O 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico são os principais produtos químicos derivados da biomassa. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a conversão dos açúcares em químicos via hidrólise com água subcrítica catalisada por WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. O efeito da temperatura (240 °C e 280 °C) e a presença de WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com 5, 10 e 20% W foram avaliados em relação ao rendimento de açúcares fermentescíveis ( $Y_{FS}$ ) e rendimento de plataformas químicas ( $Y_{PC}$ ). O maior  $Y_{PC}$  de  $12,91 \pm 1,08$  g/100g de biomassa foi alcançado a 240°C com WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20%W simultaneamente ao baixo  $Y_{FS}$  ( $4,43 \pm 0,21$  g/100g de biomassa), indicando a conversão dos açúcares em químicos. Maiores concentrações de ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico foram obtidas a 240°C com WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20%W, enquanto maior conversão para 5-hidroximetilfurfural e furfural foi a 280°C com WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20% W. Os resultados confirmaram o potencial da hidrólise com água subcrítica catalisada por WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> da casca de soja na conversão de açúcares em plataformas químicas.

**Palavras-chave:** Solvente alternativo; Água subcrítica; Biomassa Lignocelulósica; Conversão açúcares; Plataforma químicas.



## ABSTRACT

### SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS OF SOYBEAN HUSK CATALYZED BY $WO_3/ZrO_2$ FOR ENHANCE CONVERSION OF SUGAR TO PLATFORM CHEMICALS

AUTHOR: Juliana Almeida Gonçalves  
ADVISOR: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

Millions tons of soybean husk are annually produced in Brazil, a lignocellulosic residue which have potential to be utilized as feedstock in the production of sugars (Glucose, Cellobiose, Xylose and Arabinose) and, specially, platform chemicals. 5-hydroxymethylfurfural, furfural, formic acid, acetic acid and levulinic acid are the main biomass-derived chemicals. Therefore, the aim of this study was to assess the conversion of soybean husk into sugars and platform chemicals via subcritical water hydrolysis catalyzed by  $WO_3/ZrO_2$ . The effect of temperature (240 °C and 280 °C) and the presence of  $WO_3/ZrO_2$  with of 5, 10 and 20% W were assessed in relation to fermentable sugars yield ( $Y_{FS}$ ) and platform chemicals yield ( $Y_{PC}$ ). The higher  $Y_{PC}$  of  $12.91 \pm 1.08$  g/100g biomass was achieved at 240 °C with  $WO_3/ZrO_2$  20%W simultaneously to low  $Y_{PC}$  ( $4.43 \pm 0,21$  g/100g biomass), indicating the catalyzed conversion of sugars into platform chemicals. Higher concentration of formic acid, acetic acid and levulinic acid were obtained at 240 °C with  $WO_3/ZrO_2$  20%W, while higher conversion to 5-hydroxymethylfurfural and furfural was at 280 °C with  $WO_3/ZrO_2$  20%W. The results confirmed the potential of  $WO_3/ZrO_2$  catalyzed subcritical water hydrolysis of soybean husk into sugars and platform chemicals.

**Keyword:** Alternative solvent; Subcritical water; Lignocellulosic biomass; Conversion of sugars; Platform chemicals.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>2G</b>	Segunda geração
<b>AA</b>	Ácido acético
<b>AF</b>	Ácido fórmico
<b>ALE</b>	Ácido Levulínico
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>CONAB</b>	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>FS</b>	Açúcares fermentescíveis
<b>HAS</b>	Hidrólise com água subcrítica
<b>5 – HMF</b>	5-Hidroximetilfurfural
<b>TI</b>	Titânio
<b>O</b>	Oxigênio
<b>PC</b>	Plataformas químicas
<b>W</b>	Tungstênio
<b>Yfs</b>	Rendimento de açúcares fermentescíveis
<b>Ypc</b>	Rendimento de plataformas químicas
<b>Zr</b>	Zircônio

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da biomassa lignocelulosica .....	17
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose .....	18
Figura 3 – Principais compostos de estrutura das hemiceluloses.....	19
Figura 4 – Formação do furfural a partir da xilose .....	20
Figura 5 – Aplicabilidade do Agroresíduo Casca de soja .....	23
Figura 6 – Processos de conversão da biomassa.....	24
Figura 7 – Estado físico da água em diferentes temperaturas e pressões.....	26

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
1.1	OBJETIVOS .....	15
1.1.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>15</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>15</b>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	15
2.1.1	<b>Celulose .....</b>	<b>17</b>
2.1.2	<b>Hemiceluloses .....</b>	<b>18</b>
2.1.3	<b>Lignina .....</b>	<b>20</b>
2.2	CASCA DE SOJA .....	21
2.3	Processos de conversão de biomassa lignocelulósica .....	23
2.3.1	<b>Hidrólise.....</b>	<b>24</b>
2.3.2	<b>Hidrólise com água subcrítica (HAS) .....</b>	<b>25</b>
2.3.3	<b>Plataformas químicas provenientes de biomassas lignocelulósicas....</b>	<b>28</b>
2.5	ESTADO DA ARTE .....	32
1	Introduction .....	35
2	Materials and methods.....	36
3	Results and discussion .....	39
4	Conclusion .....	51
3	CONCLUSÕES GERAIS .....	58
4	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	58
5	REFERÊNCIAS .....	59

## 1 INTRODUÇÃO

A casca de soja é o principal resíduo da indústria processadora de soja (óleo de soja, farelo de soja, lecitina e outros). A produção de soja no Brasil na safra de 2019/2020 foi de 124 milhões de toneladas, sendo 66% disto destinado à exportação (CONAB 2021). A casca de soja é removida mecanicamente nas primeiras etapas do processamento, quando os grãos são quebrados e as cascas removidas por aspiração. Sem utilização na indústria, a casca de soja é comercializada como ração animal, utilizada na dieta de ruminantes, em rações com baixo teor de gordura para animais domésticos e aditivos de massa em alimentos (ALALWAN, 2019). Entretanto, devido a composição da casca de soja, esta pode ser reaproveitada de maneira a aumentar o valor agregado. Considerando o beneficiamento de soja no país e que a casca corresponde de 5% do grão, pode se estimar uma geração de, aproximadamente, 2,0 milhões de toneladas de casca de soja.

Com relação à sua composição química, a casca do grão de soja é a parte que apresenta o maior percentual de carboidratos (cerca de 86%). Apresenta ainda 9% de proteínas, 1% de lipídios e 1% de cinzas (com base na massa seca). A celulose e as hemiceluloses representam 35,8% e 23,1% do peso seco total da casca do grão de soja, respectivamente. A lignina, por sua vez, é responsável por 9,1% do peso (DE PRETTO et al., 2018). Nesse contexto a biomassa lignocelulósica é considerada uma alternativa para produção de biocombustíveis renováveis devido à sua capacidade de conversão e ampla disponibilidade (NEW et al., 2019).

A dissociação da celulose e hemicelulose pode ocorrer pelo processo de hidrólise. Existem alguns exemplos de processos de hidrólise sendo investigados na literatura: a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar (RABELO et al., 2011), a hidrólise ácida da casca de soja (CASSALES et al., 2011) e a hidrólise com água subcrítica da palha de arroz (ABAIDE et al., 2019b) e de resíduos de noqueira-pecã (SANTOS et al., 2020). O processo de hidrólise com água subcrítica é uma alternativa que tem sido amplamente investigada para a produção de açúcares fermentescíveis (CARDENAS-TORO et al., 2014; LACHOS-PEREZ et al., 2016). É um processo rápido e utiliza apenas água como solvente, apresentando a inofensividade do solvente, em comparação a outros processos (ZHU et al., 2011).

Os processos geralmente utilizados para essa dissociação são a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. No entanto, ambos os processos apresentam desvantagens

associadas à aplicação industrial. Na hidrólise ácida, ocorre a formação de produtos inibidores que afetam a subsequente fermentação e o uso de alguns ácidos pode ocasionar a corrosão em equipamentos, enquanto a hidrólise enzimática apresenta um alto custo e longo tempo de reação (ABAIDE et al., 2019b).

Diante das desvantagens associadas aos processos citados, vem crescendo a quantidade de estudos que aplicam a hidrólise com água subcrítica para promover a dissociação da celulose e da hemicelulose presentes em diferentes biomassas lignocelulósicas. O uso da água apresenta vantagens em comparação aos reagentes utilizados na hidrólise ácida e enzimática, como uma menor geração de resíduos e produtos inibidores, tempos de reação mais curtos, redução na corrosão gerada, menor custo e não emprego de solventes tóxicos (LACHOS-PEREZ et al., 2016).

A produção das moléculas denominadas plataformas químicas com alto rendimento ainda é um desafio industrial na rota reacional de aproveitamento da biomassa, principalmente se tratando de HMF a partir de glicose e furfural a partir de xilose (Gallo, et al., 2017). No entanto, é desafiador a comercialização de compostos químicos obtidos a partir de fontes renováveis, o qual está relacionado com o custo de produção, que inúmeras vezes é superior aos produtos oriundos diretamente do petróleo ou do gás natural (Richard Taylor, et al., 2015).

Neste sentido, o desenvolvimento de novos catalisadores pode colaborar na solução dos desafios mencionados anteriormente. Por exemplo, a utilização de catalisadores heterogêneos no fracionamento da biomassa evitaria o uso de catalisadores corrosivos. Em condições adequadas, é possível substituir catalisadores homogêneos clássicos por catalisadores heterogêneos sem perda de seletividade para o produto desejado. Do mesmo modo, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais permite que mais de uma etapa de reação seja realizada em um único reator (Kohli, 2019).

Um dos principais problemas da conversão de biomassa em açúcares e seus derivados está baseado no baixo rendimento dessa conversão. Pattnaik et al. (2021) demonstraram que os catalisadores ácidos bifuncionais possuindo sítios de ácido de Lewis e de Brønsted (por exemplo,  $WO_3-ZrO_2$ ,  $WO_3-TiO_2$  e  $WO_3-ZrO,5TiO,5O_2$ ) demonstraram maior conversão em açúcares (88,6-92,0%) e rendimento de furfural (44,2–51,0%) e de ácido levulínico (31,0–34,0%), resultado da presença de uma maior quantidade de sítios ácidos.

Portanto, há a necessidade do desenvolvimento de novas rotas que utilizem tecnologias capazes de gerar altas taxas de conversão de biomassa em açúcares fermentescíveis e, posteriormente, fazer com que a conversão desses resulte em produtos de interesse industrial, como o ácido levulínico, hidroximetilfurfural, furfural, ácido acético e ácido fórmico. Com base nisso, o processo de hidrólise com água subcrítica da casca de soja associado a catalisadores bifuncionais é foco deste estudo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do estudo foi avaliar o processamento da casca de soja a partir do processo de hidrólise com água subcrítica catalisada por  $WO_3/ZrO_2$ , visando o aumento da conversão dos açúcares em plataformas químicas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar a composição lignocelulósica, umidade, extrativos e teor de cinzas da casca de soja;
2. Sintetizar o catalisador  $WO_3/ZrO_2$ , para 3 proporções diferentes;
3. Caracterizar os catalisadores com relação a cristalinidade (DRX) e a área superficial (BET);
4. Realizar o processo de hidrólise com água subcrítica da casca de soja sem e com catalisador, avaliando o efeito de diferentes temperaturas e proporções de tungstênio no catalisador, com relação a composição do hidrolisado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

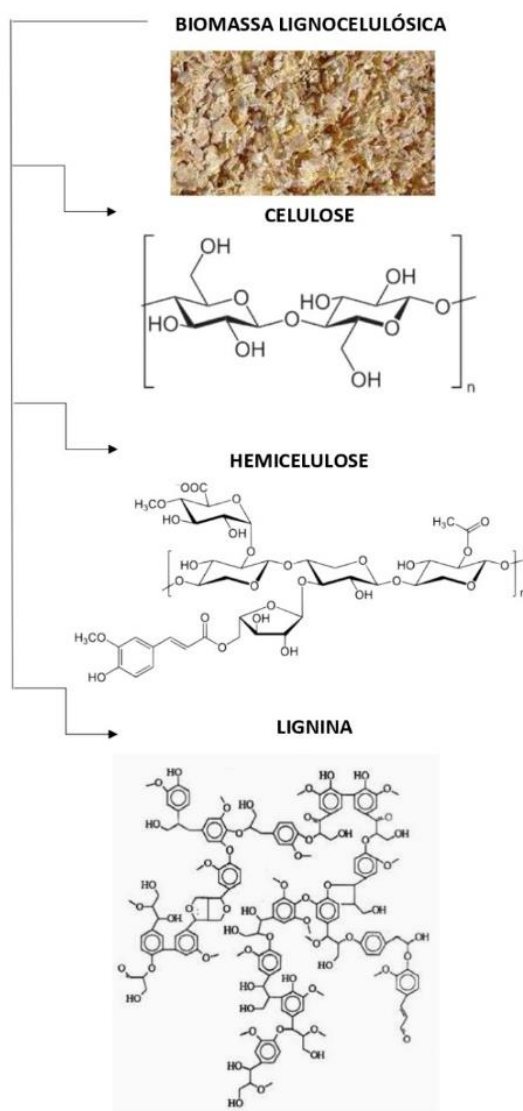
De acordo com a legislação da União Europeia, a biomassa é a fração biodegradável de produtos, subprodutos e resíduos de origem biológica da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura e indústrias relacionadas, bem

como resíduos urbanos e industriais (União Europeia, 2021). A biomassa tem sido usada como fonte de combustível desde que a humanidade aprendeu a fazer fogo e serviu como fonte primária de energia antes que os combustíveis fósseis se tornassem comuns no século XX. (BASU, P. 2018).

Diferentemente de outras matérias-primas, a biomassa é bastante versátil quanto aos seus produtos, podendo gerar calor, eletricidade, combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, além de uma variedade de compostos químicos (Simonetti, D. A.; Dumesic, J, 2008). A biomassa lignocelulósica consiste principalmente de celulose (45%), hemiceluloses (25%), lignina (25%) e pequenas quantidades de outras substâncias (5%), tais como óleos, gorduras, proteínas, ésteres e compostos inorgânicos. A Figura 1 apresenta uma representação esquemática para biomassa de origem lignocelulósica demonstrando as estruturas majoritárias (PANWAR, 2012).



Figura 1: Representação da biomassa lignocelulósica.



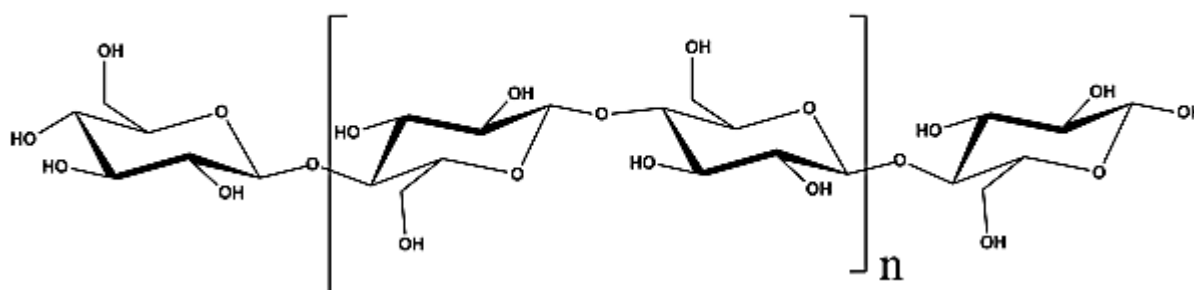
Fonte: Autora, 2022

### 2.1.1 Celulose

A celulose, polímero de glicose com parte cristalina e amorfa, é um composto não polar a baixa temperatura. 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), conforme observado na Figura 2.

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 compostos químicos inibidores da fermentação, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), que precisa ser removido do hidrolisado para a fermentação, mas que pode ser utilizado na produção de poliésteres, poliamidas e poliuretano, (PANG *et al.*, 2019).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose



Fonte: Adaptado de Santos et al., 2021

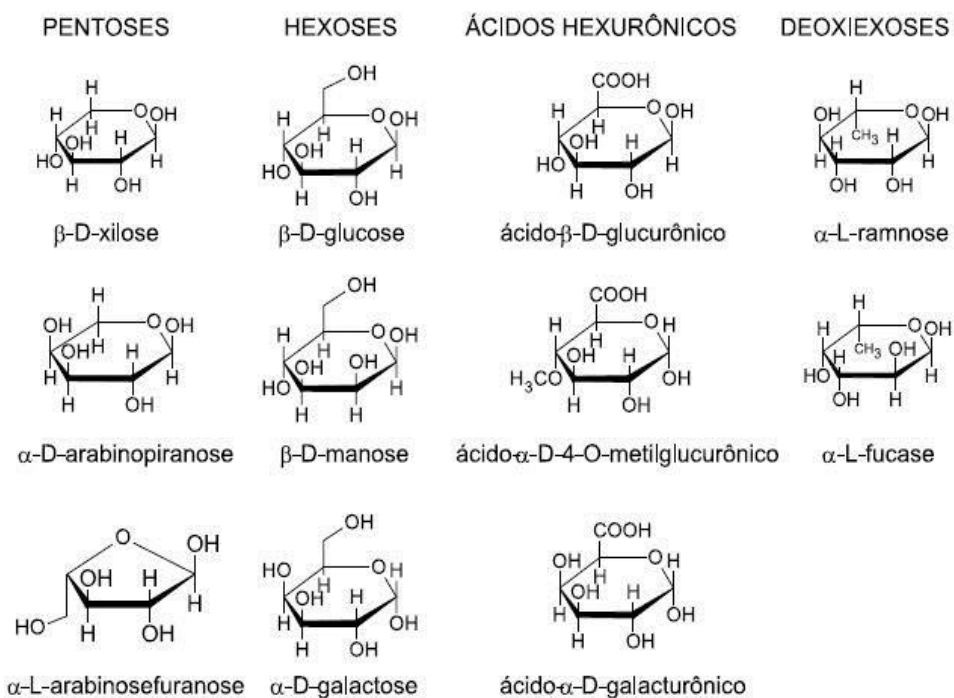
### 2.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polímeros de menor peso molecular que a celulose, possuem uma estrutura amorfa que são compostas por vários oligômeros diferentes, como xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano e xiloglucano. Seus heteropolímeros são compostos de diferentes unidades de monossacarídeos de 5 e 6 carbonos, incluindo pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e açúcares acetilados (ver Figura 3) (GE *et al.*, 2018). As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, contêm ramificações entre suas cadeias e apresentam baixo grau de polimerização, sendo, portanto, mais facilmente hidrolisáveis que a celulose.

A Figura 3 apresenta os principais compostos das hemiceluloses. A natureza amorfa das hemiceluloses, bem como um baixo grau de polimerização e a possível submissão em processos de pré-tratamento aumentam seu uso para várias

aplicações industriais, como na produção de hidrogéis, carreadores de medicamentos e cosméticos (ASHOKKUMAR *et al.*, 2022).

Figura 3 – Principais compostos da estrutura das hemiceluloses



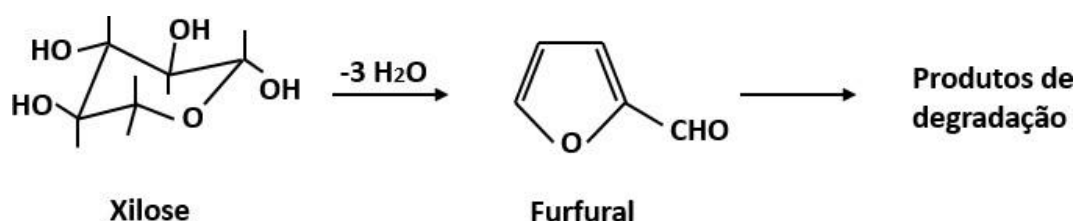
Fonte: Adaptado de Morais *et al.*, 2005.

Os grupos acetatos próprios das hemiceluloses, ligados aleatoriamente aos grupos hidroxila dos açúcares fornecem mais oportunidades para alterações químicas e enzimáticas regioseletivas do que a celulose, devido à diversidade nos conteúdos de açúcar, conexões glicosídicas e os compostos reativos na unidade de repetição de xilose (YOUSUF; PIROZZI; SANNINO, 2019). Essas alterações químicas podem ser efetuadas a partir de diferentes tratamentos. O tratamento ácido, por exemplo, é capaz de romper ligações glicosídicas e despolimerizar as hemiceluloses, aumentando ao mesmo tempo o potencial de desidratação dos monômeros liberados na hidrólise. A água em altas temperaturas e pressões possui a capacidade de hidrolisar as hemiceluloses, provocando a liberação de ácidos como o ferúlico, cumárico e acético, que posteriormente agem como catalisadores de reação e provocam a auto hidrólise da biomassa (SOREK *et al.*, 2014).

As pentoses geradas após a hidrólise das hemiceluloses, como a xilose e a arabinose, podem sofrer uma desidratação formando o furfural como principal

produto, como mostra a Figura 4. O furfural é um composto que causa efeitos inibitórios no crescimento de microrganismos na posterior fermentação do produto hidrolisado (CHOI et al., 2015; LIN; QIAO; YUAN, 2009).

Figura 4 – Formação do furfural a partir da xilose



Fonte: Adaptado de Marabezi, 2009

### 2.1.3 Lignina

A lignina tem como função oferecer 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 ao polímero de lignina, são identificadas como p-hidroxifenil, guaiacil e seringil (SINGH, 2019). A lignina é um composto de difícil tratamento, conversão ou remoção, de forma que altos percentuais de lignina na biomassa lignocelulósica dificultam o processo de hidrólise (RUAN *et al.*, 2019).

Diferentemente da celulose e das proteínas, a lignina não é constituída por tipos de ligações-chave simples, o que torna o seu estudo bastante complexo. A lignina é responsável por fornecer suporte mecânico e elástico, bem como facilitar o transporte de água e nutrientes, fornecendo uma barreira química para patógenos microbianos (DAVISON *et al.*, 2013; MENON; RAO, 2012). Esses grupos ajudam na elucidação de suas propriedades óticas e reatividade química. Além disso, possibilita a determinação qualitativa e quantitativa desses grupos funcionais e, conseqüentemente, na caracterização molecular da estrutura da lignina, possibilitando maior entendimento desse material (Huang, J.; Fu, S.; Gan, L, 2019).

A lignina está frequentemente associada à celulose e à hemicelulose, formando a lignocelulose, que é abundante, barata e de difícil conversão a açúcares. A despolimerização da matriz lignocelulósica é considerada a etapa

mais importante, permitindo a obtenção de moléculas menores, que podem ser utilizadas, ou, ainda, convertidas em produtos químicos ou combustíveis.

## 2.2 CASCA DE SOJA

A soja *Glycine max* L é considerada uma cultura com grande representatividade na economia mundial, dada sua capacidade de geração de emprego e renda para as nações, bem como por sua elevada significância na composição das exportações de países como Estados Unidos da América, Brasil e Argentina (CONAB, 2022). Até maio deste ano, por exemplo, o relatório da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) relata que, no Brasil, a produção de soja foi de 16,996 milhões de toneladas, com uma área total plantada de 35,100 milhões de hectares. Além disso, os grãos da soja são largamente utilizados na produção de óleo vegetal, leite, bebidas com suco de frutas, biscoitos, farinhas, complementos alimentares, sorvetes, rações para alimentação animal, de biocombustível e de outros produtos. Não por acaso, é elencada como a cultura de maior representatividade na produção de grãos e em área plantada no Brasil, produzindo mais proteína por unidade de área que qualquer outra cultura (CONAB, 2022).

Segundo Seibel (2018), o teor de proteínas encontrado na soja é considerado superior em qualidade quando comparado com proteínas de outras fontes vegetais, por sua composição quantitativa de aminoácidos essenciais e ao ótimo equilíbrio nutricional destes. A soja apresenta também uma parcela de sua composição em lipídeos - 86% deles são ácidos graxos insaturados, e 60% do total são essenciais. Os carboidratos dessa leguminosa são uma mistura de glicose, frutose e sacarose, fibras e oligossacarídeos. As vitaminas e os minerais são a menor parcela de nutrientes encontrados no grão de soja, mas, ainda assim, é fonte de vitaminas do complexo B (exceto a B12), sódio e potássio.

A soja é a cultura mais importante do agronegócio brasileiro, tendo observado crescimento na produção em todas as regiões do país no período de 2011 a 2020, tornando o Brasil o maior produtor mundial da cultura (HIRAKURI, 2021).

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos na atividade agroindustrial. A geração de resíduos está associada ao desperdício dos materiais

gerados ao longo da cadeia agroindustrial que não possuem valor econômico evidente. O resíduo agroindustrial vegetal aumenta o potencial poluidor associado à disposição inadequada, que além da poluição de solos e de corpos hídricos quando da lixiviação de compostos, pode acarretar problemas de saúde pública, mostrando-se imediata a necessidade de mudar este cenário, pois a geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo (ROSA et al., 2011).

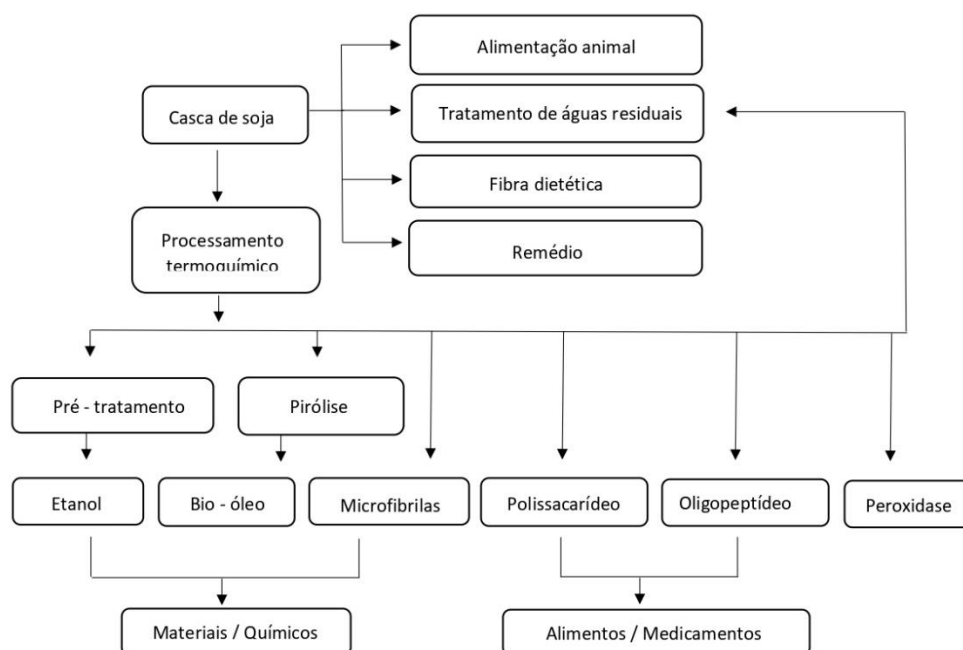
A soja é um grão muito versátil, que dá origem a produtos e co-produtos muito usados pela agroindústria, indústrias química e de alimentos. No processo de extração de óleo são gerados dois subprodutos (resíduos) de extrema importância para a alimentação de bovinos: o farelo de soja e a casca de soja. Para cada tonelada de soja moída para extração de óleo são gerados 733 kg de farelo (48%) e 50 kg de casca (5%) (EMBRAPA, 2010).

O farelo e a casca de soja comumente utilizados como alimento para gado, deixados no campo para evitar a erosão do solo. Outras possíveis aplicabilidades da casca do grão de soja como matéria-prima incluem a produção de polímeros, fibras, energia, biocombustíveis, adsorventes e substrato para processos de fermentação (RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015).

Milhões de toneladas de casca de soja são geradas, que podem ser utilizadas como matéria-prima lignocelulósica em diversos processos. A composição química da casca de soja depende do cultivar plantado e das condições edafoclimáticas de cultivo. Cassales et al. (2011) fizeram a caracterização da casca do grão de soja (fração mássica em base úmida), mostrando que essa contém, aproximadamente, 40% de celulose, 26% de hemicelulose, 9% de lignina e 13% de proteínas.

O baixo teor de lignina na casca de soja faz com que os resíduos tenham uma ampla variedade de aplicações (Figura 5). Também contém uma grande quantidade de fibras dietéticas, e tem sido usado como ingrediente de massa para diminuir o teor de gordura em bolos e biscoitos. Além disso, a casca de soja também foi identificada como uma rica fonte de peroxidases, resultando numa alternativa viável para a produção de biocatalisadores (SILVA et.al., 2012).

Figura 5 - Aplicabilidade a casca de Soja.



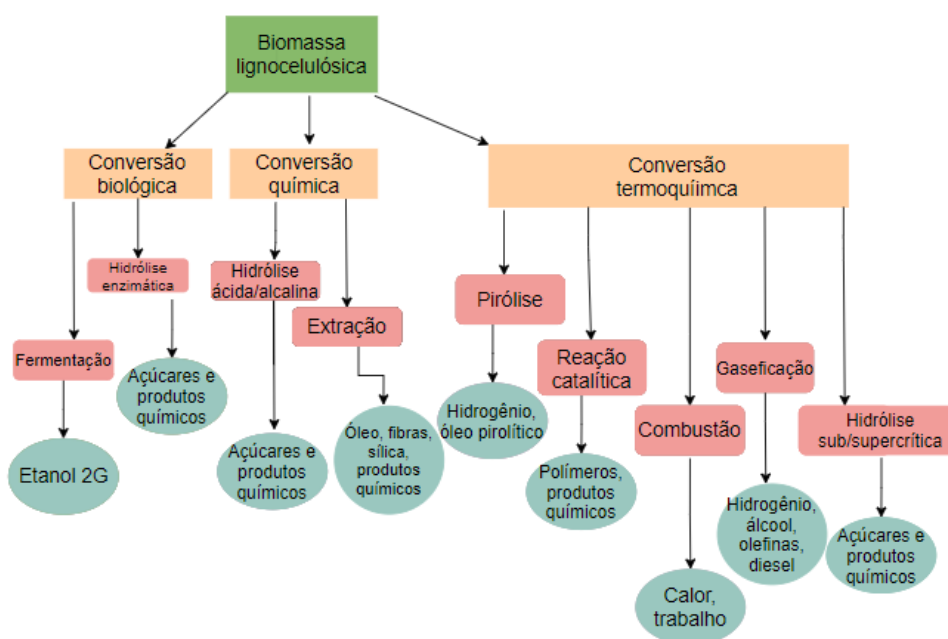
Fonte: Adaptado de Hua-Min Liu e Hao-Yang Li (2017)

### 2.3 Processos de conversão de biomassa lignocelulósica

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. (NARGOTRA, 2018).

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 oxigênio; e os processos de hidrólise enzimática da biomassa, que visam a obtenção de açúcares fermentescíveis (SILVA, 2018). O processo químico mais comumente utilizado para a conversão da biomassa é a hidrólise ácida, que realizam a mudança da estrutura molecular por uma ou mais reações utilizando ácidos concentrados ou diluídos (PHANTHONG *et al.*, 2018).

Figura 6 - Processos de conversão da biomassa.



Fonte: Autora, 2022

Os processos termoquímicos são realizados na presença de calor, sendo possível a utilização de catalisadores. Os principais métodos são a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise (SINGH et al., 2016). A combustão é o processo mais amplamente utilizado para a conversão de biomassa, sendo considerada uma tecnologia de baixo custo disponível comercialmente (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). A liquefação é realizada em ambiente aquoso a temperaturas que variam de 200 a 380 °C, convertendo a biomassa em um óleo bruto renovável com grande poder calorífico e outros subprodutos (SAHOO et al., 2021). Já a gaseificação converte a biomassa em combustíveis gasosos ricos em energia como H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> utilizando uma faixa de temperatura elevada de 800 a 1300 °C (PANWAR; KOTHARI; TYAGI, 2012). A pirólise é um processo de degradação termoquímica, que ocorre na faixa de temperatura de 400 °C – 700 °C, com ausência total ou parcial de oxigênio, produzindo principalmente bio-óleo e gases pirolíticos (KUMAR et al., 2020b; MISHRA; MOHANTY, 2020).

### 2.3.1 Hidrólise

A hidrólise é o processo da abertura da estrutura lignocelulósica e a quebra dos



monômeros de celulose em glicose e de hemicelulose em xilose e arabinose, ambos açúcares fermentescíveis utilizados na produção de etanol. A hidrólise geralmente é realizada por meio de ácidos concentrados, como o ácido sulfúrico, entretanto a utilização destes ácidos pode levar a corrosão das partes metálicas dos equipamentos durante o processo, ressaltando-se a preocupação com o tratamento e descarte dos solventes residuais. (ZHANG et al., 2013).

As ligações presentes na estrutura da biomassa lignocelulósica podem ser quebradas hidroliticamente em açúcares simples por enzimas celulolíticas ou por ácidos. No entanto, a hidrólise enzimática está se tornando a forma mais utilizada pois requer menos energia e condições mais brandas de processo (COCERO, et al., 2018).

Outro processo que pode ser utilizado é a hidrólise com água subcrítica, que tem por vantagens a não utilização de produtos químicos auxiliares, atingir taxas de reação elevadas e apresentar menor tendência à corrosão quando comparada a processos que utilizam ácidos. O processamento por hidrólise com água subcrítica da biomassa possui grande capacidade de produção de moléculas como açúcares fermentescíveis e plataformas químicas, sendo as últimas, utilizadas como precursoras em reações de síntese para obtenção de produtos de valor agregado (PRADO *et al.*, 2016).

Assim, uma maior atenção tem se direcionado ao desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis para o processamento de biomassa. Como alternativa, a hidrólise com água subcrítica vem sendo utilizada de forma eficiente na dissociação da biomassa lignocelulósica (ABAIDE et al., 2019b).

### 2.3.2 Hidrólise com água subcrítica (HAS)

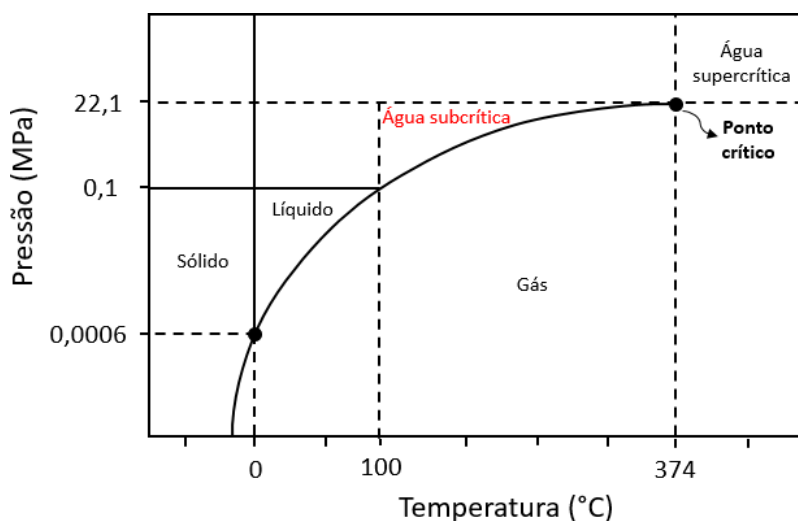
A tecnologia de hidrólise supercrítica pode ser aplicada na biomassa lignocelulósica, visando a produção de matérias-primas para novos produtos, como açúcares fermentescíveis para produção de etanol 2G. A aplicação da hidrólise sub/supercrítica apresenta vantagens como alta rapidez de reação em comparação à hidrólise enzimática e a não formação de resíduos tóxicos geralmente gerados na hidrólise ácida (ABAIDE et al., 2019c; LACHOS-PEREZ et al., 2017).

Diversos estudos têm mostrado que a água pode ser utilizada como um solvente alternativo em processos que utilizam a 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 elevação da capacidade de solubilização, melhoria na transferência de massa, redução da constante dielétrica, que implica na polarizabilidade da água e diminuição da tensão superficial. (CASTRO-PUYANA; MARINA; PLAZA, 2017).

A Figura 7 apresenta o diagrama de fases da água, que descreve seus estados físicos em diferentes temperaturas e pressões. O ponto rotulado como ponto crítico está localizado na pressão de 22,1 MPa e temperatura de 374 °C (MACHMUDAH *et al.*, 2017). Nessas condições, a água não apresenta transição de fase vapor-líquido, e existe apenas na condição de fase homogênea onde as propriedades como difusividade, viscosidade e densidade estão entre as de gases e líquidos. Além disso, a vantagem da supercrítica é seu produto iônico nessas condições permite uma maior seletividade em reações químicas, alterando os mecanismos de reação iônica para radicais livres. Outra vantagem é a redução ou eliminação da resistência à transferência de massa nessas condições (ESCOBAR *et al.*, 2020).

Figura 7 - Estado físico da água em diferentes temperaturas e pressões.



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

O processo de hidrólise com água subcrítica possui vantagens como menores tempos de reação, baixa toxicidade e corrosividade, fornece uma ampla faixa de valores para 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 hemiceluloses, rompendo a estrutura cristalina da celulose (TIMUNG & GOUD, 2018).

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, facilitando a ação da água e, conseqüentemente, facilitando a 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 mais facilmente dissolvidas em temperaturas abaixo de 230°C (COCERO et al., 2018).

O processo de hidrólise com água subcrítica pode ser realizado em modo batelada, contínuo ou semi-contínuo. Para o processamento em modo batelada (descontínuo), o tempo de residência do sólido e do líquido no reator é longo, e após a reação finalizada, é necessário ainda um período de resfriamento antes da coleta do material hidrolisado. Esse longo tempo de resfriamento pode afetar a qualidade do meio, visto que alguns compostos de interesse podem sofrer degradação. Além disso, na reação em batelada o rendimento de açúcares geralmente é baixo. (ZABOT et al., 2019).

Na operação em modo semi-contínuo, o tempo de residência do sólido é longo e o do líquido é curto. A água flui continuamente pelo reator carregado com a biomassa sólida, e os produtos da reação são coletados de forma contínua, resultando em um tempo de operação menor quando comparado ao processo em batelada. Nesse processo, o rendimento de açúcares e a formação de produtos inibidores são intermediários (Prado, et al., 2016).

A tecnologia subcrítica para conversão da biomassa vem sendo amplamente estudada por pesquisadores. Lachos-Perez et al. (2016) utilizaram esta tecnologia para a obtenção de açúcares do bagaço da cana-de-açúcar com temperaturas variando de 100 a 250 °C. O rendimento máximo de açúcares redutores foi observado acima de 200 °C, com uma conversão de 15,5%.

Em 2019, Abaide et al. analisaram a utilização de um sistema em modo de operação semi-contínuo para hidrólise subcrítica de casca de arroz para obtenção de açúcares fermentescíveis. Os ensaios de hidrólise foram realizados em diferentes temperaturas (180, 220 e 260 °C) e razões entre a água e a biomassa sólida (7,5 e

15), e o rendimento máximo alcançado foi de 18% em massa, na condição de 220 °C e razão 7,5.

Santos et al. (2020) realizaram a hidrólise subcrítica também em modo semi-contínuo, à 180, 220 e 260 °C e com diferentes razões de água para massa sólida de resíduos de noz-pecã. Os autores obtiveram um rendimento máximo de 27,1 g de açúcares redutores/100 g de biomassa para cascas de noz-pecã na condição de 220 °C e uma razão de fluxo de solvente/biomassa de 15.

### **2.3.3 Plataformas químicas provenientes de biomassas lignocelulósicas**

Os produtos químicos de base biológica podem ajudar a substituir uma grande fração de produtos químicos industriais e materiais de recursos fósseis. Produtos químicos derivados de biomassa, como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido levulínico, furfurais, ácido láctico, ácido succínico e fenóis, são considerados plataformas químicas. Esses podem ser usados para a produção de uma variedade de produtos químicos importantes em escala industrial. No entanto, a produção industrial atual depende de estratégias relativamente antigas e ineficientes e de baixos rendimentos de produção, que diminuíram sua competitividade com alternativas baseadas em fósseis (Catrinck et al., 2020)

O levantamento das estratégias passadas e atuais usadas para alcançar uma conversão sustentável de biomassa em plataformas químicas, fornece uma visão geral, com base nos principais componentes da biomassa lignocelulósica, celulose, hemicelulose e lignina. Com avanços significativos, no entanto, baixos rendimentos, processos complexos de síntese em várias etapas, dificuldades na purificação, altos custos, e a desativação de catalisadores ainda são obstáculos para alcançar uma conversão sustentável de biomassa em plataformas químicas em larga escala (Abaide, 2019). Esses desafios podem ser superados por conversões catalíticas de etapa única usando catalisadores altamente eficientes e seletivos e explorando tecnologias de purificação e separação.

O desenvolvimento de processos e tecnologias para converter biomassa lignocelulósica em combustíveis e produtos químicos de valor agregado continua a ser um desafio. Neste contexto, a maior dificuldade em produzir um alto rendimento de produtos químicos e combustíveis alvo é a composição química complexa de matérias-primas de biomassa lignocelulósica. Devido a essas diferenças em sua

composição química e estrutura, celulose, hemiceluloses e lignina têm diferentes reatividades químicas. A estrutura química inerte e a proporção composicional de carbono, hidrogênio e oxigênio nas moléculas da biomassa apresentam dificuldades na conversão quimio-catalítica da biomassa em combustíveis e produtos químicos. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores altamente ativos e seletivos para a conversão catalítica quimio-seletiva de biomassa lignocelulósica em produtos desejados continua sendo um grande desafio (Kohli, 2019).

O 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) é uma plataforma química importante de matéria-prima renovável para a produção de plástico (Ragauskas, 2006) e biocombustível (Huber, 2006).

Em 1895, Kiermayer obteve pela primeira vez 5-HMF usando sacarose e frutose como substratos na presença de ácido oxálico com um rendimento de 20%. A estrutura real para 5-HMF foi designada em 1909 (Kiermayer, 1895). Nos anos seguintes, vários métodos de síntese foram relatados usando catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, ambos em meio aquoso. O método envolve rotas de várias etapas: hidrólise de celulose em glucopiranosose, isomerização de glucopiranosose em frutofuranose e desidratação de frutofuranose em 5-HMF. Os catalisadores utilizados são um ácido orgânico, ácido mineral e catalisadores contendo metal. O rendimento de 52% de 5-HMF a partir de inulina foi produzido em um sistema CuCl/cloridrato de betaína/H<sub>2</sub>O (Zheng, 2016).

Em 2004, o Programa de Biomassa do Departamento de Energia dos EUA listou o ácido levulínico como um dos produtos químicos de valor agregado mais promissores. O ácido levulínico contém um grupo carbonila e um grupo carboxila e, portanto, pode participar de reações como oxidação, redução, esterificação, substituição e condensação que o tornam uma plataforma química valiosa (Hulsey, 2018). O ácido levulínico é amplamente aplicado na preparação de lubrificantes, reagentes quirais, resinas, materiais biologicamente ativos, adsorventes, baterias e eletrônicos. (Harmsen, 2014)

Em 1985, um mecanismo detalhado para a formação de ácido levulínico foi divulgado usando análise de Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (<sup>13</sup>C NMR). Após várias hidratações catalisadas por ácido, o 5-HMF abre os ciclos do furano para formar o ácido levulínico. Um catalisador ácido de Bronsted desempenha um papel importante para a conversão de 5-HMF em ácido levulínico (Zheng,

2016). Yang, et al. (2013) relataram a produção de ácido levulínico usando caules de algodão como matéria-prima por meio de um método de acidificação por hidrólise contínua. Mais recentemente, Fachri et al. (2015) revelaram os maiores rendimentos de 5-HMF e ácido levulínico de 56% e 74%, respectivamente, usando ácido sulfúrico como catalisador. Eles descobriram que os maiores rendimentos foram obtidos com altas concentrações de ácido, e os rendimentos de ácido levulínico são maiores da D-frutose do que da D-glicose.

Os relatos relacionados ao uso de catalisadores ácidos sólidos para produção de ácido levulínico são muito poucos. Como os catalisadores e os reagentes existem na fase sólida, é difícil obter um contato uniforme. Isso reduz bastante a eficiência da reação (Kohli, 2019).

O furfural também é considerado um produto químico chave produzido em refinarias de biomassa lignocelulósica. A hemicelulose, que contém uma grande quantidade de açúcares como xilose e arabinose, pode servir como matéria-prima para a produção de furfural. Este produto químico industrial é obtido principalmente a partir de xilose por desidratação. O furfural tem sido usado como ligante de areia de fundição no refino de óleo lubrificante. O uso de furfural como intermediário para a produção de produtos químicos como furano, álcool furfurílico e tetrahydrofurano (THF) tem sido relatado (Peleteiro, 2016).

A primeira produção industrial de furfural foi realizada pela Quaker Oats Company em 1921. A empresa utilizava cascas de aveia como matéria-prima. No entanto, as desvantagens incluem uma demanda limitada, altos custos de manutenção, baixos rendimentos e métodos de produção que não melhoraram significativamente desde 1980 (Catrinck et al., 2020).

Caracteristicamente, os catalisadores sólidos são capazes de transferir elétrons e prótons durante reações químicas, são altamente seletivos, oferecem alta reatividade juntamente com maior vida útil, diminuição da corrosividade e facilidade de recuperação e reutilização. As vantagens oferecidas pelo emprego de catalisadores ácidos sólidos incluem fluxos de resíduos tóxicos reduzidos e baixo custo geral de processamento (Agarwal, 2018). Catalisadores heterogêneos são compostos ou materiais insolúveis no meio reacional. Comumente são sólidos inorgânicos aplicados em reações tanto em fase líquida quanto em fase gasosa (Lichtarowicz, 2022)

A catálise está amplamente aplicada na indústria química, uma vez que os catalisadores podem representar uma economia significativa em um determinado processo químico, ou então ser capaz de tornar um processo rápido. Vale ressaltar que um catalisador não altera o equilíbrio de uma reação química (termodinâmica), influencia apenas na velocidade na qual o equilíbrio será atingido (cinética) (Zeng, M., & Pan, X, 2020).

O preparo de catalisadores heterogêneos requer uma série de cuidados e conhecimentos prévios na etapa de preparo. Lichtarowicz (2022) definiu algumas das seguintes variáveis como as que mais influenciam no preparo de um catalisador: tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial, localização da fase ativa, propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Catalisadores de ácidos sólidos têm sido usados com sucesso para a conversão de frutose, glicose, inulina, celobiose, etc. em HMF (Agarwal, 2018). Pattnaik et al. (2021) demonstraram que os catalisadores de ácido bifuncional possuindo sítios de ácido de Lewis e Brønsted (ou seja,  $WO_3/ZrO_2$ ,  $WO_3/TiO_2$  e  $WO_3/Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ ) demonstraram maior conversão de açúcar (88,6-92%) e rendimentos de furfural (44,2–51%) e ácido levulínico (31–34%). Isso foi devido à presença de uma maior quantidade de sítios ácidos. Há necessidade do desenvolvimento de novas rotas que utilizem métodos capazes de gerar altas taxas de conversão de biomassa em açúcares fermentescíveis e, posteriormente, fazer com que a conversão desses gere produtos de interesse industrial, como o bioetanol, ácido levulínico e furfural. Com base nisso, o método de hidrólise de biomassa com água subcrítica associado a catalisadores bifuncionais é promissor na geração de açúcares de interesse e seus derivados. Também é necessário encontrar a biomassa que possua o melhor custo-benefício para o processo e, para isso, inicialmente será testada a casca de soja (Shimizu et. al., 2020)

Dessa forma, o desenvolvimento de novos catalisadores pode colaborar na solução dos desafios mencionados pelo relatório apresentado pela União Europeia. Por exemplo, (i) uso de catalisadores heterogêneos no fracionamento da biomassa evitaria o uso de catalisadores corrosivos; (ii) em condições adequadas, é possível substituir catalisadores homogêneos clássicos por catalisadores heterogêneos sem perda de seletividade para o produto desejado; (iii) o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais permite que mais de uma etapa de reação seja realizada em um único reator (Catrinck et al., 2020).

Um importante avanço nessa área de pesquisa foi o desenvolvimento de sistemas de solventes monofásicos compatíveis com catalisadores heterogêneos, os quais permitiram a substituição de catalisadores homogêneos pelos heterogêneos sem perda de seletividade para o HMF ou furfural. Com isso, utilizando o sistema de solventes adequado, se tornou possível buscar novos catalisadores heterogêneos com alto desempenho. Enquanto, em um primeiro momento, buscou-se o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com acidez de Brønsted, trabalhos posteriores mostraram que a combinação de ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted aumentam consideravelmente a seletividade e a velocidade de reação para produção de HMF a partir de glicose (Pattnaik, et al., 2021).

## 2.5 ESTADO DA ARTE

O autor Vedovatto et al. (2015) realizou a dissociação dos carboidratos da casca de soja através de hidrólise com água subcrítica em um sistema que opera em modo de operação semi-contínuo. Os resultados foram positivos para a obtenção de açúcares fermentescíveis e até para a obtenção de menor quantidade de plataformas químicas como ácido acético, ácido fórmico, furfural e Hidroximetifurfural.

A hidrólise com água subcrítica de Phragmites foi avaliada com o uso do catalisador  $WO_3/ZrO_2$  por Pattnaik et al. (2021). O processo ocorreu em modo de operação batelada e demonstrou potencial para a conversão dos açúcares fermentescíveis obtidos em plataformas químicas. Entretanto, os autores realizam previamente o ensaio de hidrólise com água subcrítica, e depois separaram o hidrolisado para que este fosse submetido a reação catalítica.



### 3. ARTIGO –

## **Subcritical water hydrolysis of soybean husk catalyzed by $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ for enhance conversion of fermentable sugar to platform chemicals**

Juliana A. Gonçalves<sup>a</sup>, Crisleine P. Draszewski<sup>a</sup>, Natanel C. Rosa<sup>a</sup>, Fernanda Castilhos<sup>a</sup>, Bruno L. Hennemann<sup>a</sup>, Cristiano Cabral Muller<sup>b</sup>, Ederson R. Abaide<sup>a</sup>, Flávio D. Mayer<sup>a</sup> Ronaldo Hoffmann<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 1000, Roraima Avenue, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil*

<sup>b</sup> *Prati Donaduzzi & Cia. Ltda., Pharmaceutical Industry, Toledo, PR, Brazil*

\*Corresponding author: hoffmann@ufsm.br (Ronaldo Hoffmann) Phone: +55 (55) 999712156

**Abstract**

Millions tons of soybean husk are annually produced in Brazil, a lignocellulosic residue which have potential to be utilized as feedstock in the production of sugars and, specially, platform chemicals. 5-hydroxymethylfurfural, furfural, formic acid, acetic acid and levulinic acid are the main biomass-derived chemicals. Therefore, the aim of this study is to assess the conversion of soybean husk into sugars and platform chemicals via subcritical water hydrolysis catalyzed by  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ . The effect of temperature (240 °C and 280 °C) and the presence of  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  with of 5, 10 and 20% W were assessed in relation to fermentable sugars yield ( $Y_{\text{FS}}$ ) and platform chemicals yield ( $Y_{\text{CP}}$ ). The higher  $Y_{\text{CP}}$  of  $12.91 \pm 1.08$  g/100g biomass was achieved at 240 °C with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W simultaneously to low  $Y_{\text{CP}}$  ( $4.43 \pm 0,21$  g/100g biomass), indicating the catalyzed conversion of sugars into platform chemicals. Higher concentration of formic acid, acetic acid and levulinic acid were obtained at 240 °C with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W, while higher conversion to 5-hydroxymethylfurfural and furfural was at 280 °C with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W. The results confirmed the potential of  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyzed subcritical acid hydrolysis of soybean husk into sugars and platform chemicals.

**Keywords:** Biomass; sugars; chemicals.

## 1 Introduction

Agroindustrial waste is a promising feedstock in the production of bioenergy, aiming reducing negative environmental impacts [1]. The production of biofuels and chemicals from biomass waste is becoming a promising area of research [2], as is the case of soybean husk. Soybean is widely produced in the world, with higher productions in Latin and North America and Asia. In the Americas, the major producers are Argentina, Brazil and the United States [3]. Annual production in Brazil was 135.41 million tons in 2021. Worldwide soybean production generates 30.4 million tons of soybean husk annually [4]. Soybean husk are a lignocellulosic biomass composed of cellulose and hemicelluloses. strongly bonded to lignin by hydrogen bonds, which makes this residue recalcitrant to depolymerization processes [5,6].

There is a progressive interest in the use of environmentally friendly technologies for processing lignocellulosic biomass in order to obtain chemical platforms [7]. Furfural [9], 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) [10], levulinic acid [28] and ethyl levulinate [11] are examples of chemical platforms obtained via hydrolysis, isomerization, dehydration and sugar rehydration reaction [12,13].

From Levulinic Acid, several chemicals of interest can be produced, such as herbicides, resin, flavorings, plasticizers and fuel additives [14]. Considering the growing applications in chemical platforms, it is projected an increase in the Levulinic acid world market of US\$ 26.3 million for the period from 2018 to 2024 [15]. 5-HMF can be used for the synthesis of 2,5-furanedicarboxylic acid (FDCA), a compound with high stability that is commonly used for the production of fine chemicals and furan polymer derivatives [16]. Another chemical platform, Furfural, with its conjugated double bonds and reactive aldehyde, is widely used in the synthesis of several chemicals of interest. [17].

Conventionally used processes for hydrolysis of lignocellulosic biomass are acid hydrolysis, alkalyne hydrolysis, enzymatic hydrolysis as well as subcritical water hydrolysis (SWH) [18,19]. The SWH is promising since water is an environmentally friendly solvent with high ionic product of water which favors the dissociation of cellulose and hemicelluloses by hydrolysis [20].

Besides SWH research, the use of thermocatalytic biomass conversion has also been studied to react sugars such as xylose, arabinose, cellobiose and glucose into chemical platforms. To obtain platforms such as furfural, levulinic acid and 5-HMF from the conversion of sugars, different studies were carried out with different heterogeneous zeolites acid catalysts, acidic clays based on resins and metal oxides.[7]. Several metal oxides like  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and mixed metal oxides like  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , can be used in the conversion of sugar in chemical platforms [21–24]. In tungsten-based mixed oxides, dehydration occurs at Bronsted acid sites provided by  $\text{WO}_3$ . Furthermore, Lewis acid sites can be provided to isomerize the sugars into more reactive compounds through metal oxides, such as  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and several others [21].

In this context, the utilization of a  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  heterogeneous catalyst, prepared by coprecipitation method with different amount of tungsten oxide, in the SWH process in semi-continuous mode for the dissociation of carbohydrates from soybean husk into sugars and their conversion into chemical platforms is the focus of this study.

## **2 Materials and methods**

### **2.1 Biomass characterization**

Soybean husk (SH) were acquired from a soybean oil extraction plant located in the northeast region of the state of Rio Grande do Sul - Brazil. The SH was packaged in plastic

films stored at temperature of  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Moisture, extractives, ash, cellulose, hemicelluloses and lignin content for SH were determined according to standardized methodology [25].

## 2.2 Synthesis and characterization of catalysts

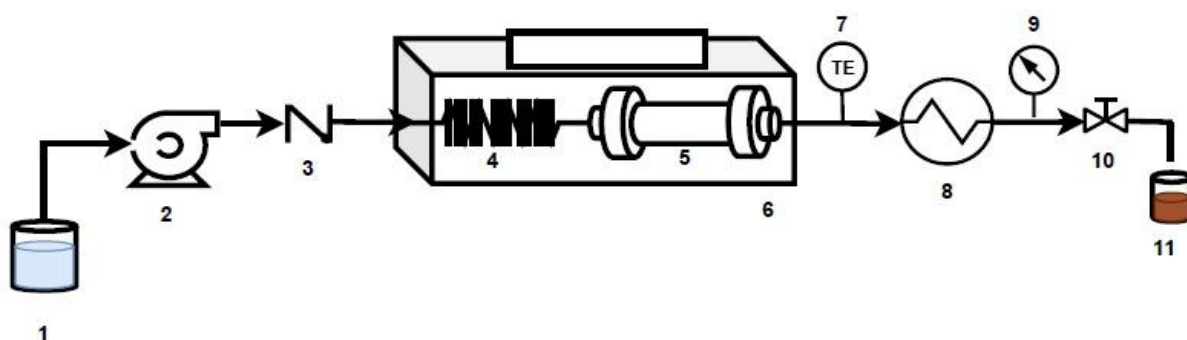
For the synthesis of the catalyst, an adaptation of a previously studied method [24] was used. Briefly, a defined amount (to maintain tungsten fraction in the final catalyst) was weighed from  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{WO}_3$ . The two reagents were dissolved separately in distilled water under stirring.  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added to  $\text{WO}_3$  solution adjusting the pH of the solution to approximately 9 by the addition of concentrated ammonium hydroxide. The basic ammonium metatungstate hydrate  $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  solution was transferred to a burette, and then dropped into the  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  solution until a white precipitate appears. The solid obtained was then placed in a polypropylene bottle and subjected to drying at  $100^{\circ}\text{C}$  in an oven for 70 h. After drying, filtration was carried out with successive washings with water, followed by drying in oven at  $100^{\circ}\text{C}$  for 24h. The dry catalysts were calcined in a muffle furnace with circulating air at  $700^{\circ}\text{C}$  for 4 h. The final catalysts were identified as  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  5% W,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  10% W and  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W according to the percentage of tungsten used in the preparation

The X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out in X-ray diffractometer (Rigaku, Miniflex 300, Japan) equipped with  $\text{Cu } \alpha$  ( $1.54051\text{ \AA}$ ),  $2\theta = 5\text{-}60^{\circ}$ , with  $1^{\circ}$  diverging and receiving slits at 30 kV and 10 mA. The specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) for  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  5% W,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  10% W and  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W were determined by  $\text{N}_2$  adsorption isotherms, performed in an adsorption analyzer (Micromeritics, ASAP 2020, USA) using Brunauer, Emmett and Teller (BET) method.

## 2.3 Experimental procedure to obtain hydrolyzed solution by subcritical water

The experimental unit for the SWH assay was the same used in a previous study [26]. In the subcritical experimental unit presented in Figure 1 includes a distilled water container

(1), a high pressure pump (2), a non-return valve (3), a stainless steel tubing coil for preheating (4), a 316 L stainless 40 mL steel reactor (5), a heating furnace (6), a reactor outlet temperature sensor (7), a cooling bath (8), a pressure gauge (9), a backpressure valve (10) to control pressure in the flow of the hydrolysate solution and a collection bottle (11).



**Fig. 1:** The experimental unit for the SWH assay was the same used.

The SWH procedure of soybean husk was performed in a semi-continuous mode of operation, with continuous feeding of water into a fixed bed of biomass in the reactor with a fixed pressure (15 MPa). The feed was 2 g of SH and the solvent/feed ratio was 50. Temperature effect was evaluated at 240 and 280°C, while catalyst influence was assessed considering a fixed ratio of 1:10 of catalyst:SH for the  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts constituted by different percentages of W ( $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  5% W,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  10% W and  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W). To obtain the kinetics of fermentable sugars (FS) and platform chemicals, hydrolyzed samples were collected at regular times up to 15 min. The collected solutions were stored in a refrigerator until the analysis of the next step. The experimental procedures were performed in duplicate

#### 2.4 Fermentable sugars and platform chemicals yield

The amount of fermentable sugars and platform chemicals in the hydrolysates were analysed according to the methodology used in a previous study [27]. 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 by refractive index (RID, Shimadzu, Japan).

A photodiode array detector (PDA 20-A, Shimadzu, Japan) and a Shim-Pak ODS C18 column (Shimadzu, Japan) were used for determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Fermentable sugars yield ( $Y_{FS}$ ; g sum of values for glucose, cellobiose, xylose and arabinose /100 g biomass) and platform chemicals yield ( $Y_{CP}$ ; g sum of values for levulinic acid, formic acid, acetic acid, furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) /100 g biomass) were determined by Eq.3 and Eq.4, respectively.

$$Y_{FS} = \frac{m_{FS}}{m_f} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{CP} = \frac{m_{BP}}{m_f} \times 100 \quad (4)$$

Where:  $m_{FS}$  and  $m_{BP}$  is the mass (g) of Fermentable sugars and platform chemicals, respectively, in the hydrolysed solution and  $m_f$  is the mass (g) of SH used in the SWH assay (g).

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Raw material characterization

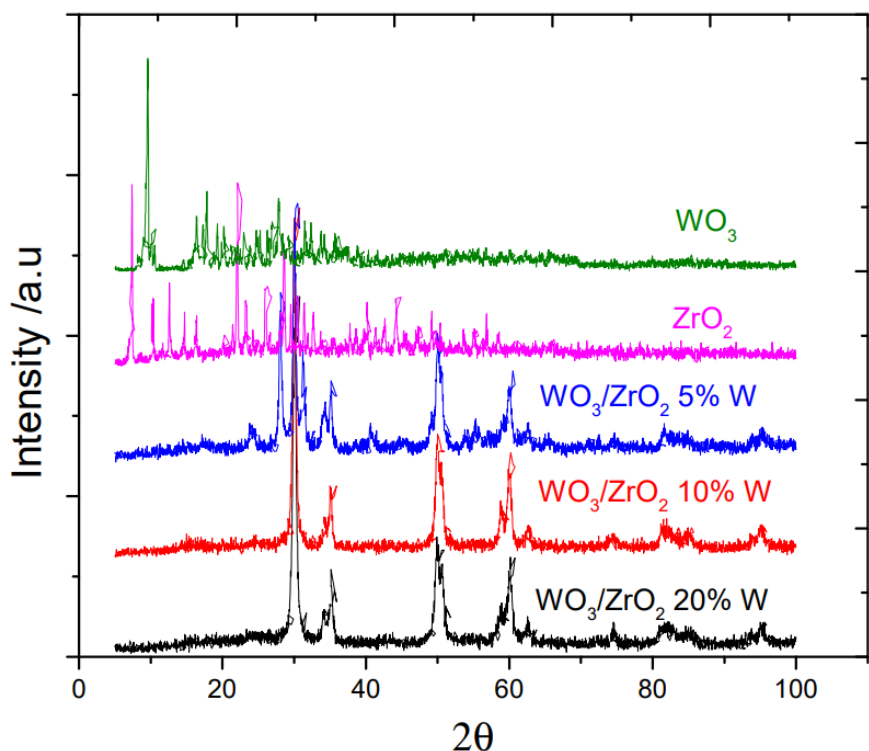
The moisture, extractives (ethanol and water extraction solvent) and ash content in soybean husk was  $11.60 \pm 0.35$  %,  $23.56 \pm 0.1$  %,  $21.77 \pm 1.34$  % and  $3.21 \pm 0.2$  %, respectively. Knowledge of the biomass composition is important, because the moisture content and the ash content were used in the calculation basis for the determination of cellulose, hemicellulose and lignin contents. The extractives are composed basically by flavonoids, terpenic and phenolic compounds [28]. Several factors such as the harvest, meteorological conditions and soil

agronomics can affect the composition of biomass [29]. For lignocellulosic composition of soybean husk, the content of cellulose, hemicelluloses and insoluble lignin were  $26.99 \pm 4.2 \%$ ,  $12.86 \pm 2.0 \%$  and  $9.90 \pm 0.75 \%$ , respectively. In SWH, cellulose and hemicelluloses are converted into fermentable sugars and sequentially into their degradation products as platform chemicals. Lignin, on the other hand, is refractory to SWH conditions, making it difficult for the solvent to access carbohydrates [30]. Thus, knowing the composition of carbohydrates and lignin is important to define the potential of biomass to the SWH process.

### 3.2 Catalyst characterization

The prepared catalysts were characterized to know their phase identification, surface area and porosity. The XRD patterns of all three catalysts are shown in Fig. 2. There are some prominent peaks with different phases present in the catalysts. The XRD patterns of the catalysts with  $\text{WO}_3$  loading with 5 wt.% of W showed diffraction peaks characteristic of tetragonal  $\text{ZrO}_2$  at  $2\theta = 30.50^\circ$ ,  $49.80^\circ$ , and  $60.20^\circ$  [31,32] and monoclinic  $\text{ZrO}_2$  was observed at  $2\theta = 28.3^\circ$  and  $31.6^\circ$  [33,34]. For catalysts with W loading higher than 10 wt.% the XRD patterns show only the specific reflections of the tetragonal phase of zirconia.





**Fig. 2:** X-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  5% W, 10% W and 20% W.

The presence of  $\text{WO}_3$  species at a certain W concentration ( $\geq 10$  wt.%), in fact inhibits the sintering and the transformation to monoclinic  $\text{ZrO}_2$  crystallites (Fig.2). No crystalline  $\text{WO}_3$  phase ( $2\theta = 23.2^\circ$ ,  $23.7^\circ$ , and  $24.3^\circ$ ) appeared even for a W content close to 20 wt.%, thus indicating that tungsten oxide was present in a highly dispersed manner [24]. Tungsten oxide phases were identified in the impregnated oxides by the  $2\theta$  peaks at  $35.3^\circ$  and  $59.1^\circ$  in the XRD pattern of  $\text{WO}_3\text{ZrO}_2$  (Fig.2) [22,35].

The morphological properties of the catalysts are important factors in the context of catalytic activities. The surface properties include the surface area of the catalysts along with the porosity, which is required for catalytic activity in the conversion of sugars into different platform chemicals. The catalysts with higher surface areas should have particles with lower pore diameter, which was indicated in the results obtained from the BET analysis of the catalysts (Table 1).

**Table 1:** BET surface area of WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> samples prepared by co-precipitation method.

Sample	W content (wt.%)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (nm)
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 20% W	20	40.67	7.03
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 10% W	10	22.58	12.49
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 05% W	05	17.13	11.33

From Table 1 it is clear that mixed oxides showed pore diameters more than 5 nm, which represented the formation of mesoporous textures [31]. Moreover, the larger pore diameter of the catalysts made the texture to be mesoporous, which might have a positive impact on the mass transfer of the reactants during the conversion reactions [22]. The maximum surface area (40.67 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) obtained at the given calcination temperature of 700 °C can be attributed to the surface stabilization of the ZrO<sub>2</sub> support by direct interaction with the WO<sub>3</sub> surface species [24].

### 3.3 Yield and composition of hydrolyzed solutions

SWH of soybean husk was performed to investigate the influence of the presence of catalyst WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (5% W, 10% W and 20% W), and the influence of temperature on the sugar and platform yield. The sugar and chemical platform content were analyzed in the hydrolysates obtained at all regular time intervals of the SWH assay, and the values for the total Y<sub>FS</sub> and Y<sub>CP</sub> was determined by the sum of the aliquots collected until the end of the experiments (Table 2). For the SWH assay without catalyst, the Y<sub>FS</sub> were close at the two temperatures evaluated, being 11.45 ± 0,01 g/100g biomass at 240 °C and 12.90 ± 2.20 g/100g biomass at 280 °C. However, for SWH without catalyst at 240 °C, the sugars xylose (4.20 ± 0.30 g/100g biomass) and arabinose (3.11 ± 0.05 g/100g biomass) showed higher values, when compared to the tests at 280 °C, which showed higher cellobiose (7.69 ± 0.36 g/100g biomass) and glucose (3.11 ± 1.24 g/100g biomass) content in the hydrolyzed solution. This can be attributed to the non-

dissociation of the cellulose structure into glucose and cellobiose at SWH temperatures in the order of 230 °C [20]. This was also verified elsewhere when that using sugarcane bagasse as raw material for SWH [36]. The authors obtained lower xylose and arabinose yields and higher glucose yield when the temperature increased from 213 to 251°C. Thus, the temperature increase (from 240 to 280 °C) implies an increase in the ionic constant of water ( $K_w$ ), which generates more  $H^+$  ions. The  $H^+$  ions enhance the acidic concentration of the reaction medium, thus leading to enhanced hydrolysis of cellulose [30].

**Table 2:** Yields of sugars and chemical platforms (g/100 g biomass) obtained by SWH at 15 MPa of SH at 15 min with a solvent/feed ratio of 50.

Fermentable sugars (g/100g biomass)						
Condition/Component	Glucose	Cellobiose	Xylose	Arabinose	Y <sub>FS</sub> *	
240 °C without catalyst	1.33 ± 0,09	2.81 ± 0,17	4.20 ± 0,30	3.11 ± 0,05	11.45 ± 0,01	
240 °C with catalyst 05%W	0.89 ± 0,01	0.30 ± 0,00	0.22 ± 0,00	0.48 ± 0,00	1.89 ± 0,01	
240 °C with catalyst 10%W	2.58 ± 0,03	0.72 ± 0,02	2.01 ± 0,01	1.75 ± 0,03	7.05 ± 0,04	
240 °C with catalyst 20%W	1.92 ± 0,16	0.11 ± 0,06	1.32 ± 0,23	1.08 ± 0,21	4.43 ± 0,21	
280 °C without catalyst	3.11 ± 1,24	7.69 ± 0,36	1.38 ± 0,48	0.72 ± 0,12	12.90 ± 2,20	
280 °C with catalyst 05%W	0.14 ± 0,00	4.14 ± 0,22	0.25 ± 0,00	0.19 ± 0,00	4.72 ± 0,22	
280 °C with catalyst 10%W	0.58 ± 0,00	1.18 ± 0,00	1.14 ± 0,02	0.30 ± 0,00	3.21 ± 0,01	
280 °C with catalyst 20%W	0.20 ± 0,02	1.54 ± 0,02	0.18 ± 0,00	0.08 ± 0,05	2.01 ± 0,06	

Chemical platform (g/100g biomass)						
Condition/Component	HMF	Furfural	Formic acid	Acetic acid	Levulinic acid	Y <sub>CP</sub> **
240 °C without catalyst	0.92 ± 0,04	0.55 ± 0,00	0.34 ± 0,01	0.38 ± 0,01	0.21 ± 0,00	2.40 ± 0,07
240 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 05%W	0.62 ± 0,14	1.15 ± 0,19	3.11 ± 0,00	0.84 ± 0,01	1.29 ± 0,11	7.01 ± 0.45
240 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 10%W	1.08 ± 0,17	1.44 ± 0,22	2.88 ± 0,11	0.85 ± 0,15	1.49 ± 0,21	7.74 ± 0.86
240 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 20%W	2.04 ± 0,33	2.41 ± 0,19	4.72 ± 0,09	0.99 ± 0,06	2.75 ± 0,41	12.91 ± 1.08
280 °C without catalyst	0.06 ± 0,02	0.11 ± 0,00	0.55 ± 0,15	0.98 ± 0,08	0.53 ± 0,05	2,23 ± 0,30
280 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 05%W	1.12 ± 0,00	2.44 ± 0,49	1.67 ± 0,20	1.07 ± 0,00	1.72 ± 0,00	8.02 ± 0,69
280 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 10%W	2.10 ± 0,33	2.20 ± 0,00	1.25 ± 0,01	2.14 ± 0,02	2.61 ± 0,12	10.30 ± 0,48
280 °C / WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 20%W	3.07 ± 0.26	2.72 ± 0,37	0.07 ± 0,00	0.34 ± 0,00	2.72 ± 0,23	8.92 ± 0,86

\* Y<sub>FS</sub>: fermentable sugar yield;\*\*Y<sub>CP</sub>: Chemical platform yield

Table 2 also shows the yield values of platform obtained by SWH with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst. The highest  $Y_{\text{CP}}$  was obtained for SWH at  $240^\circ\text{C}$  using  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  with 20% W. All catalyzed SWH tests showed higher  $Y_{\text{CP}}$  and lower  $Y_{\text{FS}}$ . This can be attributed to the catalytic conversion of  $\text{C}_5$  and  $\text{C}_6$  sugars to HMF, Furfural, Acetic acid, Formic acid and Levulinic acid due to Brønsted ( $\text{WO}_3$ ) and Lewis ( $\text{ZrO}_2$ ) acid sites presented in  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [37]. The Levulinic acid yield increases from  $0.21 \pm 0,00$  g/100g biomass for the SWH test at  $240^\circ\text{C}$  without catalyst to  $2.75 \pm 0,41$  g/100g biomass (13-fold increase in levulinic acid yield) in the same SWH condition, however, using  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst with 20% W. The  $\text{WO}_3$  of the tungstated surface which act as an entity that prevails over the Lewis acid sites of the zirconia calcined at  $700^\circ\text{C}$  enable the creation of a large number of Brønsted acid sites in the immediate vicinity of the sugar reactant, thus favoring the adsorption of cellobiose and glucose and hydrolysis of the glycosidic bonds [24].

Increase in levulinic acid content is desirable as it is an important chemical platform and can be used as a precursor of additives in fuels, through its conversion into 2-methyl-tetrahydrofuran and various levulinate esters [38]. In another study, *Phragmites* was subjected to SWH at  $193.2^\circ\text{C}$  during 37.8 min with a feed concentration: 2 wt% and the hydrolyzed solution was used to contact with the  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst [37]. The conversion process of the sugars present in the hydrolysate was performed in the presence of 200 mg of the synthesized catalysts at  $170^\circ\text{C}$  for 2 h. The authors obtained a sugar conversion of 92%, and yields (g/100g of hydrolyzed solution) for furfural and levulinic acid of 50 and 37 %, respectively.

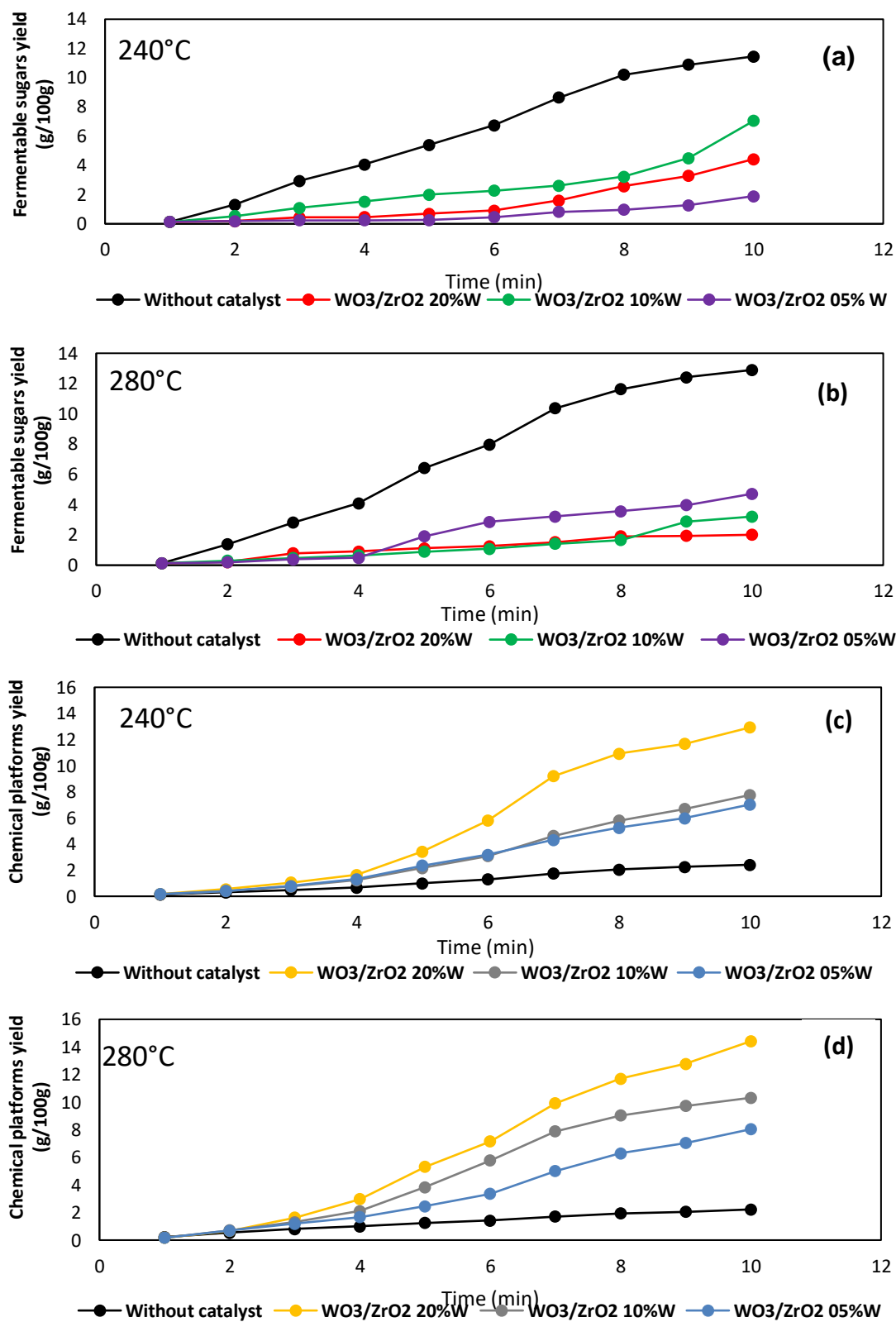
### 3.4 Kinetics Profiles of sugars and platform in the hydrolysate

The kinetic profiles of the  $Y_{\text{FS}}$  and  $Y_{\text{CP}}$  in Subcritical water hydrolysis at different conditions are shown in Fig. 3. For the different conditions for  $Y_{\text{FS}}$  the reaction rate does not follow a same pattern. In the first 8 minutes, at  $280^\circ\text{C}$  without catalyst, there is the maximum rate of hydrolysis ( $1.48$  g<sub>FS</sub> / 100 g.min biomass) (Fig.3.b). For the SWH with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  10%

W catalyst also at first 8 minutes, the hydrolysis rate drops significantly, being  $0.20 \text{ g}_{\text{FS}} / 100 \text{ g.min biomass}$  (Fig.3.b.).

SWH was also applied on coconut husk, defatted grape seed and pressed palm fiber at  $206\text{-}259^\circ\text{C}$  and evaluated the fermentable sugar yield [39]. The authors obtained the maximum fermentable sugar rates of hydrolysis for the coconut husk ( $0.9 \text{ g}/100\text{g.min}$ ), defatted grape seed ( $0.26 \text{ g}/100\text{g.min}$ ) and pressed palm fiber ( $0.66 \text{ g}/100\text{g.min}$ ). Thus, the hydrolysis rate for the yield of sugars obtained from soybean hulls by SWH without catalyst is 5.65 times greater than the same rate for the defatted grape seed submitted to the same process.

When evaluating the kinetic profile for chemical platform yield, the SWH at  $280^\circ\text{C}$  with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W catalyst, a hydrolysis rate of  $1.46 \text{ g}/100\text{g.min biomass}$  was obtained in the initial 6 minutes, a rate 6 times higher than that obtained in SWH at  $240^\circ\text{C}$  without catalyst ( $0.24 \text{ g}/100\text{g.min biomass}$ ) (Fig.3.d). This behavior must be attributed to the presence of the catalyst, which converts the sugars obtained from the dissociation of cellulose and hemicelluloses into degradation products, through the dehydration process by Bronsted acid sites ( $\text{WO}_3$ ) and by the isomerization of sugars to more reactive compounds by Lewis acid sites ( $\text{ZrO}_2$ ), facilitating the reaction mechanisms of sugars into chemical platforms [21]. For SWH without catalysts, at temperatures of  $240$  and  $280^\circ\text{C}$ , the kinetic profile for chemical platforms was very similar, with hydrolysis rates close ( $0.24$  to  $0.25 \text{ g}/100\text{g.min}$ ) in the first 8 minutes.



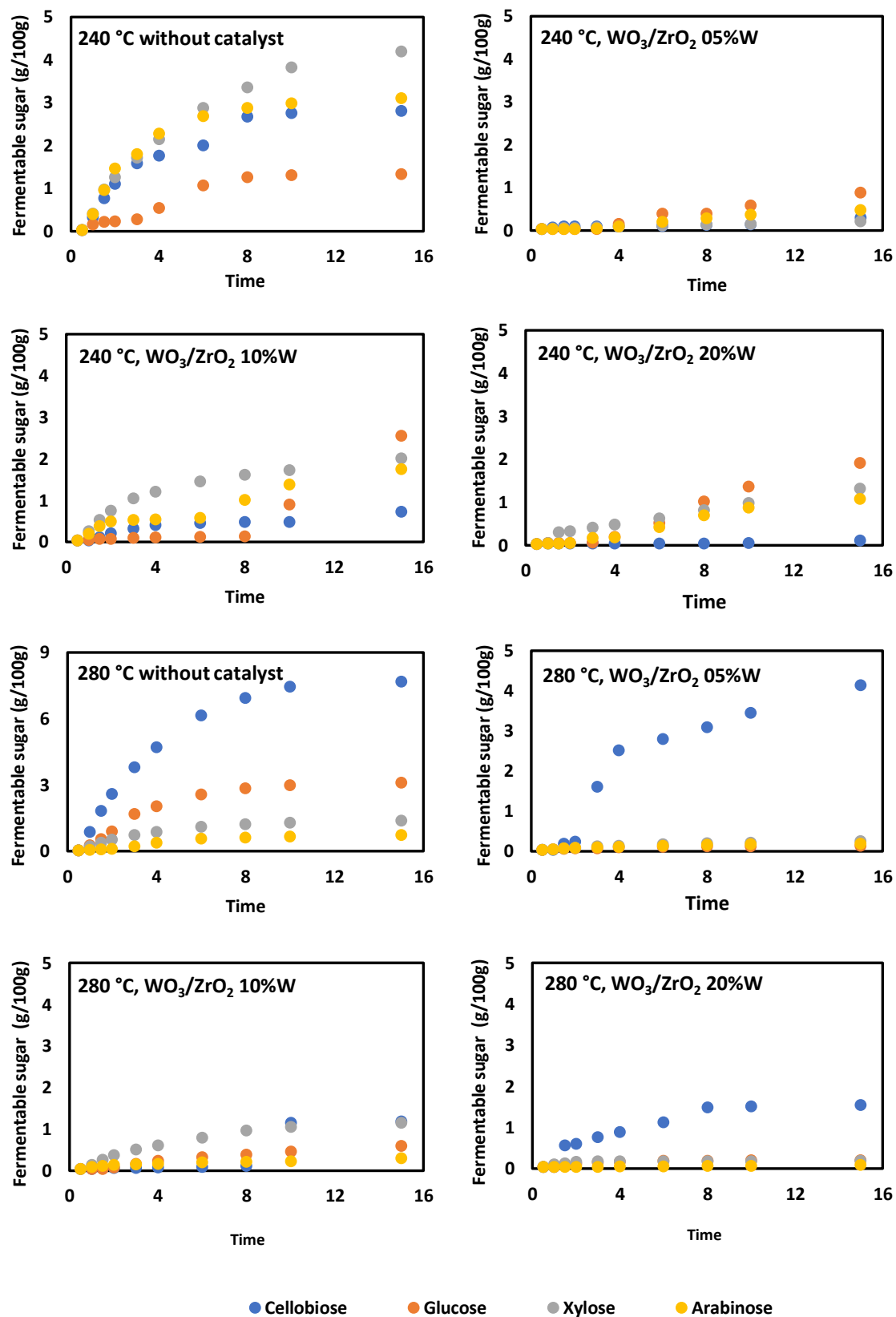
**Fig. 3:** Profiles of the Y<sub>FS</sub> and Y<sub>CP</sub> in Subcritical water hydrolysis at 240 and 280°C with and without WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst.

For chemical platforms, analyzing the kinetic profile at 240°C with the presence of catalysts (Fig.3.c), as the hydrolysis rate does not show to become constant, there is an indication that longer residence times would be necessary for achieve maximum conversion. In other studies that used  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst to convert sugars on chemical platforms, the contact of the sugar-rich solution with the catalyst ranged from 2 to 32 h [24,37].

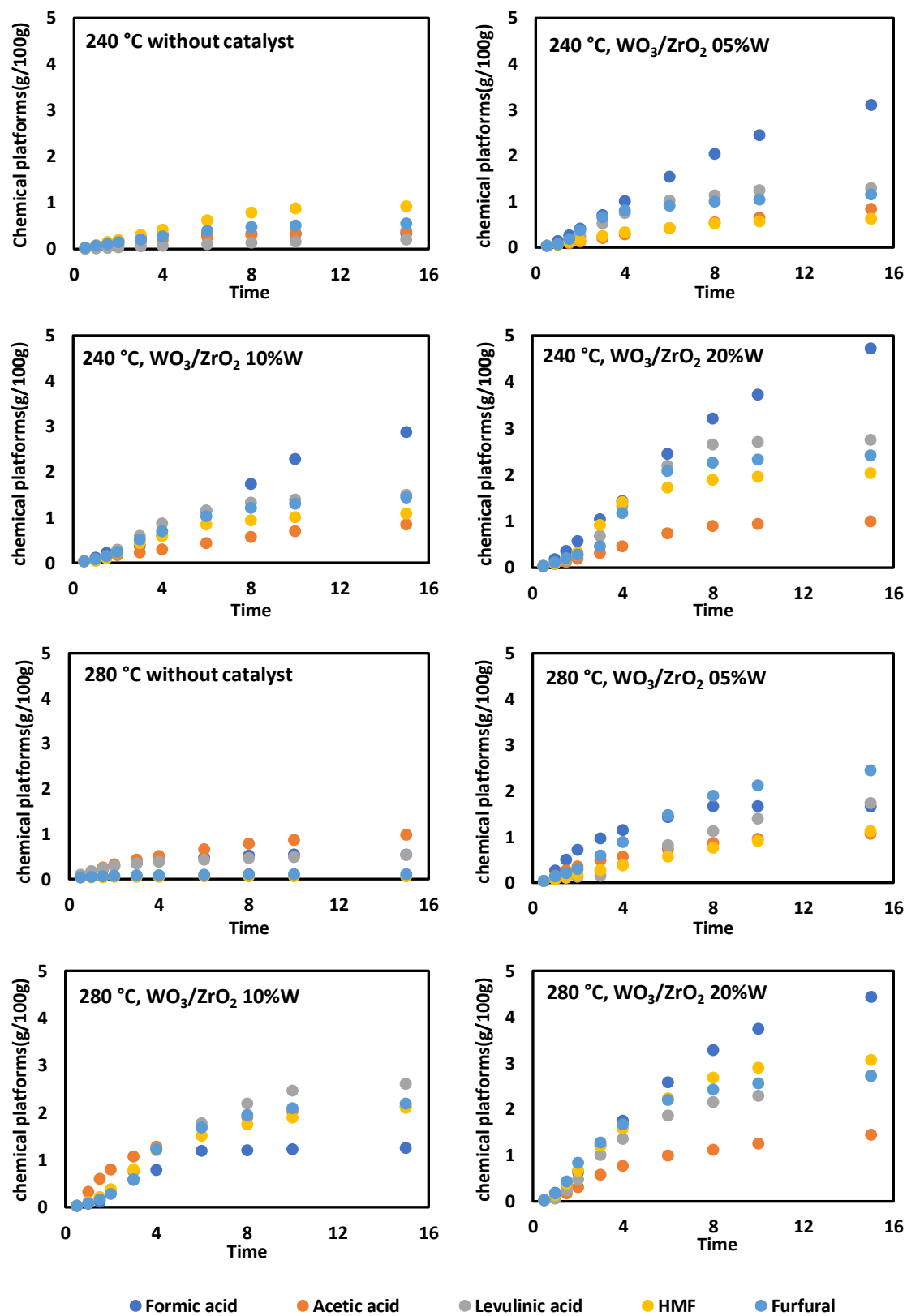
A kinetic profile for sugar and platforms molecules is highlighted in Fig.4 and Fig 5. For SWH at 240 °C without catalyst xylose and arabinose kinetic profiles presented the maximum hydrolysis rate (0.57 g/100g.min biomass) on the first 4 min of process (Fig.4). However, for SWH at 280 °C without catalyst, cellobiose presents the maximum rate of hydrolysis (1.17 g / 100g.min biomass), followed by glucose (0.50 g/100g.min biomass). This occurs because at temperatures near to 260 °C, the  $\text{H}^+$  content increases, thus increasing the acid content in water and the conversion of cellulose into cellobiose and glucose sugar [20].

For all  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyzed SWH assays, hydrolysis rates for sugar dropped dramatically. For the tests that used catalyst, the maximum hydrolysis rate was obtained for cellobiose (0.62 g/100g.min biomass) on the first 4 minutes of SWH at 280 °C using  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  05%. The reduction in yields for sugar molecules can be attributed to their conversion into chemical platforms (Fig.5). The hydrolysis rate for levulinic acid yield is practically null for the SWH assays at 240 °C without catalyst. However, when evaluating the SWH at 240°C with  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W, in the first 8 min, the hydrolysis rate for this molecule is the maximum (0.36 g/100g.min biomass). The increasing hydrolysis rate of reaction with increasing amount of W in the catalyst, can be in fact related to the formation of hydroxyl groups able to further enhance the Brønsted acidity [40], responsible of an increase in activity. The adsorption phenomena are of fundamental importance leading to favorable interaction of oxygen lone pairs of the sugar species with the electron-deficient sites present on the solid surface [41].





**Fig. 4:** Kinetic profile for sugar at 240 and 280°C with and without  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst.



**Fig. 5:** Kinetic profile for platform molecules at 240 and 280°C with and without  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst.

The second platform obtained with the highest hydrolysis rate in the first 4 min was Furfural, with a 0.42 g/100g.min biomass for SWH at 280°C using WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20 %W. This can be attributed to the presence of Bronsted acid sites, and then to the dehydration reaction of xylose molecules [9].

#### **4 Conclusion**

Subcritical water hydrolysis is a friendly technology for the conversion of lignocellulosic biomass to pentose and hexose sugars in an aqueous medium. The high fermentable sugar yield was  $12.90 \pm 2,20$  g/100g biomass at 240 °C without catalyst. For chemical platform yield, the best condition was 240 °C with WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20%W (Y<sub>CP</sub> of  $12.91 \pm 1.08$  g/100g biomass). The catalytic conversion of sugar obtained by SWH was successfully achieved by using bifunctional solid catalyst with high yield of levulinic acid ( $2.75 \pm 0,41$  g/100g biomass) at 240 °C using WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20%W and yield of 5-HMF ( $3.07 \pm 0.26$  g/100g biomass) at 280°C using WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 20%W. Thus, within the concept of biorefinery, studies where SWH is used together with solid catalysts such as WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for the processing of lignocellulosic biomasses such as soybean husk in chemical platforms may indicate a path to the recovery of these raw materials considered waste.

#### **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: 405059/2021-3), the Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul

(19/2551-0001790-1), F. D. Mayer, E. R. Abaide, and F. Castilhos ) 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). <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>.
- [3] A. Abdulkhani, P. Alizadeh, S. Hedjazi, Y. Hamzeh, Potential of Soya as a raw material for a whole crop biorefinery, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75 (2017) 1269–1280. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.082>.
- [4] IBGE, Systematic Survey of Agricultural Production - March 2021, (2021). <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil> (accessed April 20, 2022).
- [5] A. Al Loman, L.K. Ju, Enzyme-based processing of soybean carbohydrate: Recent developments and future prospects, *Enzyme Microb. Technol.* 106 (2017) 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2017.06.013>.
- [6] G. Cavalaglio, M. Gelosia, T. Giannoni, R. Barros Lovate Temporim, A. Nicolini, F. Cotana, A. Bertini, Acid-catalyzed steam explosion for high enzymatic saccharification and low inhibitor release from lignocellulosic cardoon stalks, *Biochem. Eng. J.* 174 (2021) 108121. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108121>.
- [7] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma, Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries, *Energies.* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12020233>.

- [8] V. Ashokkumar, R. Venkatkarthick, S. Jayashree, S. Chuetor, S. Dharmaraj, G. Kumar, W.H. Chen, C. Ngamcharussrivichai, Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review, *Bioresour. Technol.* 344 (2022) 126195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>.
- [9] B. Danon, W. Hongsiri, L. van der Aa, W. de Jong, Kinetic study on homogeneously catalyzed xylose dehydration to furfural in the presence of arabinose and glucose, *Biomass and Bioenergy*. 66 (2014) 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.007>.
- [10] P.K. Rout, A.D. Nannaware, O. Prakash, A. Kalra, R. Rajasekharan, Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock, *Chem. Eng. Sci.* 142 (2016) 318–346. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.12.002>.
- [11] Y. Tian, F. Zhang, J. Wang, L. Cao, Q. Han, A review on solid acid catalysis for sustainable production of levulinic acid and levulinate esters from biomass derivatives, *Bioresour. Technol.* 342 (2021) 125977. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125977>.
- [12] R.L. Mario Kabbour, Furfural as a platform chemical: From production to applications, in: *Biomass, Biofuels, Biochem. Recent Adv. Dev. Platf. Chem.*, 2020: pp. 283–297.
- [13] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 340–362. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>.
- [14] 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.

- [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-44984-1\\_8](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-44984-1_8).
- [15] GlobeNewswire, Levulinic Acid Market Size Poised to Surpass \$34.5 Million by 2024: P&S Intelligence, (2019). <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/11/07/1942798/0/en/Levulinic-Acid-Market-Size-Poised-to-Surpass-34-5-Million-by-2024-P-S-Intelligence.html> (accessed June 24, 2022).
- [16] M.G. Davidson, S. Elgie, S. Parsons, T.J. Young, Production of HMF, FDCA and their derived products: A review of life cycle assessment (LCA) and techno-economic analysis (TEA) studies, *Green Chem.* 23 (2021) 3154–3171. <https://doi.org/10.1039/d1gc00721a>.
- [17] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, F. Mauriello, Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 4273–4306. <https://doi.org/10.1039/d0cs00041h>.
- [18] J. Li, M. Lu, X. Guo, H. Zhang, Y. Li, L. Han, Insights into the improvement of alkaline hydrogen peroxide (AHP) pretreatment on the enzymatic hydrolysis of corn stover: Chemical and microstructural analyses, *Bioresour. Technol.* 265 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.082>.
- [19] S. Sutanto, A.W. Go, K.H. Chen, P.L.T. Nguyen, S. Ismadji, Y.H. Ju, Release of sugar by acid hydrolysis from rice bran for single cell oil production and subsequent in-situ transesterification for biodiesel preparation, *Fuel Process. Technol.* 167 (2017) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.014>.
- [20] M.J. Cocero, Á. Cabeza, N. Abad, T. Adamovic, L. Vaquerizo, C.M. Martínez, M.V. Pazo-Cepeda, Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 133 (2018) 550–565. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>.

- [21] P. Ganji, S. Roy, Trade-off between acidic sites and crystallinity of the WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst toward dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Energy and Fuels*. 33 (2019) 5293–5303. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00461>.
- [22] S. Xun, C. Hou, H. Li, M. He, R. Ma, M. Zhang, W. Zhu, H. Li, Synthesis of WO<sub>3</sub>/mesoporous ZrO<sub>2</sub> catalyst as a high-efficiency catalyst for catalytic oxidation of dibenzothiophene in diesel, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 15927–15938. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2720-7>.
- [23] N.A.S. Ramli, N.A.S. Amin, Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.031>.
- [24] R. Kourieh, S. Bennici, M. Marzo, A. Gervasini, A. Auroux, Investigation of the WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> surface acidic properties for the aqueous hydrolysis of cellobiose, *Catal. Commun.* 19 (2012) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.030>.
- [25] NREL, National Renewable Energy Laboratory, (2020). <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>.
- [26] B.P. Moreira, C.P. Draszewski, D. Celante, L. Brondani, D. Lachos-Perez, F.D. Mayer, E.R. Abaide, F. Castilhos, Defatted rice bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis, *Bioresour. Technol.* 351 (2022) 127063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127063>.
- [27] C.P. Draszewski, C.A. Bragato, D. Lachos-Perez, D. Celante, C.P. Frizzo, F. Castilhos, M. V. Tres, G.L. Zabet, E.R. Abaide, F.D. Mayer, Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production, *J. Supercrit. Fluids*. 178 (2021) 105355. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105355>.

- [28] O.P. Fleig, E.S. Lopes, E.C. Rivera, R. Maciel Filho, L.P. Tovar, Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: Multi-response optimization, new perceptions and limitations, *Process Biochem.* 65 (2018) 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.11.015>.
- [29] E.R. Abaide, M. V. Tres, G.L. Zabet, M.A. Mazutti, Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations, *Biomass and Bioenergy.* 120 (2019) 240–256. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.032>.
- [30] J.M. Prado, D. Lachos-Perez, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, Sub- A nd supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review, *Food Bioprod. Process.* 98 (2016) 95–123. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.11.004>.
- [31] F. Di Gregorio, V. Keller, Activation and isomerization of hydrocarbons over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts: I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies, *J. Catal.* 225 (2004) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.023>.
- [32] D.E. López, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature, *J. Catal.* 247 (2007) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.01.003>.
- [33] S. Kuba, P.C. Heydorn, R.K. Grasselli, B.C. Gates, M. Che, H. Knözinger, Redox properties of tungstated zirconia catalysts: Relevance to the activation of n-alkanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 146–154. <https://doi.org/10.1039/b007774g>.
- [34] T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, Acidity, surface structure, and catalytic performance of  $\text{WO}_x$  supported on monoclinic zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3345–3354. <https://doi.org/10.1021/jp048435m>.



- [35] F. Gonell, D. Portehault, B. Julián-López, K. Vallé, C. Sanchez, A. Corma, One step microwave-assisted synthesis of nanocrystalline  $WO_x-ZrO_2$  acid catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 8257–8267. <https://doi.org/10.1039/c6cy01082b>.
- [36] J.M. Prado, L.A. Follegatti-Romero, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, F. Maugeri Filho, M.A.A. Meireles, Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 86 (2014) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.018>.
- [37] F. Pattnaik, S. Nanda, V. Kumar, S. Naik, A.K. Dalai, Subcritical water hydrolysis of Phragmites for sugar extraction and catalytic conversion to platform chemicals, *Biomass and Bioenergy.* 145 (2021) 105965. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105965>.
- [38] 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.032>.
- [39] 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. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.017>.
- [40] J. MacHt, E. Iglesia, Structure and function of oxide nanostructures: Catalytic consequences of size and composition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5331–5343. <https://doi.org/10.1039/b805251d>.
- [41] A. Charmot, A. Katz, Unexpected phosphate salt-catalyzed hydrolysis of glycosidic bonds in model disaccharides: Cellobiose and maltose, *J. Catal.* 276 (2010) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.08.006>.

### 3 CONCLUSÕES GERAIS

O estudo mostra que a hidrólise com água subcrítica junto do catalisador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  tem potencial para obtenção de plataformas químicas a partir da dissociação sequencial dos carboidratos celulose e hemicelulose, e dos açúcares. O maior rendimento de açúcares fermentescíveis na hidrólise com água subcrítica da casca de soja foi obtido sem o uso de catalisador, chegando  $12,90 \pm 2,20$  g/100 g de biomassa a 240 °C. Já para as plataformas químicas, o maior rendimento foi alcançado utilizando o catalisador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20%W junto do processo de hidrólise, resultando em  $12,91 \pm 1,08$  g/100g biomassa. A conversão catalítica do açúcar obtido por hidrólise com água subcrítica foi alcançada com sucesso usando catalisador sólido bifuncional com alto rendimento de ácido levulínico ( $2,75 \pm 0,41$  g/100g de biomassa) a 240°C usando  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20%W e rendimento de 5-HMF ( $3,07 \pm 0,26$  g/100 g de biomassa) a 280°C usando  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  20% W. Assim, dentro do conceito de biorrefinaria, estudos em que a hidrólise com água subcrítica é utilizada em conjunto com catalisadores sólidos, como o  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , para o processamento de biomassas lignocelulósicas, como casca de soja, em plataformas químicas podem indicar um caminho para a recuperação dessas matérias-primas consideradas resíduos.

### 4 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a recuperação o uso de um leito catalítico separado do reator;
- Avaliar o uso de outros catalisadores bifuncionais;
- Realizar teste de hidrólise subcrítica catalisada por  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  em modo de operação batelada;

## 5 REFERÊNCIAS

ABAIDE, E. R. et al. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 272, n. September 2018, p. 510–520, 2019b.

ASHOKKUMAR, V. et al. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 344, n. PB, p. 126195, 2022.

AMBAT, I. et al. Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 37, n. 4, p. 1388– 1393, 2018.

ALALWAN, Hayder A.; ALMINSHID, Alaa H.; ALJAAFARI, Haydar A. S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, [s. l.], v. 28, p. 127–139, 2019

APROSOJA. Associação dos produtores de soja. **Apresenta texto sobre a soja**. Disponível em: <https://aprosojabrasil.com.br/a-soja/>>. Acesso em: 26 Março 2022.

BASU, P.; Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. **Practical Design and Theory**, 3a. ed., Academic Press: Cambridge, 2018.

CATRINCK, M. N., Barbosa, P. S., Filho, H. R. O., Monteiro, R. S., Barbosa, M. H. P., Ribas, R. M., & Teófilo, R. F. (2020). One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium. **Fuel Processing Technology**, 207, 106482.

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

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.

COCERO, M. J. et al. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550–565, 2018.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos. **CONAB - Companhia**

**Nacional de Abastecimento**, v. 8, n. Terceiro levantamento, p. 59, 2021.

CONAB. Séries históricas de produtividade de grãos. **CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/>. Acesso em: 30 março 2022.

CASSALES, A.; SOUZA-CRUZ; P. B.; RECH, R.; AYUB, M. A. Z. Optimization of soybean hull acid hydrolysis and its characterization as a potential substrate for bioprocessing. **Biomass and Bioen.** v.35, p. 4675-4683, 2011.

DAVISON, B. H. et al. Plant Cell Walls: Basics of Structure, Chemistry, Accessibility and the Influence on Conversion. **Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**, p. 23–38, 2013.

ESCOBAR, E. L. N. et al. Supercritical Fluids: A Promising Technique for Biomass Pretreatment and Fractionation. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. April, p. 1–18, 2020.

FACHRI, Boy A. et al. Experimental and kinetic modeling studies on the sulfuric acid catalyzed conversion of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 12, p. 3024-3034, 2015.

FAROOQ, M. et al. Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera* L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 644–651, 2018.

GALLO, Jean Marcel R. et al. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. **Green Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 85-90, 2013.

HARMSSEN, Paulien FH; HACKMANN, Martijn M.; BOS, Harriëtte L. Green building blocks for bio-based plastics. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 3, p. 306-324, 2014.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

HÜLSEY, Max J.; YANG, Huiying; YAN, Ning. Sustainable routes for the synthesis of renewable heteroatom-containing chemicals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5694-5707, 2018.

HUANG, C. et al. Lignin-enzyme interaction: A roadblock for efficient enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, n. July 2021, p. 111822, 2022.

KUMAR, R. et al. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, n. May 2019, 2020b.

KIERMAYER, J. A derivative of furfuraldehyde from laevulose. **Chem. Ztg**, v. 19, p. 1003-1006, 1895.

KOHLI, K. et al. Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries, **Energies** 2019, V.12(2), 233;

LACHOS-PEREZ, D. et al. Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: A critical review. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 2, p. 611–626, 2017.

LICHTAROWICZ, M. Catalysis in industry. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html>>. Acesso em: 12 julho. 2022.

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.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522–550, 2012.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v. 311, n. March, p. 123480, 2020.

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.

MARTÍNEZ, P.A. et al. Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 187-196, 2018.

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.

NEW, E. K. et al. Potential use of pure and diluted choline chloride-based deep

eutectic solvent in delignification of oil palm fronds. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 123, p. 190–198, 2019.

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.

PANWAR, N. L.; KOTHARI, R.; TYAGI, V. V. Thermo chemical conversion of biomass - Eco friendly energy routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 1801–1816, 2012.

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.

RABELO, S. C. et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated with lime and alkaline hydrogen peroxide. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2600–2607, 2011.

RAGAUSKAS, Arthur J. et al. The path forward for biofuels and biomaterials. **science**, v. 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.

RAMLI, Nur Aainaa Syahirah; AMIN, Nor Aishah Saidina. Thermo-kinetic assessment of glucose decomposition to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid over acidic functionalized ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 221-230, 2018.

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.

SANTOS, M. S. N. dos et al. Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123129, 2020.

SAHOO, A. et al. Co-Hydrothermal Liquefaction of algal and lignocellulosic biomass: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 342, n. August, p. 125948, 2021.

SEIBEL, Neusa Fátima. Soja: cultivo, benefícios e processamento. 1 ed. Curitiba:

**Editora CRV**, 2018.

SILVA, G. G. D. et al. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 192–200, 2012.

SIMONETTI, D. A.; Dumesic, J.; Catalytic strategies for changing the energy content and achieving C–C coupling in biomass derived oxygenated hydrocarbons. **ChemSusChem** 2008, 1, 725.

SHIMIZU, K., Uozumi, R., & Satsuma, A. (2020). Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catalysis Communications**, 10(14), 1849–1853.

STÅHLBERG, Tim; SØRENSEN, Mathilde Grau; RIISAGER, Anders. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 321-325, 2010

SOREK, N. et al. The implications of lignocellulosic biomass chemical composition for the production of advanced biofuels. **BioScience**, v. 64, n. 3, p. 192–201, 2014.

SINGH, R. et al. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226–237, 2016.

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.

**União Europeia**. Diretiva 30, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=celex%3A32003L0030>. Acesso em: 18 junho 2022.

VIDAL, M. F. Produção e uso de biocombustíveis no Brasil. **ETENE: Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste**, n. 79, maio 2019. Disponível em: [https://cultura.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/630/1/2019\\_CDS\\_79.pdf](https://cultura.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/630/1/2019_CDS_79.pdf). Acesso em: 28 Março 2022.

WEINGARTEN, Ronen; CONNER, Wm Curt; HUBER, George W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7559-7574, 2012.

YANG, Zhiguang et al. Dilute-acid conversion of cotton straw to sugars and levulinic acid via 2-stage hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 205-209, 2013.

YOUSUF, A.; PIROZZI, D.; SANNINO, F. **Fundamentals of lignocellulosic**

**biomass.** [s.l.] INC, 2019.

ZABOT, G. L. et al. Subcritical hydrolysis contribution in the holistic biorefinery concept: Obtaining bioproducts and biofuels from renewable natural resources for a novel bioeconomy. In: HOSSEINI, Majid (ed.). **Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts: technologies and approaches for scale-up and commercialization.** Texas: Elsevier, 2019. Cap. 3. p. 35- 57.

ZENG, M., & Pan, X. (2020). Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose: progress, challenges, and future opportunities. **Catalysis Reviews**, 1–46.

ZHANG, J. et al. Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 95, n. September 2019, p. 183–195, 2020.

ZHANG, L.; XU, C. (CHARLES); CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969–982, 2010.

Zugenmaier, P.; Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 2021, 254, 117.