

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N° 40

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289



TESE DE DOUTORADO

**BIORREFINO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
PARA A PRODUÇÃO DE DERIVADOS FURÂNICOS**

Cristhiane Moraes de Andrade

*Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Dr^a. Laisse C. Albuquerque Maranhão*

Recife/PE

Maio/2015

Cristhiane Moraes de Andrade

**BIORREFINO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE DERIVADOS FURÂNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração:
Reatores Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa:
Reatores Químicos e Catálise

Orientadores:
Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Dr^a. Laísse C. Albuquerque Maranhão

Recife
2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A553b Andrade, Cristhiane Moraes de.
Biorrefino do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de derivados furânicos / Cristhiane Moraes de Andrade. - Recife: O Autor, 2015.
123 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.
Coorientadora: Profa. Dra. Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Biorrefino. 3. Bagaço de cana. 4.
Derivados furânicos. 5. Hidrólise ácida. 6. Organossolve. 7.
Hidrogenação. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). II.
Maranhão, Laísse Carvalho de Albuquerque. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2

CDD (22. ed.)

BCTG/2015-217

CRISTHIANE MORAES DE ANDRADE

**BIORREFINO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A
PRODUÇÃO DE DERIVADOS FURÂNICOS**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 26 de maio de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE

Dr^a. Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE

Prof. Dr Henrique Macêdo Baudel/DEQ-UFPE

Prof. Dr. João Fernandes de Sousa/DEQ-UFRN

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE

*Dedico ao meu amor Erik Cavalcanti,
por nunca me deixar desistir.*

AGRADECIMENTOS

A Erik Cavalcanti, por todo apoio acadêmico e emocional, por seguir junto comigo esse árduo caminho e por sempre renovar minha coragem de encarar essa etapa até o final. Sem você, esse trabalho não estaria finalizado. Amo-te. A Leonardo que foi a motivação que faltava para essa conclusão.

A minha família de origem, minhas mães, Vera Lucia e Maria de Fátima, Fernando, João e Gleice, e de destino, Lucia, Erivaldo e Luciana, seu apoio e compreensão foram fundamentais.

Ao Professor Cesar Abreu pela confiança no meu trabalho, pela paciência e por todo conhecimento que me foi passado.

A Laísse Maranhão pela atenção, orientação e por estar sempre disponível para ajudar.

A Paulo Estevão por ter tão prontamente conseguido o bagaço de cana.

A Maria da Conceição, do Laboratório de Microbiologia, por sempre atender meus pedidos para autoclaravar os materiais. Aos técnicos do LPC por estarem sempre disponíveis.

As alunas do curso técnico em Química do IFPE *campus* Ipojuca, Juliane Viana e Edjja Patricia, pela imensa ajuda na realização dos experimentos.

Aos colegas de LPC, em especial a Paula Barone e Nelson Sobrinho, pela ajuda, sugestões e críticas durante esses longos anos.

Aos Professores Mohand Benachour e Nelson Medeiros, pela disponibilidade para participar da banca de qualificação e pela grande contribuição na conclusão desse trabalho.

Aos avaliadores deste trabalho pela contribuição para esta pesquisa.

E a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada a todos!

RESUMO

Devido aos problemas ambientais e econômicos associados ao uso de combustíveis fósseis, o estudo dos materiais biomássicos vem se tornando mais atrativo. O aproveitamento integral destes recursos, renováveis e abundantes, agrega valor a produtos anteriormente considerados resíduos. Diversos compostos podem ser obtidos através de diferentes tratamentos aplicados à biomassa. O bagaço da cana-de-açúcar é uma biomassa competitiva e fartamente disponível no Brasil. A proposição neste trabalho de uma biorrefinaria de bagaço de cana-de-açúcar tem por finalidade integrar todos os processos de valorização química dessa matéria-prima visando produzir insumos químicos de elevada importância tecnológica como os derivados furânicos (furfural, álcool furfurílico, 2-metilfurano, 5-hidroximetilfurfural e 2,5-dimetilfurano). A metodologia experimental empregada nesta pesquisa envolveu a solubilização de lignina pelo processo Organossolve etanol/água (50% v/v) a 175°C, a disponibilização de celulose por hidrólise com H₃PO₄ concentrado (80% m/m) a 50°C e a hidrólise com H₃PO₄ diluído (4% m/m a 122°C e 6% m/m a 134°C) para extração de hemiceluloses. Inclui ainda a caracterização química do bagaço antes e após os tratamentos, além da quantificação dos meios reacionais gerados durante a evolução do processo. Mecanismos reacionais foram empregados a fim de descrever os comportamentos cinéticos das operações praticadas. Modelos homogêneos de pseudoprimeira ordem foram incluídos nas equações de balanço de massa e produziram descrições das avaliações experimentais. Com as concentrações dos monossacarídeos obtidos na parte experimental foi possível simular, através de parâmetros cinéticos da literatura, e estimar a produção dos derivados furânicos. A análise das fases sólidas obtidas após cada tratamento mostrou que todos foram pouco seletivos em relação à extração dos macrocomponentes isoladamente. No entanto, o processo Organossolve causou poucos danos à fração celulósica, e a hemicelulose solubilizada é de fácil recuperação por precipitação da lignina em solução. Pela análise da fase líquida, o tratamento com ácido concentrado foi seletivo para a hidrólise da fração celulósica e a solubilização de glicose (62% da concentração teórica); para o tratamento com ácido diluído a 4% foi confirmado o efeito deste na remoção da fração hemicelulósica e produção de xilose e arabinose (58,4% e 92,6%, respectivamente), enquanto o tratamento com ácido diluído a 6% aumentou a quantidade de glicose (7,5%) e xilose (70,6%) na fase líquida, removeu completamente a arabinose e produziu um alto conteúdo de furfural (22,41%) indicando que as condições mais severas são promissoras para a produção direta do furfural; pelo processo Organossolve, pequenas quantidades (<2%) dos monossacarídeos foram encontradas, muito ácido acético foi produzido o que acarretou na hidrólise das frações carboidrato e desidratação dos açúcares, e a deslignificação do bagaço alcançou 85% confirmado o propósito do processo em extrair preferencialmente a lignina. O processo Organossolve apresentou-se como o mais promissor dentre os tratamentos avaliados, uma vez que em uma única etapa pode-se separar as três frações macromoleculares do bagaço de cana-de-açúcar e obter cada componente isolado. A integração destes processos juntamente com operações de separação e reações de desidratação e hidrogenação dos açúcares permitiu o desenvolvimento de um esquema simplificado de uma biorrefinaria de bagaço de cana destinada à produção de derivados furânicos.

Palavras-chave: Biorrefino. Bagaço de cana. Derivados furânicos. Hidrólise ácida. Organossolve. Hidrogenação.

ABSTRACT

Due to environmental and economic problems associated with the use of fossil fuels, the study of biomass materials has become more attractive. The full utilization of these resources, renewable and plentiful, adds value to products previously considered waste. Several compounds can be obtained by different treatments applied to biomass. Sugarcane bagasse is a competitive biomass and abundantly available in Brazil. The proposal in this paper of a sugarcane bagasse's biorefinery aims to integrate all chemical recovery processes of this raw material in order to produce chemical products of high technological importance as furan derivatives (furfural, furfuryl alcohol, 2-methylfuran, 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-dimethylfuran). The experimental methodology employed in this study involved lignin solubilization by the Organosolv process ethanol / water (50% v/v) at 175°C, the cellulose solubilization for hydrolysis with concentrated H₃PO₄ (80% w/w) at 50°C and hydrolysis with dilute H₃PO₄ (4% m/m at 122°C and 6% m/m 134°C) for hemicellulose extraction. Also includes the chemical characterization of the bagasse before and after the treatments, as well as quantification of the reaction media generated during the evolution of the process. Reaction mechanisms were employed to describe the kinetic behavior of operations practiced. Homogeneous models of pseudo first order were included in the mass balance equations and produced descriptions of experimental evaluations. With the concentrations of the monosaccharides obtained in the experimental part was possible to simulate, by kinetic parameters of the literature, and to estimate the production of furan derivatives. The analysis of the solid phase obtained after each treatment showed that all were a little selective in respect to extraction of macroconstituents individually. However, the Organosolv process caused little damage to the cellulosic fraction and the solubilized hemicellulose is easily to recovery for precipitation of the lignin in the solution. The analysis of the liquid phase, the treatment with concentrated acid was selective for the hydrolysis of cellulosic fraction and solubilization of glucose (62% of theoretical concentration); for treatment with 4% dilute acid was confirmed the effect of removing the hemicellulosic fraction and production of xylose and arabinose (58.4% and 92.6% respectively), while treatment with 6% dilute acid, has increased the amount of glucose (7.5%) and xylose (70.6%) in the liquid phase, completely removed arabinose and produced a high content of furfural (22.41%) indicating that the most severe conditions are promising for the direct production furfural; for Organosolv process, small amounts (<2%) of the monosaccharides were found, a lot of acetic acid was produced which resulted in the hydrolysis of the carbohydrate fractions and dehydration of sugars, and the delignification of the pulp has reached 85% confirming the purpose of the process in preferentially extract lignin. The Organosolv process appeared as the most promising among the evaluated treatments once in one step can separate the three macromolecular fractions of sugarcane bagasse and get each component isolated. The integration of these processes along with operations of separation and dehydration or hydrogenation reactions of sugars allowed the development of a simplified schematic of a sugarcane bagasse's biorefinery for the production of furan derivatives.

Keywords: Biorefining. Sugarcane bagasse. Furan derivatives. Acid hydrolysis. Organosolv. Hydrogenation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Precursores estruturais e resíduos polimerizados da lignina (Adaptado de MENDONÇA, 2010)..... | 23 |
| Figura 1.2 Rota reacional proposta por Girisuta <i>et al.</i> (2013) para a hidrólise ácida da fração celulósica de materiais lignocelulósicos | 32 |
| Figura 1.3 Rota reacional proposta por Girisuta <i>et al.</i> (2013) para a hidrólise ácida da fração hemicelulósica de materiais lignocelulósicos..... | 37 |
| Figura 1.4 Produtos derivados da hidrogenação do furfural (ZHENG <i>et al.</i> , 2006) | 42 |
| Figura 3.1 Mecanismo molecular de hidrólise ácida de ligações glicosídicas das frações carboidrato | 67 |
| Figura 3.2 Esquema reacional da hidrólise ácida da fração celulósica do bagaço de cana | 69 |
| Figura 3.3 Esquema reacional da hidrólise ácida da fração celulósica do bagaço de cana | 71 |
| Figura 4.1 Teor dos componentes do bagaço de cana dado por hidrólise realizada com diferentes concentrações de ácido sulfúrico | 77 |
| Figura 4.2 Rendimento da solubilização (% m/m) dos diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana..... | 78 |
| Figura 4.3 Rendimentos da solubilização (% m/m) de celulose, hemicelulose e lignina para diferentes tratamentos | 80 |
| Figura 4.4 Disponibilização da glicose em função da temperatura, concentração de H_3PO_4 e tempo de reação | 82 |
| Figura 4.5 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido concentrado..... | 83 |
| Figura 4.6 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído..... | 85 |
| Figura 4.7 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído..... | 86 |
| Figura 4.8 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes carboidratos disponibilizados no fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organossolve. Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v) | 88 |
| Figura 4.9 Evolução cinética da concentração de lignina disponibilizada no fracionamento do bagaço de cana pelo processo Organossolve. Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v)..... | 88 |
| Figura 4.10 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido concentrado. | 90 |
| Figura 4.11 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.12 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. | 91 |
| Figura 4.13 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo Organossolve de fracionamento da fração carboidrato do bagaço de cana-de-açúcar. | 91 |
| Figura 4.14 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo Organossolve de fracionamento da fração lignina do bagaço de cana. | 92 |
| Figura 5.1 Via reacional simplificada da produção do DMF a partir da glicose | 98 |
| Figura 5.2 Simulação das evoluções das concentrações dos componentes do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF..... | 101 |
| Figura 5.3 Via reacional simplificada da hidrogenação catalítica do furfural (SITTHISA <i>et al.</i> , 2011a)..... | 101 |
| Figura 5.4 Simulação das evoluções das concentrações dos componentes do processo de hidrogenação do furfural com Cu(10% em massa)/SiO ₂ | 103 |
| Figura 5.5 Representação esquemática simplificada de uma biorrefinaria de bagaço de cana-de-açúcar destinada à produção de derivados furânicos | 105 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1 Composição química dos componentes estruturais das biomassas. | 21 |
| Tabela 1.2 Propriedades físico-químicas do HMF. | 32 |
| Tabela 1.3 Propriedades físico-químicas do combustíveis (ZHONG <i>et al.</i> , 2010).... | 34 |
| Tabela 1.4 Propriedades físico-químicas do furfural..... | 40 |
| Tabela 1.5 Propriedades físico-químicas do álcool furfurílico..... | 42 |
| Tabela 1.6 Propriedades físico-químicas do 2-metilfurano..... | 44 |
| Tabela 1.7 Condições experimentais utilizadas por Area <i>et al.</i> (2009)..... | 52 |
| Tabela 2.1 Condições operacionais do estágio de descristalização..... | 63 |
| Tabela 4.1 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar (% m/m, <i>aas</i>)..... | 74 |
| Tabela 4.2 Composição química (% m/m) das diferentes frações sólidas obtidas..... | 79 |
| Tabela 4.3 Coeficientes de correlação para os modelos ajustados..... | 92 |
| Tabela 4.4 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo dos diferentes processos de fracionamento avaliados. | 93 |
| Tabela 5.1 Parâmetros cinéticos e de adsorção obtidos por Andrade <i>et al.</i> (2015)..... | 100 |
| Tabela 5.2 Parâmetros cinéticos e de adsorção obtidos por Sitthisa <i>et al.</i> (2011a)..... | 103 |
| Tabela A.1 Teor dos componentes no bagaço de cana após hidrólise com diferentes concentrações de ácido sulfúrico..... | 119 |
| Tabela A.2 Dados experimentais utilizados no cálculo do rendimento da solubilização de lignocelulose para os diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana..... | 119 |
| Tabela A.3 Dados experimentais utilizados no cálculo do rendimento da solubilização de celulose, hemicelulose e lignina para os tratamentos aplicados ao bagaço de cana | 119 |
| Tabela A.4 Planejamento experimental para otimização da etapa de descristalização dos experimentos da hidrólise com H_3PO_4 concentrado..... | 120 |
| Tabela A.5 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 80% (m/m) a 50°C; $m_{aas} = 3$ g | 121 |
| Tabela A.6 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 4% (m/m) a 122°C; $m_{aas} = 93,75$ g | 121 |
| Tabela A.7 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 6% (m/m) a 134°C; $m_{aas} = 75$ g | 122 |
| Tabela A.8 Dados experimentais e do modelo obtidos do processo Organossolve etanol/água 50% (v/v) a 175°C; $m_{aas} = 35,71$ g | 122 |
| Tabela A.9 Dados experimentais utilizados no cálculo da solubilização dos sacarídeos na forma oligômerica para os diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana..... | 123 |

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|---|
| AA | Ácido acético |
| aas | Amostra absolutamente seca |
| AF | Ácido fórmico |
| AFEX | <i>Ammonia fiber explosion</i> ou Explosão por vapor de amônia |
| ARA | Arabinose |
| ARP | <i>Ammonia-recycled percolation</i> ou Filtração de amônia reciclada |
| CEL | Celulose |
| DMF | 2,5-dimetilfurano |
| EtOH | Etanol |
| F | Frutose |
| FOL | Álcool furfurílico |
| FUR | Furfural |
| GLI | Glicose |
| HEM | Hemicelulose |
| HMF | 5-hidroximetilfurfural |
| HPLC | <i>High performance liquid chromatography</i> ou Cromatografia líquida de alto desempenho |
| HUM | Huminas |
| LAP | <i>Laboratory Analytical Procedure</i> ou Procedimento Analítico de Laboratório |
| LIA | Lignina insolúvel em ácido |
| LIG | Lignina |
| LSA | Lignina solúvel em ácido |
| MF | 2-metilfurano |
| NREL | <i>National Renewable Energy Laboratory</i> ou Laboratório Nacional de Energia Renovável |
| PID | Controlador proporcional, integral e derivativo |
| RES | Resinas |
| RON | <i>Research octane number</i> ou Número de octano de pesquisa |
| SAA | <i>Soaking in aqueous ammonia</i> ou Imersão em solução de amônia |
| SRS | <i>Sugar recovery standards</i> ou Padrão de recuperação de açúcar |
| SSCF | <i>Simultaneous saccharification and co-fermentation</i> ou Sacarificação e cofermentação simultâneas |
| TFA | Trifluoroacético |
| UNICA | União da Indústria de Cana-de-açúcar |
| XIL | Xilose |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Descrição | Unidade |
|----------------|--|---|
| B | Comprimento do caminho óptico | cm |
| C_{anidro} | Concentração de açúcares poliméricos | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C_{HPLC} | Concentração de um açúcar como determinado por HPLC | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C_i | Concentração do componente “i” | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| C_{SRS} | Concentração do açúcar no SRS | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| fd | Fator de diluição | - |
| k_i | Constante de velocidade da reação de consumo/produção do componente “i” | $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, min^{-1} |
| K_i | Constante de equilíbrio de adsorção do componente “i” | $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| m_{cat} | Massa de catalisador | g |
| P | Pressão | torr |
| r_i | Taxa de reação do componente “i” | $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| $R_{açúcar}$ | Quantidade de cada açúcar na solução recuperada após a hidrólise com ácido diluído | - |
| UV_{abs} | Absorbância média UV para a amostra em 240 nm | - |
| V_s | Volume de solução | L |
| ε | Absortividade da biomassa a 240 nm | $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO | 16 |
| CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 1.1 Matérias-primas lignocelulósicas | 20 |
| 1.1.1 Composição dos materiais lignocelulósicos..... | 21 |
| 1.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar..... | 24 |
| 1.1.3 Processamento de materiais lignocelulósicos | 24 |
| 1.2 Celulose: obtenção e usos..... | 26 |
| 1.2.1 Disponibilização da celulose | 26 |
| 1.2.2 Ácido fosfórico como solvente da celulose | 28 |
| 1.2.3 Considerações sobre os processos com ácidos concentrados..... | 29 |
| 1.2.4 Hidrólise da celulose | 31 |
| 1.2.5 5-hidroximetilfurfural (HMF)..... | 32 |
| 1.2.6 2,5-dimetilfurano (DMF)..... | 33 |
| 1.3 Hemicelulose: obtenção e usos..... | 35 |
| 1.3.1 Extração das hemiceluloses..... | 35 |
| 1.3.2 Ácido fosfórico como catalisador da hidrólise..... | 38 |
| 1.3.3 Furfural..... | 40 |
| 1.3.4 Álcool Furfurílico | 42 |
| 1.3.5 2-metilfurano (MF)..... | 43 |
| 1.4 Lignina: obtenção e usos..... | 45 |
| 1.4.1 Extração da Lignina | 46 |
| 1.4.2 Processo Organossolve..... | 49 |
| 1.4.3 Etanol como solvente da lignina..... | 51 |
| 1.5 Integração de processos e o contexto de biorrefinaria..... | 53 |
| CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL | |
| 2.1 Materiais | 56 |
| 2.2 Análise Composicional do Bagaço de Cana | 56 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.2.1 | <i>Preparação das amostras</i> | 57 |
| 2.2.2 | <i>Determinação do teor de umidade</i> | 57 |
| 2.2.3 | <i>Determinação de cinzas</i> | 58 |
| 2.2.4 | <i>Determinação de extrativos</i> | 58 |
| 2.2.5 | <i>Determinação de carboidratos estruturais e lignina</i> | 59 |
| 2.3 | Fracionamento do Bagaço de Cana | 62 |
| 2.3.1 | <i>Hidrólise com ácido fosfórico concentrado</i> | 62 |
| 2.3.2 | <i>Hidrólise catalisada por ácido fosfórico diluído</i> | 63 |
| 2.3.3 | <i>Processo Organossolve etanol/água</i> | 64 |
| 2.4 | Métodos cromatográficos | 65 |
| 2.4.1 | <i>Quantificação de carboidratos</i> | 65 |
| 2.4.2 | <i>Determinação de ácidos orgânicos</i> | 65 |
| 2.4.3 | <i>Determinação de derivados furânicos</i> | 65 |
| 2.5 | Metodologia de cálculos, estimativa de parâmetros e simulação dos comportamentos dos processos de fracionamento | 66 |
| CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE DISPONIBILIZAÇÃO DE MONOSSACARÍDEOS E LIGNINA | | 67 |
| 3.1 | Mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas da celulose e hemicelulose | 67 |
| 3.2 | Avaliação cinética da hidrólise da fração celulósica | 69 |
| 3.3 | Avaliação cinética da hidrólise da fração hemicelulósica | 71 |
| 3.4 | Avaliação cinética de desligação do bagaço | 73 |
| CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | | 74 |
| 4.1 | Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar | 74 |
| 4.1.1 | <i>Avaliação da concentração de ácido sulfúrico na determinação de carboidratos estruturais e lignina</i> | 76 |
| 4.2 | Efeitos de diferentes métodos de fracionamento aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar | 78 |
| 4.3 | Fracionamento do bagaço de cana de açúcar. Hidrólise com ácido fosfórico concentrado. | 81 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.1 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico concentrado | 83 |
| 4.4 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico diluído | 84 |
| 4.5 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana via processo Organossolve..... | 87 |
| 4.6 Modelagem matemática do comportamento cinético dos processos de fracionamento | 89 |
| CAPÍTULO 5 - BIORREFINARIA PARA PRODUÇÃO DE DERIVADOS FURÂNICOS 97 | |
| 5.1 Fracionamento do bagaço de cana e predição da produção de sacarídeos | 97 |
| 5.2 Simulação da produção do 2,5-dimetilfurano..... | 98 |
| 5.3 Simulação da produção de álcool furfurílico e 2-metilfurano | 101 |
| 5.4 Biorrefinaria para produção de derivados furânicos | 104 |
| CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 107 | |
| 6.1 Conclusões..... | 107 |
| 6.2 Sugestões para trabalhos futuros | 110 |
| CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS 112 | |
| ANEXO A | 118 |
| APÊNDICE A | 119 |

INTRODUÇÃO

O uso de matérias-primas renováveis é uma necessidade crescente dado o cenário mundial voltado para a sustentabilidade e responsabilidade ambiental. O potencial brasileiro de produção de bioproductos é enorme, pois o país apresenta disponibilidade de quantidades significativas de uma das biomassas mais competitivas do mundo, o bagaço da cana-de-açúcar. A utilização do bagaço como matéria-prima poderia vir a substituir a produção de vários compostos que atualmente são provenientes de fontes fósseis, além de ampliar no contexto atual a produção de etanol sem necessidade de aumento da área plantada. Com os avanços nas tecnologias envolvidas na disponibilização dos componentes do bagaço de cana é possível integrar processos e aproveitar, de maneira eficiente, grande parte da energia contida no material biomássico seja na forma de biocombustíveis ou de insumos químicos.

O maior obstáculo associado ao aproveitamento integral de materiais biomássicos está relacionado à impossibilidade da separação e isolamento dos seus macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina). Uma destas frações sempre estará contaminada por traços da outra, ou a extração de uma fração pode causar danos à estrutura molecular da outra, ou ainda, pode provocar degradação de compostos já disponibilizados. Assim sendo, se justifica investigar em detalhes os diferentes processos de fracionamento do bagaço da cana, verificando quais deles são satisfatórios e decidindo qual a ordem de extração dos macrocomponentes deve ser empregada visando o melhor aproveitamento de cada fração extraída. A análise das fases sólida e líquida oriundas de cada tratamento mostra a extensão do ataque ao material fibroso e o grau de despolimerização de cada fração dissolvida no meio reacional. Via abordagem cinética destes processos é possível indicar quais produtos serão formados preferencialmente e de posse dessas informações consegue-se direcionar as variáveis do processo a fim de obter os melhores resultados.

A integração de processos de fracionamento do bagaço da cana apresenta-se como a base de um sistema caracterizado como biorrefinaria. Neste e em casos similares, a biomassa lignocelulósica constitui o material de partida de uma série de processos, em que a saída de uma etapa (intermediários) é o material de entrada para uma próxima fase do processamento, assim ocorrendo de maneira sucessiva até a obtenção dos produtos finais. Desse modo, é possível obter produtos diversos, a depender dos tratamentos utilizados, e culminar com um aproveitamento integral da biomassa.

Uma das linhas de biorrefinaria baseada no bagaço da cana utiliza tratamentos ácidos para remover açúcares, que podem ser transformados em etanol de segunda geração (biocombustível) ou ainda convertidos por desidratação em compostos furânicos (insumos químicos de elevada importância tecnológica). A fração lignina resultante da extração dos açúcares pode ser utilizada na queima direta (geração de energia) ou na produção de insumos químicos de usos diversificados (de resinas a fibra de carbono).

Diferentes aspectos envolvendo as biomassas vegetais incluem entre os principais os focos industrial, ambiental e energético. Derivados químicos dos carboidratos e da lignina da biomassa caracterizam o seu potencial de aplicação industrial. Estimular o uso de materiais biomássicos ajuda a preservação do meio ambiente, evitando suas disposições no solo, água e ar. A biomassa é uma fonte de energia limpa, barata, renovável e sua utilização diminui a quantidade de resíduos em aterros. Sua queima direta para produção de energia elétrica deve-se constituir destinação não prioritária desta matéria-prima tão relevante. Muitos tipos de tratamentos já foram estudados, mas a integração desses processos do ponto de vista do desenvolvimento de biorrefinarias é inovador e se faz importante no momento atual.

O grande número de produtos químicos proveniente de biorrefinarias e do aproveitamento eficiente dos materiais biomássicos favorece o cenário econômico do país, em que produtos de alto valor agregado podem ser obtidos a partir do que antes era considerado resíduo. Além disso, estes novos produtos sustentáveis poderão ser inseridos nos mercados já existentes o que refletirá em benefícios sociais, na geração de empregos e renda, na diminuição de importações, entre outros.

Diversos trabalhos na linha de valorização química de materiais biomássicos vêm sendo conduzidos no Laboratório de Processos Catalíticos, dentre eles processos de hidrólise^{1,4,7,10,13,14}, hidrogenação^{1,3,4,5,7,8,9,11,12} e oxidação^{2,6,8,10,12,14} catalítica de materiais biomássicos, como por exemplo o soro de leite¹², o bagaço^{4,7,8,10,14} e a palha¹³ da cana-de-açúcar, e constituintes dessas biomassas, sacarose^{1,3,5}, glicose^{5,9,10,11}, frutose¹¹, xilose⁹,

¹ LIMA FILHO, N M. Desenvolvimento experimental de processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa sacarídica, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil, 1991.

² MARANHÃO, L. C. A. Modelagem e validação de um processo de oxidação catalítica em reator de leito gotejante, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 1997.

³ BARBOSA, C. M. B. M. Hidrogenação catalítica da sacarose em presença de Ru suportado em zeólita Y, (*Tese de Doutorado*), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 1998.

⁴ MACEDO, H B. Hidrólise-hidrogenação de hemiceluloses de bagaço de cana-de-açúcar com catalisador de Rutênio, (*Dissertação de Mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 1999.

lactose^{9,12} e lignina⁶. Além da avaliação cinético-operacional dos processos e do escalonamento para reatores contínuos, realizam-se estudos sobre a aplicação de catalisadores para hidrogenação e oxidação desses componentes visando à produção de compostos de alto valor agregado, tais como polióis^{5,9} (sorbitol, xilitol⁸ e lactitol¹²), aldeídos aromáticos⁶ (vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído), ácidos orgânicos (glicônico^{8,10,14} e lactobiônico¹²) e derivados combustíveis¹¹ (2,5-dimetilfurano).

A metodologia adotada no presente trabalho de pesquisa envolveu técnicas de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar, escolhidas de modo que resultassem na mais completa separação dos macrocomponentes do material biomássico, uma vez que cada fração possa dar origem a compostos distintos em processos posteriores. Os citados tratamentos utilizaram ácido fosfórico diluído, visando maximizar a extração de pentoses, ou concentrado para aumentar a extração de hexoses, e etanol como solvente da lignina. A metodologia inclui ainda a caracterização química do bagaço antes e após os tratamentos, a fim de avaliar as mudanças ocorridas no material fibroso, além da quantificação dos meios reacionais gerados durante a evolução do processo. Mecanismos reacionais foram empregados a fim de descrever os comportamentos cinéticos das operações praticadas. Modelos homogêneos de pseudoprimeira ordem foram incluídos nas equações de balanço de massa e produziram descrições das avaliações experimentais. Seguindo a referida abordagem, a presente Tese foi dividida em capítulos como descrito a seguir.

⁵ MARANHÃO, L. C. A. Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante, (*Tese de Doutorado*), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2001.

⁶ SALES, F. G. Oxidação úmida catalítica da lignina em reatores trifásicos com produção de aldeídos aromáticos, (*Tese de Doutorado*), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 2001.

⁷ ALMEIDA, L. C. Desenvolvimento e avaliação cinética do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa hemicelulósica, (*Dissertação de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2004.

⁸ MACEDO, H B. Desenvolvimento de sistemas produtivos integrados para a produção de xilitol, alfa-celulose e ácidos orgânicos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, (*Tese de Doutorado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2005.

⁹ CABRAL, A. C. S. Modelagem e validação do processo contínuo de produção de polióis em reator de leito gotejante, (*Dissertação de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2006.

¹⁰ SOARES, I. B. Hidrólise e oxidação catalítica dos carboidratos do bagaço de cana-de-açúcar em operações descontínuas, (*Dissertação de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2008.

¹¹ ANDRADE, C. M. Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis, (*Diss. de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2010.

¹² LIMA, A. C. C. Valorização de meios de lactose via processos de hidrogenação e oxidação catalíticos em reator de leito gotejante, (*Tese de doutorado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2011.

¹³ MENDES, K. C. S. Estudo do processo de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar para a otimização da produção de xilose com reduzida formação de produtos de degradação, (*Dissertação de mestrado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2013.

¹⁴ SOARES, I. B. Biorrefino do bagaço da cana-de-açúcar com produção de sacarídeos via processos ácido e enzimático e conversões catalíticas em ácido glicônico com Pd/Al₂O₃, (*Tese de doutorado*), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2014.

No Capítulo 1 é apresentada a Revisão Bibliográfica que informa sobre os usos e as características compostacionais de diversos materiais lignocelulósicos, com ênfase no bagaço de cana-de-açúcar. Aborda também, os principais métodos de fracionamento de materiais biomássicos em seus componentes macromoleculares e possíveis usos para os compostos disponibilizados das frações isoladas. Inclui adicionalmente, uma breve discussão sobre integração de processos visando à operação de biorrefinarias baseadas em materiais lignocelulósicos.

No Capítulo 2 está descrita a metodologia empregada na análise compostacional do bagaço de cana e demais materiais fibrosos, as técnicas usadas nos diferentes fracionamentos testados e na quantificação dos compostos de interesse. Apresenta-se também, a metodologia de cálculos, estimativa de parâmetros e simulação dos comportamentos dos processos de fracionamento.

O Capítulo 3 aborda a modelagem matemática dos processos de fracionamento testados nos quais se avaliou a cinética da hidrólise das frações carboidratos para cada um dos tratamentos e a cinética de deslignificação do material biomássico segundo o processo com solvente orgânico.

O Capítulo 4 apresenta os resultados para a análise compostacional do bagaço *in natura* com uma avaliação do efeito da concentração de ácido sulfúrico sobre a determinação de carboidratos estruturais e lignina. Mostra também, os efeitos dos diferentes métodos de fracionamento aplicados ao bagaço de cana sobre a solubilização do material biomássico e a composição das fases sólidas obtidas. São apresentados e discutidos aspectos cinéticos de cada tratamento empregado, e os parâmetros cinéticos estimados via modelagem matemática.

O Capítulo 5 trata da previsão das possibilidades de produção de derivados furânicos a serem obtidos a partir do bagaço de cana tratado pelos métodos experimentais de fracionamento apresentados neste trabalho. Propõe através da integração dos processos apresentados, um esquema simplificado do projeto de uma biorrefinaria de bagaço de cana destinada à produção de 5-hidroximetilfurfural, 2,5-dimetilfurano, álcool furfúlico e 2-metilfurano.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Levantamentos bibliográficos referentes às metodologias disponíveis para o fracionamento de materiais lignocelulósicos, em especial o bagaço de cana-de-açúcar, são destacados neste capítulo, dando ênfase à obtenção dos componentes macromoleculares isolados e aos seus possíveis usos na produção de compostos de alto valor agregado visando à valorização da matéria-prima biomássica. Mecanismos que representam a hidrólise das frações celulósica e hemicelulósica, e a dessignificação do bagaço de cana estão incluídos, além de informações sobre os produtos finais obtidos a partir destes processos.

1.1 Matérias-primas lignocelulósicas

O termo “material lignocelulósico” é utilizado para descrever os constituintes macromoleculares encontrados na maioria dos vegetais, sendo eles, a celulose, a hemicelulose e a lignina. A composição destas matérias-primas depende do tipo de vegetal, das condições de crescimento, da parte da planta escolhida, da idade de colheita, entre outros fatores (OGEDA & PETRI, 2010).

Os materiais lignocelulósicos são uma grande fonte de matéria-prima, proveniente principalmente de resíduos agroindustriais, que por serem excedentes são encontrados a baixo custo e com grande disponibilidade para uso. O Brasil devido a seu amplo território apresenta uma vasta biodiversidade, e por isso dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas. O bioprocessamento destes materiais seria de grande interesse econômico e social, uma vez que possuem um baixo valor agregado e são bastante volumosos, gerando um custo adicional dentro do processo de produção devido à estocagem ou disposição final (PEREIRA, 2006).

A maior parte dos resíduos agrícolas produzidos deve permanecer na área da plantação. Remover a totalidade destes resíduos pode ser danoso à qualidade do solo uma vez que a sua presença reduz os riscos de erosão e fornece nutrientes através da decomposição por micro-organismos, entre outros fatores que acarretam o aumento da produtividade agronômica. Geralmente, cerca de 60% dos resíduos devem ser deixados no campo (PEREIRA, 2006).

Algumas biomassas de composição lignocelulósica são palha e sabugo de milho, palha de arroz e de trigo, palha e bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço gerado nas indústrias de álcool e açúcar é em grande parte utilizado como combustível na queima direta para geração

de calor nas usinas. Entretanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização de biomassa poderá agregar valor a esse bagaço por meio da produção de materiais de maior importância e valor econômico (RAMOS, 2000). Segundo levantamento realizado por Mendonça (2010), o cenário econômico faz com que a prioridade no processamento do excedente de bagaço de cana seja a cogeração de eletricidade dentro da própria usina. O autor indica que, no máximo, 25% do excedente podem ser aproveitados para produção de biomateriais e utilização em outros processos.

Segundo Ogueda & Petri (2010), no modelo seguido pelas indústrias sucroalcooleiras, apenas um terço da biomassa contida na cana é aproveitado para a produção de açúcar e de etanol, portanto existe também a possibilidade de transformar celulose, hemiceluloses e lignina presentes no bagaço e na palha descartada na colheita, em produtos de maior valor agregado. Sendo assim, é possível produzir biocombustíveis e insumos químicos a partir do aproveitamento eficiente destes materiais lignocelulósicos sem necessidade de expansão da fronteira agrícola.

1.1.1 *Composição dos materiais lignocelulósicos*

O aproveitamento dos materiais lignocelulósicos visando sua conversão em produtos químicos é simplificado pelo fato de que a sua composição química não é muito variável. Os componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) constituem a maior parte da matéria seca. Os extrativos, responsáveis pelas diferenças morfológicas, incluem terpenos, óleos essenciais, resinas, taninos, graxas, pigmentos e compostos inorgânicos, e são encontrados em quantidades mínimas, cerca de 5% da matéria seca (SOUZA, 1984). A composição química de alguns materiais lignocelulósicos de interesse são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Composição química dos componentes estruturais das biomassas

| MATERIAL LIGNOCELULÓSICO | CELULOSE (%) | HEMICELULOSE (%) | LIGNINA (%) |
|------------------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| Bagaço de cana ¹ | 38,4 – 45,5 | 22,7 – 27,0 | 19,1 – 32,4 |
| Palha da cana ¹ | 33,3 – 36,1 | 18,4 – 28,9 | 25,8 – 40,7 |
| Palha de arroz ² | 32 – 47 | 19 – 27 | 5 – 24 |
| Palha de trigo ² | 35 – 45 | 20 – 30 | 8 – 15 |
| Palha de milho ² | 42,6 | 21,3 | 8,2 |
| Sabugo de milho ³ | 31,7 | 34,7 | 20,3 |

¹ CANILHA *et al.* (2012), ² SARKAR *et al.* (2011), ³ PEREIRA (2006)

A celulose é um polissacarídeo (polímero de glicose) de estrutura plana e linear que forma cadeias através de ligações β -1,4-glicosídicas. A celobiose, dímero de glicose 4-O-(β -D-glicopiranosil-D-glucopiranose), é a unidade que se repete. Nos vegetais, moléculas lineares de celulose, paralelas entre si, se unem em feixes formando as microfibrilas, que por sua vez, enrolam-se umas sobre as outras para formar as fibrilas (ou macrofibrilas). Este complexo fibrilar encontra-se organizado seja em estruturas cristalinas (região altamente ordenada) ou amorfas (região desordenada). Estas fibrilas mantêm-se unidas por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares que resultam numa grande força vinculativa, dando a celulose uma alta resistência ao ataque químico (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

As regiões cristalinas refletem em uma alta rigidez e elevado módulo elástico, responsáveis pela rigidez final das plantas. Essas regiões cristalinas são intercaladas pelas regiões amorfas. As ligações intermoleculares de hidrogênio permitem uma estrutura fibrilar de alta cristalinidade. Essas regiões que apresentam elevada cristalinidade são resistentes ao ataque por solventes e reagentes, enquanto as regiões amorfas, formadas pelas ligações intramoleculares, são menos resistentes ao ataque químico. Este ataque resulta no inchamento da fibra, onde só a região amorfá é atingida (inchamento intercristalino), e não muda sua estrutura cristalina (GARZÓN FUENTES, 2009).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos de baixa massa molar, lineares ou ramificados e, como consequência destas ramificações, são amorfos. Na sua maioria, são compostos por uma mistura de polímeros de pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, galactose e glicose) e ácidos urônicos (glicurônico, galacturônico e α -4-O-metilglucurônico). Nos tecidos vegetais, aparecem intimamente associadas com a celulose, por meio de suas ramificações, e juntas formam a maior parte do material carbonáceo nas plantas (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

Quando comparadas à celulose, as hemiceluloses mostram-se menos resistentes ao ataque da hidrólise ácida sob condições moderadas. O caráter amorfó destes heteropolissacarídeos aparenta ser o fator responsável pela maior acessibilidade de ácidos minerais, comumente utilizados como catalisadores, à estrutura do material (GARZÓN FUENTES, 2009).

A lignina é uma macromolécula tridimensional, amorfá, de estrutura altamente complexa, formada por unidades *p*-propilfenólicas com substituintes metoxil no anel

aromático que se ligam através de ligações tipo éter. A lignina é formada pela polimerização oxidativa de três monômeros diferentes: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que se distinguem um do outro por possuírem, ou não, o substituinte $-\text{OCH}_3$ nas posições *ortho* do seu anel aromático. A estrutura da lignina confere rigidez e resistência à parede celular, atuando como uma cola que une as fibras celulósicas (PEREIRA Jr. *et al.*, 2008).

As unidades propilfenólicas dos três alcoóis precursores são originadas por metoxilação do ácido *p*-hidroxicinamílico. A polimerização oxidativa destes alcoóis dá origem às subunidades *p*-hidroxifenil (ou *p*-cumaril), guaiacil e sirigil (Figura 1.1). Esses precursores ligam-se entre si, também nas posições *ortho* do anel aromático, formando um complexo polimérico (MENDONÇA, 2010).

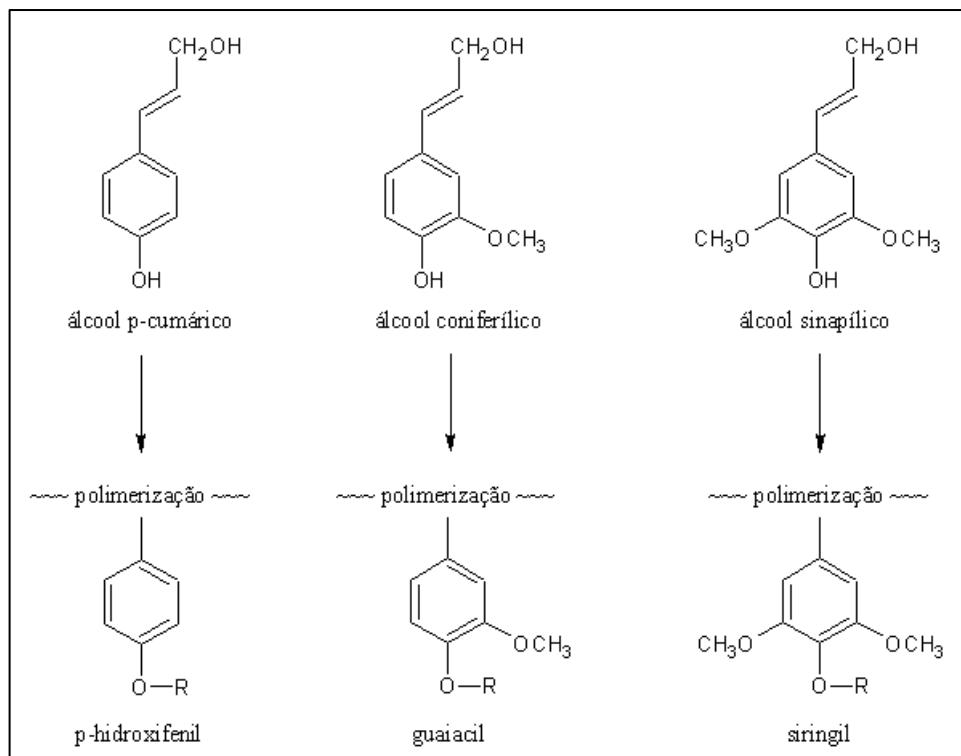


Figura 1.1 Precursors estruturais e resíduos polimerizados da lignina
(Adaptado de MENDONÇA, 2010)

A constituição da lignina varia em função de cada espécie de planta. Nas gimnospermas (coníferas), a lignina é composta quase exclusivamente por unidades guaiacil (ligninas tipo G), enquanto que as ligninas de angiosperma (folhosas) contêm, em sua maioria, quantidades iguais de unidades guaiacil e sirigil, e poucas unidades de *p*-hidroxifenil

(ligninas tipo GS) e ligninas de gramíneas contêm as três unidades citadas, com predominância da unidade *p*-hidroxifenil (ligninas tipo HGS) (MENDONÇA, 2010).

1.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar

A produção de cana-de-açúcar se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil. Segundo dados estatísticos da União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), a safra 2013/2014 em Pernambuco resultou na moagem de 15,13 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, que contém energia teórica equivalente a 18,1 milhões de barris de petróleo, sendo que cerca de dois terços desta energia estão armazenados quimicamente na biomassa da cana, metade no bagaço e a metade na palha, aproximadamente (SOUZA *et al.*, 2013).

Com relação aos constituintes básicos da fração carboidrato, o bagaço de cana é composto, em média, por 43,3% de glucanas, 22,4% de xilanás, 2,3% de arabinanas, 0,6% de galactanas e 0,4% de mananas. Quanto à lignina, o bagaço de cana é composto por 18% de lignina Klason (insolúvel em ácido) e 2,3% de lignina solúvel em ácido (GIRISUTA *et al.*, 2013). A cana-de-açúcar é considerada uma gramínea e é reportado que estas espécies vegetais possuem lignina do tipo HGS, com predominância de unidades de *p*-hidroxifenil. Estudos apontam que os polímeros derivados de unidades siringil estão presentes, majoritariamente, na ligação da lignina com a fração hemicelulósica contida nessa biomassa (MENDONÇA, 2010).

Quanto aos aspectos físicos, o bagaço é constituído por aproximadamente 65% de fibras e 35% de medula. Do ponto de vista morfológico, estas estruturas fibrilares são bastante diferentes. As fibras possuem comprimento cerca de 70 vezes maior que o seu diâmetro, apresentam um elevado coeficiente de expansão e contração quando submetidos a processos de umedecimento e secagem, respectivamente. As células da medula possuem formas irregulares e diâmetro cerca de 5 vezes maior que o comprimento. As frações fibra e medula podem ser separadas por peneiramento, sendo que as fibras do bagaço de cana representam o material retido em peneiras com poros de 0,991 mm de abertura e a medula, o material retido na peneira com poros de 0,248 mm de abertura (MACHADO, 2000).

1.1.3 Processamento de materiais lignocelulósicos

Nos materiais lignocelulósicos, celulose e hemicelulose estão densamente empacotadas por camadas de lignina, que as protegem contra o ataque químico e/ou

biológico. Por isso é necessário realizar uma modificação estrutural na biomassa que quebre o selo de lignina e promova o acesso à celulose e hemicelulose (BINOD *et al.*, 2010).

Diferentemente do pré-tratamento, que visa obter apenas um dos macrocomponentes do material lignocelulósico em detrimento dos outros, o fracionamento é uma classe específica de tratamento na qual a matéria-prima lignocelulósica é separada em seus macrocomponentes de tal forma que cada componente individual possa ser mais facilmente processado ou funcionalizado. O desafio de qualquer estratégia de fracionamento de materiais lignocelulósicos é o tratamento adequado da celulose, das hemiceluloses e da lignina, causando uma mínima degradação destes componentes (FITZPATRICK *et al.*, 2010).

Existem inúmeros processos que podem ser utilizados para o fracionamento de materiais lignocelulósicos. Baseando-se nas metodologias de pré-tratamento com as devidas modificações a fim de manter quase inalteradas as propriedades físico-químicas dos macrocomponentes, é possível escolher quais processos podem ser aplicados. A escolha depende basicamente da ordem com que cada macrocomponente será extraído levando em consideração que sempre haverá danos, ainda que mínimos, aos outros componentes. Deve-se então priorizar os componentes que gerarão produtos de maior interesse econômico e/ou tecnológico.

Os pré-tratamentos físicos aumentam a área superficial acessível e o tamanho dos poros, e diminuem a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose (BINOD *et al.*, 2010). Os pré-tratamentos físicos incluem fragmentação por trituração e moagem (redução mecânica no tamanho de partícula da biomassa), irradiação, explosão a vapor e hidrotermólise (MOSIER *et al.*, 2005).

Os métodos físico-químicos (ou termoquímicos) são conhecidos por suas características únicas e podem ser divididos em três categorias: pré-tratamentos com pH baixo, pH alto e pH neutro. Tipicamente, pré-tratamentos com pH baixo (ácido diluído e explosão a vapor não catalítica ou catalisada por ácido ou SO₂) removem a maioria da hemicelulose e uma pequena porção de lignina da biomassa (SUN & CHENG, 2002; KUMAR *et al.*, 2009). Pré-tratamentos com pH quase neutro, com pH controlado e fluxo de água removem grande parte da hemicelulose mas deixa a maioria da celulose e da lignina intacta. Pré-tratamentos com pH alto como cal e ARP (*Ammonia-recycled percolation*)

removem uma grande fração de lignina e algumas hemiceluloses, mas o AFEX (*ammonia fiber explosion*) é a exceção que remove um pouco de cada (KUMAR *et al.*, 2009).

Os pré-tratamentos químicos incluem ozonólise, hidrólise ácida, hidrólise alcalina, deslignificação oxidativa e o processo Organossolve (SUN & CHENG, 2002; BINOD *et al.*, 2010). Ácidos e bases promovem a hidrólise e melhoram o rendimento da recuperação de glicose da celulose pela remoção de hemicelulose ou lignina durante o pré-tratamento. Os ácido e base mais comumente usados são H_2SO_4 e NaOH, respectivamente (MOSIER *et al.*, 2005).

O pré-tratamento biológico oferece algumas vantagens conceitualmente importantes, tais como baixo consumo de produtos químicos e de energia, mas um sistema controlável e suficientemente rápido ainda não foi desenvolvido (BINOD *et al.*, 2010).

1.2 Celulose: obtenção e usos

Os principais métodos de tratamento de materiais lignocelulósicos não conseguem romper eficientemente as pontes de hidrogênio entre as cadeias de glucanas na celulose cristalina, resultando parcialmente em taxas de hidrólise lentas e baixo rendimento de açúcares extraídos da celulose. Além disso, depois da maioria dos tratamentos aplicados a lignoceluloses, a maior parte da lignina e hemicelulose extraída deposita-se sobre a superfície da celulose (ZHANG *et al.*, 2007).

1.2.1 Disponibilização da celulose

Quando em presença de ácidos, dois processos diferentes podem ocorrer com a celulose: inchamento ou dissolução (descristalização). O processo de inchamento da celulose altera suas propriedades físicas, causa aumento de volume da amostra devido à absorção do agente de inchamento, mas mantém a estrutura total da celulose. Enquanto no processo de dissolução da celulose, ocorre uma transformação de um sistema heterogêneo em um sistema homogêneo, onde a estrutura original da celulose é destruída. A interface que separa estes dois processos varia de acordo com as propriedades do material celulósico e das condições de operação. Assim, um mesmo ácido pode atuar como agente de inchamento ou como agente de dissolução dependendo apenas da concentração utilizada (ZHANG *et al.*, 2006).

Ao contrário da hidrólise com ácido diluído, a hidrólise de materiais lignocelulósicos com ácido concentrado alcança quase 100% de rendimento de açúcares com pouca desidratação dos monossacarídeos obtidos, pois o meio reacional levado a uma hidrólise subsequente será mais homogêneo e, portanto menos vulnerável à desidratação dos monossacarídeos antes do polissacarídeo ser completamente hidrolisado. Algumas desvantagens deste processo incluem consumo de grandes quantidades do ácido concentrado, restrições de recuperação de ácidos, altos custos de neutralização e problemas de disposição final do sal formado. No entanto, o desenvolvimento de novas tecnologias para recuperação do ácido e a flexibilidade desta metodologia para diferentes matérias-primas lignocelulósicas renovou os interesses neste processo (JANGA *et al.*, 2012; MOE *et al.*, 2012).

Os processos com ácidos concentrados possibilitam a dissolução da celulose. O ácido sulfúrico é o ácido mais comumente empregado, embora outros ácidos minerais tais como os ácidos clorídrico, nítrico e trifluoroacético (TFA) também tenham sido testados. A solubilização dos polissacarídeos é alcançada usando diferentes concentrações de ácidos, como H_2SO_4 72%, HCl 41% ou TFA 100%. Os ácidos HCl e TFA apresentam a vantagem de serem facilmente recuperados (GÍRIO *et al.*, 2010).

A sacarificação com ácido sulfúrico concentrado é um processo realizado a baixas temperaturas, ocorre em dois estágios nos quais a biomassa é misturada com o ácido concentrado para descristalizar a celulose e em seguida hidrolisar com ácido diluído os oligômeros formados a hexoses e pentoses. Durante a descristalização, o ácido concentrado rompe ligações de hidrogênio intra e intermoleculares responsáveis pela cristalinidade da celulose, tornando-a amorfá e facilmente hidrolisável sob condições moderadas com formação insignificante de produtos de desidratação. A otimização das condições reacionais é importante para atingir uma descristalização efetiva e aumentar os rendimentos de açúcares. Em condições representativas de descristalização, a partir da lignocelulose de coníferas (H_2SO_4 72,5% m/m, 60 min e 52,5°C) e da lignocelulose de folhosas (H_2SO_4 65% m/m, 180 min e 35°C) obteve-se 90,9% e 70,5% da glicose teórica disponibilizada na fase líquida, respectivamente. Em relação ao açúcar total, 85,9% e 75,5% foram extraídos da lignocelulose de coníferas e de folhosas, respectivamente (JANGA *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2006) observaram uma fase de transição entre o inchamento e a dissolução da celulose quando a concentração de ácido fosfórico foi maior que um valor crítico. Os autores reportaram que ao tratar soluções de celulose microcristalina (Avicel)

suspensas em água com ácido fosfórico concentrado, a celulose foi completamente dissolvida ao atingir a concentração de 81% (m/v) (ou 61,55% m/m). No entanto, esta concentração pode variar de acordo com a origem do material celulósico, a razão solvente/celulose e a temperatura do ácido.

Zhang *et al.* (2007) testaram diferentes amostras celulósicas, sendo elas celulose microcristalina (Avicel), α -celulose (mistura de aproximadamente 96% de celulose e 4% de hemicelulose), palha de milho e grama (gramíneas), álamo híbrido (árvore folhosa) e abeto de Douglas (árvore conífera). A celulose Avicel e a α -celulose foram tratadas por H_3PO_4 81,7% (m/v) à temperatura ambiente durante 30 min; palha de milho e grama foram tratadas por H_3PO_4 84% (m/v) a 50°C durante 45min; álamo híbrido e abeto de Douglas foram tratados por H_3PO_4 85% (m/v) a 50°C durante 60 min. Todas as amostras foram submetidas a uma hidrólise enzimática posterior, nas mesmas condições experimentais para todos os materiais, a fim de avaliar a digestibilidade da celulose amorfa regenerada nas amostras tratadas.

A celulose Avicel e a α -celulose foram completamente convertidas a açúcares solúveis em 3h. Para a celulose das gramíneas (palha de milho e grama) e a celulose de folhosa (álamo híbrido), as amostras foram hidrolisadas a aproximadamente 94% em 12h e 96-97% em 24h. Apesar das diferenças na composição química e estrutura física da lignocelulose de gramíneas e coníferas, o tratamento com ácido fosfórico concentrado foi eficiente em dissolver a celulose em ambos os materiais. Para a lignocelulose de conífera, o tratamento não foi satisfatório (~75%) devido à remoção ineficiente da lignina (ZHANG *et al.*, 2007).

1.2.2 Ácido fosfórico como solvente da celulose

O ácido fosfórico concentrado deve ser considerado primariamente como solvente da celulose e secundariamente como catalisador da hidrólise da celulose (ZHANG *et al.*, 2007). O ácido fosfórico concentrado é um solvente em potencial aplicável a biorrefinarias devido a seu baixo custo quando comparado a líquidos iônicos, tolerância à presença de água, capacidade de dissolver a celulose a baixas temperaturas, não volatilidade, estabilidade química e fácil reciclagem (MOXLEY *et al.*, 2008).

O ácido fosfórico é capaz de dissolver a celulose de modo rápido e simples a baixas temperaturas devido ao íon hidrogênio liberado do ácido ser pequeno, e por isso, poder facilmente difundir-se na celulose heterogênea. Além disso, a celulose regenerada obtida apresenta estrutura amorfa e elevada reatividade (ZHANG *et al.*, 2006).

O ácido fosfórico é um solvente ideal para celulose por ser capaz de quebrar ordenadamente as ligações de hidrogênio que unem as cadeias de glucanas na celulose cristalina. A dissolução da celulose pelo ácido fosfórico ocorre a baixas temperaturas o que permite que o ácido fosfórico possa dissolver a celulose na presença de água. Isto contribui juntamente com o fato de que a celulose regenerada permanece numa forma amorfa adequada a uma posterior hidrólise. O ácido fosfórico residual não tem efeito inibidor numa sequencial hidrólise e fermentação (GÁMEZ, *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007)

Segundo Zhang *et al.* (2007), o papel do ácido fosfórico é:

- (i) romper as ligações do complexo carboidrato-lignina;
- (ii) dissolver as fibrilas de celulose e a hemicelulose pela quebra ordenada das pontes de hidrogênio entre as cadeias de açúcar;
- (iii) hidrolisar fracamente celulose e hemicelulose a fragmentos com graus de polimerização menores e;
- (iv) remover grupos acetil da hemicelulose para formar ácido acético.

O mecanismo da dissolução da celulose com ácido fosfórico envolve dois processos principais: (1) uma reação de esterificação entre os grupos hidroxila da celulose e o ácido fosfórico formando o fosfato de celulose, e (2) uma competição para formar pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das cadeias de celulose e a formação de pontes de hidrogênio entre uma hidroxila de uma cadeia celulósica e uma molécula de água ou um íon hidrogênio. Paralelamente à dissolução da celulose, ocorre a hidrólise ácida das ligações β -glicosídicas das cadeias de celulose, esta reação pode ser acentuada pelo aumento da temperatura. Durante o processo de regeneração pela água, o fosfato de celulose se converte em ácido fosfórico e celulose amorfa, facilmente hidrolizável por baixas concentrações de ácido (ZHANG *et al.*, 2006).

1.2.3 Considerações sobre os processos com ácidos concentrados

As alterações nas taxas de hidrólise de materiais celulósicos antes e depois do tratamento com ácido fosfórico concentrado foram atribuídas a mudanças na estrutura supramolecular, devido à maior acessibilidade inerente às estruturas amorfas, e não por hidrólise ácida, já que não houve mudanças significativas no grau de polimerização antes e depois do tratamento (ZHANG *et al.*, 2006).

Depois do tratamento com ácido fosfórico concentrado, nenhuma estrutura fibrilar foi observada, indicando que o ácido não só rompe todas as ligações entre celulose, hemicelulose e lignina, como também quebra ordenadamente as ligações de hidrogênio entre as cadeias de glucanas (ZHANG *et al.*, 2007).

A investigação das condições ótimas de tratamento sugere que a concentração de ácido fosfórico é o fator mais importante e a temperatura da reação, o menos importante para a eficiência do tratamento (MOXLEY *et al.*, 2008). Enquanto em seus experimentos com ácido sulfúrico concentrado, Janga *et al.* (2012) observaram que as variáveis do processo que mais influenciaram nos dois materiais lignocelulósicos foram a concentração de ácido sulfúrico e a temperatura de reação. Para a lignocelulose de folhosa, ambos tiveram a mesma magnitude de influência. A variável menos importante foi o tempo de reação. O rendimento de açúcares totais apresentou uma relação inversa entre temperatura e concentração de ácido para ambas, folhosa e conífera, ou seja, altas concentrações de ácido precisam de baixas temperaturas para alcançar altos rendimentos de açúcares. Esta relação inversa entre temperatura e concentração de ácido também foi observada para hidrólise com ácido diluído a temperaturas elevadas. A temperatura de reação tem maior influência sobre a formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.

Os processos com ácidos concentrados têm a vantagem de permitir operações a temperaturas médias e baixas levando a redução do custo operacional. A formação de produtos de desidratação dos açúcares é baixa, embora sua taxa de formação possa ser severamente afetada por ligeiras mudanças na temperatura (GÍRIO *et al.*, 2010; MOE *et al.*, 2012).

A razão sólido/líquido na descristalização deve ser de 1:1 para que o processo seja economicamente viável, mas na prática esta razão só será satisfatória se houver uma mistura eficiente das fases envolvidas (JANGA *et al.*, 2012).

Nos estudos de tratamentos com ácidos concentrados, as condições do segundo estágio (hidrólise enzimática ou ácida) são fixadas a fim de avaliar o efeito da descristalização no rendimento dos açúcares. No caso da hidrólise ácida, é importante ressaltar que as condições da hidrólise podem afetar a recuperação dos açúcares. Uma hidrólise de 3h garante que todo o açúcar polimérico foi completamente convertido em monoacúcares (JANGA *et al.*, 2012).

Para a hidrólise enzimática, a mesma carga de enzimas é utilizada a fim de avaliar a digestibilidade da celulose amorfa regenerada nas amostras tratadas (ZHANG *et al.*, 2007).

Como o processo com ácido concentrado resulta na produção de baixas concentrações de produtos diferentes da glicose, a purificação da solução de glicose pode ser realizada por supercalagem (pH 9-10) com Ca(OH)_2 , resinas de troca iônica ou por enzimas (JANGA *et al.*, 2012).

1.2.4 *Hidrólise da celulose*

A hidrólise da celulose amorfa, obtida pelo tratamento com ácido concentrado, pode ocorrer por via enzimática ou via hidrólise com ácido diluído. A via enzimática converte a celulose em açúcares fermentescíveis, e visa principalmente à produção de etanol por não haver formação de inibidores do processo de fermentação da glicose (CANILHA *et al.*, 2012).

A hidrólise por ácido diluído geralmente necessita de altas temperaturas (120-180°C) e pressões para obter rendimentos razoáveis de glicose (50-60%) em períodos curtos de tempo, mas no caso da celulose amorfa, obtida pelo tratamento prévio com ácido concentrado, tempos de reação curtos e condições mais amenas podem ser consideradas. Janga *et al.* (2012) mostraram que uma hidrólise de 3h a 100°C converteu completamente toda a celulose em glicose.

Na hidrólise por ácido diluído existe a possibilidade de formação de vários produtos, como derivados furânicos, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos (CANILHA *et al.*, 2012). Alguns deles considerados inibidores da fermentação microbiana, mas quando o objetivo não visa à produção de obtenção de etanol, derivados furânicos como o HMF são insumos químicos valiosos, tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico.

Girisuta *et al.* (2013) propuseram uma rota para a hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos. Segundo os autores, a hidrólise de matérias-primas lignocelulósicas segue uma rota reacional complexa, que envolve vários produtos obtidos a partir de cada um dos macrocomponentes. Para a fração celulósica ocorre a despolimerização da celulose a glicose, que é desidratada a HMF. Devido à presença do catalisador ácido, o HMF pode ser degradado a ácido levulínico e ácido fórmico na razão molar de 1:1 (Figura 1.2).

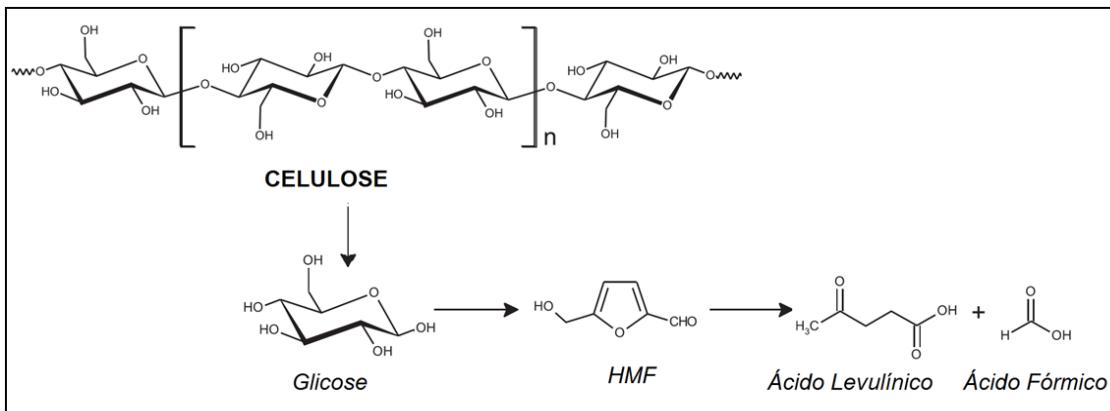


Figura 1.2 Rota reacional proposta por Girisuta *et al.* (2013) para a hidrólise ácida da fração celulósica de materiais lignocelulósicos

1.2.5 5-hidroximetilfurfural (HMF)

O HMF obtido a partir da desidratação de hexoses é uma matéria-prima interessante devido à sua alta reatividade e polifuncionalidade; ele é simultaneamente um álcool aromático primário, um aldeído aromático e possui um anel furânicos (LEWKOWSKI, 2001). Trata-se de um composto ativo que tende a reagir prontamente com muitos outros compostos, e por causa da sua relativa instabilidade pode submeter-se à autodecomposição quando sujeito a altas temperaturas e outras condições reacionais severas (SMITH, 1964). O HMF apresenta uma fraca citotoxicidade e mutagenicidade em humanos. Este fato merece destaque de forma comparativa, considerando o alto nível de risco durante o trabalho com a maioria dos outros compostos multifuncionais (LEWKOWSKI, 2001). A Tabela 1.2 apresenta as propriedades físico-químicas do HMF.

Tabela 1.2 Propriedades físico-químicas do HMF

| PROPRIEDADES | |
|-------------------|--|
| Fórmula molecular | C ₆ H ₆ O ₃ |
| Massa molar | 126,11 g·mol ⁻¹ |
| Densidade | 1,29 g·cm ⁻³ (a 25°C, 1 bar) |
| Ponto de fusão | 30–34°C |
| Ponto de ebulição | 114–116 °C (1 mbar) |

Os processos de síntese do HMF demandam alto custo da produção (LEWKOWSKI, 2001), decorrentes principalmente da complexidade dos equipamentos, os quais devem ser capazes de suportar altas temperatura e pressão, bem como a ação corrosiva dos catalisadores presentes (ácidos inorgânicos). O HMF foi preparado pela primeira vez em 1885 por um

processo que compreende o tratamento térmico de uma hexose na temperatura de 120°C, em presença de 0,3% de ácido oxálico como catalisador. Melhorias neste método foram gradualmente desenvolvidas as quais incluem variações na temperatura, pressão e catalisador usado, juntamente com a melhoria dos métodos de purificação do HMF produzido (SMITH, 1964).

Os derivados do HMF são intermediários com potencial industrial uma vez que é possível sua síntese em larga escala. Os ácidos 5-hidroximetilfuróico, 2,5-dicarboxílico, a 1,6-diamina e o respectivo 1,6-diol são insumos versáteis e de grandes aplicações industriais que podem substituir o ácido adípico, ou alquildióis, ou hexametilenodiamina na produção de poliamidas e poliésteres (FERREIRA *et al.*, 2009).

Os derivados provenientes da hidrogenólise do HMF têm sido objeto de pesquisa e alguns dos produtos obtidos possuem excelentes qualidades combustíveis, particularmente o 2-metilfurano e o 2,5-dimetilfurano (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). Também podem ser usados como combustíveis automotivos alcanos líquidos (com 7 a 15 átomos de carbono) que são produzidos por meio de condensação aldólica do HMF seguida por desidratação/hidrogenação destas moléculas (HUBER *et al.*, 2005).

Apesar de todo o potencial do HMF, sua produção industrial ainda é limitada pelo seu alto custo de produção. Dados de 2007 apresentavam um custo de produção bastante elevado para o HMF, em torno de US\$ 3200 por tonelada, tornando seu uso economicamente inviável quando comparado a matérias-primas de uso industrial derivadas do petróleo, como a nafta e o etileno (de 6 a 16 vezes maior) (FERREIRA *et al.*, 2009).

1.2.6 2,5-dimetilfurano (DMF)

O DMF é um composto orgânico oxigenado que pode ser usado diretamente como combustível ou misturado a combustíveis convencionais, tornando possível seu uso nos motores automotivos atuais sem a necessidade de modificações dos seus projetos (QIAN *et al.*, 2015). O DMF demonstra potencial para substituir o etanol como combustível. Comparando suas propriedades físico-químicas àquelas do etanol, o DMF tem um maior poder calorífico volumétrico ($30 \text{ kJ}\cdot\text{mL}^{-1}$), um ponto de ebulição mais alto, e é quase insolúvel em água ($2,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Ele também é quimicamente estável e, dada sua baixa solubilidade em água, não absorve a umidade da atmosfera (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). A Tabela 1.3 apresenta as propriedades físico-químicas do DMF, do etanol e da gasolina.

Tabela 1.3 Propriedades físico-químicas do combustíveis (ZHONG *et al.*, 2010)

| Propriedades | DMF | Etanol | Gasolina |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Fórmula molecular | C ₆ H ₈ O | C ₂ H ₆ O | C ₂ –C ₁₄ |
| Massa molar | 96,13 g·mol ⁻¹ | 46,07 g·mol ⁻¹ | 100 a 105 g·mol ⁻¹ |
| Densidade (a 25 °C, 1 bar) | 0,90 g·cm ⁻³ | 0,789 g·cm ⁻³ | 0,745 g·cm ⁻³ |
| Ponto de fusão | -62°C | -114,3°C | - |
| Ponto de ebulição (1 bar) | 92–94°C | 78,4°C | 14 a 135°C |
| Solubilidade em água | 2,3 g·L ⁻¹ | ≥100 g·L ⁻¹ | insolúvel |
| Poder calorífico volumétrico | 30 kJ·mL ⁻¹ | 21,3 kJ·mL ⁻¹ | 32,2 kJ·mL ⁻¹ |
| RON | 119 | 110 | 95,8 |
| Temperatura de auto-ignição | 286°C | 423°C | 257°C |
| Calor latente de vaporização a 20°C | 31,91 kJ·mol ⁻¹ | 43,25 kJ·mol ⁻¹ | 38,51 kJ·mol ⁻¹ |

O processo de produção do DMF se dá pela remoção seletiva de cinco átomos de oxigênio da frutose, isto não só diminui o ponto de ebulição, significando um valor apropriado para combustíveis líquidos, mas também atinge a mais baixa solubilidade em água e o mais alto número de octano de pesquisa (RON) dos compostos com seis átomos de carbono mono-oxigenados. Adicionalmente, preserva um alto poder calorífico volumétrico que o faz comparável à gasolina (32,2 kJ·mL⁻¹) (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Como biocombustível alternativo, o DMF apresenta uma série de características atrativas comparavelmente ao etanol e à gasolina. O uso do DMF puro como combustível em motores de pesquisa não mostra qualquer efeito adverso aparente no motor durante o período dos experimentos. A duração da combustão inicial do DMF mostrou ser menor que a da gasolina. Quando comparado ao etanol, a diferença varia de acordo com a carga, de modo que é mais longa em condições de baixa carga, mas mais curta em condições de carga superior. As emissões de CO, hidrocarbonetos e NO_x usando DMF são todas similares as da gasolina. A combustão do etanol produz emissões mais baixas de CO e NO_x, e com cargas mais baixas produz menos hidrocarbonetos. As emissões de materiais particulados do DMF são similares as da gasolina (ZHONG *et al.*, 2010).

Por causa da similaridade das propriedades físico-químicas do DMF e da gasolina, o DMF apresenta características de combustão e emissão semelhantes à gasolina. Isto indica que o DMF pode ser adequado para o uso como combustível de motores a gasolina já existentes e que não seriam necessárias grandes modificações e ajustes para produzir um desempenho do motor e nível de emissões equivalentes (ZHONG *et al.*, 2010).

A aplicação do DMF em motores de ignição por faísca pode ser feita diretamente, sem a necessidade de alteração no motor, devido ao alto número de octano do DMF e a sua densidade energética comparável a da gasolina. O DMF tem uma melhor capacidade de suprimir a batida do motor e queima mais rápido que a gasolina. Sua eficiência de combustão é mais alta, mas sua eficiência térmica indicada é menor, em parte devido a sua temperatura de combustão mais elevada e a perdas térmicas maiores durante a transferência de calor pelas paredes do cilindro. As emissões de hidrocarbonetos a partir da queima do DMF são em sua maioria combustível não queimado. As emissões totais de carbonilas são menores que as da gasolina, assim como as de formaldeído e acetaldeído. As emissões de CO e NO_x são similares às da gasolina. O DMF produz partículas de diâmetro menor que a gasolina, e a massa total de material particulado emitido é mais baixa (QIAN *et al.*, 2015).

A aplicação do DMF puro em motores de ignição por compressão não é possível, pois é muito difícil inflamá-lo devido ao seu alto número de octano. Por este motivo, os estudos focam nas combustões e emissões de misturas DMF/diesel. Comparado ao diesel puro, as misturas têm mais de atraso de ignição, o que leva a uma velocidade de combustão mais rápida e mais elevada taxa de subida da pressão máxima. Como aditivo ao diesel, o DMF tem pequenos efeitos nas emissões de NO_x, CO e hidrocarbonetos totais e no consumo específico de combustível, mas reduz drasticamente a emissão de fuligem. Quando a fração de DMF é superior a 40% em volume, as emissões de fuligem são quase nulas. Com o aumento da fração de DMF, a eficiência térmica indicada sobe ligeiramente (QIAN *et al.*, 2015).

1.3 Hemicelulose: obtenção e usos

As hemiceluloses são comumente removidas durante o estágio inicial do processamento da biomassa por serem mais facilmente hidrolisáveis. A maioria dos pré-tratamentos eficazes para remoção de hemiceluloses deixa a hemicelulose solúvel, no todo ou numa quantidade significativa, na forma oligomérica (GÍRIO *et al.*, 2010).

1.3.1 Extração das hemiceluloses

Para obter soluções de xilose do bagaço da cana, a hidrólise por ácido diluído é uma alternativa. Este processo consiste na quebra da fração hemicelulósica por ácidos minerais ou orgânicos (sulfúrico, clorídrico ou acético) com concentrações entre 1 e 10% em massa usando temperaturas moderadas (na faixa de 100-150°C). O meio ácido normalmente

hidrolisa os polissacarídeos, mas nestas condições operacionais relativamente moderadas, ele não ataca a fração celulósica numa extensão apreciável (GÁMEZ *et al.*, 2006). Dependendo das condições operacionais pode haver a hidrólise dos açúcares gerando furanos, seus derivados e ácidos fracos e, em menor extensão, da lignina gerando compostos fenólicos (GÍRIO *et al.*, 2010).

Para o fracionamento das hemiceluloses do material lignocelulósico também podem ser utilizados: água (líquida ou vapor), solventes orgânicos e agentes alcalinos. Os dois últimos não são seletivos em relação à hemicelulose, pois eles também removem lignina, o que pode dificultar por adicionar ao processo a necessidade de uma etapa de purificação da solução de xilose. Portanto, os tratamentos baseados em soluções ácidas aquecidas são os mais comumente aplicados, pois resultam na solubilização seletiva das hemiceluloses e produzem xaropes ricos em hemiceluloses totalmente ou parcialmente hidrolisadas a açúcares oligoméricos e monoméricos, deixando uma fase sólida enriquecida de celulose para outros processamentos (GÍRIO *et al.*, 2010).

A fase líquida proveniente da hidrólise por ácido diluído será constituída por monossacarídeos (xilose, glicose e arabinose) e produtos de decomposição das hemiceluloses (oligômeros e ácido acético gerado a partir da hidrólise dos grupos acetil ligados aos açúcares) e/ou da decomposição dos monossacarídeos liberados (furfural e HMF) (GÁMEZ *et al.*, 2006).

Girisuta *et al.* (2013) também propuseram uma rota para a hidrólise por ácido da fração hemicelulósica do bagaço de cana. Vários açúcares poliméricos na fração hemicelulósica são hidrolisados liberando hexoses, pentoses, ácido acético e ácido glucurônico. As hexoses seguem a mesma rota reacional da glicose liberada da celulose para formar ácido levulínico e ácido fórmico. As pentoses, que são na maior parte, xilose e arabinose desidratam a furfural e podem vir a formar ácido fórmico e produtos de degradação (Figura 1.3).

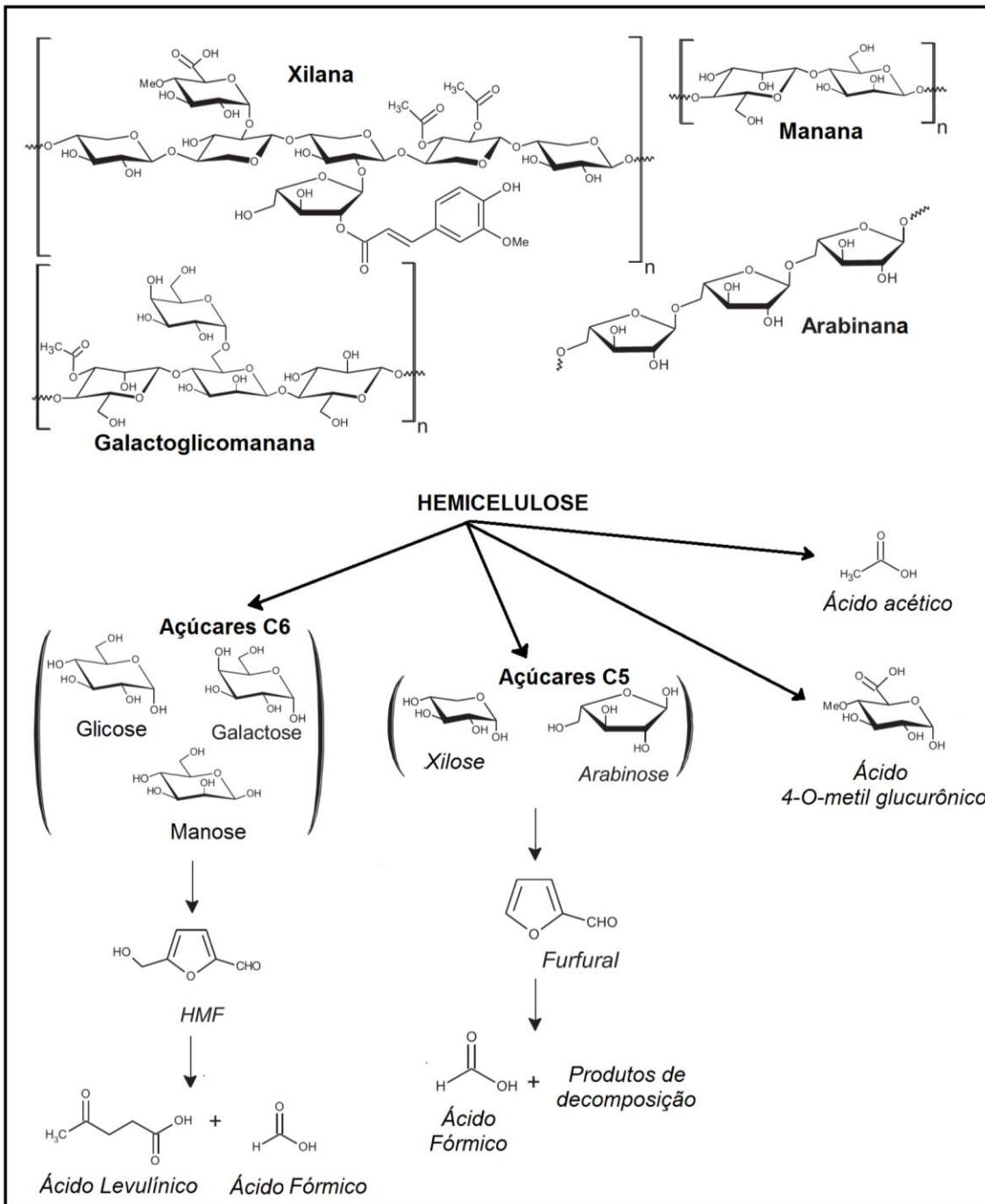


Figura 1.3 Rota reacional proposta por Girisuta *et al.* (2013) para a hidrólise ácida da fração hemicelulósica de materiais lignocelulósicos

Por utilizar condições menos severas, os processos de hidrólise por ácido diluído alcançam altos rendimentos de conversão de xilanases em xilose, e isto é necessário para conseguir uma economia favorável do processo global pois a xilana é responsável por até um terço do carboidrato total em muitos materiais lignocelulósicos (SUN & CHENG, 2002). Os processos com ácidos diluídos empregam normalmente os ácidos sulfúrico, clorídrico,

fluorídrico ou acético como catalisadores. O ácido fosfórico também tem sido utilizado para a hidrólise do bagaço de cana (VÁZQUEZ *et al.*, 2007).

1.3.2 Ácido fosfórico como catalisador da hidrólise

Segundo Um *et al.* (2003), a diferença entre a extração de hemiceluloses da biomassa tratada com o ácido sulfúrico e ácido fosfórico parece mais ser uma função do tempo de reação do que da concentração de ácido. Comparado com o tratamento com H_2SO_4 , o tratamento com H_3PO_4 tem degradação de hemicelulose consideravelmente mais baixa. Os dois tratamentos têm aproximadamente o mesmo efeito sobre o teor de lignina da palha do milho. A 121°C e 120 min, a recuperação de hemicelulose aumenta de 30 para 48%, e finalmente para 58% para as concentrações de ácido de 0,5, 1 e 2%, respectivamente. Em geral, as condições de tratamentos mais severas levam a maior dissolução de xilana, e maior produção de ácido acético. A uma temperatura de 121°C, houve uma diminuição no conteúdo de xilana nos sólidos com o aumento da concentração de ácido. Nas condições com H_2SO_4 2% por 120 min, pouca xilana restou depois do pré-tratamento. O H_2SO_4 foi mais efetivo em dissolver a fração hemicelulose que o H_3PO_4 . Por outro lado, as condições mais severas podem resultar na conversão da maioria da celulose em glicose e subsequente conversão em HMF.

Gámez *et al.* (2006) estudaram a hidrólise do bagaço de cana usando ácido fosfórico. O estudo mostrou que a principal fração afetada pela hidrólise ácida é a hemicelulose, mas outras frações são também parcialmente solubilizadas, tais como a lignina ou extratos presentes no bagaço da cana. Os tratamentos foram realizados a 122°C. A potencial composição do licor de hidrólise (100% da biomassa convertida) seria 54 g.L⁻¹ de glicose, 29,3 g.L⁻¹ de xilose e 7,9 g.L⁻¹ de arabinose. Considerando uma hipotética conversão de 100% dos açúcares, a concentração potencial no licor de hidrólise seria de 19 g.L⁻¹ de furfural e 30,3 g.L⁻¹ de HMF.

A maior extração de xilose (60,6%) foi obtida no experimento realizado com H_3PO_4 4% durante 300 min. A concentração de xilose foi aumentando com o tempo exceto quando a concentração mais alta de ácido fosfórico foi usada (H_3PO_4 6%). Neste caso a concentração de xilose diminuiu cerca de 7,5% de 180 para 300 min. A taxa de xilose liberada aumentou cerca de 1,2 g.L⁻¹ para cada 2% de aumento na concentração de ácido fosfórico. As concentrações de arabinose aumentaram rapidamente para valores em torno de 3 g.L⁻¹.

Usando a concentração mais baixa de ácido, H_3PO_4 2%, observou-se um aumento inicial rápido na concentração de arabinose e depois um aumento lento. Usando H_3PO_4 4%, também se observou um aumento inicial rápido na concentração, com valor máximo aos 180 min e então uma diminuição ao longo do tempo. Usando a concentração mais alta, o valor máximo foi obtido aos 60 min e depois uma diminuição em cerca de 33% aos 300 min. Este comportamento é típico de um composto em degradação. A concentração de glicose aumentou com o tempo de reação e com a concentração de ácido fosfórico, e as reações de desidratação a HMF não foram efetivas. As baixas concentrações de glicose (menores que 6% da concentração potencial) indicam que a fração glucana foi praticamente inalterada (uma média de 98% da glucana inicial permaneceu na fase sólida) ou mais provável, a glicose obtida originou-se da fração hemicelulósica (GÁMEZ *et al.*, 2006).

A arabinose é mais estável na forma furanose que, por sua vez, é mais suscetível a hidrólise que a forma piranose da xilose. Isto implica uma presença maior de furanoses no hidrolisado do que piranoses. As reações de decomposição são, portanto, mais importantes na arabinose que na xilose, obtendo-se no hidrolisado menos de 40% da concentração potencial de arabinose. No caso da xilose, as reações de decomposição só foram observadas quando se utilizou a concentração mais alta de ácido fosfórico e tempos longos, a diminuição da xilose foi de apenas 8% do valor máximo; enquanto isso, no caso da arabinose está diminuição da concentração foi acima de 36% do valor máximo. Segundo os autores, a formação de furfural é principalmente devido à decomposição da arabinose. A concentração de furfural também aumentou com o tempo e a concentração de ácido fosfórico. Os valores obtidos são relativamente baixos, 4%, 6% e 8% da concentração potencial de furfural, o que demonstra que a decomposição das pentoses a furfural é baixa e confirma a seletividade do tratamento usando ácido fosfórico (GÁMEZ *et al.*, 2006).

Vázquez *et al.* (2007) estudaram a hidrólise da palha de trigo utilizando ácido fosfórico para avaliar a produção de furfural. Os tratamentos foram realizados a 134°C em um meio contendo 2, 4 ou 6 g H_3PO_4 /100g, utilizando uma razão água/sólido de 10 g de água/g de biomassa seca (palha de trigo). A potencial composição do licor de hidrólise (100% da biomassa convertida) seria 40 g.L⁻¹ de glicose, 22,4 g.L⁻¹ de xilose e 5,6 g.L⁻¹ de arabinose. Considerando uma hipotética conversão de 100% dos açúcares, a concentração potencial no licor de hidrólise seria de 17,9 g.L⁻¹ de furfural e 28 g.L⁻¹ de hidroximetilfurfural. Quanto à concentração de xilose, para os experimentos realizados com 2% e 4% de H_3PO_4 os valores máximos foram obtidos aos 180 min, sendo 17,4% e 24,1% da concentração potencial,

respectivamente. Para o experimento realizado com 6% de H₃PO₄ o valor máximo foi obtido aos 60 min (29,4% da concentração potencial). Após 300 min de reação, os experimentos realizados com 2%, 4% e 6% de H₃PO₄ apresentaram concentrações máximas de furfural correspondentes a 41,3%, 63,7% e 76,9% da concentração potencial, respectivamente. A baixa concentração de glicose em todos os experimentos (menor que 7,5% da concentração potencial) confirmou que a fração glucana permaneceu inalterada durante a hidrólise ácida, assim a glicose obtida provavelmente é oriunda do polímero hemicelulósico.

1.3.3 Furfural

O furfural é um líquido límpido e incolor com um odor de amêndoas característico. Quando exposto à luz solar na presença de oxigênio ocorre a auto-oxidação e a coloração muda para marrom-avermelhado (WIN, 2005). A Tabela 1.4 apresenta as propriedades físico-químicas do furfural.

Tabela 1.4 Propriedades físico-químicas do furfural

| PROPRIEDADES | |
|-------------------|--|
| Formula molecular | C ₅ H ₄ O ₂ |
| Massa molar | 96,07 g·mol ⁻¹ |
| Densidade | 1,16 g·cm ⁻³ (a 20°C) |
| Ponto de fusão | -37°C |
| Ponto de ebulição | 162°C |

Não existe via sintética disponível para a produção de furfural, portanto todo furfural é produzido exclusivamente a partir de biomassa lignocelulósica por desidratação de pentoses (xilose, principalmente), que estão presentes em quantidades significantes nas hemiceluloses de alguns resíduos agrícolas e folhosas. A tecnologia para a produção industrial de furfural depende de reatores batelada ou contínuo, onde a fração hemicelulósica do material lignocelulósico é convertida em monossacarídeos (pentoses) por hidrólise ácida. As reações de desidratação das pentoses resultam em furfural. A produção potencial de furfural, expressa em gramas de furfural por grama de biomassa seca, para algumas matérias-primas típicas são 0,220 para espigas de milho, 0,170 para o bagaço, para 0,165 espigas de milho, 0,160 de cascas de girassol, 0,120 para casca de arroz e cerca de 0,150-0,170 para madeiras (VÁZQUEZ *et al.*, 2007).

O processo em batelada conhecido por Quaker Oats é o modo mais antigo de produzir furfural. Criado em 1921, este processo empregava vasos anteriormente utilizados para a fabricação de um produto cereal não lucrativo. A matéria-prima era mistura com ácido sulfúrico a 153°C durante 5 horas. A temperatura de 153°C foi imposta pela faixa de pressão dos vasos disponíveis. O rendimento deste processo era na ordem de 50%. Depois de tentar vários materiais, Quaker Oats acabou revestindo os vasos com tijolos de carbono selado por um cimento à prova de ácido. Nos anos sessenta do século passado, Quaker Oats desenvolveu o processo contínuo de produção do furfural, um marco na tecnologia do furfural. No tempo de residência total de uma hora, o rendimento deste processo era de 55% (ZEITSCH, 2000).

Outros processos contínuos para produção de furfural foram desenvolvidos. O processo Escher Wyss utilizava um sistema de leito fluidizado com catalisador ácido sulfúrico a 3% à temperatura de 170°C; o tempo de residência médio era de 45 minutos. O processo Rosenlew não necessitava da adição de ácido, o catalisador era uma mistura dos ácidos acético e fórmico formados a partir da matéria-prima (autocatálise); o tempo de residência no reator era de 120 minutos (ZEITSCH, 2000).

O mercado mundial de furfural alcança cerca de $3 \cdot 10^5$ toneladas por ano com um preço de mercado de cerca de US\$ 1.500 por tonelada (GALLEZOT, 2012). O furfural pode ser empregado na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos e náilon. A aplicação do furfural como solvente extrator é baseada no fenômeno chamado “conjugação intermolecular”, que faz com que moléculas com duplas ligações conjugadas, como é o caso do furfural, não possuam afinidade por moléculas sem dupla ligação. Por esta razão, o furfural é usado para remover aromáticos de óleos lubrificantes e do diesel, para melhorar a relação viscosidade/temperatura e as características de ignição, respectivamente (WIN, 2005). Produtos derivados da hidrogenação do furfural (Figura 1.4) incluem furano, álcool furfurílico, álcool tetrahidrofurfurílico, tetrahidrofurano, 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano, δ -valerolactona e compostos alifáticos como *n*-butanal, *n*-butanol, etanol, 1-pentanol, 2-pentanol e 2-pentanona (ZHENG *et al.*, 2006).

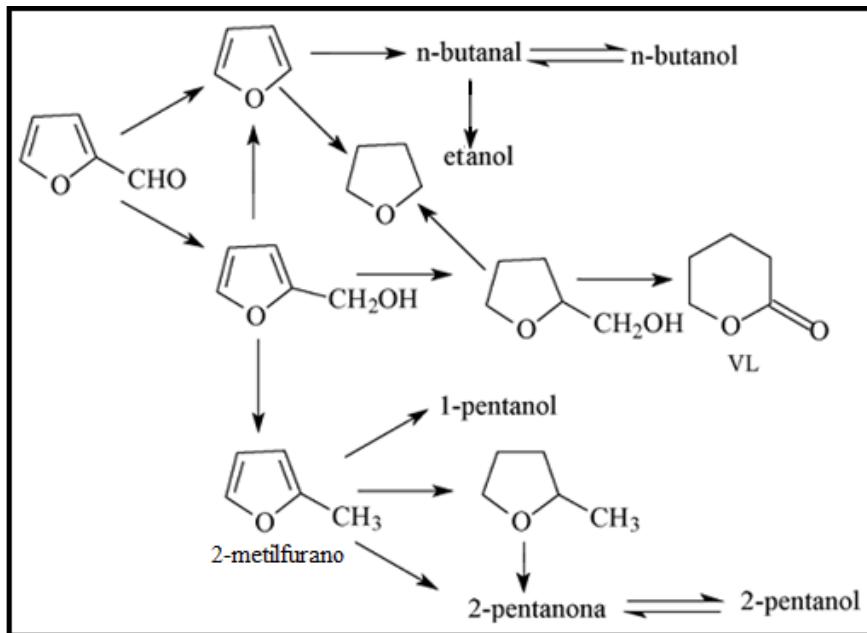


Figura 1.4 Produtos derivados da hidrogenação do furfural
(ZHENG *et al.*, 2006)

1.3.4 Álcool Furfurílico

O álcool furfurílico é um líquido incolor que adquire coloração âmbar se armazenado por muito tempo. Mistura-se com facilidade, mas é instável na água. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos. O álcool furfurílico é um dos produtos mais comuns na hidrogenação do furfural. Estima-se que cerca de 62% de todo furfural produzido mundialmente a cada ano é convertido a álcool furfurílico (YAN & CHEN, 2014). A Tabela 1.5 apresenta as propriedades físico-químicas do álcool furfurílico.

Tabela 1.5 Propriedades físico-químicas do álcool furfurílico

| PROPRIEDADES | |
|-------------------|--|
| Formula molecular | C ₅ H ₆ O ₂ |
| Massa molar | 98,10 g·mol ⁻¹ |
| Densidade | 1,128 g·cm ⁻³ (a 20°C) |
| Ponto de fusão | -29°C |
| Ponto de ebulição | 170°C |

O álcool furfurílico tem a sua maior aplicação na produção de resinas de fundição, onde eles são frequentemente feitos de polímeros reticulados do álcool furfurílico com ele mesmo e com outros produtos (furfural, formaldeído, compostos fenólicos, ureia). As resinas resultantes apresentaram excelentes propriedades térmicas, químicas e mecânicas, além de

resistir à corrosão e à ação de solvente. Devido às suas propriedades anticorrosivas, o álcool furfurílico também tem sido utilizado na fabricação de plásticos reforçados com fibra de furano para a aplicação em tubulação e também é recomendado para processos químicos de alto desempenho quando aromáticos clorados e solventes orgânicos oxigenados são utilizados (WIN, 2005; YAN *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2006).

O álcool furfurílico é produzido a partir da hidrogenação do furfural, geralmente pela adição de um átomo de hidrogênio ao grupo carbonila. Um dos catalisadores mais comuns utilizados no processo é o óxido de cobre e cromo. No passado, a produção comercial do álcool furfurílico era realizada usando 1-2% deste catalisador numa faixa de pressão entre 68,9 e 103,4 bar à temperatura de 175°C. O catalisador óxido de cobre e cromo resulta em rendimentos de álcool furfurílico entre 96 e 99% a temperatura de 175°C e tem pouco ou nenhum efeito sobre as ligações do anel furânicos. A continuação da reação de hidrogenação em presença do catalisador óxido de cobre e cromo, com temperaturas maiores que 250°C e pressão ligeiramente mais elevada, produz 2-metilfurano e compostos alifáticos de cinco carbonos (YAN *et al.*, 2014). Outros catalisadores foram avaliados na hidrogenação do furfural (por exemplo, Ni-Raney, Ni/SiO₂ e Pd) e observou-se que reações laterais à produção do álcool furfurílico ocorriam facilmente (SITTHISA *et al.*, 2011a; YAN *et al.*, 2014). Ao contrário do Pd, onde a descarbonilação é a rota de conversão dominante, o cobre é altamente seletivo para a hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, com o 2-metilfurano aparecendo apenas para temperaturas maiores que 200°C (SITTHISA *et al.*, 2011a).

1.3.5 2-metilfurano (MF)

O MF é um líquido incolor, inflamável com alto poder solvente. Suas propriedades químicas são comparáveis as de outros solventes largamente utilizados, como por exemplo, o furano. Recentemente, foi proposto como componente biocombustível altamente promissor na mistura com gasolina. Além disso, também é usado como solvente e como matéria-prima na produção de drogas antimaláricas (cloroquina), metilfurfural, heterociclos de enxofre e nitrogênio, e compostos alifáticos funcionalmente substituídos (YAN *et al.*, 2014). A Tabela 1.6 apresenta as propriedades físico-químicas do MF.

Tabela 1.6 Propriedades físico-químicas do 2-metilfurano

| PROPRIEDADES | |
|-------------------|-----------------------------------|
| Formula molecular | C ₅ H ₈ O |
| Massa molar | 82,10 g·mol ⁻¹ |
| Densidade | 1,046 g·cm ⁻³ (a 20°C) |
| Ponto de fusão | -89°C |
| Ponto de ebulação | 64°C |

O MF possui atrativas propriedades combustíveis e foi recentemente demonstrado estar funcionando bem como uma mistura em baixas concentrações com a gasolina em veículos padrão (YAN & CHEN, 2014). Ao contrário dos hidrocarbonetos, o MF contém o átomo de oxigênio com o melhor desempenho de combustão e mais alta densidade energética. O número de octano de pesquisa (RON=103) do MF é mais alto que o da gasolina (RON=95,8), e seria considerado como alternativa para aumentar o desempenho antiexplosão da gasolina (DONG *et al.*, 2015). Análises da combustão do MF em motores de ignição por faísca mostraram que o MF tem efeitos antiexplosivos similares aos do DMF, mas as características de combustão diferentes. Sob as mesmas condições experimentais, a eficiência térmica indicada do MF foi aproximadamente 3% maior que a do DMF e da gasolina. O MF reduziu significativamente as emissões de formaldeído e acetaldeído em relação à gasolina, 20 e 40%, respectivamente (QIAN *et al.*, 2015).

O MF é geralmente produzido pela hidrogenólise subsequente do álcool furfurílico. Vários catalisadores têm sido desenvolvidos para a produção do MF seja na fase líquida ou vapor. Os catalisadores a base de cobre têm sido vastamente empregados já que quebram preferencialmente a ligação C-O na produção de álcool furfurílico com pouca clivagem C-C ou hidrogenação do anel furânico. Há indicações de que as espécies Cu⁰ e/ou Cu⁺ servem como centros ativos reacionais dentro dos catalisadores a base de cobre para hidrogenação do furfural (YAN & CHEN, 2014).

Catalisadores de liga Cu-Ni ou Cu-Fe são utilizados na hidrogenação do furfural a MF, no entanto, estes catalisadores são inviáveis para a prática industrial devido ao fenômeno sério de desativação ao qual estão sujeitos. O catalisador Cu-Zn apresenta rendimentos melhores de MF do que o catalisador Cu-Cr, com rendimento máximo de 87% a 250°C. O catalisador Cu-Cr tem sido utilizado com sucesso na reação de hidrogenação do furfural e apresenta excelentes rendimentos de MF e vida longa (ZHENG *et al.*, 2006). Os catalisadores Cu-

Raney, Cu-Al₂O₃ e óxido de cobre e cromo operam a temperaturas elevadas e baixa pressão e apresentaram comportamentos similares, embora o último seja mais ativo e estável. Estes catalisadores são desativados durante o processo a baixa temperatura (130°C) e para manter a mesma taxa de produção a temperatura do reator deve ser gradualmente aumentada para 150 ou 160°C (YAN *et al.*, 2014). Apesar de atribuir maior estabilidade ao catalisador, o cromo é tóxico e sua utilização tem implicações ambientais bastante sérias na preparação, manuseio e descarte (YAN & CHEN, 2014). A liga bimetálica Cu-Pd suprime grandemente a produção de furano a partir do furfural. Contudo, só o álcool furfurílico, ao invés do MF, foi observado (SITTHISA *et al.*, 2011b).

Outros catalisadores derivados do cobre (por exemplo, Cu–Zn–Al, Cu–Mn–Si) e óxido de cobre e cromo suportados em carvão também se mostraram seletivos ao MF, mas também desativam dentro de poucos dias (YAN *et al.*, 2014). Outros três catalisadores de Cu suportados (Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ e Cu/ZnO) foram testados e o catalisador Cu/SiO₂ exibiu o melhor desempenho catalítico com rendimento de 89,5% de MF o qual foi atribuído ao efeito sinergético do metal e dos sítios ácidos fracos do suporte. As partículas de cobre altamente dispersas e a forte interação metal-suporte foram propícias para sua atividade catalítica superior. O catalisador Cu/ZnO exibiu máxima seletividade em álcool furfurílico devido as grandes partículas de cobre, enquanto o catalisador Cu/Al₂O₃ teve baixa seletividade em MF devido a insuficiência dos sítios ácidos fracos. Os resultados indicaram que a seletividade dos produtos está relacionada como as propriedades ácidas do catalisador (DONG *et al.*, 2015).

1.4 Lignina: obtenção e usos

A extração da lignina de materiais lignocelulósicos, independente do processo aplicado, implica na quebra progressiva da macromolécula em fragmentos de massa molar menor e consequentemente em alteração nas suas propriedades físico-químicas, o que torna impraticável a determinação exata da composição química da lignina *in natura*. Desse modo, a composição química e o grupo funcional da lignina, independente do material lignocelulósico de origem, são fortemente influenciados pela capacidade de solvatação do solvente da lignina e/ou da celulose, pelas propriedades do solvente de inibir a formação de ligações C–C, pelo pH da solução e pelo método de extração (MOUSAVIDOUN & DOHERTY, 2010; AZADI *et al.*, 2013).

Atualmente, a lignina não está sendo completamente utilizada devido ao fornecimento limitado de lignina de alta qualidade, que podem ser obtidas, por exemplo, do processo Organossolve. Essas ligninas possuem alta pureza e baixa massa molar, e podem ser usadas como biodispersantes, espumas poliuretânicas, resinas epóxi e fenólicas em pó e fontes de matérias químicas para fenol e etileno, além desta lignina poder ser convertida em fibra de carbono (ZHANG *et al.*, 2007).

1.4.1 Extração da Lignina

A maior parte dos processos de deslignificação ocorre por mecanismos catalisados por ácidos ou bases, tratamentos oxidativos ou extração por solventes orgânicos.

O processo sulfito envolve reações de um sulfito metálico e dióxido de enxofre. As principais reações que acontecem durante o processo de deslignificação são a reação entre lignina e ácido sulfuroso livre formando ácido lignosulfônico, a reação de lignosulfonatos relativamente solúveis com cátions (Mg^{2+} , Na^+ ou NH_4^+) e a fragmentação dos lignosulfonatos. Além dos lignosulfonatos, produtos da degradação de carboidratos também são produzidos. Várias etapas de purificação são necessárias para obter a fração lignosulfonato com alta pureza, incluindo fermentação para converter os açúcares residuais em etanol e filtração com membranas para reduzir o teor de íons metálicos. Os lignosulfonatos são solúveis em água sob a maioria das condições. As propriedades físico-químicas dos lignosulfonatos são afetadas pelo cátion metálico (Ca ou Na) do sulfito usado durante o processo de deslignificação. O sulfito de sódio produz cadeias mais longas de lignina que são mais adequadas para uso como dispersantes, enquanto o sulfito de cálcio produz lignina mais compacta, possivelmente devido ao efeito ligante do quelante Ca^{2+} . O teor de enxofre (5% em massa) do sulfito de lignina constitui um dos principais fatores que limitam o seu uso em aplicações especiais, e assim a maioria da sua lignina é usada atualmente para a geração de energia (DOHERTY *et al.*, 2011).

O processo sulfato ou Kraft utiliza hidróxido de sódio e sulfeto de sódio sob condições fortemente alcalinas para quebrar as ligações éter na lignina. O processo de deslignificação acontece em três estágios: a primeira fase ocorre a cerca de 150°C e é controlada pela difusão, a segunda ocorre entre 150°C e 170°C e é responsável pela maior parte da deslignificação (90% em massa), e o estágio final ocorre a temperaturas mais elevadas. A lignina pode ser recuperada do licor negro, baixando o pH para valores entre 5 e 7,5 com ácido (geralmente,

sulfúrico) ou CO₂. A lignina Kraft possui grupos tióis alifáticos, alto teor de enxofre (1-2% em massa) e é hidrofóbica. O processo Kraft usa a hidrólise alcalina para quebrar as ligações β -1,4 na celulose permitindo que a lignina da biomassa seja extraída. No entanto, a própria lignina também é suscetível ao ataque alcalino e exceto pelas ligações diariléter, os éteres na lignina prontamente sofrem hidrólise induzida por base sob condições relativamente suaves (DOHERTY *et al.*, 2011).

O processo soda é um método de hidrólise alcalina cujas vantagens são o baixo custo dos métodos de recuperação dos produtos químicos e a tecnologia eficiente do tratamento de efluentes. O processo de extração da lignina envolve o aquecimento da biomassa num reator pressurizado de 140-170°C na presença de 13-16% em massa de base (geralmente NaOH). A lignina sódica não contém enxofre e possui pouca hemicelulose ou estruturas defeituosas oxidadas tendo, por isso, um bom potencial para uso em produtos de alto valor (DOHERTY *et al.*, 2011).

Alguns processos de extração da lignina utilizam amônia como agente removedor. A amônia promove um inchamento eficiente do material lignocelulósico, tem alta seletividade para reações com a lignina sobre aquelas com carboidratos, alta volatilidade que facilita sua recuperação e reuso, além de ser não poluente e não corrosivo. Uma das reações conhecidas da amônia aquosa com a lignina é a clivagem das ligações C–O–C na lignina assim como ligações éster e éter no complexo lignina-carboidrato (BINOD *et al.*, 2010).

No processo contínuo chamado Percolação e Reciclagem da Amônia (*Ammonia Recycle Percolation* - ARP), a amônia é bombeada através de um leito de biomassa mantido a 170°C. Por este processo pode ser alcançada acima de 85% de deslignificação e quase o rendimento teórico da glicose na hidrólise enzimática (SUN & CHENG, 2002; BINOD *et al.*, 2010).

O processo de Impregnação em Amônia Aquosa (*Soaking in Aqueous Ammonia* - SAA) por ser realizado com temperaturas moderadas, variando entre 40 e 90°C para tempos de reação mais longos, preserva a maior parte das glucana e xilana nas amostras, a qual é subsequentemente fermentada usando o processo simultâneo de sacarificação e co-fermentação (SSCF). A eficiência do SAA é fortemente dependente da temperatura do tratamento (BINOD *et al.*, 2010).

O processo de explosão/expansão via congelamento/da fibra com amônia (*ammonia fiber/freeze explosion/expansion* – AFEX) usa amônia anidra em vez de amônia aquosa. Similarmente aos processos ARP e SAA, a amônia usada no processo AFEX pode ser recuperada e reciclada devido a sua alta volatilidade. Depois do tratamento, a única corrente de saída é uma mistura gasosa contendo amônia e vapor d'água. Todos os componentes da biomassa permanecem com os sólidos tratados. Assim, não há perda de nenhum carboidrato. Uma vez que toda a amônia evaporará rapidamente, o pH do material tratado retorna ao valor inicial (BINOD *et al.*, 2010).

A aplicação de líquidos iônicos na extração da lignina faz uso de aceptores de elétrons (íons cloreto) que se ligam aos grupos hidroxila da fibra da celulose, enfraquecendo a estrutura molecular. Líquidos iônicos geralmente consistem de um cátion orgânico assimétrico grande e um ânion pequeno e têm como propriedades físico-químicas principais: pressão de vapor desprezível, inflamabilidade muito baixa e ampla faixa de temperatura de liquefação. Uma mistura de líquidos iônicos contendo cátion 1-etyl-3-metilimidazólio e uma mistura de alquilbenzenosulfonatos com xileno sulfonatos como ânion principal tem sido usada para extrair lignina do bagaço de cana à pressão atmosférica e temperaturas elevadas (170-190°C). A adição de pequenas quantidades de xileno sulfonato de sódio à mistura de líquido iônico auxilia na clivagem dos grupos éter da lignina. A lignina é recuperada do líquido iônico por precipitação, permitindo que o líquido iônico seja reciclado. As ligninas obtidas por este processo apresentam massa molar de aproximadamente 2.220 g/mol com teor de cinzas entre 0,6 e 2% em massa, cerca de 1,5% em massa de enxofre e baixos níveis de hemiceluloses (<0,1% em massa) (DOHERTY *et al.*, 2011).

Os tratamentos oxidativos envolvem a adição de um composto oxidante, como peróxido de hidrogênio ou ácido peracético, na biomassa em suspensão na água. A biodegradação da lignina ocorre pela ação da enzima peroxidase em presença de H₂O₂. Este tratamento é pouco seletivo na extração da lignina e remove também a hemicelulose. Durante o tratamento oxidativo várias reações podem acontecer, como substituição eletrofílica, deslocamento de cadeias laterais, clivagem das ligações alquil aril éter ou a clivagem oxidativa dos núcleos aromáticos. O tratamento com peróxido de hidrogênio utiliza a deslignificação oxidativa para separar e solubilizar a lignina e amolecer a matriz lignocelulósica melhorando assim a digestibilidade enzimática (BINOD *et al.*, 2010; SUN & CHENG, 2002).

Os processos Organossolve utilizam solventes orgânicos com baixo ponto de ebulição. A maioria dos processos utiliza reagentes sem enxofre. Os solventes mais comumente utilizados são alcoóis tais como metanol e etanol (geralmente com 50% de água), ácidos orgânicos tais como ácidos fórmico e acético e misturas de solvente orgânico com bases inorgânicas. A lignina extraída por solventes orgânicos é chamada lignina organossolve. A lignina organossolve não possui enxofre, tem alta reatividade, baixo teor de cinzas, alta pureza (devido ao baixo teor de carboidratos), geralmente possui baixa massa molar. Quanto à solubilidade, a lignina organossolve é altamente solúvel em acetona, tetrahidrofurano e acetato de etila, e é insolúvel em água (DOHERTY *et al.*, 2011; AZADI *et al.*, 2013).

Existem alguns inconvenientes inerentes ao processo Organossolve. Este tratamento apresenta custo mais elevado que os tratamentos mais usados, mas a separação e a reciclagem do solvente aplicado podem reduzir os custos operacionais do processo. Ele também requer condições rigorosamente controladas devido à volatilidade dos solventes orgânicos (BINOD *et al.*, 2010).

1.4.2 Processo Organossolve

No processo Organossolve, hemicelulose e lignina são solubilizadas, no entanto ambas podem ser recuperadas sem grandes inconvenientes. Como há a solubilização das hemiceluloses, é recomendada uma pré-hidrólise branda para sua remoção. Esta pré-hidrólise possibilita um melhor aproveitamento posterior das hemiceluloses, pois evita que estas sofram uma ampla degradação durante a deslignificação (SOUSA, 1984).

No caso da fração hemicelulósica não ser previamente removida, o tratamento Organossolve resulta em três frações separadas: lignina seca, corrente de hemicelulose aquosa e uma fração relativamente pura de celulose. A maior parte da hemicelulose e da lignina é solubilizada, mas a celulose permanece na fase sólida (ZHAO *et al.*, 2009). A quantidade de xilose recuperada, comparada com a quantidade convertida a furfural, é estritamente uma função das condições de cozimento. A acidez do licor, temperatura elevada e um tempo de reação longo geralmente favorecem a conversão da xilose a furfural (ARATO *et al.*, 2005).

No processo Organossolve, a ação direta de solventes orgânicos dissolvidos em água (tais como etanol, metanol ou acetona) ou uma mistura aquosa de solventes orgânicos com ácidos inorgânicos (HCl ou H_2SO_4) como catalisadores é usada para quebrar as ligações

internas lignina-hemicelulose; eles agem solubilizando a lignina e hidrolisando a fração hemicelulose (SUN & CHENG, 2002; GÍRIO *et al.*, 2010).

As temperaturas do processo podem variar da temperatura ambiente até mais de 205°C, dependendo principalmente do solvente orgânico usado. A temperatura operacional geralmente encontra-se na faixa entre 180 e 200°C. Em temperaturas elevadas (acima de 185°C), a adição de catalisador é desnecessária para deslignificação satisfatória, pois se acredita que o ácido acético liberado age como catalisador para a ruptura do complexo carboidrato-lignina. Contudo, quando catalisadores ácidos são adicionados em temperaturas menores que 185°C, a taxa de deslignificação é aumentada e altos rendimentos de xilose são obtidos (SUN & CHENG, 2002; ZHAO *et al.*, 2009; BINOD *et al.*, 2010 ; GÍRIO *et al.*, 2010).

Geralmente, um alto rendimento em xilose pode ser obtido com a adição de um ácido. Ácidos orgânicos tais como oxálico, acetilsalicílico e salicílico podem ser usados como catalisadores no processo Organossolve (SUN & CHENG, 2002). Ácidos minerais (ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico) são bons catalisadores para acelerar a deslignificação, contudo promovem a degradação da xilana (ZHAO *et al.*, 2009).

Os solventes orgânicos mais comumente utilizados são aqueles com baixo ponto de ebulição como etanol e metanol, e alcoóis com alto ponto de ebulição como etíleno glicol, glicerol, álcool tetrahidrofurílico e outros compostos orgânicos como dimetilsulfóxido, éteres, cetona e fenóis. A principal vantagem do tratamento com álcool com alto ponto de ebulição é que o processo pode ser realizado sob pressão atmosférica (BINOD *et al.*, 2010). Em relação ao tipo de álcool, alcoóis normais primários são melhores agentes para deslignificação do que alcoóis secundários ou terciários. Além disso, o baixo custo e a facilidade de recuperação fazem de metanol e etanol os favoritos para os tratamentos Organossolve baseados em álcool (ZHAO *et al.*, 2009). Os solventes usados no processo precisam ser drenados do reator, evaporados, condensados e reciclados para reduzir o custo (SUN & CHENG, 2002).

Entre os processos mais efetivos estão aqueles baseados em misturas água/etanol catalisadas por ácido sulfúrico. O etanol tem a vantagem que pode ser facilmente reciclado por destilação. Sob estas condições a pureza da celulose na fase sólida é elevada e os açúcares da hemicelulose podem ser recuperados da corrente solúvel em água, embora cerca de metade

esteja na forma oligomérica. Sob ação do ácido sulfúrico, há uma quantidade significante de furfural produzida o que implica uma baixa recuperação de pentoses (GÍRIO *et al.*, 2010).

1.4.3 *Etanol como solvente da lignina*

A principal vantagem do processo Organossolve etanol/água é a solubilização da lignina que pode resultar em uma lignina mais ativa, fácil de ser convertida e valorizada (AZADI *et al.*, 2013).

Quando a biomassa é cozida sob condições de temperatura e tempo selecionadas num licor de água e etanol, ocorrem numerosas reações de hidrólise, que dividem a biomassa em vários componentes químicos. A celulose é parcialmente hidrolisada em fragmentos menores que ainda permanecem insolúveis no licor. A hemicelulose é hidrolisada na sua maior parte em componentes solúveis, tais como oligossacarídeos, monossacarídeos e ácido acético. O ácido acético diminui o pH do licor, estimulando a hidrólise catalisada por ácido de outros componentes. Algumas das pentoses são subsequentemente desidratadas sob as condições operacionais para formar furfural. A lignina é hidrolisada sob as condições empregadas no processo em sua maior parte em fragmentos de baixa massa molar que se dissolvem no licor água/etanol. Outros componentes da biomassa, tais como extractivos, também são dissolvidos no licor sob as condições operacionais de temperatura e tempo empregados (ARATO *et al.*, 2005).

Depois do processo, a fração orgânica é drenada do reator, evaporada e condensada, e o solvente é reciclado para o reator. O material sólido oriundo da biomassa depois da deslignificação é lavado com solução de metanol ou etanol antes da lavagem com água (ZHAO *et al.*, 2009). Os principais produtos do tratamento são:

- fibra celulósica, que contém a componente celulose original e diferentes quantidades de hemicelulose e lignina residual;
- lignina sólida, obtida depois da remoção do solvente volátil do licor negro por destilação;
- uma solução aquosa de açúcares hemicelulósicos, que consiste principalmente de xilose. Esta solução é o filtrado do licor previamente evaporado para remoção do solvente no qual a fração lignina foi precipitada (ZHAO *et al.*, 2009).

Carioca *et al.* (1985) estudaram a deslignificação do capim elefante pelo processo etanol/água em um tipo especial de reator (reator de difusão à alta pressão), onde parâmetros como tempo de reação e concentração de sólido foram avaliados. Para analisar os efeitos do tempo de reação foi utilizada concentração de sólido de 6% (m/v), temperatura de 180°C e razão etanol/água de 50% (v/v). Os resultados obtidos apontaram 2h como tempo de reação ótimo para o reator estudado. Neste tempo, a deslignificação foi de 65% para o reator especial enquanto para o reator convencional foi de 30%. O baixo valor é devido possivelmente a problemas de condensação da lignina que são minimizados com o uso do reator especial. Para avaliar os efeitos da concentração de sólido foram fixados temperatura de 180°C, razão etanol/água de 50% (v/v) e tempo de reação de 2h. Os resultados mostraram que a extensão da deslignificação diminui de 71% para 46% com o aumento da concentração de sólidos de 3% para 15% (m/v). Nas concentrações de sólido mais altas ocorre uma maior solubilização da celulose, e esta fração é menos afetada nas concentrações de sólido próximas a 6% (m/v). Os autores concluíram que o reator estudado diminui o tempo de reação em relação ao reator convencional, além da possibilidade de operar com concentrações maiores de sólidos.

Area *et al.* (2009) estudaram o fracionamento do bagaço da cana pelo processo etanol/água na ausência e presença de catalisadores (ácido sulfúrico e ácido acético) (Tabela 1.7). Utilizaram-se partículas com diâmetro menor que 2 mm. As razões de licor/bagaço e etanol/água foram mantidas constantes a 14/1 (v/m) (ou 7,14% m/v) e 50% (v/v), respectivamente. O tempo necessário para alcançar as temperaturas máximas foi de 30 min. O processo foi realizado num digestor com circulação do licor.

Tabela 1.7 Condições experimentais utilizadas por Area *et al.* (2009)

| Fracionamento | Catalisador | Concentração do catalisador (g.L ⁻¹) | Temperatura máxima (°C) | Tempo à temp. máxima (min) |
|---------------|-----------------|--|-------------------------|----------------------------|
| F1 | Ácido acético | 2 | 175 | 240 |
| F2 | - | - | 175 | 240 |
| F3 | Ácido acético | 2 | 180 | 240 |
| F4 | - | - | 180 | 240 |
| F5 | Ácido sulfúrico | 2 | 175 | 240 |
| F6 | Ácido sulfúrico | 0,5 | 150 | 120 |
| F7 | Ácido sulfúrico | 0,5 | 160 | 120 |

A composição química do bagaço foi: 43,10% de glucana, 23,80% de xilana, 1,66% de arabinana e 21,30% de lignina. O fracionamento com condições mais severas (F5) revelou-se muito forte levando à degradação do material fibroso e escurecimento do licor residual. O fracionamento com menor concentração em H_2SO_4 (F6) foi o mais ineficiente. O tratamento com concentração menor de ácido sulfúrico (F7) produziu rendimentos similares àqueles obtidos sob condições mais fortes de ácido acético (F3), e também no tratamento sem ácido (F4), e estes foram os fracionamentos mais eficientes, apresentando graus semelhantes de deslignificação (~87,5%) ao final do processo. Os valores da deslignificação calculados a partir das equações cinéticas mostraram que o fracionamento poderia ser interrompido aos 90 ou 120 min, com uma diferença de apenas 1% na lignina residual do material fibroso (AREA *et al.*, 2009).

Nos fracionamentos com ácido acético ou sem catalisador, 100% de arabinanas e grupos acetil e 90% das xilananas foram removidas da fase sólida. Ao contrário, estes componentes permaneceram no material fibroso depois dos fracionamentos com ácido sulfúrico. O F7 produziu a maior extração de xilananas (96,4%), enquanto F3 e F4 apresentaram maior quantidade de furfural (4,5% e 3,8%, respectivamente). Os licores não-hidrolisados de F6 e F7 apresentaram uma quantidade significativa de xilose extraída, quando comparados a todos os outros (6,5% e 14,5%, respectivamente). O fracionamento F7 causou uma maior hidrólise das pentosanas e aumentou o conteúdo de xilose no licor não-hidrolisado. Os ácidos acético e fórmico, xilose e furfural aumentaram progressivamente no licor ao longo do tempo de fracionamento em todos os tratamentos. Os conteúdos de xilose e ácido fórmico aumentaram significativamente no licor quando o ácido sulfúrico estava presente, assim como arabinose e glicose (AREA *et al.*, 2009).

1.5 Integração de processos e o contexto de biorrefinaria

Segundo Cherubini (2010), “uma biorrefinaria é uma instalação (ou rede de instalações) que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para produzir biocombustíveis de transporte, energia e produtos químicos a partir da biomassa”. Analogamente ao conceito da refinaria de petróleo de hoje, a partir de uma matéria-prima a ser aprimorada é possível produzir uma ampla gama de insumos químicos.

A proposta das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos é separar todos os componentes da matéria-prima lignocelulósica e gerar através de integração de processos,

uma alta concentração de espécies químicas puras ou uma alta concentração de moléculas com funções similares e bem identificadas, como por exemplo, biocombustíveis. Uma matéria-prima não pode ser queimada diretamente sem nenhum tratamento prévio. Uma vez que o objetivo de uma biorrefinaria é elevar o valor dos diferentes componentes do material lignocelulósico, a opção mais desejável é enviar para combustão, para produção de calor e eletricidade, apenas resíduos e sobras dos tratamentos tecnológicos e processos de conversão anteriores (CHERUBINI, 2010).

Um exemplo deste melhor aproveitamento pode ser encontrado na polpação Kraft, em que a maior parte da hemicelulose está dissolvida no licor negro na forma de monossacarídeos, junto com lignina e reagentes inorgânicos da polpação. Se este licor negro for queimado para geração de energia, um uso ineficiente da energia contida neste material será obtido pelo fato de que a hemicelulose tem um poder calorífico inferior ao da lignina. Neste caso, hemicelulose e lignina devem ser separadas antes da combustão (fracionamento). A lignina poderia ser então queimada e a hemicelulose utilizada para a produção de furfural ou biocombustíveis ou produtos de químicos de alto valor agregado (poliésteres) (FITZPATRICK *et al.*, 2010).

A biorrefinaria poderá ser integrada a algumas indústrias já existentes, como usinas de álcool e açúcar, e indústrias de celulose e papel. Os resíduos ou subprodutos dessas indústrias seriam matérias-primas para as biorrefinarias, e isto implicaria na redução dos impactos ambientais causados por essas indústrias. A otimização do fluxo de matérias-primas, de subprodutos, de energia entre diferentes unidades de produção industrial em uma dada localidade é a generalização do conceito de biorrefinaria através de um atual “Metabolismo Industrial” (OCTAVE & THOMAS, 2009). Um conceito proposto por Robert Ayres que se refere à aplicação do princípio de balanço de massa ao sistema econômico. Baseia-se no estudo dos ciclos de vida materiais, desde a extração, produção e consumo até a gestão de resíduos.

A escolha da matéria-prima e dos produtos finais é importante no projeto da biorrefinaria devido a implicações na produção em larga escala. A disponibilidade inicial de matéria-prima e seu uso potencial nas correntes múltiplas de produção precisam ser considerados (FITZPATRICK *et al.*, 2010). Com tudo isto, algumas diretrizes finais para o desenvolvimento de complexos de biorrefinarias podem ser elaboradas.

Uma esquematização de uma biorrefinaria envolve processos em múltiplas etapas em que o primeiro passo é a seleção da matéria-prima. Em seguida, escolhe-se o tratamento que será aplicado à biomassa a fim de torná-la mais suscetível ao posterior processamento. Após este tratamento, os componentes da biomassa serão submetidos a uma combinação de tratamentos biológicos e/ou químicos, a depender do produto desejado. As saídas desta etapa podem ser posteriormente convertidas em blocos de construção (carboidratos, lignina, triglicerídeos) que podem ser convertidos em produtos de valor agregado, biocombustíveis e/ou reagentes químicos (FITZPATRICK *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar visando à produção de intermediários químicos de alto valor agregado recorreu à utilização de metodologias de análise composicional da matéria-prima, métodos de disponibilização de carboidratos por hidrólise ácida e de lignina por solventes orgânicos. A quantificação dos compostos envolvidos nos processos recorreu às preparações e análises cromatográficas.

2.1 Materiais

Os recursos materiais utilizados situaram-se nas categorias de reagentes e equipamentos, assim relacionados:

Reagentes: Álcool etílico absoluto P. A. (Química Moderna); ácidos fosfórico [H_3PO_4] (P.A., 85%, Reagen) e sulfúrico [H_2SO_4] (P.A., 98%, Dinâmica); D-celobiose (Vetec Química Fina), D-(+) glicose anidra P.A. (Vetec Química Fina), D-(+) xilose (Puríssima, Vetec Química Fina) e L-(+) arabinose (Vetec Química Fina); ácido acético galcial P. A. (Vetec Química Fina), ácido fórmico P.A. (85%, Vetec Química Fina); furfural ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) e 5-(hidroximetil)-furfural (99%, Sigma-Aldrich); hidróxido de cálcio P.A. [$Ca(OH)_2$] (Vetec Química Fina); acetonitrila [CH_3CN] (UV/HPLC, Dinâmica).

Equipamentos: Moinho de facas e peneiras (Tyler mesh 20 e 80); dessecador e vidrarias; mufla (Linn, Elektro Therm), estufa (CienLab), mesa agitadora (Marconi, MA-420), balança (Scientech, SA80), pHmetro (Mettler Toledo, Seven Easy); aparelho de soxhlet e cartucho de extração, manta aquecedora (Fisatom, 500ml); aparelho de filtração a vácuo e bomba de vácuo (Saskia, Labovac P7D); banho-maria (CienLab), espectrofotômetro (Varian, Cary 50 Bio UV-Visível); sistemas cromatográficos (Varian); reator descontínuo pressurizado (PARR 4531, 1L, controlador de temperatura tipo PID, PARR 4843).

2.2 Análise Composicional do Bagaço de Cana

A metodologia empregada na análise da composição química do bagaço de cana-de-açúcar baseou-se nos procedimentos analíticos laboratoriais (*Laboratory Analytical Procedure – LAP*) para análise de biomassa padrão desenvolvidos pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL).

2.2.1 Preparação das amostras

O procedimento adotado para preparação das amostras foi baseado em NREL LAP *Preparation of Samples for Compositional Analysis* (HAMES *et al.*, 2008). Assim, o bagaço de cana foi espalhado numa superfície adequada e seco ao ar por no mínimo 72h. Durante o processo de secagem, o teor de umidade foi determinado a cada 24h, seguindo a metodologia descrita no item 2.1.2. O material foi considerado seco quando o teor de umidade foi menor que 10% em massa e a mudança na massa foi menor que 1% em 24h.

Depois de seca, a amostra foi moída em moinho de facas padrão com tela de 2 mm e em seguida peneirada. As peneiras foram empilhadas na seguinte ordem, começando do fundo: recipiente de fundo, peneira de 80 mesh, peneira de 20 mesh. A biomassa moída foi colocada na peneira de 20 mesh. A peneira foi tampada e agitada por 5 ± 1 min. A fração retida na peneira de 20 mesh (fração +20 mesh) foi moída novamente e peneirada. O material no recipiente de fundo é a fração de finos (-80 mesh). A fração retida na peneira de 80 mesh (fração -20/+80 mesh) foi utilizada na análise composicional. Todas as frações obtidas foram armazenadas em dessecador.

2.2.2 Determinação do teor de umidade

O procedimento adotado para determinação do teor de umidade das amostras baseou-se em NREL LAP *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples* (SLUITER *et al.*, 2008a). A amostra proveniente deste procedimento, ou seja, a biomassa cuja massa foi matematicamente corrigida para a quantidade de umidade presente na amostra no momento da pesagem, foi denominada neste trabalho de amostra absolutamente seca (*aas*).

Três bêqueres de 50 mL foram previamente secos em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 4h e colocados no dessecador para resfriar até temperatura ambiente e depois foram pesados. Pesou-se 2 g de bagaço de cana em cada bêquer e colocou-se as amostras para secar à temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 4h. Na sequência, as amostras foram removidas do forno, e colocadas no dessecador para resfriar até temperatura ambiente quando então foram pesadas.

Retornou-se a amostra para o forno à temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 1h, novamente a amostra foi removida do forno, e colocada no dessecador para resfriar até temperatura ambiente e então foram pesadas. Colocou-se as amostras de volta no forno a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ com

secagem até massa constante (isto é, $\pm 0,1\%$ de mudança na massa percentual de sólidos por 1 hora de reaquecimento da amostra).

O percentual de umidade é dado por:

$$\%Umidade = \frac{massa_{amostra\ original} - massa_{aas}}{massa_{amostra\ original}} \times 100 \quad 2.1)$$

2.2.3 Determinação de cinzas

O procedimento adotado para determinação de cinzas nas amostras baseou-se no trabalho de Gouveia *et al.* (2009). Três cadrinhos de porcelana de 50 mL previamente secos na mufla a 800°C por 30 min e colocados no dessecador para resfriar até temperatura ambiente foram pesados. Pesou-se 1 g de bagaço de cana absolutamente seco em cada cadrinho tarado. As amostras foram previamente secas a 105°C e permaneceram estocadas em dessecador até o uso. Em seguida, a amostra foi calcinada lentamente até 300°C e mais 2 h a 800°C em uma mufla. Deixou-se a temperatura cair até 105°C; manteve-se a 105°C até quando as amostras foram removidas.

Depois de removidas do forno, as amostras foram colocadas no dessecador para resfriar até temperatura ambiente quando então foram pesadas.

A porcentagem de cinzas na amostra absolutamente seca é dada por:

$$\%Cinzas = \frac{massa_{cadrinho\ seco+cinzas} - massa_{cadrinho}}{massa_{aas}} \times 100 \quad 2.2)$$

2.2.4 Determinação de extrativos

O procedimento adotado para determinação de extrativos nas amostras baseou-se em NREL LAP *Determination of Extractives in Biomass* (SLUITER *et al.*, 2008b). Adicionaram-se pérolas de vidro ao balão do extrator juntamente com 190 ± 5 mL de etanol 95%. Pesou-se cerca de 5 g de bagaço em cada cartucho de extração tarado. O aparelho de Soxhlet foi montado e o cartucho inserido no tubo Soxhlet. O aquecimento da manta foi ajustado para fornecer seis ciclos de sifão por hora. Deixou-se refluxar por 6 horas, até que o solvente ao redor do cartucho tornou-se incolor.

Quando o tempo de refluxo foi completado, desligou-se o aquecimento e deixou-se resfriar até temperatura ambiente. O cartucho foi removido e o sólido extraído transferido para um papel de filtro de celulose tarado num funil de Büchner. Lavou-se os sólidos com aproximadamente 100 mL de etanol 95%. Os sólidos foram secos usando filtração a vácuo. Em seguida, foram levados para a estufa a 105°C até massa constante. Após secagem em estufa, pesou-se o papel de filtro com os sólidos.

A porcentagem de extrativos na amostra absolutamente seca é dada por:

$$\%Extrativos = \frac{massa_{aas} - (massa_{papel\ de\ filtro+extraído} - massa_{papel\ de\ filtro})}{massa_{aas}} \times 100 \quad 2.3)$$

2.2.5 Determinação de carboidratos estruturais e lignina

O procedimento adotado para determinação de carboidratos estruturais e lignina nas amostras baseou-se em NREL LAP *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass* (SLUITER *et al.*, 2008b). As amostras utilizadas estavam livres de extrativos e possuíam teor de umidade menor que 10%.

2.2.5.1 Preparação da amostra para análise e hidrólise

Colocou-se 0,3 g de amostra de bagaço em tubos de ensaio tarado. Foram preparados 3 tubos de amostras. Adicionou-se 3 mL de H₂SO₄ 72% (m/m) padronizado (ANEXO A) a cada tubo. Misturou-se com bastão de vidro por 1 min cada tubo e em seguida, foram colocados em banho-maria a 30 ± 1°C por 1h. A cada 10 min as amostras eram agitadas com o bastão sem que fossem removidas do banho. Depois de completada 1h de hidrólise os tubos foram removidos do banho. Diluiu-se o ácido para uma concentração de 4% adicionando 84 mL de água destilada e transferiu-se quantitativamente as amostras para erlenmeyers de 250 mL.

Preparou-se também um padrão de recuperação de açúcares (*sugar recovery standards* - SRS) que foi submetido à hidrólise com ácido sulfúrico 4% e usado para correção de perdas devido à destruição de açúcares durante a hidrólise com ácido diluído. O SRS continha glicose (2 g.L⁻¹), xilose (1g.L⁻¹) e arabinose (0,1 g.L⁻¹). Adicionou-se 0,35 mL de H₂SO₄ 72% (m/m) a 10 mL da solução SRS, as amostras foram feitas em triplicata.

As amostras de bagaço hidrolisado e do SRS foram tampadas e autoclavadas por 1h a 121°C. Após o resfriamento, a solução autoclavada foi filtrada em funil com papel de filtro

previamente pesado. O filtrado foi guardado em bêqueres de 100 mL, para posterior análise de lignina solúvel e carboidratos.

2.2.5.2 Determinação da lignina insolúvel em ácido

Água deionizada foi utilizada para transferir todo o sólido do erlenmeyer para o papel de filtro. Os sólidos foram lavados com no mínimo 50 mL de água destilada. O resíduo insolúvel em ácido contido no papel de filtro foi transferido para cadrinho previamente tarado e seco em estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até massa constante. Na sequência, as amostras foram removidas do forno, resfriadas no dessecador e pesadas.

Como as cinzas presentes no bagaço de cana são insolúveis em ácido, é necessário que estas sejam determinadas no resíduo seco, pela metodologia descrita no item 2.1.3, a fim de evitar a superestimação dos valores da lignina insolúvel.

A porcentagem de lignina insolúvel em ácido (LIA) numa base livre de extrativos é dada por:

$$\%LIA = \frac{Massa_{cadrinho+LIA} - Massa_{cadrinho}}{Massa_{aas}} \times 100 - \%cinzas \quad 2.4)$$

2.2.5.3 Determinação da lignina solúvel em ácido

Diluiu-se cada uma das amostras, transferindo-se determinado volume do hidrolisado para balões volumétricos de 25 mL, e completando-se com água destilada. Mediu-se a absorbância do licor de hidrólise num espectrofotômetro UV a 240 nm.

A quantidade de lignina solúvel em ácido (LSA) numa base livre de extrativos é dada por:

$$\%LSA = \frac{UV_{abs} \times Volume_{filtrado} \times fd}{\varepsilon \times B \times massa_{aas}} \times 100 \quad 2.5)$$

Tendo-se:

UV_{abs} - absorbância média UV para a amostra em 240 nm

$Volume_{filtrado}$ - volume do licor de hidrólise (0,08673 L)

fd - fator de diluição

ε - absorvidade da biomassa a 240 nm ($25 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

B - comprimento do caminho óptico (1 cm)

$massa_{aas}$ - massa da amostra absolutamente seca (g)

A quantidade total de lignina numa base livre de extrativos é dada por:

$$\%Lignina_{livre\ de\ extrativos} = \%LIA + \%LSA \quad 2.6)$$

Para calcular o valor de lignina total na amostra original de bagaço:

$$\%Lignina_{original} = (\%Lignina_{livre\ de\ extrativos}) \times \frac{(100 - \%Extrativos)}{100} \quad 2.7)$$

2.2.5.4 Determinação dos carboidratos estruturais

Para quantificação das concentrações dos carboidratos (celobiose, glicose, xilose e arabinose) nas amostras utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography - HPLC*).

Para os padrões de recuperação de açúcar (SRS), calculou-se a quantidade de cada açúcar na solução recuperada após a hidrólise com ácido diluído.

$$\%R_{açúcar} = \frac{C_{SRS\ detectada\ por\ HPLC}\ (g \cdot L^{-1})}{C_{SRS\ antes\ da\ Hidrólise}\ (g \cdot L^{-1})} \times 100 \quad 2.8)$$

Para calcular a concentração de açúcares poliméricos a partir da concentração dos correspondentes açúcares monoméricos, utilizou-se uma correção anidra de 0,88 (ou 132/150) para pentoses (xilose e arabinose), uma correção de 0,90 (ou 162/180) para hexoses (glicose) e uma correção de 0,95 (ou 342/360) para celobiose.

$$C_{anidro} = \frac{C_{HPLC} \times fd \times \text{correção anidra}}{\%R_{açúcar}/100} \quad 2.9)$$

Em que:

C_{HPLC} - concentração de um açúcar como determinado por HPLC ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

fd - fator de diluição

A porcentagem de cada açúcar numa base livre de extractivos é dada por

$$\% \text{Açúcar}_{livre\ de\ extractivos} = \frac{C_{anidro} \times Volume_{filtrado}}{massa_{aas}} \times 100 \quad 2.10)$$

sendo $Volume_{filtrado}$ - volume de filtrado (0,08673 L).

Para calcular a porcentagem de cada açúcar na amostra original de bagaço tem-se:

$$\% \text{Açúcar}_{original} = (\% \text{Açúcar}_{livre\ de\ extractivos}) \times \frac{(100 - \% \text{Extractivos})}{100} \quad 2.11)$$

2.3 Fracionamento do Bagaço de Cana

Foram realizados diferentes métodos de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar a fim de avaliar os efeitos de cada tratamento aos componentes macromoleculares do material. A hidrólise com ácido fosfórico concentrado tem como principal foco a disponibilização da glicose proveniente da celulose. A hidrólise com ácido fosfórico diluído remove principalmente as hemiceluloses, gerando xilose ou seu produto de desidratação, furfural, a depender das condições operacionais utilizadas. O processo Organossolve etanol/água é responsável prioritariamente pela solubilização e consequente extração da lignina do bagaço.

2.3.1 Hidrólise com ácido fosfórico concentrado

A metodologia utilizada para a sacarificação da celulose foi baseada no trabalho de Janga *et al.* (2012). A sacarificação foi realizada em dois estágios: descristalização e hidrólise.

2.3.1.1 Descristalização

Para realização do experimento, 3g do bagaço absolutamente seco foram misturados com solução de ácido fosfórico em erlenmeyers de 250mL. A mistura foi colocada na mesa agitadora ajustada nas temperaturas definidas a uma velocidade de 200rpm. Todos os experimentos no estágio de descristalização foram realizados com razão líquido/bagaço mantida constante a 15 g de água/g de bagaço para garantir o molhamento completo de toda biomassa e minimizar os efeitos de difusão devido a limitações de agitação. A Tabela 2.1 apresenta as condições operacionais testadas. Foram avaliadas as 27 possíveis combinações para otimização do experimento.

Tabela 2.1 Condições operacionais do estágio de descristalização

| TEMPERATURA (°C) | TEMPO (min) | CONCENTRAÇÃO (% m/m) |
|------------------|-------------|----------------------|
| 35 | 60 | 65 |
| 50 | 120 | 72,5 |
| 65 | 180 | 80 |

2.3.1.2 Hidrólise

Depois da descristalização, a mistura de ácido fosfórico e bagaço descristalizado foi diluída com água destilada para uma concentração de ácido de 20% (m/m) e hidrolisado a 100°C em banho-maria por 3h para garantir que a hidrólise fosse completa. Após este tempo, a mistura reacional foi resfriada em banho de gelo para interromper a reação. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo para separar a lignina sólida da solução de açúcares e ácidos. O resíduo sólido foi lavado com água destilada, seco na estufa a 105°C por 24h, colocado no dessecador para resfriar até temperatura ambiente quando então foi pesado. Depois de pesado, o material foi triturado e determinaram-se carboidratos estruturais e lignina seguindo o procedimento descrito no item 2.1.5. A solução de açúcares e ácidos foi então neutralizada com hidróxido de cálcio até o pH atingir valor entre 5 e 6. A solução neutralizada foi filtrada para separar o precipitado $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ da solução de açúcares. As amostras foram filtradas em filtros de seringa Millipore® 0,2 µm e diluídas em água (se necessário), e em seguida analisadas por HPLC. As análises de carboidratos e seus derivados foram realizadas conforme descrito no item 2.3. Para avaliar apenas o efeito da descristalização, a etapa da hidrólise foi realizada nas mesmas condições operacionais para todas as amostras.

2.3.2 *Hidrólise catalisada por ácido fosfórico diluído*

A metodologia utilizada para extrair as hemiceluloses do bagaço de cana-de-açúcar foi baseada no trabalho de Gámez *et al.* (2006). O bagaço absolutamente seco utilizado nos experimentos foi moído e peneirado em tela de 2 mm de abertura. O bagaço foi hidrolisado usando H_3PO_4 diluído e o processo foi realizado num reator descontínuo pressurizado, modelo PARR 4531 com capacidade de 1L, acoplado a um controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843, com controle de pressão e agitação. O controlador de temperatura do sistema do tipo PID (PARR 4843) foi conectado a dois termopares. Durante toda a reação uma válvula solenóide controlou o fluxo de água através de uma serpentina imersa na fase líquida, para manter o sistema isotérmico. A agitação foi realizada por um agitador mecânico que contribuiu para homogeneizar o meio reacional.

A razão água/bagaço foi mantida constante a 8 g de água/g de bagaço. Para realização do experimento, a solução de H₃PO₄ e o bagaço foram adicionadas ao reator e mantidos à temperatura e agitação constantes. Duas condições operacionais foram avaliadas: (i) solução de H₃PO₄ 4% (m/m), temperatura de 122°C e 500 rpm, e (ii) solução de H₃PO₄ 6% (m/m), temperatura de 134°C e 500 rpm. Ao atingir a temperatura desejada, a pressão permanecia constante (cerca de 1,1 bar). Depois de estabelecidas todas as condições operacionais, após cerca de 30 min, iniciou-se a coleta das amostras, sendo esta considerada o tempo zero. As amostras foram então coletadas a intervalos determinados. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, filtradas em filtros de seringa Millipore® 0,2 µm e diluídas em água (se necessário), e em seguida analisadas por HPLC. As análises de carboidratos e seus derivados foram realizadas conforme descrito no item 2.3.

Depois da extração das hemiceluloses, o material fibroso foi lavado com água para remover açúcares dissolvidos na fase líquida e em seguida, colocado em estufa para secar a 60°C por no mínimo 24h. Após a secagem, o material foi removido do forno e colocado no dessecador para resfriar até temperatura ambiente quando então foi pesado. A amostra foi moída em moinho de facas padrão com tela de 2 mm e armazenada em recipiente fechado para posterior determinação de carboidratos e lignina seguindo o procedimento descrito no item 2.1.5.

2.3.3 Processo Organossolve etanol/água

A metodologia utilizada para separar a lignina do bagaço de cana-de-açúcar foi baseada no trabalho de Area *et al.* (2009). O bagaço utilizado nos experimentos foi moído e peneirado em tela de 2 mm. O bagaço foi deslignificado pelo processo Organossolve etanol/água realizado no mesmo reator descontínuo pressurizado utilizado no experimento de hidrólise com ácido diluído.

As razões de etanol/água (licor) e licor/bagaço foram mantidas constantes a 50% (%v/v) e 14/1 (v/m), respectivamente. Para realização do experimento, licor e bagaço foram adicionadas ao reator e mantidos à temperatura e agitação constantes de 175°C e 500 rpm, respectivamente. Ao atingir a temperatura desejada, a pressão permanecia constante (cerca de 12 bar). Depois de estabelecidas todas as condições operacionais iniciou-se a coleta das amostras, sendo esta considerada o tempo zero. As amostras foram então coletadas a intervalos determinados. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente,

filtradas em papel de filtro faixa branca para serem: (i) diluídas em água e novamente filtradas em filtros de seringa Millipore® 0,2 µm para análise de carboidratos e derivados por HPLC, ou (ii) diluídas em etanol para análise de lignina solúvel por espectrofotometria. As análises de lignina, carboidratos e seus derivados foram realizadas conforme descrito nos itens 2.1.5.3 e 2.3.

Depois do fracionamento, o material fibroso foi lavado com solução de etanol 50% (%v/v) para remover o licor residual e em seguida, colocado em estufa para secar a 60°C por no mínimo 24h. Após a secagem, o material foi removido do forno e colocado no dessecador para resfriar até temperatura ambiente quando então foi pesado. A amostra foi moída em moinho de facas padrão com tela de 2 mm e armazenada em recipiente fechado para posterior determinação de carboidratos e lignina seguindo o procedimento descrito no item 2.1.5.

2.4 Métodos cromatográficos

2.4.1 *Quantificação de carboidratos*

Para quantificação das concentrações dos carboidratos (celobiose, glicose, xilose e arabinose) nas amostras utilizou-se uma interface Varian Star e um detector de índice de refração modelo 350 RI. No método cromatográfico aplicado recorreu-se a um sistema de colunas em série: Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%) (300 mm x 7,8 mm d.i., 8 µm; Phenomenex) seguida pela coluna Biorad HPX-87H (300 mm x 7,8 mm d.i., 9 µm; Aminex). Estas foram operadas em temperatura controlada de 55°C, acopladas ao cromatógrafo Varian ProStar. A fase móvel era uma solução de H₂SO₄ 0,005 mol·L⁻¹ preparada com água ultrapura filtrada e degaseificada com fluxo de 0,6 mL·min⁻¹.

2.4.2 *Determinação de ácidos orgânicos*

Para quantificação das concentrações dos ácidos acético e fórmico nas amostras utilizou-se o mesmo sistema cromatográfico aplicado na determinação de carboidratos.

2.4.3 *Determinação de derivados furânicos*

Para quantificação das concentrações do HMF e furfural nas amostras utilizou-se uma interface Varian Star e detector de UV modelo PDA 335. No método cromatográfico aplicado recorreu-se a uma coluna C18 aço inox (250 mm x 4,6 mm d.i., 5 µm; Varian) operada em temperatura controlada de 22°C, acoplada ao cromatógrafo Varian. A fase móvel era uma

solução de CH₃CN (5% v/v) preparada com água ultrapura filtrada e degaseificada com fluxo de 1,0 mL·min⁻¹.

2.5 Metodologia de cálculos, estimativa de parâmetros e simulação dos comportamentos dos processos de fracionamento

A eficiência de cada tratamento foi avaliada pela porcentagem de solubilização do material sólido. A porcentagem de solubilização foi calculada pela equação:

$$\% \text{ solubilização} = \frac{(\text{massa da amostra inicial} - \text{massa de sólido tratado})}{\text{massa da amostra inicial}} \times 100 \quad (2.12)$$

A modelagem dos processos de disponibilização de açúcares e lignina e formação de produtos de desidratação em reator de batelada foi formulada segundo a constituição das equações de balanço de massa referentes aos reagentes e produtos presentes na fase líquida para cada uma das reações envolvidas.

Para resolução dos sistemas de equações não lineares formuladas recorreu-se ao método de Runge-Kutta de 4^a ordem associado à minimização de uma função objetivo (somatório dos erros quadrados) para otimização dos parâmetros. Os sistemas de equações foram resolvidos através do *software* MatLab®.

CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE DISPONIBILIZAÇÃO DE MONOSSACARÍDEOS E LIGNINA

Tendo em vista a descrição do comportamento operacional dos processos de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar foram propostos modelos fenomenológicos transientes isotérmicos baseados nos balanços de massa dos componentes presentes nos meios reacionais. Foram tomadas como referência as avaliações cinético-operacionais envolvendo os processos de hidrólise ácida e Organossolve, conduzidos em reator de batelada.

3.1 Mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas da celulose e hemicelulose

O mecanismo proposto para a hidrólise ácida das ligações glicosídicas dos constituintes da fração carboidrato acontece em quatro etapas (Figura 3.1).

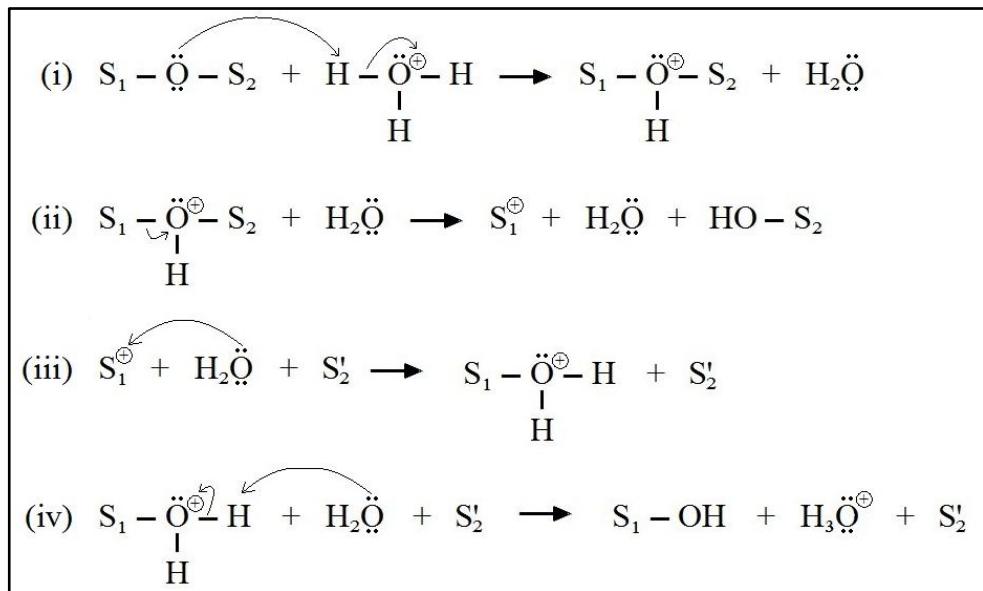
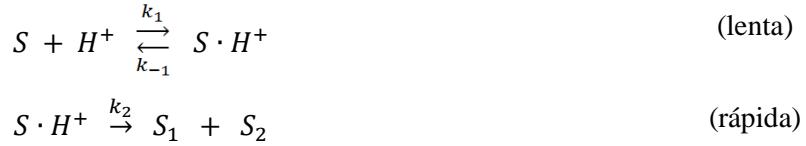


Figura 3.1 Mecanismo molecular de hidrólise ácida de ligações glicosídicas das frações carboidrato

A primeira etapa inicia-se com o íon hidrônio, formado pelo próton de um catalisador ácido na presença de uma molécula de água, que reage rapidamente com o oxigênio glicosídico, o qual une as unidades sacarídeas (S_1 e S_2) que compõe o polissacarídeo, formando o ácido conjugado. A segunda etapa é a quebra da ligação C–O do ácido conjugado com a formação de um carbocátion e liberação de uma molécula de sacarídeo (S_2 –OH ou S'_2). Na terceira etapa ocorre uma rápida adição de uma molécula de água ao carbocátion. Na última etapa, outra molécula de água ataca o intermediário formado liberando uma segunda molécula de sacarídeo (S_1 –OH) e o íon hidrônio que deu início à reação.

As etapas elementares para a hidrólise ácida dos sacarídeos (S) podem ser descritas pelas seguintes equações:



A taxa de reação para o intermediário reativo, $S \cdot H^+$, é representada por:

$$\frac{dC_{S \cdot H^+}}{dt} = k_1 C_{H^+} C_s - k_{-1} C_{S \cdot H^+} - k_2 C_{S \cdot H^+} \quad (3.1)$$

Considerando que o intermediário reativo, $S \cdot H^+$, aproxima-se do estado estacionário pode-se assumir que:

$$\frac{dC_{S \cdot H^+}}{dt} \approx 0 \quad (3.2)$$

Igualando as Equações 3.1 e 3.2, tem-se

$$k_1 C_{H^+} C_s - k_{-1} C_{S \cdot H^+} - k_2 C_{S \cdot H^+} = 0 \quad (3.3)$$

ou ainda,

$$C_{S \cdot H^+} = \frac{k_1 C_{H^+} C_s}{(k_{-1} + k_2)} = k_I C_{H^+} C_s \quad (3.4)$$

A concentração de ácido varia durante a reação podendo ser descrita por:

$$C_{H^+} = C_{H_0^+} - C_{S \cdot H^+} \quad (3.5)$$

Substituindo a Equação 3.4 na Equação 3.5, obtém-se:

$$C_{H^+} = C_{H_0^+} - k_I C_{H^+} C_s \quad (3.6)$$

Rearranjando a Equação 3.6:

$$C_{H^+} = \frac{C_{H_0^+}}{1 + k_I C_s} \quad (3.7)$$

Admitindo que a segunda etapa do mecanismo seja a mais rápida, tem-se que $k_2 \gg k_1$ e também $k_2 \gg k_{-1}$, sabendo que $k_I = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$ é possível dizer que $k_I \ll 1$. Logo, pode-se assumir que a concentração de ácido durante a evolução da reação é constante e igual a concentração inicial ($C_{H^+} \approx C_{H_0^+}$).

3.2 Avaliação cinética da hidrólise da fração celulósica

Durante a hidrólise da biomassa, assume-se que as frações carboidratos da biomassa, celulose e hemicelulose, têm reatividades diferentes e não interferem uma na outra. A celulose é despolimerizada em glicose, a qual é desidratada produzindo HMF, componente que pode ainda ser convertido nos ácidos fórmico e levulínico na razão molar de 1:1. Paralelamente, a glicose pode ainda ser degradada em compostos húmicos (huminas). A hidrólise da fração celulósica pode ser representada de modo simplificado pelo esquema mostrado na Figura 3.2.

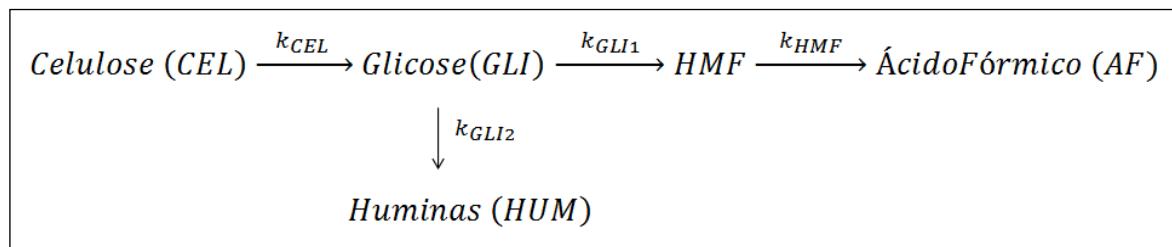


Figura 3.2 Esquema reacional da hidrólise ácida da fração celulósica do bagaço de cana

O desenvolvimento do modelo cinético para a hidrólise da fração celulósica do bagaço considera como hipóteses:

- (i) todas as equações das taxas de reação foram quantificadas como sendo de pseudoprimeira ordem, ou seja, assume-se que a concentração de ácido fosfórico (catalisador da reação) ou ácido acético (autocatálise) é constante durante o processo.
- De modo geral,

$$r = k' C_{H^+} C_{Sacarídeo} = k C_{Sacarídeo} \quad (3.8)$$

- (ii) a hidrólise da celulose em glicose em meio aquoso ocorre pela ruptura da ligação β -1,4-glicosídica, e sua taxa de reação de pseudoprimeira ordem ($k_{CEL} = k'_{CEL} C_{H^+}$) pode ser expressa como:

$$r_{CEL} = k_{CEL} C_{CEL} \quad (3.9)$$

- (iii) paralelamente à desidratação da glicose a HMF, com perda de três moléculas de água, ocorre a decomposição do açúcar a produtos indesejáveis, representados neste trabalho pelas huminas. Estas taxas de reação foram definidas respectivamente como:

$$r_{GLI1} = k_{GLI1} C_{GLI} \quad (3.10)$$

$$r_{GLI2} = k_{GLI2} C_{GLI} \quad (3.11)$$

- (iv) para baixas concentrações de HMF, a decomposição do HMF em huminas é desprezível (GIRISUTA *et al.*, 2103), mas sua conversão em ácido fórmico deve ser considerada. Assim sua taxa de reação pode ser escrita como:

$$r_{HMF} = k_{HMF} C_{HMF} \quad (3.12)$$

O comportamento cinético dos processos é descrito elaborando-se o balanço de massa para o reator descontínuo. O balanço de massa para um componente reagente i pode ser expresso em função das taxas de consumo/produção de cada componente:

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm r_i \quad (3.13)$$

Com base no esquema reacional apresentado na Figura 3.2, para os componentes são escritas as seguintes equações de balanço:

$$\frac{dC_{CEL}}{dt} = -r_{CEL} \quad (3.14)$$

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = r_{CEL} - r_{GLI1} - r_{GLI2} \quad (3.15)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = r_{GLI1} - r_{HMF} \quad (3.16)$$

$$\frac{dC_{AF}}{dt} = r_{HMF} \quad (3.17)$$

De forma detalhada, com introdução das taxas de reação (Equações 3.9 a 3.12), obtém-se as equações seguintes:

$$\frac{dC_{CEL}}{dt} = -k_{CEL}C_{CEL} \quad (3.18)$$

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = k_{CEL}C_{CEL} - (k_{GLI1} + k_{GLI2})C_{GLI} \quad (3.19)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_{GLI1}C_{GLI} - k_{HMF}C_{HMF} \quad (3.20)$$

$$\frac{dC_{AF}}{dt} = k_{HMF}C_{HMF} \quad (3.21)$$

tendo-se que para $t = 0$, $C_{CEL} = C_{CEL_0}$, $C_{GLI} = 0$ e $C_{HMF} = 0$.

3.3 Avaliação cinética da hidrólise da fração hemicelulósica

A hemicelulose é hidrolisada a xilose e arabinose, as quais são desidratadas a furfural e/ou decompostas em huminas, enquanto o furfural pode ser degradado em resinas. Ocorre ainda a liberação de ácido acético a partir dos grupos acetil da hemicelulose. A hidrólise da fração hemicelulósica pode ser representada de modo simplificado pelo esquema mostrado na Figura 3.3.

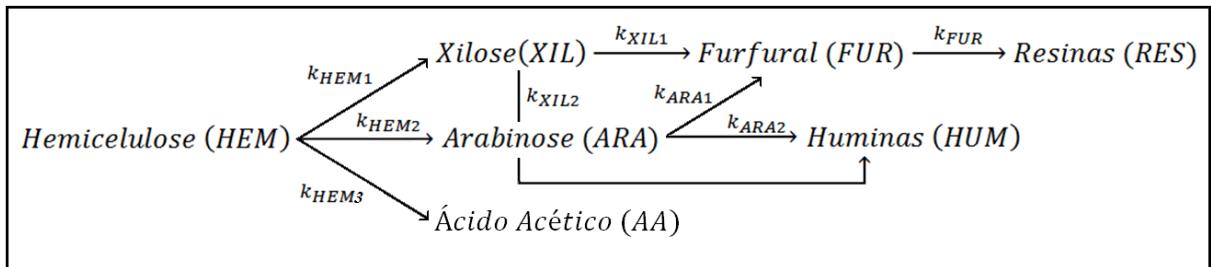


Figura 3.3 Esquema reacional da hidrólise ácida da fração celulósica do bagaço de cana

Para o desenvolvimento do modelo cinético para a hidrólise da fração hemicelulósica do bagaço foram consideradas todas as expressões das taxas de reação como sendo de pseudoprimeira ordem. Outras hipóteses a serem consideradas são:

- (i) na hidrólise da hemicelulose ocorre formação de xilose e arabinose, além da liberação de ácido acético, e as taxas de reação podem ser expressa como:

$$r_{HEM1} = k_{HEM1}C_{HEM} \quad (3.22)$$

$$r_{HEM2} = k_{HEM2}C_{HEM} \quad (3.23)$$

$$r_{HEM3} = k_{HEM3} C_{HEM} \quad (3.24)$$

- (ii) simultaneamente à desidratação das pentoses a furfural ocorre a decomposição dos açúcares a huminas. Estas taxas de reação foram definidas como:

$$r_{XIL1} = k_{XIL1} C_{XIL} \quad (3.25)$$

$$r_{XIL2} = k_{XIL2} C_{XIL} \quad (3.26)$$

$$r_{ARA1} = k_{ARA1} C_{ARA} \quad (3.27)$$

$$r_{ARA2} = k_{ARA2} C_{ARA} \quad (3.28)$$

- (iii) a decomposição do furfural em resinas deve ser considerada, e sua taxa de reação pode ser escrita como:

$$r_{FUR} = k_{FUR} C_{FUR} \quad (3.29)$$

O comportamento cinético dos processos é descrito elaborando-se o balanço de massa para o reator descontínuo (Equação 3.13). Com base no esquema reacional apresentado na Figura 3.3, para os componentes podem ser escritas as seguintes equações de balanço:

$$\frac{dC_{HEM}}{dt} = -r_{HEM1} - r_{HEM2} - r_{HEM3} \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_{XIL}}{dt} = r_{HEM1} - r_{XIL1} - r_{XIL2} \quad (3.31)$$

$$\frac{dC_{ARA}}{dt} = r_{HEM2} - r_{ARA1} - r_{ARA2} \quad (3.32)$$

$$\frac{dC_{FUR}}{dt} = r_{XIL1} + r_{ARA1} - r_{FUR} \quad (3.33)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = r_{HEM3} \quad (3.34)$$

De forma detalhada, com introdução das taxas de reação (Equações 3.22 a 3.29), obtém-se as equações seguintes:

$$\frac{dC_{HEM}}{dt} = -(k_{HEM1} + k_{HEM2} + k_{HEM3})C_{HEM} \quad (3.35)$$

$$\frac{dC_{XIL}}{dt} = k_{HEM1}C_{HEM} - (k_{XIL1} + k_{XIL2})C_{XIL} \quad (3.36)$$

$$\frac{dC_{ARA}}{dt} = k_{HEM2}C_{HEM} - (k_{ARA1} + k_{ARA2})C_{ARA} \quad (3.37)$$

$$\frac{dC_{FUR}}{dt} = k_{XIL1}C_{XIL} + k_{ARA1}C_{ARA} - k_{FUR}C_{FUR} \quad (3.38)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = k_{HEM3}C_{HEM} \quad (3.39)$$

tendo-se que para $t = 0$, $C_{HEM} = C_{HEM_0}$, $C_{XIL} = 0$, $C_{ARA} = 0$, $C_{FUR} = 0$ e $C_{AA} = 0$.

3.4 Avaliação cinética de deslignificação do bagaço

Para o desenvolvimento do modelo cinético para a deslignificação do bagaço foram consideradas taxas de reação de primeira ordem com relação à lignina residual no bagaço. Assumindo que a taxa de deslignificação é proporcional ao produto da lignina residual pela concentração de etanol no licor para uma dada temperatura, a taxa de reação pode ser expressa como:

$$r_{LIG} = k_{LIG}C_{EtOH}C_{LIG} \quad (3.40)$$

Considerando condições de temperatura e composição do licor constantes, e aplicando a taxa de reação à equação do balanço de massa para o reator em batelada (Equação 3.13), são escritas as seguintes equações de balanço:

$$\frac{dC_{LIG}}{dt} = -r_{LIG} \quad (3.41)$$

$$\frac{dC_{LIG}}{dt} = -k'_{LIG}C_{LIG} \quad (3.42)$$

tendo-se que para $t = 0$, $C_{LIG} = C_{LIG_0}$, na qual C_{LIG_0} é o teor de lignina no bagaço *in natura*. Integrando a Equação 3.42, com a condição inicial $C_{LIG}(0) = C_{LIG_0}$, obtém-se:

$$\ln C_{LIG} = -k'_{LIG}t + \ln C_{LIG_0} \quad (3.43)$$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

No contexto de desenvolvimento de tecnologias que visam o aproveitamento integral do bagaço de cana-de-açúcar através de valorização química do material biomássico, o presente capítulo trata da apresentação dos resultados obtidos nas operações de fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico ou pelo processo Organossolve. Buscou-se convergir para obtenção dos monômeros de cada uma das frações isoladas (celulose, hemicelulose e lignina) como produtos finais do processo. As quantificações cinético-operacionais das etapas de transformação da biomassa foram realizadas.

4.1 Análise composicional do bagaço de cana-de-açúcar

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar foi determinada segundo os procedimentos analíticos experimentais estabelecidos pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL). Os resultados destas análises estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar (% m/m, *aas*)

| CARBOIDRATOS ESTRUTURAIS | |
|----------------------------|------------------|
| Glucanas | 38,38 \pm 1,30 |
| Xilanás | 23,82 \pm 1,92 |
| Arabinanas | 2,00 \pm 0,28 |
| LIGNINA | |
| Lignina insolúvel em ácido | 23,36 \pm 1,86 |
| Lignina solúvel em ácido | 4,03 \pm 0,39 |
| EXTRATIVOS | |
| CINZAS | 5,07 \pm 0,74 |
| | 5,54 \pm 0,66 |

A preparação da biomassa para caracterização incluiu secagem ao ar até o teor de umidade para valores entre $4,23 \pm 0,08\%$ e $9,51 \pm 0,06\%$, moagem e peneiramento que resultaram em partículas de tamanho entre 0,178 e 0,853 mm. Amostras com teor de umidade maior que 10% foram evitadas, pois poderiam fornecer resultados incertos, uma vez que a alta quantidade de água alteraria a concentração do ácido na etapa de hidrólise. A diluição da solução do ácido resultaria em valores menores que os reais dos carboidratos, devido à hidrólise incompleta dos açúcares poliméricos. A hidrólise incompleta formaria açúcares oligoméricos que não são solúveis no ácido a 4% e seriam erroneamente contabilizados como

resíduo insolúvel em ácido, levando consequentemente a um teor de lignina aumentado. Quanto ao tamanho das partículas nas amostras, conseguiu-se uma seleção que evitou partículas menores que 0,178 mm e maiores que 0,853 mm, pois estas poderiam resultar, respectivamente, em um teor de carboidratos menor que o real devido à degradação excessiva dos açúcares ou à hidrólise incompleta dos açúcares poliméricos, respectivamente (HAMES *et al.*, 2008).

O teor de cinzas encontrado nas amostras de bagaço foi $5,54 \pm 0,66\%$ (m/m, *aas*), um valor elevado se comparado aos dados disponíveis sobre amostras de bagaço do Brasil. O teor de cinzas nas amostras brasileiras de bagaço de cana varia de 1,0 a 2,8% (m/m, *aas*) segundo dados da literatura (CANILHA *et al.*, 2012). Em amostras de bagaço estrangeiro o valor do teor de cinzas foi de 6,0% (GIRISUTA *et al.*, 2013). O teor de cinzas nas amostras de bagaço é proveniente de materiais inorgânicos, estruturais ou não, e faz parte da composição total da biomassa. As cinzas estruturais são nutrientes inorgânicos necessários ao desenvolvimento da planta e estão unidas na estrutura física do bagaço, enquanto as cinzas não estruturais se aderem à cana durante a colheita, estocagem ou moagem e podem ser extraídas por lavagem do material. Portanto, o alto teor de cinzas encontrado nas amostras utilizadas neste trabalho deve-se possivelmente a cinzas não estruturais, presentes devido a não lavagem prévia do material. Esta lavagem não foi realizada visando um uso em larga escala do bagaço de cana que seria diretamente levado ao processamento em uma possível biorrefinaria integrada a indústrias sucroalcooleiras.

O teor de extractivos solúveis em etanol encontrados no bagaço foi $5,07 \pm 0,74\%$ (m/m, *aas*), valor comparável aos dados disponíveis. O teor de extractivos nas amostras brasileiras de bagaço de cana varia de 4,6 a 9,1% (m/m, *aas*) segundo dados da literatura (CANILHA *et al.*, 2012). Os materiais solúveis em etanol incluem clorofila, graxas e outros componentes secundários (SLUITER *et al.*, 2008b).

A determinação dos carboidratos estruturais das amostras de bagaço mostrou teor de glucanas igual a $38,38 \pm 1,30$ (m/m, *aas*), teor de xilanias igual a $23,82 \pm 1,92$ (m/m, *aas*) e teor de arabinanas igual a $2,00 \pm 0,28$ (m/m, *aas*), valores comparáveis aos dados disponíveis. Os teores de celulose e hemiceluloses nas amostras brasileiras de bagaço de cana variam de 38,4 a 45,5% (m/m, *aas*) e 22,7 a 27,0% (m/m, *aas*), respectivamente, segundo dados da literatura (CANILHA *et al.*, 2012). Os carboidratos constituem a maior parcela das amostras de biomassa. Carboidratos estruturais constituem a matriz da biomassa, portanto, não são

removidos por lavagem ou extração. O procedimento para quantificá-los usa uma hidrólise ácida em duas etapas, ocorrendo na primeira delas a dissolução da estrutura cristalina da celulose, e na etapa posterior a hidrólise propriamente dita, que converte os carboidratos poliméricos em monoméricos solúveis na solução de ácido, os quais podem ser quantificados por HPLC.

Os teores de lignina encontrados no bagaço foram $23,36 \pm 1,86\%$ (m/m, *aas*) para lignina insolúvel em ácido e $4,03 \pm 0,39\%$ (m/m, *aas*) para lignina solúvel em ácido, valores comparáveis aos dados disponíveis. O teor de lignina nas amostras brasileiras de bagaço de cana varia de 19,1 a 31,4% (m/m, *aas*) segundo dados da literatura (CANILHA *et al.*, 2012). O material insolúvel em ácido pode incluir também cinzas, as quais foram devidamente descontadas.

A variação na composição química de diferentes amostras de bagaço de cana-de-açúcar está associada a muitos fatores, dentre eles, genética da planta, ambiente de cultivo (tipos de solo, temperatura) e condições de processamento, além do uso de diferentes metodologias empregadas na análise composicional (CANILHA *et al.*, 2012).

4.1.1 Avaliação da concentração de ácido sulfúrico na determinação de carboidratos estruturais e lignina

A concentração do ácido sulfúrico utilizada na determinação de carboidratos estruturais e lignina é um fator determinante na eficiência da análise. Por este motivo realizou-se estudo da influência da concentração de ácido com valores em torno do valor de referência (72%), com as concentrações estudadas situando-se nos níveis de 56%, 59% e 85% (m/m) (APÊNDICE A). Os resultados obtidos estão indicados na Figura 4.1.

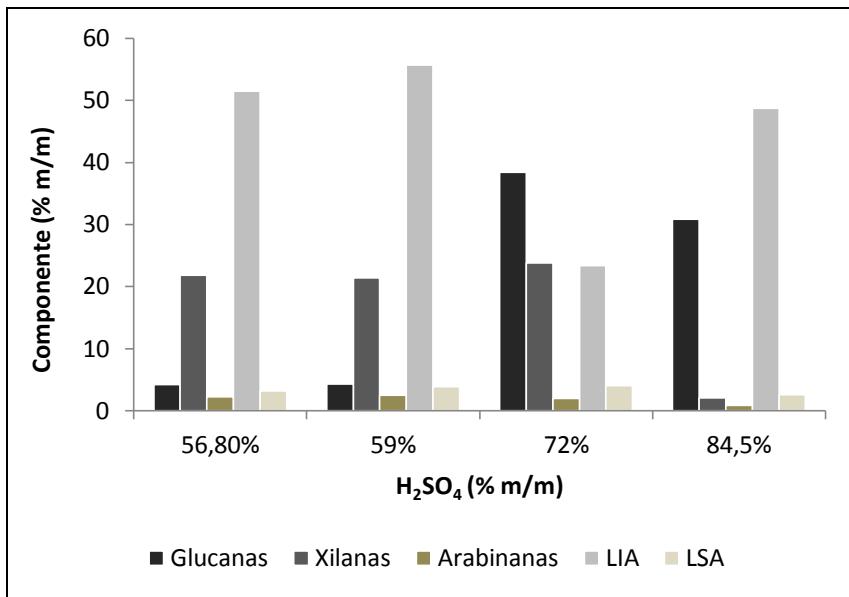


Figura 4.1 Teor dos componentes do bagaço de cana dado por hidrólise realizada com diferentes concentrações de ácido sulfúrico

Amostras obtidas com concentrações de ácido menores que 60% em massa apresentaram valores altos de LIA, baixos valores de glucanas e quantidades de pentosanas muito próximos ao valor de referência, indicando que a hidrólise da fração de polissacarídeos foi incompleta e foi contabilizada como resíduo insolúvel em ácido. O baixo teor de glucanas indica que a fração celulósica praticamente não foi atacada e, ainda, possivelmente a glicose encontrada tenha vindo da fração hemicelulósica, o que concorda com os resultados obtidos por Zhang *et al.* (2006) que evidenciaram operações com concentrações baixas de ácido consideradas suficientes apenas para promover o processo de inchamento da celulose. Neste caso, suas propriedades físicas foram alteradas, mas sua estrutura total ficou preservada.

Amostras obtidas com concentrações de ácido de 84,5% em massa também apresentaram valores altos de LIA, no entanto, a quantidade de glucanas foi ligeiramente menor que o valor de referência e baixos valores de pentosanas foram obtidos, indicando que houve condensação dos produtos de desidratação dos polissacarídeos, e que a maior parte desses produtos foi devida principalmente à desidratação das pentoses (majoritariamente arabinose) a furfural. Os teores de LSA aumentaram com o aumento da concentração de ácido até o valor de 84,5% quando diminuiu, devido ao aumento das reações de condensação da lignina.

Concentrações de ácido entre 60% e 80% (m/m) foram avaliadas por Marabezi (2009), e os resultados obtidos concordaram com o apresentado neste trabalho. Amostras obtidas com

concentração de ácido de 60% em massa apresentaram valores altos de LIA e baixos valores de celulose e hemicelulose. Amostras obtidas com concentração de ácido de 80% em massa também apresentaram valores altos de LIA e baixos valores de celulose e hemicelulose. Na faixa de 65 a 72% os valores obtidos para lignina e carboidratos estruturais foram similares e indicaram hidrólise completa e a não degradação dos açúcares.

4.2 Efeitos de diferentes métodos de fracionamento aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar

Diferentes métodos de fracionamentos foram utilizados na separação dos componentes macromoleculares do bagaço de cana. A Figura 4.2 apresenta o rendimento da solubilização (em relação à massa inicial de amostra) resultante de cada tratamento.

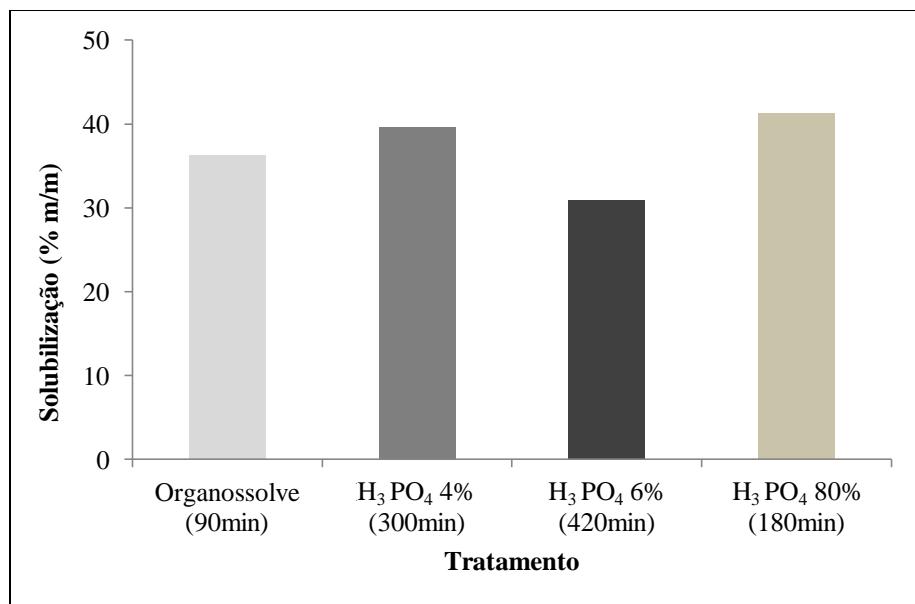


Figura 4.2 Rendimento da solubilização (% m/m) dos diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana

Foram solubilizadas quantidades de lignocelulose entre 30 e 42% (m/m) (APÊNDICE A). Observa-se que para o processo Organossolve, apesar da não adição de qualquer catalisador ácido, o rendimento da solubilização foi semelhante aos tratamentos ácidos. Quanto aos tratamentos com ácido diluído, é possível notar que o aumento da concentração de ácido e do tempo de reação resulta numa menor solubilização da lignocelulose, devido provavelmente a reações entre produtos de desidratação dos açúcares (HMF e furfural) incluindo reações de polimerização, que podem resultar em novos compostos que precipitam como, por exemplo, huminas e pseudolignina (RASMUSSEN *et al.*, 2014). Segundo a

definição proposta por Sannigrahi *et al.* (2011), pseudolignina é um material aromático que produz um valor positivo de lignina Klason (resíduo insolúvel em ácido) e não é derivada da lignina nativa. Para o tratamento com H_3PO_4 a 80% e 50°C, obteve-se rendimento da solubilização similar ao do H_3PO_4 a 4% e 122°C em um tempo de reação mais curto.

Os resultados da caracterização química das frações sólidas obtidas estão mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composição química (% m/m) das diferentes frações sólidas obtidas

| PROCESSO | CELULOSE | HEMICELULOSES | LIGNINA |
|------------------------|----------|---------------|---------|
| Organossolve (90min) | 56,24 | 18,96 | 5,88 |
| H_3PO_4 4% (300min) | 42,82 | 4,84 | 29,28 |
| H_3PO_4 6% (420min) | 33,33 | 3,17 | 36,07 |
| H_3PO_4 80% (180min) | 46,76 | 1,88 | 30,30 |

O processo Organossolve aplicado ao bagaço de cana foi eficiente em reduzir o teor de lignina no material sólido resultante do tratamento da biomassa em relação ao material *in natura*, uma vez que o seu intuito é a solubilização da lignina. Os tratamentos com ácido fosfórico diluído causaram redução no teor de hemiceluloses, por serem estas mais facilmente hidrolisáveis do que a fração celulósica do bagaço. O aumento da concentração de ácido, da temperatura e do tempo de reação resultou na remoção de mais carboidratos do material biomássico. O tratamento com ácido fosfórico concentrado transferiu para a fase líquida principalmente a fração hemicelulósica, no entanto pode-se inferir que a cristalinidade da fração celulósica foi alterada, ainda que permaneça na fase sólida, tornando-a mais suscetível a um ataque químico posterior.

A variação nos teores de celulose, hemiceluloses e lignina entre o bagaço *in natura* e as frações sólidas resultantes da aplicação dos diferentes fracionamentos foi quantificada (APÊNDICE A). Apesar de todos os tratamentos resultarem em rendimentos de solubilização semelhantes, os rendimentos específicos para cada componente mostram os efeitos reais de cada processo sobre o bagaço de cana. Os rendimentos da solubilização específica de cada componente estão mostrados na Figura 4.3.

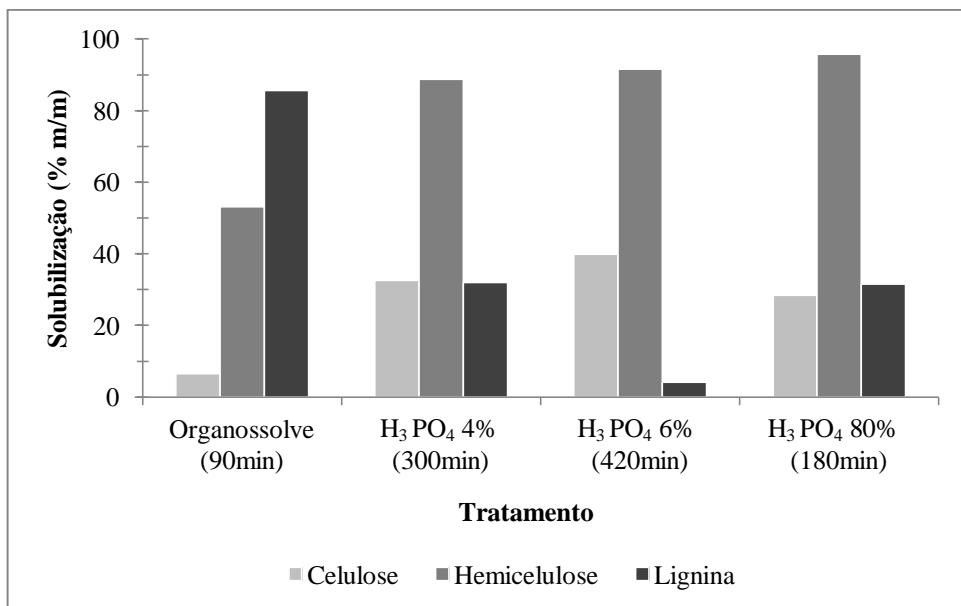


Figura 4.3 Rendimentos da solubilização (% m/m) de celulose, hemicelulose e lignina para diferentes tratamentos

O processo Organossolve mostrou-se capaz de solubilizar grande parte da lignina presente no bagaço (85,6% de rendimento). Segundo Agbor *et al.* (2011), o tratamento é bastante efetivo na dissolução da lignina principalmente em materiais não lenhosos, como é o caso do bagaço da cana-de-açúcar. A fração celulósica foi pouco solubilizada (6,5%) devido às condições moderadas do processo que não foram suficientes para atacar a estrutura cristalina da celulose. A glicose foi contabilizada como proveniente da celulose, no entanto pode ser oriunda da fração hemicelulósica, uma vez que há unidades de glicose nas cadeias hemicelulósicas e esta é mais fácil de ser hidrolisada (GÁMEZ *et al.*, 2006). A fração hemicelulósica alcançou bons rendimentos de solubilização (53,2%) fornecendo uma solução rica em pentoses após a precipitação da lignina. Os produtos de desidratação dos monossacarídeos representaram 0,10% e 0,84% da produção potencial de HMF e furfural, respectivamente.

Os tratamentos com ácido diluído mostraram rendimentos de solubilização das hemiceluloses de 88,68% e 91,51% para H_3PO_4 4% e 6%, respectivamente. As mudanças nas condições operacionais alteraram os rendimentos de solubilização. O aumento da concentração do ácido e da temperatura causou uma maior solubilização de celulose e hemicelulose, dadas as condições mais severas, e diminuição da lignina solubilizada, possivelmente devido à precipitação da lignina solubilizada ou de pseudolignina que pode ter sido formada durante a hidrólise. Para o tratamento com H_3PO_4 a 4%, os produtos de desidratação dos monossacarídeos representaram 0,39% e 3,97% da produção potencial de

HMF e furfural, respectivamente. Para o tratamento com H_3PO_4 a 6%, a produção de HMF e de furfural corresponde a 0,45% e 22,45% do potencial, respectivamente.

O tratamento com H_3PO_4 a 80% resultou na maior solubilização de hemiceluloses (95,72%) dentre todos os processos aplicados. A função primária do ácido concentrado seria solubilizar a celulose, quebrando a estrutura cristalina que a torna pouco suscetível ao ataque ácido. Os resultados obtidos mostram que apenas 28,41% da celulose foram disponibilizados em solução, no entanto o restante desta celulose provavelmente estará mais vulnerável a uma posterior hidrólise (ZHANG *et al.*, 2006). O processo também causou a solubilização de um terço da lignina, pois enquanto o ácido rompe todas as ligações entre os macrocomponentes, possivelmente também promove a hidrólise de partes da molécula da lignina. Houve pouca formação de produtos de desidratação dos açúcares (0,27% e 1,43% do potencial de produção de HMF e furfural, respectivamente).

4.3 Fracionamento do bagaço de cana de açúcar. Hidrólise com ácido fosfórico concentrado.

Para avaliação das condições operacionais ótimas para realização do fracionamento do bagaço de cana com ácido fosfórico concentrado foram testadas diferentes combinações de temperatura, concentração de ácido e tempo de reação (APÊNDICE A). O rendimento teórico (ou máximo potencial de disponibilização) de glicose foi de $11,58\text{ g.L}^{-1}$. As concentrações de glicose disponibilizadas após cada tratamento estão apresentadas na Figura 4.4.

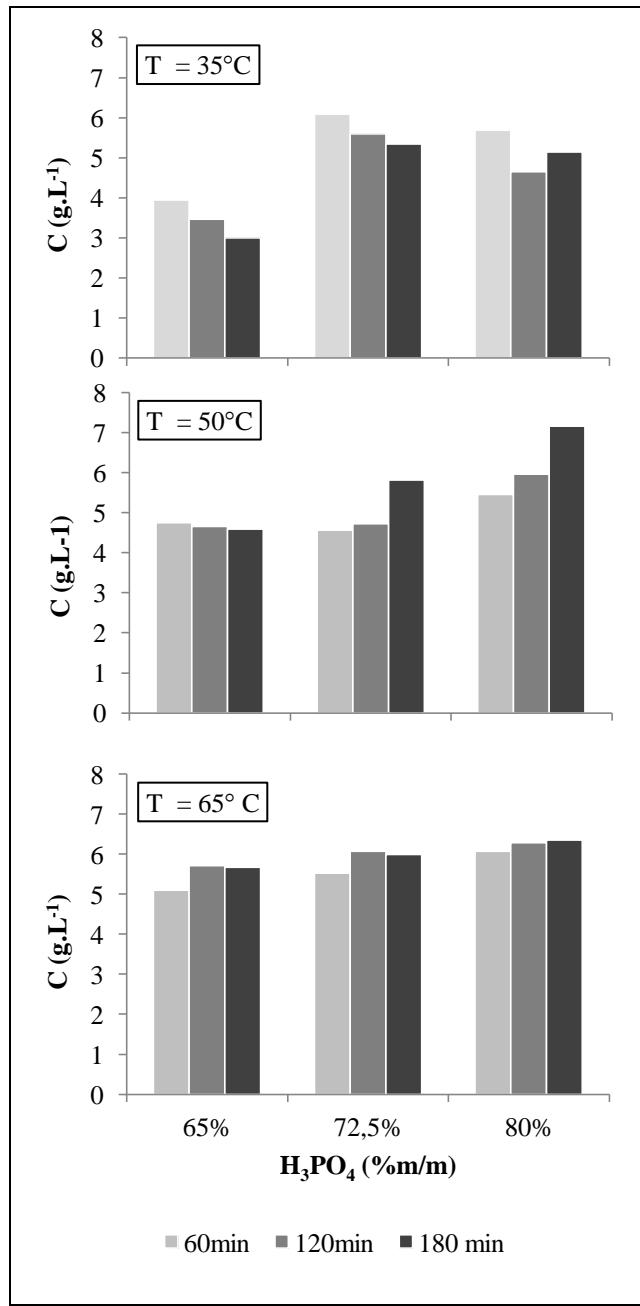


Figura 4.4 Disponibilização da glicose em função da temperatura, concentração de H_3PO_4 e tempo de reação

O aumento da concentração do ácido induz, em geral, a uma maior disponibilização de glicose. O aumento da temperatura para concentrações mais baixas de ácido libera mais glicose, enquanto para concentrações mais altas a glicose atinge um máximo de solubilização e em seguida ocorre degradação do açúcar. O aumento do tempo de reação causa normalmente a degradação da glicose já disponibilizada.

Dentre os tratamentos testados, a condição operacional que apresentou maior rendimento em glicose foi temperatura de 50°C, concentração de H_3PO_4 80% (m/m) e tempo

de reação de 180min. O rendimento obtido para tal condição alcançou 61,83% de disponibilização da glicose. Quanto à desidratação dos monossacarídeos a HMF e furfural, apenas 0,25% do rendimento teórico de HMF foi obtido e 1,96% do rendimento teórico de furfural, sendo importante ressaltar que neste último apenas 6,52% das pentoses presentes no bagaço de cana foram transferidas para a fase líquida. Segundo Janga *et al.* (2012), o rendimento relativamente alto de furfural é devido à vulnerabilidade de degradação da xilose em meio ácido e a relativamente alta estabilidade do furfural, enquanto o baixo rendimento do HMF é atribuído à alta estabilidade da glicose e à instabilidade do HMF frente a reações posteriores. Desse modo, a hidrólise com ácido concentrado mostrou-se eficiente em alcançar alto rendimento de açúcares com pouca desidratação dos monossacarídeos obtidos.

4.3.1 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico concentrado

A avaliação cinética do fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico concentrado foi realizada nas condições que resultaram em maior rendimento de glicose, temperatura de 50°C e concentração de H_3PO_4 80% (m/m) (APÊNDICE A). A Figura 4.5 apresenta as evoluções cinéticas dos componentes obtidos no fracionamento com ácido concentrado em termos das frações celulósica e hemicelulósica.

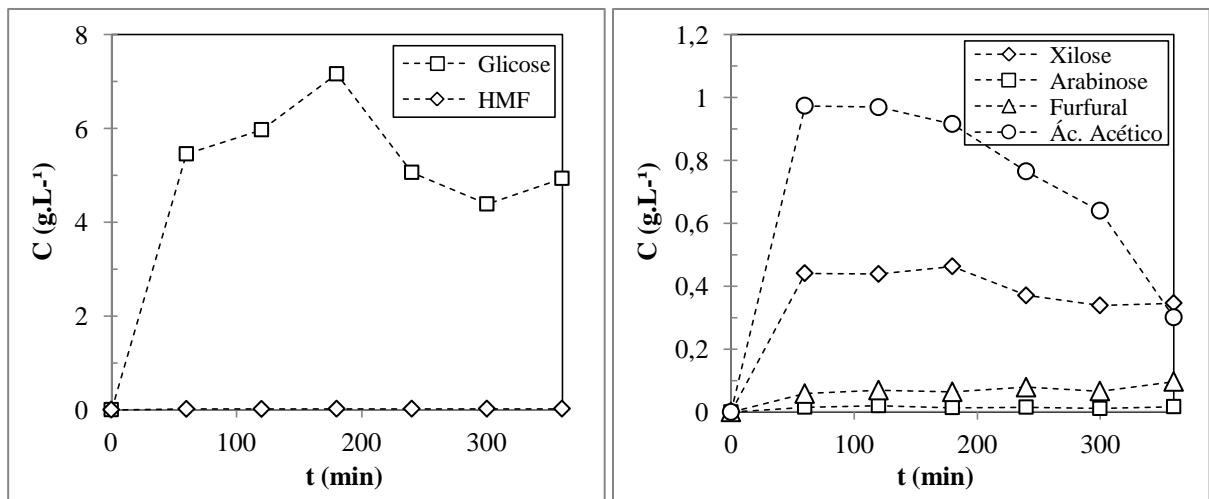


Figura 4.5 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido concentrado. Condições: 50°C; H_3PO_4 80% (m/m); $m_{aas} = 3$ g

Para a fração celulósica, observou-se a disponibilização de grande quantidade de glicose após as duas etapas do tratamento com ácido concentrado. O máximo de liberação de

glicose (61,78% do rendimento teórico) ocorre aos 180 min de reação e a partir desse momento deixou de predominar a dissolução da celulose presente no material e passou a ocorrer a degradação da glicose solubilizada no meio reacional. Nota-se pela baixa produção de HMF (0,25%) que a desidratação da glicose não foi a principal responsável pela diminuição na quantidade de glicose, logo se pode supor que a glicose era convertida a huminas devido à severidade do meio ácido (PATIL *et al.*, 2012). É possível afirmar que para ocorrer a desidratação da molécula de glicose faz-se necessário a presença de mais moléculas de água que seriam responsáveis pela continuidade da reação iniciada pelo ataque do cátion H^+ presente no meio. Não foi detectada a presença de ácido fórmico durante a reação, provavelmente devido à pequena quantidade de HMF produzida. Como já foi observado em trabalho recente (YOON *et al.*, 2014), a reação de hidrólise ácida de biomassas lignocelulósicas gera menor degradação da glicose a ácidos orgânicos do que a hidrólise da biomassa deslignificada nas mesmas condições.

Para a fração hemicelulósica, observou-se a liberação de grande quantidade de ácido acético no início do fracionamento. Após 120 min de reação, a concentração de ácido acético diminui indicando a ocorrência de uma reação de degradação do composto. Quando comparados ao conteúdo de glicose, pequenas quantidades de xilose e arabinose (6,25% e 1,61%, respectivamente) foram encontradas em solução e parte desses açúcares foi desidratada a furfural (1,96%) devido à severidade do meio.

Através de balanço de massa realizado com os dados obtidos das análises das fases líquida e sólida foi (APÊNDICE A) possível calcular que, para o tratamento com ácido fosfórico concentrado, toda celulose extraída do bagaço foi completamente hidrolisada e transferida para o meio reacional na forma de glicose, enquanto que 88,77% da hemicelulose extraída do bagaço por este método foi transferida para a fase líquida na forma oligomérica.

4.4 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico diluído

O fracionamento do bagaço de cana por hidrólise com ácido fosfórico diluído foi realizado sob duas condições: temperatura de 122°C e concentração de H_3PO_4 4% (m/m), e temperatura de 134°C e concentração de H_3PO_4 6% (m/m) (APÊNDICE A). A primeira condição visando à produção de solução rica em xilose, e a outra objetivava a obtenção de

solução rica em furfural. A Figura 4.6 mostra as evoluções cinéticas dos componentes obtidos no fracionamento por ácido diluído das frações celulósica e hemicelulósica.

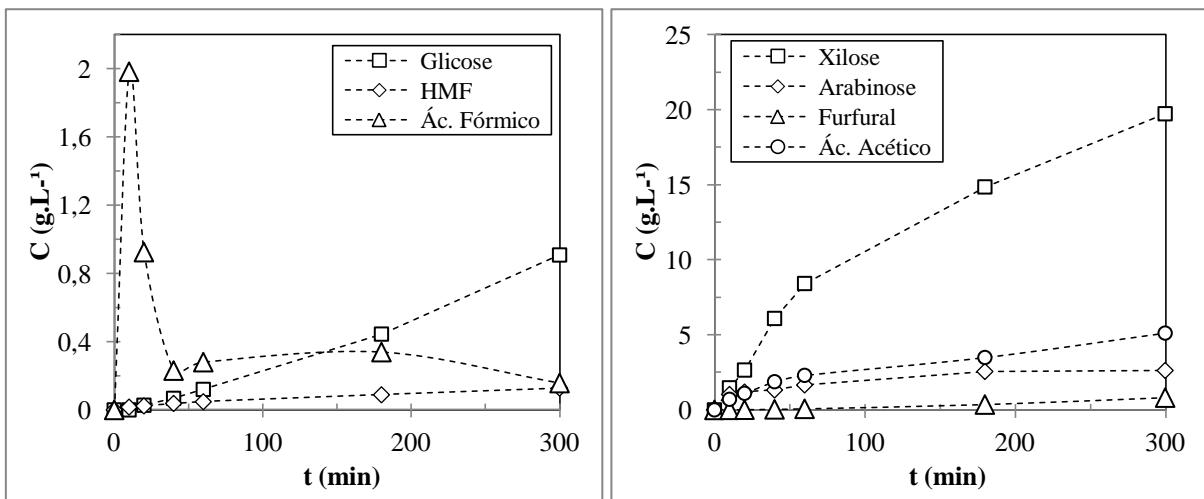


Figura 4.6 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. Condições: 122°C; H₃PO₄ 4% (m/m); $m_{aas} = 93,75$ g

Com relação à fração celulósica, notou-se o aparecimento de glicose na solução, mas em quantidades pequenas (1,71% do rendimento teórico), isto contribuiu diretamente para uma produção mínima de HMF (0,35%). Estes resultados mostram que a celulose foi muito pouco afetada pelo ataque do ácido diluído mesmo em temperaturas elevadas. Resultados similares foram encontrados por Gámez *et al.* (2006) que obtiveram no máximo 6% do rendimento teórico de glicose, com 98% das glucanas permanecendo na fase sólida e concluíram que esta pequena porção hidrolisada pode ser proveniente da fração hemicelulósica.

Quanto à produção do ácido fórmico, houve um pico no início do processo seguido por outro de menor intensidade na metade do tempo total de reação. Esse pico inicial de ácido fórmico não pode ser atribuído à degradação do HMF e do furfural, uma vez que no início da reação esses compostos ainda não estavam presentes no meio reacional. Pode-se, no entanto, sugerir que o ácido fórmico é oriundo da fração hemicelulósica, assim como o ácido acético produzido a partir dos grupos acetil. O ácido fórmico possivelmente seria um intermediário na produção de outro composto dado que em seguida apresentou uma queda significativa na sua concentração. O aumento posterior que pode ser observado pode então ser atribuído à degradação dos derivados furânicos.

Na fração hemicelulósica observou-se a solubilização de uma quantidade significativa de xilose (58,30% do rendimento teórico) e de arabinose (92,60%) contidas no bagaço de cana. A presença de uma quantidade pequena de furfural (3,49%) indica que as condições operacionais utilizadas não foram severas a ponto de desidratar todas as pentoses, preservando-as no meio reacional. Segundo Gámez *et al.* (2006), a formação de furfural é devida principalmente à decomposição da arabinose e reações de decomposição da xilose só foram observadas para concentrações mais elevadas de ácido fosfórico e tempos de reação maiores. Ainda assim, houve a diminuição de apenas 8% da concentração máxima de xilose. Estes resultados indicam que aumentar apenas a concentração de ácido fosfórico não seria suficiente para aumentar a produção de furfural, logo se optou por elevar também a temperatura de reação a fim de obter maiores rendimentos de furfural.

A Figura 4.7 mostra as evoluções cinéticas dos componentes das frações celulósica e hemicelulósica obtidos no fracionamento por ácido diluído, para concentração de ácido fosfórico e temperatura mais elevadas.

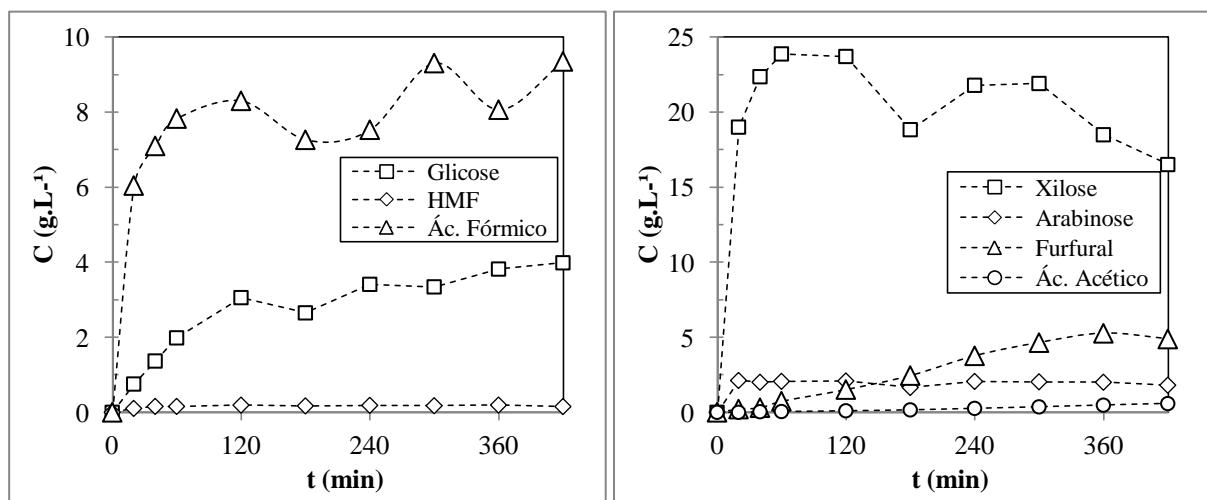


Figura 4.7 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes disponibilizados pelo processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. Condições: 134°C; H_3PO_4 6% (m/m); $m_{aas} = 75$ g

Nas condições mais elevadas observou-se que o aumento na temperatura e na concentração de ácido resultou numa produção quatro vezes maior que o máximo de ácido fórmico obtido em condições mais amenas. Esta condição também quadruplicou a concentração de glicose em solução (7,47% do rendimento teórico), no entanto não houve grande alteração no conteúdo de HMF em solução (0,51%), indicando que o HMF produzido foi rapidamente decomposto a ácido fórmico.

A produção máxima de xilose alcançou 70,57% do rendimento teórico e houve solubilização teórica de 73,59% da arabinose contida no bagaço de cana, no entanto é possível que toda a arabinose tenha sido solubilizada nos instantes iniciais da reação ou ainda durante o período de aquecimento do reator até atingir a temperatura de operação. Notou-se ainda um alto conteúdo de furfural em solução (22,41% do rendimento teórico), obtido devido ao aumento na temperatura de reação. No entanto, após 360 min de reação ocorreu a degradação do furfural. Segundo Danon *et al.* (2014), o furfural se degrada rapidamente em soluções complexas de sacarídeos, especialmente em presença de glicose devido aos ácidos orgânicos (fórmico e levulínico) formados da degradação do açúcar.

Através de balanço de massa realizado com os dados obtidos das análises das fases líquida e sólida (APÊNDICE A) foi possível avaliar que, para o tratamento com ácido fosfórico diluído a 4%, a maior parte da celulose extraída do bagaço (90,19%) foi transferida para o meio reacional na forma de oligômeros de glicose, enquanto que apenas uma pequena quantidade (9,43%) da hemicelulose extraída do bagaço por este método foi transferida para a fase líquida na forma oligomérica. Para o tratamento com ácido fosfórico diluído a 6%, os valores obtidos foram 80,26% e 20,72%, para celulose e hemicelulose respectivamente, mostrando que condições mais severas favorecem a quebra dos oligômeros de glicose e causa efeito contrário nos oligômeros derivados da hemicelulose, fato que pode estar associado à formação de huminas pela polimerização de pentoses solubilizadas no meio reacional.

4.5 Avaliação cinética experimental do fracionamento do bagaço de cana via processo Organossolve

O fracionamento do bagaço de cana pelo processo Organossolve utilizando etanol 50% (v/v) como solvente da lignina foi realizado a 175°C durante 90min (APÊNDICE A). As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as evoluções cinéticas de todos componentes obtidos no fracionamento pelo processo Organossolve.

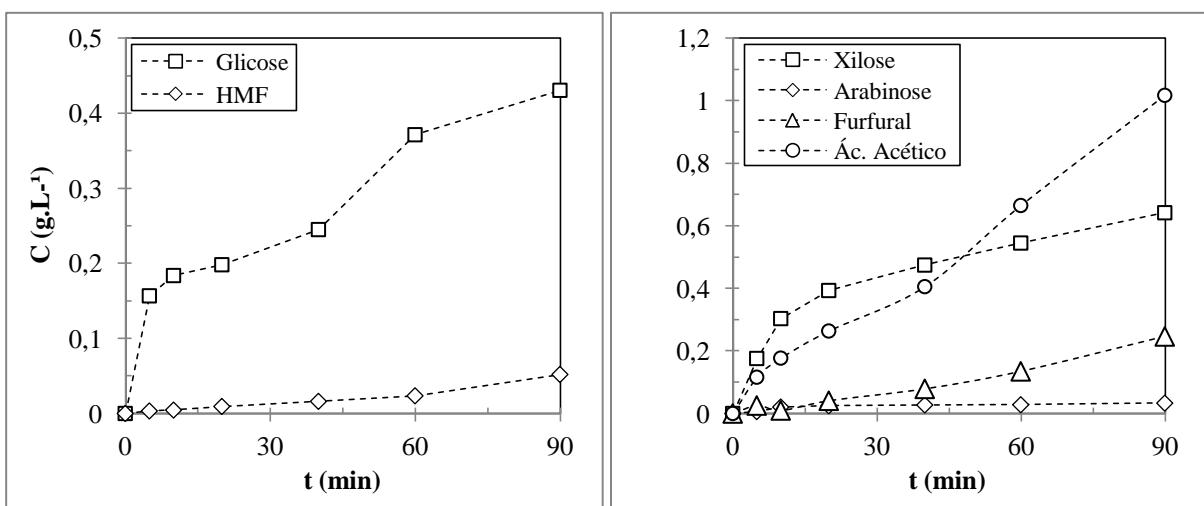


Figura 4.8 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes carboidratos disponibilizados no fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organossolve. Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v); $m_{aas} = 35,71$ g

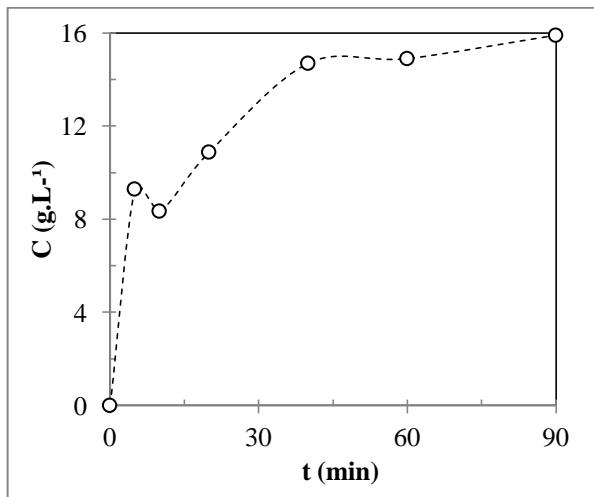


Figura 4.9 Evolução cinética da concentração de lignina disponibilizada no fracionamento do bagaço de cana pelo processo Organossolve. Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v); $m_{aas} = 35,71$ g

Nas condições praticadas via processo Organossolve foi observado que referente às frações carboidrato, apenas pequenas quantidades dos monossacarídeos foram encontradas em solução, assim quantificadas: 1,41% do rendimento teórico de glicose, 1,85% de arabinose e 3,31% de xilose. A concentração de ácido acético foi comparável àquela obtida na hidrólise por ácido fosfórico concentrado evidenciando a acidificação do meio durante todo o processo. Essa acidez foi responsável pela desidratação de parte dos açúcares solubilizados no meio reacional produzindo pequenas quantidades de HMF e furfural, 0,23% e 1,86% do rendimento teórico, respectivamente. Ácido fórmico não foi detectado no meio reacional durante o processo, indicando que não houve decomposição dos compostos furânicos.

Quanto à lignina, a deslignificação do bagaço de cana alcançou 85,63% do rendimento teórico. Area *et al.* (2009) obtiveram resultados similares na deslignificação do bagaço de cana, 84,3% e 85,2% aos 90min e 240min, respectivamente. Os autores concluíram que o fracionamento pode ser interrompido aos 90 min de reação uma vez que tempos mais longos resultaram em uma diferença menor que 1% na lignina residual do material fibroso.

Através de balanço de massa realizado com os dados obtidos das análises das fases líquida e sólida (APÊNDICE A) foi possível calcular que, na aplicação do tratamento Organossolve, grande parte da celulose e da hemicelulose extraídas do bagaço foi transferida para o meio reacional na forma oligomérica, 74,65% e 80,10% respectivamente. Isto indicou que o ácido acético liberado não foi suficiente para hidrolisar de maneira significativa os polissacarídeos dissolvidos no meio reacional.

4.6 Modelagem matemática do comportamento cinético dos processos de fracionamento

As soluções das equações de balanço via Método de Runge-Kutta de 4^a ordem forneceram valores calculados das concentrações dos componentes da biomassa bagaço de cana em termos dos tempos de reação, os quais foram comparados aos valores experimentais destas concentrações (APÊNDICE A). Otimizações paramétricas foram efetuadas garantindo os menores desvios possíveis entre os valores previstos pelos modelos e aqueles medidos em função do tempo. De um modo geral, abrangendo todos os ajustes das equações do modelo (C_{The}) às evoluções experimentais (C_{exp}), foram constatados desvios quadráticos ($d = [C_{exp} - C_{The}]^{1/2}$) na faixa de ordem de grandeza de $(1,32 - 8,97) \times 10^{-2}$.

A representação do comportamento observado para o fracionamento do bagaço de cana por ácido concentrado recorreu à aplicação das Equações 3.18 a 3.21 e 3.35 a 3.39, resultado do balanço de massa correspondente formulado, incluindo a expressão das taxas de consumo de macrocomponentes, de consumo/produção de monossacarídeos e derivados furânicos. As soluções da equação do modelo foram ajustadas aos resultados experimentais, segundo valores dos parâmetros cinéticos que compõem o modelo matemático formulado.

Na Figura 4.10 estão destacadas as evoluções das concentrações de glicose, xilose, arabinose, HMF e furfural no processo de hidrólise por ácido concentrado em reator de batelada.

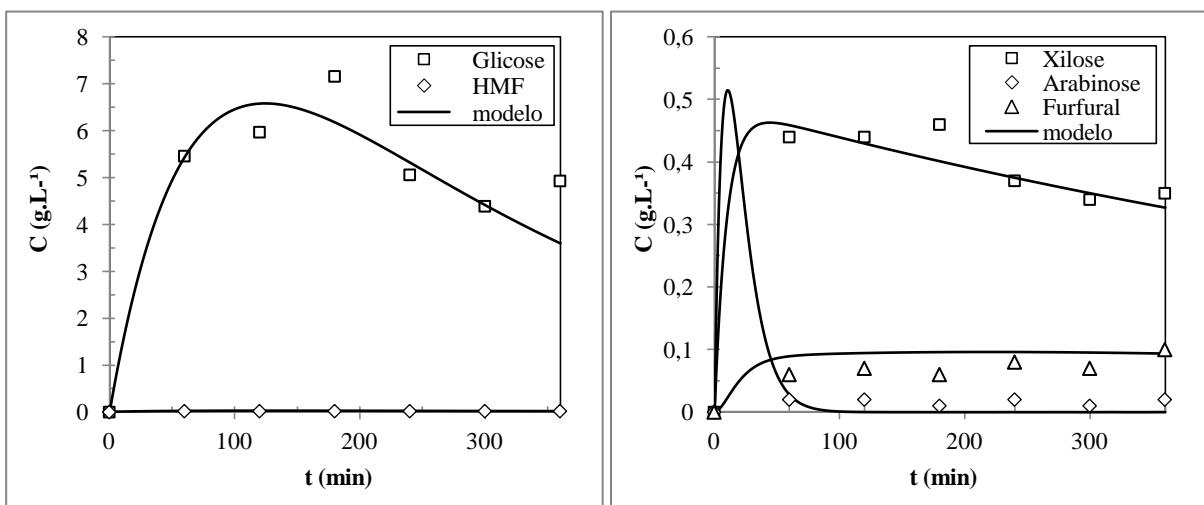


Figura 4.10 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido concentrado. Condições: 50°C; H_3PO_4 80% (m/m); $m_{aas} = 3$ g

Representando as evoluções das concentrações de glicose, xilose, arabinose, HMF, furfural e ácido acético no processo de hidrólise por ácido diluído em reator de batelada via modelo formulado nas Equações 3.18 a 3.21 e 3.35 a 3.39, ajustes foram feitos cujas representações estão destacadas na sequência das Figuras 4.11 e 4.12. O fracionamento do bagaço de cana por ácido fosfórico diluído tem seus resultados representados para as operações nas seguintes condições: temperatura de 122°C e concentração de H_3PO_4 4% (m/m), e temperatura de 134°C e concentração de H_3PO_4 6% (m/m).

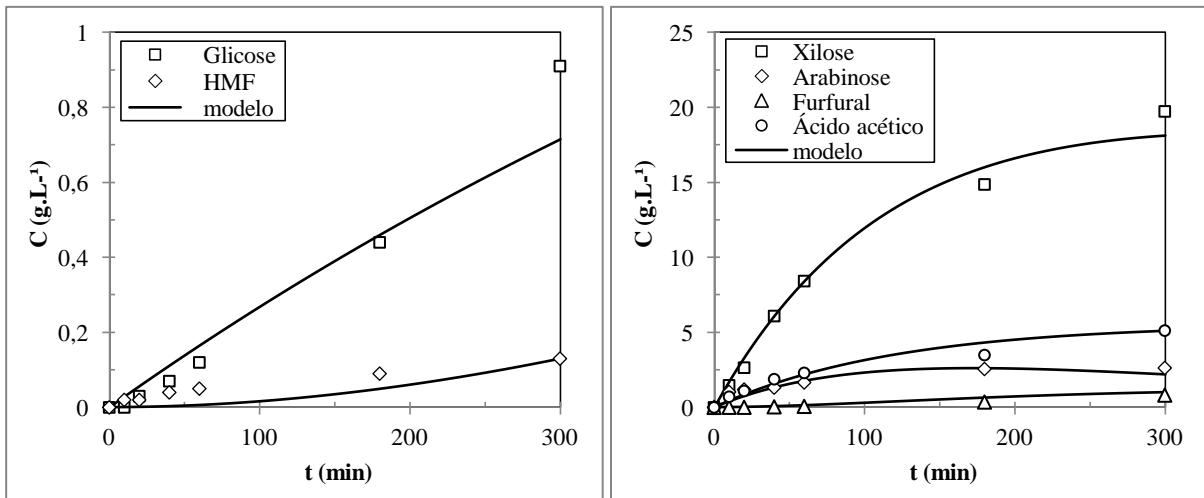


Figura 4.11 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. Condições: 122°C; H_3PO_4 4% (m/m); $m_{aas} = 93,75$ g

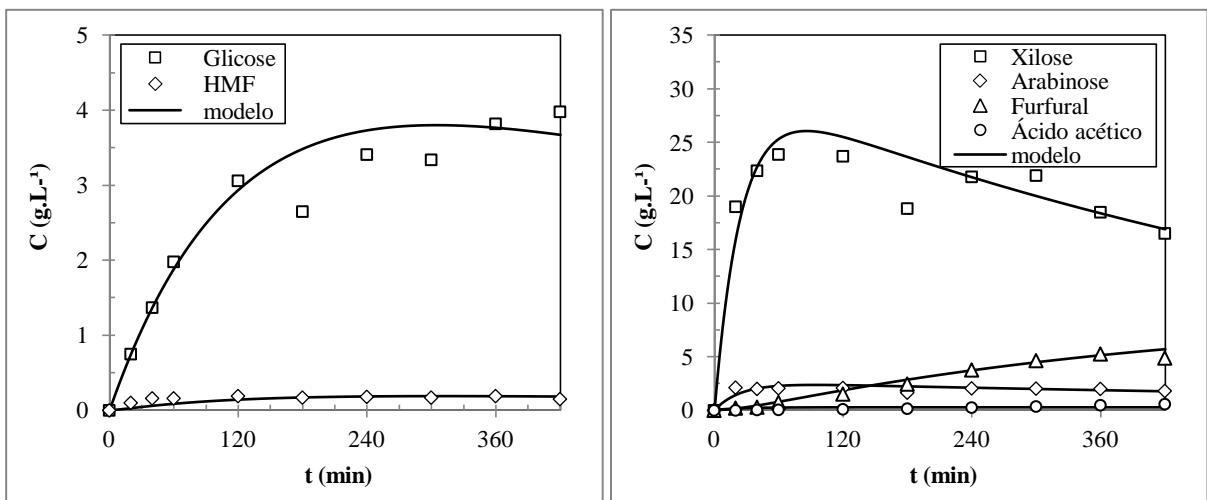


Figura 4.12 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar por ácido diluído. Condições: 134°C; H_3PO_4 6% (m/m); $m_{aas} = 75$ g

A aplicação das soluções das Equações 3.18 a 3.21, 3.35 a 3.39 e 3.42 do modelo descritivo do fracionamento do bagaço de cana pelo processo Organossolve etanol/água conduziram ao ajuste dos resultados experimentais. As Figuras 4.13 e 4.14 destacam as curvas de evolução das concentrações ajustadas para os resultados do fracionamento, nas condições de 175°C e licor etanol-água 50% (v/v), para as frações carboidratos as concentrações são aquelas da fase líquida, para a fração lignina os valores apresentados são do teor de lignina no material fibroso após o tratamento.

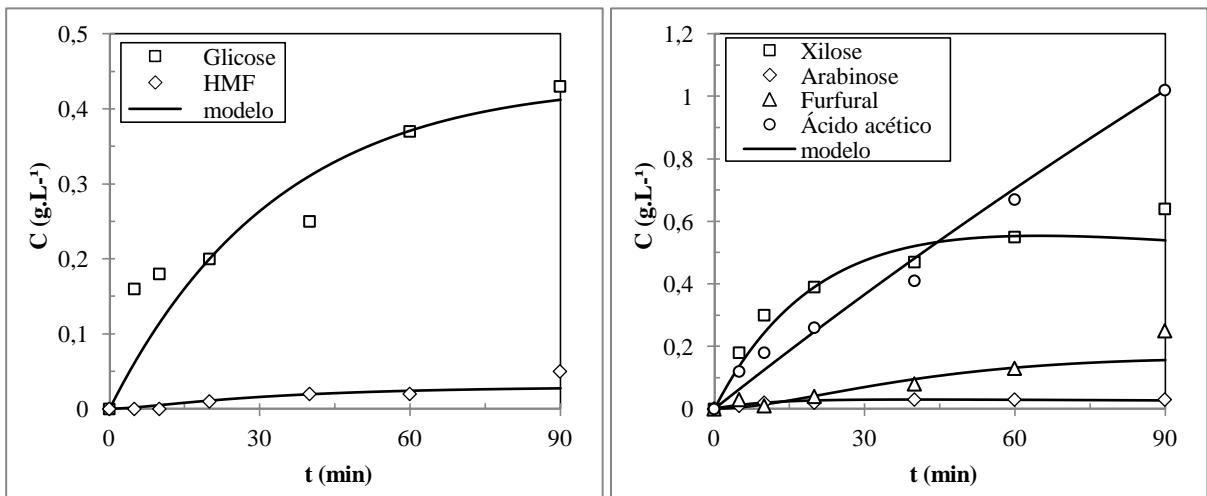


Figura 4.13 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo Organossolve de fracionamento da fração carboidrato do bagaço de cana-de-açúcar. Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v); $m_{aas} = 35,71$ g

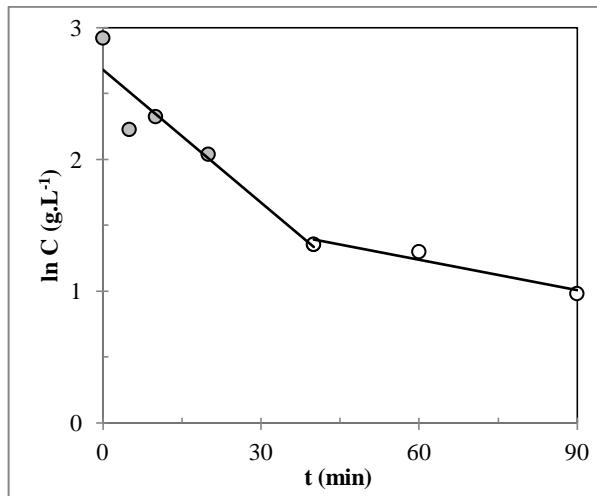


Figura 4.14 Comparação dos dados experimentais e modelos cinéticos do processo Organossolve de fracionamento da fração lignina do bagaço de cana.
Condições: 175°C; etanol-água 50% (v/v); $m_{aas} = 35,71$ g

A Tabela 4.3 apresenta os coeficientes de determinação de modo a estimar a ordem dos ajustes dos modelos aos dados experimentais. Os coeficientes obtidos mostram que, de modo geral, os modelos representam adequadamente os dados experimentais.

Tabela 4.3 Coeficientes de determinação para os modelos ajustados

| COMPONENTE | Coeficiente de determinação (R^2) | | | |
|---------------|---------------------------------------|--------------|---------------|--------------------|
| | H_3PO_4 4% | H_3PO_4 6% | H_3PO_4 80% | Organossolve |
| Glicose | 0,98 | 0,94 | 0,91 | 0,90 |
| HMF | 0,86 | 0,60 | 0,80 | 0,81 |
| Xilose | 0,99 | 0,92 | 0,97 | 0,95 |
| Arabinose | 0,90 | 0,78 | 0,11 | 0,93 |
| Furfural | 0,97 | 0,98 | 0,81 | 0,86 |
| Ácido acético | 0,97 | 0,31 | - | 0,99 |
| Lignina | - | - | - | R. 0,89 L. 0,93 |

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros cinéticos estimados pelo ajuste das soluções das equações dos modelos aos resultados experimentais do processo de hidrólise por ácido fosfórico concentrado a 80% (m/m) e 50°C, do processo de hidrólise por ácido fosfórico diluído a 4% (m/m) e 122°C e 6% (m/m) e 134°C e do processo Organossolve etanol/água a 50% (v/v) e 175°C.

Tabela 4.4 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo dos diferentes processos de fracionamento avaliados

| Processos | Hidrólise H_3PO_4 80% $T = 50^\circ C$ | Hidrólise H_3PO_4 4% $T = 122^\circ C$ | Hidrólise H_3PO_4 6% $T = 134^\circ C$ | Organossolve etanol-água 50% $T = 175^\circ C$ |
|---|--|--|--|--|
| Parâmetros | | | | |
| FRAÇÃO CELULÓSICA | | | | |
| k_{CEL} (min^{-1}) | $(1,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ | $(5,92 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$ | $(8,55 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ | $(4,84 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ |
| k_{GLI1} (min^{-1}) | $(1,25 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$ | $(1,15 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ | $(6,66 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ | $(1,44 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$ |
| k_{GLI2} (min^{-1}) | $(2,45 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$ | $(2,32 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$ | $(1,67 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$ | $(1,44 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$ |
| k_{HMF} (min^{-1}) | $(3,49 \pm 0,26) \cdot 10^{-1}$ | $(2,68 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$ | $(1,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$ | $(2,17 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$ |
| FRAÇÃO HEMICELULÓSICA | | | | |
| k_{HEM1} (min^{-1}) | $(7,18 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$ | $(5,61 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ | $(3,70 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ | $(1,69 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ |
| k_{HEM2} (min^{-1}) | $(1,90 \pm 0,41) \cdot 10^{-2}$ | $(1,31 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ | $(3,27 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$ | $(1,65 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ |
| k_{HEM3} (min^{-1}) | $(7,73 \pm 0,44) \cdot 10^{-2}$ | $(1,44 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ | $(3,38 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$ | $(6,87 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$ |
| k_{XIL1} (min^{-1}) | $(7,10 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$ | $(1,74 \pm 0,37) \cdot 10^{-4}$ | $(6,90 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$ | $(8,24 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}$ |
| k_{XIL2} (min^{-1}) | $(4,28 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$ | $(2,79 \pm 0,74) \cdot 10^{-4}$ | $(7,14 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$ | $(3,95 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$ |
| k_{ARA1} (min^{-1}) | $(5,70 \pm 1,27) \cdot 10^{-3}$ | $(1,58 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ | $(4,62 \pm 0,69) \cdot 10^{-4}$ | $(3,83 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$ |
| k_{ARA2} (min^{-1}) | $(8,12 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$ | $(2,27 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$ | $(5,14 \pm 0,86) \cdot 10^{-4}$ | $(5,38 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$ |
| k_{FUR} (min^{-1}) | $(2,83 \pm 0,31) \cdot 10^{-3}$ | $(4,52 \pm 0,59) \cdot 10^{-3}$ | $(6,59 \pm 1,43) \cdot 10^{-4}$ | $(3,26 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$ |
| FRAÇÃO LIGNINA | | | | |
| k'_{LIG} (0-40min) ($L \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) | - | - | - | $3,36 \cdot 10^{-2}$ |
| k'_{LIG} (40-90min) ($L \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) | - | - | - | $7,72 \cdot 10^{-3}$ |
| C_{LIG_0} ($g \cdot L^{-1}$) | - | - | - | 14,57 |

Os parâmetros cinéticos obtidos da modelagem para a fração celulósica, segundo o ajuste das soluções das equações de balanço de massa dos processos, mostram que a hidrólise da celulose (k_{CEL}) foi mais relevante na hidrólise por ácido fosfórico concentrado enquanto a menor influência foi verificada na hidrólise por ácido diluído a 4%. O resultado condiz com o esperado, uma vez que o propósito do uso do ácido concentrado é dissolver a fração celulósica do bagaço de cana e disponibilizá-la em solução. Os tratamentos com ácido diluído e solvente orgânico são pouco eficazes no ataque à fração celulósica do bagaço *in natura*, pois as regiões de alta cristalinidade da estrutura da celulose conferem resistência elevada ao ataque químico.

A desidratação da glicose a HMF (k_{GLI1}) e a formação de huminas pela polimerização da glicose (k_{GLI2}) foram de maiores ordens de grandeza para o processo Organossolve em relação aos outros tratamentos. Estes apresentaram valores ligeiramente menores para os parâmetros cinéticos das duas reações, com exceção da formação de huminas pelo processo com ácido fosfórico a 4% que resultou num valor muito menor. A produção do HMF no processo Organossolve foi catalisada provavelmente pelo ácido acético liberado da fração hemicelulósica e pode ter sido favorecida pela presença do solvente orgânico em solução. Segundo Amarasekara *et al.* (2008), a produção do HMF pode ser favorecida pelo emprego de um solvente não aquoso devido à eliminação de reações de hidrólise posteriores. Nos tratamentos com ácido fosfórico foi possível observar que o aumento da temperatura ou da concentração do ácido favorece a formação de huminas a partir da glicose.

Na hidrólise do HMF em ácido fórmico (k_{HMF}), os parâmetros cinéticos obtidos apresentaram valores próximos para os tratamentos, exceto para a hidrólise com ácido a 4%. A constante de velocidade de hidrólise do HMF (k_{HMF}) foi maior do que as constantes das outras reações ($k_{CEL}, k_{GLI1}, k_{GLI2}$). Girisuta *et al.* (2013) encontraram resultados similares e concluíram que a degradação do HMF a ácido fórmico ocorre rapidamente, à medida que o HMF é formado, é instantaneamente convertido em ácido fórmico, desse modo a concentração de HMF no meio reacional é sempre baixa. No entanto, a baixa concentração de ácido no tratamento com ácido a 4% não foi suficiente para causar a degradação do HMF.

Os parâmetros cinéticos obtidos da modelagem para a fração hemicelulósica, segundo o ajuste das soluções das equações de balanço de massa dos processos, mostram que a hidrólise da hemicelulose em xilose (k_{HEM1}) foi mais significante no tratamento com ácido fosfórico a 6%, enquanto a hidrólise da hemicelulose em arabinose (k_{HEM2}) e a liberação de ácido acético (k_{HEM3}) foram maiores para o tratamento com ácido concentrado. A maior velocidade de degradação do furfural produzido foi encontrada para o processo Organossolve indicando que a presença do solvente orgânico favorece a polimerização do furfural em produtos de resinificação.

Para os tratamentos ácidos aplicados ao bagaço *in natura*, a etapa mais rápida do processo de conversão hemicelulose → xilose → furfural/huminas foi a hidrólise da hemicelulose em xilose, prevalecendo o ataque ao polissacarídeo à degradação da xilose. Gámez *et al.* (2006) encontraram resultados similares ao tratar bagaço de cana *in natura* com ácido fosfórico com concentrações variando de 2 a 6 % (m/m) e temperatura de 122°C, os

valores das constantes de velocidade de hidrólise dos polissacarídeos foi sempre maior que os valores das constantes de velocidade de decomposição da xilose. Quanto ao tratamento Organossolve, a etapa mais rápida foi a de degradação de xilose em huminas. Uma vez que a solução aquosa de etanol apenas solubiliza a fração hemicelulósica, o ácido acético liberado foi o responsável pelas hidrólises subsequentes que ocorreram e, segundo os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo, favoreceu a polimerização da xilose em huminas.

Para o processo de conversão hemicelulose → arabinose → furfural/huminas, os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo mostraram que a etapa que ocorreu mais rapidamente foi a polimerização da arabinose em huminas para os tratamentos com ácidos a 4% e 80% e para o tratamento Organossolve. O processo com ácido concentrado liberou e converteu toda arabinose nos primeiros 60 minutos de reação. Para o tratamento com ácido a 6% a etapa mais rápida foi a hidrólise da hemicelulose. Em todos os casos, a arabinose era principalmente polimerizada a huminas e não desidratada a furfural.

Para a modelagem cinética da fração lignina do bagaço de cana pode-se observar a ocorrência de dois regimes cinéticos distintos, o primeiro ocorrendo no período entre 0 a 40 min, e o segundo para tempos maiores que 40 min. De acordo com os parâmetros estimados pelo modelo cinético, o regime inicial é rápido e corresponde a uma extração de cerca de 80% da lignina presente no bagaço *in natura*, o segundo regime é lento e representa uma redução de apenas 6% no teor de lignina em 50 min de reação.

A existência de dois regimes cinéticos deve-se provavelmente ao aumento da acidez no meio reacional, uma vez que a lignina solubilizada precipita em meio ácido. É possível que após os 40 min iniciais da reação a lignina precipite sob o bagaço fracionado dificultando a ação do etanol em solubilizar a lignina que ainda está contida no bagaço de cana. Dessa forma, pode-se dizer que a primeira etapa da deslignificação é controlada pela difusão do etanol no material biomássico, enquanto que a segunda etapa é controlada pela difusão do etanol na camada de lignina precipitada.

A diferença na concentração inicial estimada pelo modelo e a concentração inicial real de lignina no bagaço (cerca de 20%) deveu-se ao tempo de aquecimento do reator até alcançar a temperatura de operação que durava em média 30 min.

Area *et al.* (2009) estudaram a deslignificação do bagaço de cana nas mesmas condições e observaram que a continuação do fracionamento por tempos maiores que 90 min

resulta numa diferença de apenas 1% na lignina residual no material fibroso. As constantes de velocidade da reação encontradas pelos autores foram $k'_{LIGr} = 1,95 \cdot 10^{-2} L \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ para o regime rápido e $k'_{LIGl} = 3,87 \cdot 10^{-4} L \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ para o regime lento.

CAPÍTULO 5 - BIORREFINARIA PARA PRODUÇÃO DE DERIVADOS FURÂNICOS

Na sequência das etapas de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar foram estabelecidas previsões a respeito da produção de derivados furânicos fundamentadas em pesquisa precedente (ANDRADE, 2010; ANDRADE *et al.*, 2015). As citadas previsões possuem caráter de projeção com consolidação baseada em resultados experimentais.

Nesta linha, conseguiu-se propor a esquematização dos processos que integram o projeto de uma biorrefinaria destinada à produção de compostos furânicos de elevado interesse industrial. No presente capítulo, a produção dos derivados furânicos foi simulada a partir das concentrações de carboidratos obtidas pelos experimentos realizados para os diversos processos de fracionamento apresentados nos capítulos anteriores. Uma sequência de processos foi considerada a fim de compor uma biorrefinaria que utiliza bagaço de cana como material de partida para a produção de HMF, DMF, álcool furfurílico e MF.

5.1 Fracionamento do bagaço de cana e previsão da produção de sacarídeos

O processo Organossolve mostrou-se o mais promissor dentre os tratamentos avaliados, uma vez que em uma única etapa pode-se separar as três frações macromoleculares do bagaço de cana-de-açúcar. Partindo das frações obtidas neste tratamento foi considerada a aplicação, em sequência, de processos de hidrólise das frações celulósica e hemicelulósica.

A fração celulósica obtida do processo Organossolve consiste de um material sólido ao qual pode ser aplicado o tratamento de hidrólise com H_3PO_4 a 80% (m/m) (item 4.3.1) que se mostrou bastante eficiente em disponibilizar a glicose do bagaço *in natura*. Partindo de 1 kg de bagaço de cana, dos quais 383,9 g são celulose, o material sólido resultante do fracionamento corresponde a 378,69 g de celulose. Utilizando o modelo matemático com os parâmetros cinéticos obtidos na adequação feita no item 4.6, é possível calcular que desta massa remanescente de celulose pode-se obter uma solução contendo $64,34\text{ g.L}^{-1}$ de glicose.

A fração hemicelulósica obtida pelo processo Organossolve encontra-se dividida entre a fase sólida, composta principalmente por celulose, e a fase líquida conseguida após a evaporação do etanol. Esta fase líquida que consiste em 80,2% de oligômeros de pentoses pode ser levada a próxima etapa do processo. O tratamento de hidrólise com H_3PO_4 a 6% (m/m) (item 4.4) se mostrou bastante eficiente em disponibilizar xilose e arabinose do bagaço *in natura* e hidrolisá-los a furfural. Partindo de 1 kg de bagaço de cana, dos quais 258,2 g são

hemiceluloses, 137,2 g foram transferidos para a fase líquida resultante do fracionamento, dos quais 110,1 g estão na forma oligomérica. Utilizando o modelo matemático com os parâmetros cinéticos obtidos no ajuste expresso no item 4.6, é possível calcular que desta solução de pentoses oligoméricas e monoméricas pode-se obter uma solução contendo 65,41 g.L⁻¹ de xilose, 6,84 g.L⁻¹ de arabinose, que por sua vez resultam em uma solução contendo 22,21 g.L⁻¹ de furfural.

5.2 Simulação da produção do 2,5-dimetilfurano

Com as previsões baseadas em modelo ajustado, realizados no item 5.1 e partindo dos resultados experimentais mostrados no Capítulo 4, especificamente a produção de glicose obtida pela hidrólise com ácido fosfórico concentrado a 80% (m/m) a 50°C (item 4.3.1), foi possível estimar as quantidades de HMF e DMF que podem ser obtidas pela desidratação da frutose e hidrogenólise catalítica do HMF, respectivamente.

A desidratação da frutose mostrou-se mais efetiva do que a da glicose (ANDRADE, 2010), no entanto a disponibilidade de glicose é maior e seu custo é mais baixo que o da frutose. Por esse motivo, a isomerização da glicose em frutose parece ser uma etapa importante para a viabilidade econômica da produção do HMF (CHOUDHARY *et al.*, 2013; DESPAX *et al.*, 2013).

Desse modo, para fins de modelagem, o esquema reacional da produção do DMF a partir da glicose pode ser representado pelas seguintes etapas: isomerização, desidratação e hidrogenólise. O mecanismo simplificado está descrito pela Figura 5.1.

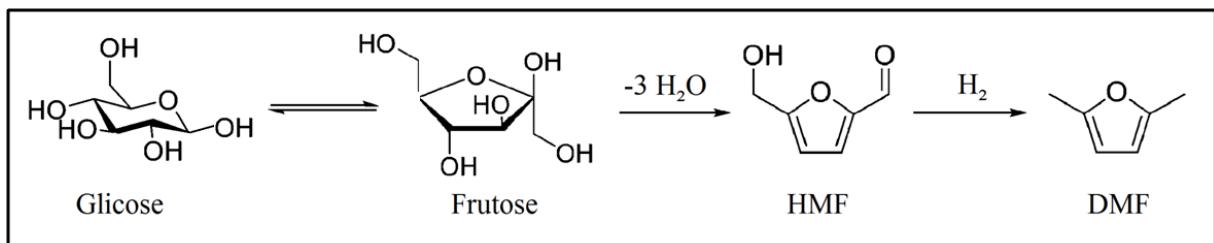


Figura 5.1 Via reacional simplificada da produção do DMF a partir da glicose

A isomerização da glicose em frutose pode ocorrer por via enzimática ou química. Gaily *et al.* (2010) estudaram a isomerização enzimática da glicose em frutose utilizando a enzima imobilizada Sweetzyme IT® (glicose isomerase). Os experimentos foram realizados utilizando 10% em massa de glicose, temperatura de 60°C e 1,5g de enzima, e resultaram em

58,9% de isomerização após 40h de reação. A isomerização química da glicose em frutose foi avaliada por Choudhary *et al.* (2013) utilizando o ácido de Lewis CrCl₃ como catalisador do processo em meio aquoso. Os experimentos foram realizados utilizando 10% em massa de glicose, temperatura de 140°C e 18,6mM de CrCl₃ em meio ácido, e promoveram 88% de conversão da glicose com 21% de rendimento e 24% de seletividade em frutose após 3h de reação. Despax *et al.* (2013) estudaram a isomerização química da glicose em frutose utilizando NaAlO₂ como catalisador do processo em meio aquoso. Os experimentos foram realizados utilizando 40% em massa de glicose, temperatura de 55°C e razão mássica catalisador/glicose de 32%, e permitiram 59% de conversão da glicose com rendimento de 41% e seletividade em frutose de 70% após 3h de reação. A isomerização química da glicose em frutose utilizando NaOH como catalisador do processo em meio aquoso foi experimentada por Souza *et al.* (2012) utilizando 2% em massa de glicose, temperatura de 55°C e razão molar catalisador/glicose de 10%. Convertendo 51% da glicose com 32% de rendimento e 63% de seletividade em frutose conseguidos após 15min de reação.

Para o processo a ser desenvolvido neste trabalho, a metodologia de isomerização da glicose em frutose utilizada por Souza *et al.* (2012), considerada a mais promissora, foi adotada como base para simulação da produção de DMF a partir da glicose.

Para a estimativa da quantidade de DMF produzido a partir da frutose, os parâmetros, o mecanismo, os modelos e hipóteses aplicados foram obtidos do trabalho realizado por Andrade *et al.* (2015) que trata da desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. As etapas citadas ocorreram simultaneamente, em uma única operação em fase líquida, em reator descontínuo isotérmico, empregando catalisador bifuncional Cu/Al₂O₃ (5% em massa de cobre).

Quantificou-se o comportamento operacional considerando taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood, incluindo as seguintes hipóteses:

- (i) adsorção molecular da frutose nos sítios ácidos da γ-Al₂O₃,
- (ii) adsorção molecular do HMF nos sítios ácidos da γ-Al₂O₃,
- (iii) todos os sítios adsorptivos ácidos são equivalentes e independentes da cobertura,
- (iv) adsorção dissociativa do hidrogênio nos sítios metálicos do cobre disperso sobre a superfície do suporte, e
- (v) fraca adsorção do DMF pelos sítios ácidos da γ-Al₂O₃.

Considerou-se ainda que a polimerização da frutose e a degradação do HMF acontecem com as moléculas presentes na fase líquida e não com aquelas adsorvidas na superfície do catalisador. E ainda, as reações ocorrem com excesso de hidrogênio, considerando-se constante a concentração deste gás.

Recorrendo-se às taxas de reação dos três componentes segundo o processo catalítico heterogêneo operado, escrevem-se as equações de balanço detalhadas:

$$\frac{dC_F}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left(\frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} \right) + k_2^* C_F \quad (5.1)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left[\frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} - \left(\frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} \right) \right] + k_4^* C_{HMF} \quad (5.2)$$

$$\frac{dC_{DMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left(\frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \right) \quad (5.3)$$

tendo-se que para $t = 0$; $C_F = C_{F_0}$, $C_{HMF} = 0$ e $C_{DMF} = 0$.

As constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção obtidas pelos autores para a temperatura de 170°C, pressão de hidrogênio de 34,5 bar e utilizadas na simulação estão relacionadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetros cinéticos e de adsorção obtidos por Andrade *et al.* (2015)

| PARÂMETROS CINÉTICOS | |
|---------------------------------------|----------------------|
| $k_1 (g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$ | $3,28 \cdot 10^{-2}$ |
| $k_2^* (min^{-1})$ | $6,00 \cdot 10^{-5}$ |
| $k_3 (g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$ | $2,28 \cdot 10^{-2}$ |
| $k_4^* (min^{-1})$ | $1,90 \cdot 10^{-6}$ |
| PARÂMETROS ADSORTIVOS | |
| $K_F (L \cdot g^{-1})$ | $7,60 \cdot 10^{-3}$ |
| $K_{HMF} (L \cdot g^{-1})$ | $8,20 \cdot 10^{-3}$ |

Partindo da quantidade de glicose calculada no item 5.1, e considerando o rendimento da isomerização da glicose, obtemos uma solução de frutose de concentração 20,59 g.L⁻¹. A produção de HMF e DMF foi obtida pela simulação do processo em batelada e o resultado encontra-se representado na Figura 5.2 em termos das evoluções das concentrações.

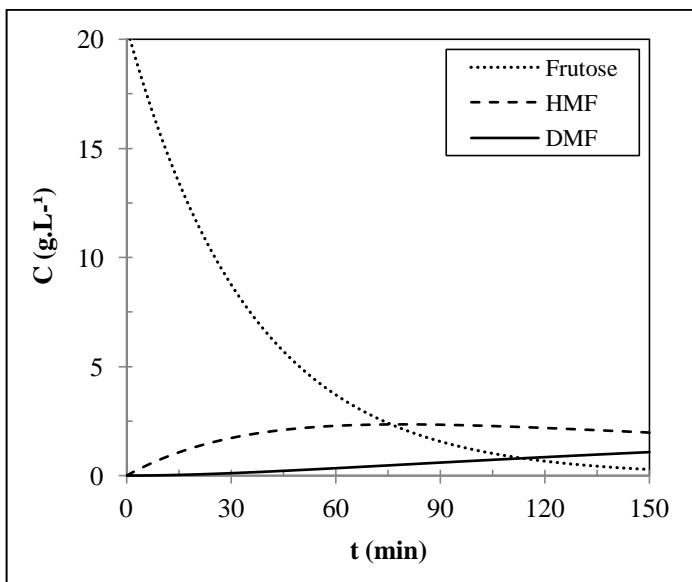


Figura 5.2 Simulação das evoluções das concentrações dos componentes do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF.

Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $C_{F0} = 20,59 \text{ g.L}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g de Cu(5\% em massa)/Al}_2\text{O}_3$; $V_S = 0,5 \text{ L}$

Observa-se a produção de 540 mg de DMF por quilograma de bagaço de cana reaproveitado após 3h de reação.

5.3 Simulação da produção de álcool furfurílico e 2-metilfurano

Com base nos cálculos realizados no item 5.1 e a partir dos resultados experimentais mostrados no Capítulo 4, e especificamente para a produção de furfural obtida pela hidrólise com ácido fosfórico diluído a 6% (m/m) a 134°C (item 4.4), foi possível estimar as quantidades de álcool furfurílico e MF que podem ser obtidas pela hidrogenação catalítica do furfural.

De acordo com os estudos apresentados nos itens 1.3.3 e 1.3.4, a reação de hidrogenação do furfural em presença de catalisadores de cobre produz álcool furfurílico e, em sequência, MF. O mecanismo simplificado está descrito pela Figura 5.3.

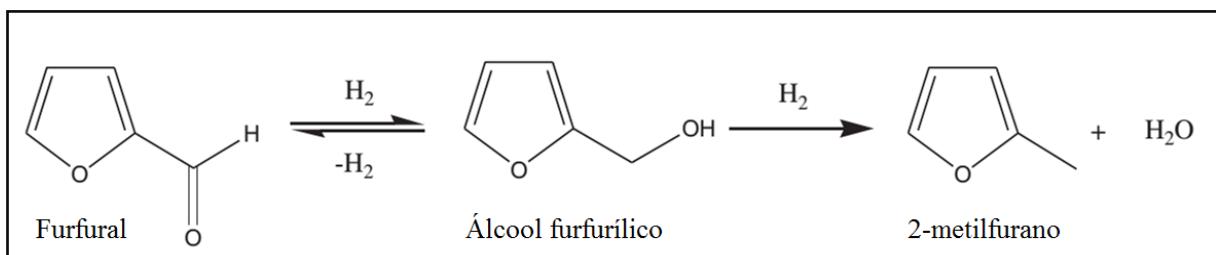


Figura 5.3 Via reacional simplificada da hidrogenação catalítica do furfural (SITTHISA *et al.*, 2011a)

Os parâmetros, o mecanismo, os modelos e hipóteses aplicados na simulação da produção dos dois compostos foram obtidos do trabalho realizado por Sithisa *et al.* (2011a) que trata da hidrogenação do furfural em fase vapor conduzida em reator isotérmico, empregando catalisador Cu/SiO₂ (10% em massa de cobre, pellets entre 250 e 425μm). Uma vazão de 0,5 mL.h⁻¹ de furfural líquido alimentava continuamente o reator sendo vaporizada numa corrente de hidrogênio de vazão 60mL.min⁻¹.

Para fins de quantificação das operações são admitidas as taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando as seguintes hipóteses:

- (vi) adsorção molecular do furfural (FUR), do álcool furfurílico (FOL) e do MF,
- (vii) adsorção dissociativa do hidrogênio,
- (viii) todos os sítios adsorptivos são equivalentes e independentes da cobertura, e
- (ix) a reação na superfície é a etapa limitante.

Desse modo, considerando que há excesso de hidrogênio durante toda a reação e com base no esquema reacional apresentado na Figura 5.3, para os componentes são escritas as seguintes equações de balanço:

$$\frac{dP_{FUR}}{dt} = \frac{-k_1 K_{FUR} P_{FUR} + k_{-1} K_{FOL} P_{FOL}}{1 + K_{FUR} P_{FUR} + K_{FOL} P_{FOL} + K_{MF} P_{MF} + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5.4)$$

$$\frac{dP_{FOL}}{dt} = \frac{k_1 K_{FUR} P_{FUR} - (k_{-1} + k_2) K_{FOL} P_{FOL}}{1 + K_{FUR} P_{FUR} + K_{FOL} P_{FOL} + K_{MF} P_{MF} + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5.5)$$

$$\frac{dP_{MF}}{dt} = \frac{k_2 K_{FOL} P_{FOL}}{1 + K_{FUR} P_{FUR} + K_{FOL} P_{FOL} + K_{MF} P_{MF} + K_{H_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5.6)$$

tendo-se que para $t = 0$, $P_{FUR} = P_{FUR_0}$, $P_{FOL} = 0$ e $P_{MF} = 0$.

As constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção obtidas pelos autores para a temperatura de 290°C e que foram utilizadas na simulação estão relacionadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Parâmetros cinéticos e de adsorção obtidos por Sitthisa *et al.* (2011a)

| PARÂMETROS CINÉTICOS | |
|---|---------------------|
| $k_1 (mmol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1})$ | 8,05 |
| $k_{-1} (mmol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1})$ | 4,00 |
| $k_2 (mmol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1})$ | 0,34 |
| PARÂMETROS ADSORTIVOS | |
| $K_{FUR} (torr^{-1})$ | 0,08 |
| $K_{FOL} (torr^{-1})$ | 0,09 |
| $K_{MF} (torr^{-1})$ | 0,056 |
| $K_{H_2} (torr^{-1})$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |

Partindo da concentração de furfural calculada no item 5.1 ($C_{FUR_0} = 22,21 \text{ g.L}^{-1}$; $P_{FUR_0} = 8116,3 \text{ torr}$), a produção do álcool furfurílico e de MF foi obtida pela simulação do processo em batelada, com o resultado representado na Figura 5.4.

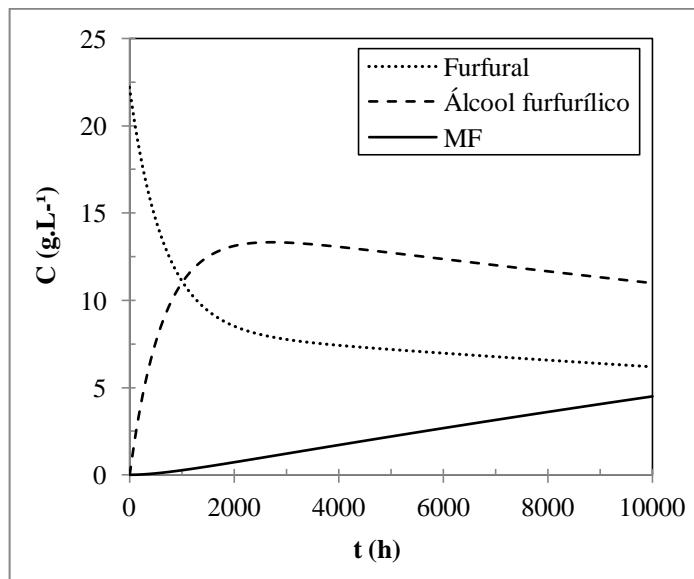


Figura 5.4 Simulação das evoluções das concentrações dos componentes do processo de hidrogenação do furfural com Cu(10% em massa)/SiO₂. Condições: 290°C; razão H₂/alimentação = 25; P_{H2} = 1 atm

A produção de álcool furfurílico alcança o máximo de 13,32 g.L⁻¹ em 2700h, a partir deste instante a conversão do álcool em MF prevalece. A produção de álcool furfurílico e de MF por esse processo é de 18 mg e 1,6 mg por quilograma de bagaço de cana reaproveitado, respectivamente.

5.4 Biorrefinaria para produção de derivados furânicos

Diversas etapas foram avaliadas desde a separação do bagaço de cana em seus componentes macromoleculares, passando pelo processamento de cada componente utilizando métodos de disponibilização dos monossacarídeos adequados à obtenção dos produtos finais desejados, e por fim o processamento catalítico dos sacarídeos para a produção dos derivados furânicos. A integração de todos esses processos formam a ideia da biorrefinaria e seu esquema simplificado está representado na Figura 5.5.

O desenvolvimento experimental e quantitativo realizado deu origem à proposição do projeto de processo do biorrefinado do bagaço de cana com orientação para a produção de derivados furânicos. O projeto se inicia com o fracionamento do material *in natura* pelo processo Organossolve com o licor etanol/água (50% v/v) a 175°C durante 90 min, como descrito no item 2.2.3. Em seguida, o bagaço fracionado passa por uma operação de filtração onde duas correntes são obtidas: a primeira consistindo de um material fibroso úmido, composto majoritariamente por celulose, e a segunda como a fase líquida constituída por um licor residual contendo etanol, água, lignina solubilizada, oligômeros de pentoses e alguns açúcares monoméricos.

O material fibroso úmido passa então por lavagem para remoção de açúcares e/ou lignina solubilizados e posterior secagem. Depois de seco, esta fração celulósica é submetida à hidrólise com H_3PO_4 concentrado conforme descrito no item 2.2.1. Nesta etapa ocorre disponibilização das moléculas de glicose que migram para a fase aquosa. O meio ácido contendo glicose é neutralizado com $CaCO_3$, e na sequência a solução neutralizada é filtrada separando a fase sólida, material não hidrolisado e $Ca_3(PO_4)_2$ precipitado, da fase líquida rica em glicose. A esta solução é adicionado $NaOH$ e a mistura é mantida a 55°C durante 15 min com a finalidade de isomerizar a glicose em frutose. A solução de frutose em presença do catalisador bifuncional 5%Cu/Al₂O₃ e do gás H₂ é desidratada a HMF e, simultaneamente no meio reacional, o HMF é hidrogenolizado a DMF. A solução reacional passa então por um processo de separação de fases onde o DMF, praticamente insolúvel em água, é separado da fase aquosa, e ambas as correntes são filtradas para remoção do catalisador. O catalisador Cu/Al₂O₃ é desativado durante o procedimento e é enviado para reativação por redução com gás H₂, para ser reutilizado na reação de desidratação/hidrogenólise.

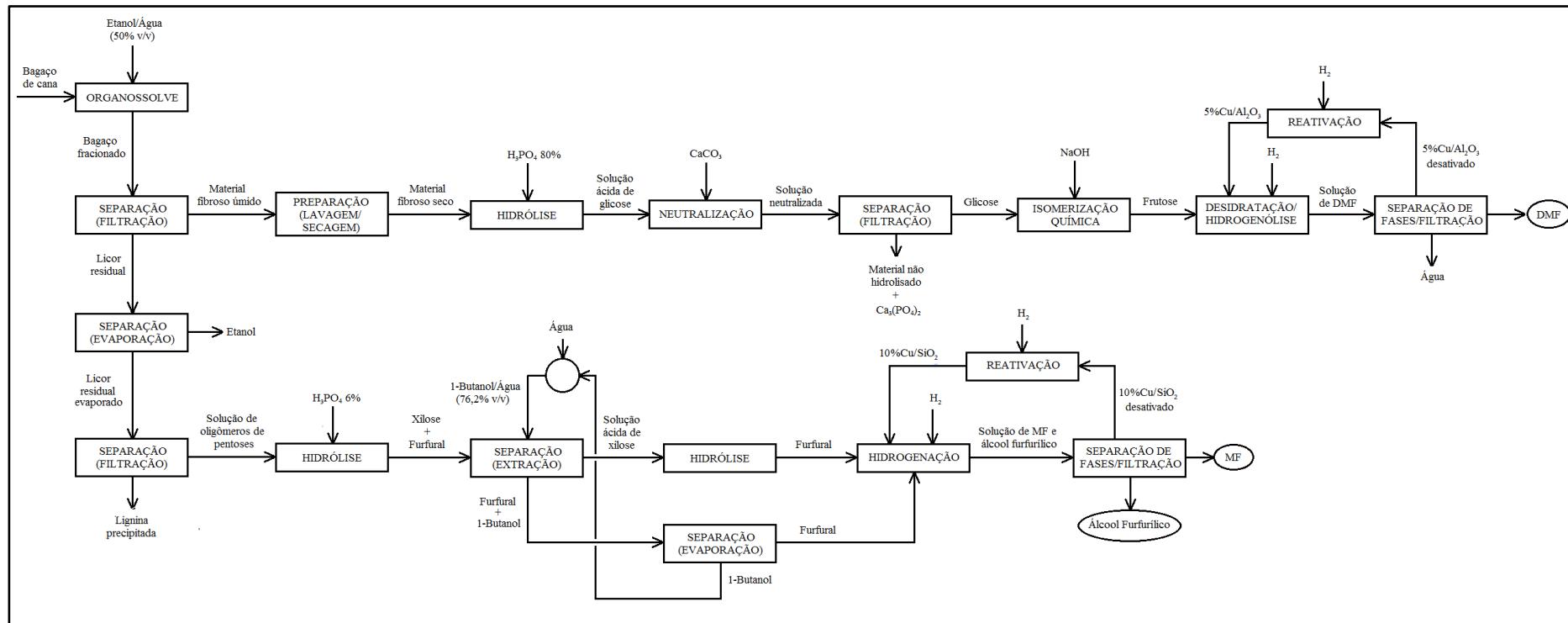


Figura 5.5 Representação esquemática simplificada de uma biorrefinaria de bagaço de cana-de-açúcar destinada à produção de derivados furânicos

A fase líquida passa por um sistema de destilação onde o etanol é evaporado e recuperado. Após a evaporação do etanol a lignina, que se encontrava solubilizada na fase alcoólica, é precipitada e pode ser removida da fase aquosa por filtração. O licor residual evaporado consiste agora, basicamente, de uma solução de pentoses e oligômeros de pentoses. Esta solução é encaminhada a hidrólise catalisada por ácido diluído, segundo descrito no item 2.2.2. Os oligômeros são despolimerizados pelo ácido e a xilose é disponibilizada em solução e, parte dela, também desidratada a furfural. Para evitar a decomposição do furfural a ácido fórmico e outros produtos, este deve ser removido do meio reacional. A extração pode ser realizada utilizando 1-butanol na razão volumétrica 1-butanol/água de 3,2. Segundo experimentos realizados, esta razão permite a extração de 92,2% do furfural. A fase orgânica é destilada para recuperação do solvente e o furfural extraído é levado para a próxima etapa juntamente com o furfural, que é produzido a partir de nova hidrólise da solução ácida de xilose nas mesmas condições anteriores. A hidrogenação do furfural obtido ocorre na presença do catalisador 10%Cu/SiO₂ e do gás H₂, produzindo o álcool furfurílico e o MF. Similarmente ao que ocorre na outra corrente, a solução reacional passa então por um processo de separação de fases onde o MF, também praticamente insolúvel em água, é separado da fase aquosa, e ambas as correntes são filtradas para remoção do catalisador. Se necessário, o catalisador Cu/SiO₂ é enviado pra reativação por redução com gás H₂, para ser reutilizado na reação de hidrogenação.

A produção de cana-de-açúcar da safra 2013/2014 no estado de Pernambuco foi de 15,17 milhões de toneladas, que resultam em 4,18 milhões de toneladas de bagaço, dos quais apenas 1,04 milhão de toneladas podem ser destinados à biorrefinaria. Sendo assim, com base nas previsões obtidas da simulação dos processos estima-se que é possível produzir, a partir do excedente de bagaço de cana disponibilizado pelo setor sucroalcooleiro pernambucano no ano de 2014, cerca de 5642 toneladas de DMF, 186 toneladas de álcool furfurílico e 17 toneladas de MF.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

O enfoque denominado refino químico foi utilizado na presente pesquisa via abordagem detalhada dos processos de fracionamento de materiais lignocelulósicos, consistindo etapa essencial para o projeto de biorrefinarias, caracterizando o melhor aproveitamento de cada fração a ser extraída. O presente trabalho focou-se na análise das fases líquida e sólida e na avaliação cinética das etapas dos processos de fracionamento. Adotaram-se tratamentos ácidos com o objetivo de disponibilizar os sacarídeos da fração carboidrato do bagaço de cana e foram aplicados tratamentos com solvente orgânico a fim de solubilizar a fração lignina da biomassa. Os sacarídeos disponibilizados foram processados por desidratação e hidrogenólise catalíticas as quais tiveram suas avaliações cinéticas quantificadas. Experiência precedente e concernente aos processamentos catalíticos de carboidratos (ANDRADE *et al.*, 2015) serviu de direcionador da produção racional de carboidratos intermediários necessários às funcionalizações promotoras de derivados furânicos.

A análise composicional do bagaço *in natura* utilizado nos experimentos mostrou resultados condizentes com as faixas de valores disponíveis na literatura para bagaços oriundos de plantações brasileiras. O efeito da concentração de ácido sulfúrico na determinação de carboidratos estruturais e lignina presentes no material biomássico foi avaliado e os dados obtidos revelaram que concentrações menores que 60% (m/m) e maiores que 80% (m/m) geram falsos resultados na quantificação, subestimando o conteúdo de carboidratos e superestimando o teor de lignina. Este avaliação serviu de base à pesquisa pela utilização de outro tipo de ácido como agente hidrolítico.

Os tratamentos ácidos utilizaram como catalisador o ácido fosfórico em diferentes concentrações. A hidrólise por ácido diluído foi avaliada para as condições 4% (m/m), 122°C e 6% (m/m), 134°C produzindo soluções aquosas ricas em pentoses e derivados. A hidrólise por ácido concentrado (80% m/m e 50°C) gerou solução rica em glicose e oligômeros de pentoses. O tratamento Organossolve utilizou etanol 50% (v/v) como solvente da lignina.

Os desenvolvimentos dos quatro processos permitiram chegar às seguintes conclusões:

- em relação à fase sólida,

- a análise das fases sólidas mostrou que todos os tratamentos são pouco seletivos em relação à extração dos macrocomponentes isoladamente; no entanto, o processo Organossolve causou poucos danos à fração celulósica, e a hemicelulose solubilizada é de fácil recuperação por precipitação da lignina em solução.

- em relação à fase líquida,

- pela análise da fase líquida, o tratamento com ácido concentrado foi seletivo, pois poucas pentoses monoméricas foram encontradas em solução (6,5% do rendimento teórico), e o meio reacional continha cerca de 62% da glicose teórica do bagaço, afirmando a eficácia deste método na solubilização e hidrólise da fração celulósica;

- para o tratamento com ácido diluído a 4% foi confirmado o efeito deste na remoção da fração hemicelulósica e produção de xilose com pouca degradação; a quantificação da fase líquida indicou pouca glicose (1,7%), grandes quantidades de xilose e arabinose (58,4% e 92,6%, respectivamente), e o furfural encontrado (3,5%) foi derivado principalmente da desidratação da arabinose;

- o tratamento com ácido diluído a 6% aumentou em quatro vezes a quantidade de glicose na fase líquida (7,5%) em relação ao tratamento com ácido a 4%, com o máximo de xilose alcançada de 70,6%; obteve-se um alto conteúdo de furfural em solução (22,41%) indicando que as condições mais severas são promissoras para a produção direta do furfural;

- na análise da fase líquida obtida pelo processo Organossolve, pequenas quantidades dos monossacarídeos foram encontradas: 1,4% de glicose, 3,3% de xilose e 1,9% de arabinose; muito ácido acético foi produzido o que acarretou na hidrólise das frações carboidrato e desidratação dos açúcares; a deslignificação do bagaço alcançou 85% confirmado o propósito do processo em extrair preferencialmente a lignina.

A metodologia cinética de análise das etapas dos processos foi conduzida concebendo-se descrições segundo mecanismos de etapas consecutivas e paralelas; com esta base foram assumidas taxas de reações de pseudoprimeira ordem as quais incluídas nos balanços de massa dos componentes do processo apresentaram descrição adequada do comportamento evolutivo reacional.

Das evoluções experimentais e das quantificações originadas dos ajustes dos modelos e previsões foram formuladas as seguintes conclusões:

- para a etapa de hidrólise da celulose em glicose, o maior valor da constante de velocidade foi encontrado no tratamento com ácido concentrado a 80% (m/m) ($k_{CEL} = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$), duas ordens de grandeza maior do que para o tratamento Organossolve; para as etapas de conversão da glicose em HMF ou huminas, o maior valor da constante de velocidade foi encontrado para o processo Organossolve ($k_{GLI1} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ e $k_{GLI2} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$), uma ordem de grandeza maior do que para os demais tratamentos; e a etapa de degradação do HMF em ácido fórmico foi desprezível (quatro ordens de grandeza menor) no tratamento com ácido diluído a 4% mas muito importante para os outros tratamentos, sendo a etapa mais rápida destes três processos;

- na hidrólise da fração hemicelulósica, referente à etapa de hidrólise da hemicelulose em xilose, a constante de velocidade foi maior para o tratamento com ácido diluído a 6% ($k_{HEM1} = 3,70 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$), uma ordem de grandeza maior do que para os demais tratamentos; na hidrólise da hemicelulose em arabinose e ácido acético, as constantes de velocidade foram maiores para o tratamento com ácido concentrado ($k_{HEM2} = 1,90 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$ e $k_{HEM3} = 7,73 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$), uma ordem de grandeza maior para o tratamento com ácido diluído a 4%; nas etapas de conversão de xilose e arabinose em furfural ou huminas e na resinificação do furfural, as constantes de velocidade foram mais rápidas para o processo Organossolve, em geral uma ordem de grandeza maior;

- no processo global de hidrólise da hemicelulose via xilose, conduzido com os tratamentos ácidos a etapa mais rápida do processo foi a hidrólise da hemicelulose em xilose; com o tratamento Organossolve a etapa mais rápida foi a degradação da xilose em huminas;

- no processo global de hidrólise da hemicelulose via arabinose, para a maioria dos tratamentos, a etapa mais rápida foi a degradação da arabinose em huminas, com exceção do tratamento com ácido diluído a 6% no qual a etapa rápida foi a hidrólise da hemicelulose em arabinose; em todos os casos a degradação da arabinose em huminas foi mais acentuada do que a sua desidratação a furfural;

- a evolução do processo de extração da lignina apresentou dois regimes cinéticos, o que foi constatado através do comportamento expresso segundo o modelo matemático representativo da operação; os regimes verificados se caracterizam como sendo um primeiro de evolução rápida (0 a 40 minutos) e um segundo de evolução lenta (40 a 90 minutos).

Por fim, é possível indicar o processo Organossolve como o mais promissor dentre os tratamentos avaliados, uma vez que em uma única etapa pode-se separar as três frações macromoleculares do bagaço de cana-de-açúcar e se obter cada componente isolado a fim de que cada um deles possa ser mais facilmente processado ou funcionalizado em etapas posteriores.

O estudo detalhado dos diferentes métodos de fracionamento do bagaço de cana auxiliou na decisão da sequência em que cada tratamento foi empregado. A integração destes processos juntamente com operações unitárias de separação e reações de desidratação e hidrogenação dos açúcares permitiu o desenvolvimento de um esquema simplificado de uma biorrefinaria de bagaço de cana-de-açúcar, composta pelo fracionamento da biomassa em carboidratos e lignina, a liberação dos carboidratos em sacarídeos solúveis, e suas funcionalizações por via catalítica e destinada à produção de derivados furânicos. As previsões estabelecidas constituem a presente Tese, defendida com indicação de que quantidades regulares dos derivados furânicos podem ser produzidas a partir da biomassa bagaço de cana-de-açúcar.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os objetivos que foram alcançados no que se refere aos processos de fracionamento do bagaço de cana e desidratação e/ou hidrogenação dos monossacarídeos obtidos, alguns pontos podem ser sugeridos a fim de dar continuidade ao trabalho iniciado. Desse modo, devem-se considerar as seguintes atividades futuras:

- realizar planejamento estatístico e estudar com a ANOVA a influência dos fatores na descristalização da celulose com ácido fosfórico concentrado;
- investigar, de maneira mais profunda, as condições operacionais da reação de hidrólise com ácido fosfórico diluído dando ênfase à produção direta do furfural;
- avaliar a influência da adição de NH_4OH no aumento da solubilização da lignina sem desativá-la;
- estudar a adição de CaO ao catalisador bifuncional utilizado na desidratação/hidrogenólise da frutose, visando uma reação direta na qual a isomerização da glicose em frutose ocorreria *in situ*;

- avaliar a eficiência do catalisador bimetálico bifuncional CuRu/Al₂O₃ na desidratação/hidrogenólise em única etapa da glicose;
- implementar a metodologia de hidrogenólise da lignina organossolve obtida após o fracionamento do bagaço de cana para produção de bio-óleos.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS

- AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D.B. **Biomass pretreatment: fundamentals toward application.** Biotechnology Advances, v. 29, p. 675–685, 2011.
- AMARASEKARA, A. S.; WILLIAMS, L. D.; EBEDE, C. C. **Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150°C: an NMR study.** Carbohydrate Research, v. 343, p. 3021–3024, 2008.
- ANDRADE, C. M. **Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis.** 2010. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2010.
- ANDRADE, C. M.; LIMA FILHO, N. M.; MELO, S. J.; ABREU, C. A. M. **Kinetics of dimethylfuran production by dehydration and hydrogenolysis of carbohydrates.** Fuel, v. 147, p. 125-132, 2015.
- ARATO C.; PYE, E. K.; GJENNESTAD, G. **The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals.** Applied Biochemistry Biotechnology, v. 121-124, p. 871-882, 2005.
- AREA, C. M.; FELISSIA, F. E.; VALLEJOS, M. E. **Ethanol-water fractionation of sugar cane bagasse catalyzed with acids.** Cellulose Chemistry Technology, v. 43, p. 271-279, 2009.
- AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. **Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 21, p. 506-523, 2013.
- BINOD, P.; SINDHU, R.; SINGHANIA, R. R.; VIKRAM, S.; DEVI, L.; NAGALAKSHMI, S.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. **Bioethanol production from rice straw: An overview.** Bioresource Technology, v. 101, p. 4767-4774, 2010.
- CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. **Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation.** Journal of Biomedicine and Biotechnology, v. 2012, p. 1-15, 2012.
- CARIOCA, J. O. B.; PANNIRSELVAM, P. V.; HORTA, E. A.; ARORA, H. L. **Lignocellulosic biomass fractionation: I - solvent extraction in a novel reactor.** Biotechnology Letters, v. 7 (3), p. 213-216, 1985.
- CHERUBINI, F. **The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.** Energy Conversion and Management, v. 51, p. 1412-1421, 2010.
- CHOUDHARY, V.; MUSHIF, S. H.; HO, C.; ANDERKO, A.; NIKOLAKIS, V.; MARINKOVIC, N. S.; FRENKEL, A. I.; SANDLER, S. I.; VLANCHOS, D. G. **Insights into the interplay of lewis and brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion**

to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. Journal of the American Chemical Society, v. 135, p. 3997-4006, 2013.

DANON, B.; HONGSIRI, W. VAN DER AA, L.; DE JONG, W. **Kinetic study on homogeneously catalyzes xylose dehydration to furfural in the presence of arabinose and glucose.** Biomass and Bioenergy, v. 66, p. 364–370, 2014.

DESPAX, S.; ESTRINE, B.; HOFFMANN, N.; BRAS, J. L.; MARINKOVIC, S.; MUZAR, J. **Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents.** Catalysis Communications, v. 39, p. 35-38, 2013.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. **Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers.** Industrial Crops and Products, v. 33, p. 259-276, 2011.

DONG, F., ZHU, Y., ZHENG, H., ZHU, Y., LI, X., LI, Y. **Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 398, p. 140-148, 2015.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** Química Nova, v. 32 (3), p. 623-638, 2009.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A **biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products.** Bioresource Technology, v. 101, p. 8915-8922 , 2010.

GAILY, M. H.; ELHASSAN, B. M.; ABASAEED, A. E.; AL-SHRHAN, M. **Isomerization and kinetics of glucose into fructose.** International Journal of Engineering and Technology, v. 10 (3), p. 1-5, 2010.

GALLEZOT, P. **Conversion of biomass to selected chemical products.** Chemical Society Reviews, v. 41, p. 1538-1558, 2012.

GÁMEZ, S.; GONZÁLES-CABRIALES, J. J.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. **Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid.** Journal of Food Engineering, v. 74, p. 78-88, 2006.

GARZÓN FUENTES, L. L. **Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar e da hidrólise enzimática no pré-tratamento com hidróxido de cálcio.** 2009. 169f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C. ; CARVALHEIRO, F. ; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. **Hemicelluloses for fuel ethanol: A review.** Bioresource Technology, v. 101, p. 4775-4800, 2010.

GIRISUTA, B.; DUSSAN, K.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. **A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid.** Chemical Engineering Journal, v. 217, p. 61-70, 2013.

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

HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, A.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Preparation of samples for compositional analysis.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42620, 2008.

HUBER, G. W.; CHHEDA, J. N.; BARRETT, C. J.; DUMESIC, J. A. **Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates.** Science, v. 308, p. 1446-1450, 2005.

JANGA, K. K.; HÄNG, M.; MOE, S. T. **Influence of acid concentration, temperature, and time on decrystallization in two-stage concentrated sulfuric acid hydrolysis of pinewood and aspenwood: a statistical approach.** Bioresources, v. 7 (1), p. 391-411, 2012.

KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. E. **Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies.** Bioresource Technology, v. 100, p. 3948-3962, 2009.

LEWKOWSKI, J. **Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives.** Arkivok, v. 1, p. 17–54, 2001.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MACHADO, G.O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada.** 2000. 101 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

MENDONÇA, F. S. **Proposta de rota tecnológica para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar.** 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MOE, S. T.; JANGA, K. K.; HERTZBERG, T.; HÄNG, M.; ØYAAS, K.; DYRSET, N. **Saccharification of lignocellulosic biomass for biofuel and biorefinery applications – A renaissance for the concentrated acid hydrolysis?** Energy Procedia, v. 20, p. 50-58, 2012.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, v. 96, p. 673-686, 2005.

MOUSAIVIOUN, P.; DOHERTY, W.O.S. **Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin.** Industrial Crops and Products, v.31, p. 52-58, 2010.

MOXLEY, G.; ZHU, Z.; ZHANG, Y. P. **Efficient sugar release by the cellulose solvent-based lignocellulose fractionation technology and enzymatic cellulose hydrolysis.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 56, p. 7885–7890, 2008.

- OCTAVE, S.; THOMAS, D. **Biorefinery: Toward an industrial metabolism.** Biochimie, v. 91 (6), p. 659-664, 2009.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. **Hidrólise enzimática de biomassa.** Química Nova, v. 33, p. 1549-1558, 2010.
- PATIL, S. K. R. ; HELTZEL, J.; LUND, C. R. F. **Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose, and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde.** Energy Fuels, v. 26 (8), p. 5281-5293, 2012.
- PEREIRA, R. E. **Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para produção de etanol.** 2005. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- PEREIRA JR. , N.; SCHLITTER, L. A. F. S.; PEREIRA, R. E.; COUTO, M. A. P. G.; MELO, W. C., SANTA ANNA, L. M. M. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery.** Brazilian Network on Green Chemistry: Awareness, Responsability and Action, v. 1, p. 591-627, 2008.
- QIAN, Y.; ZHU, L.; WANG, Y.; LU, X. **Recent progress in the development of biofuel 2,5-dimethylfuran.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 41, p. 633-646, 2015.
- RAMOS, L.P. **Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais.** In: Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo : Cetesb, 2000. 11 p.
- RASMUSSEN, H.; SØRENSEN, H. R.; MEYER, A.S. **Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms.** Carbohydrate Research, v. 385, p. 45-57, 2014.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C. J.; LIU, Z. Y.; DUMESIC, J. A. **Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates.** Nature, v. 447, p. 982-986, 2007.
- SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy, v. 37, p. 19-27, 2012.
- SANNIGRAHI, P.; KIM, D. H.; JUNG, S.; RAGAUSKAS, A. **Pseudo-lignin and pretreatment chemistry.** Energy & Environmental Science, v. 4, p. 1306-1310, 2011.
- SITTHISA, S., SOOKNOI, T., MA, Y., BALBUENA, P. B., RESASCO, D. E. **Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂catalysts.** Journal of Catalysis, v. 277, p.1-13, 2011a.
- SITTHISA, S., AN, W., RESASCO, D. E. **Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts.** Journal of Catalysis, v. 284, p. 90-101, 2011b.
- SLUITER, A.; HAMES, B.; HYMAN, D.; PAYNE, C.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; WOLFE, J. **Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples.** Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42621, 2008a.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of extractives in biomass**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42619, 2008b.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42618, 2010.

SMITH, N.H. **Preparation of hydroxymethylfurfural** (Washington). US3118912, 21 jan. 1964.

SOUSA, M. F. B. **Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo “organosolv”**. 1984. 109 f. Tese (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1984.

SOUZA, R. O. L.; FABIANO, D. P.; FECHE, C.; RATABOUL, F.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. **Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts**. Catalysis Today, v. 195, p. 114-119, 2012.

SOUZA, A. P.; LEITE, D. C. C.; PATTATHIL, S.; HAHN, M. G.; BUCKERIDGE, M. S. **Composition and Structure of Sugarcane Cell Wall Polysaccharides: Implications for Second-Generation Bioethanol Production**. Bioenergy Research, v. 6 (2), p. 564-579, 2013.

SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review**. Bioresource Technology, v. 83, p. 1-11, 2002.

UM, B. H.; KARIM, M. N.; HENK, L. L. **Effect of sulfuric and phosphoric acid pretreatments on enzymatic hydrolysis of corn stover**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 105-108, p. 115-125, 2003.

VÁZQUEZ, M.; OLIVA, M.; TÉLLEZ-LUIS, S. J.; RAMÍREZ, J.A. **Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production**. Bioresource Technology, v. 98, p. 3053-3060, 2007.

WIN, D. T. **Furfural - Gold from Garbage**. AU Journal of Technology, v. 8, p. 185-190, 2005.

YAN, K., CHEN, A. **Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst**. Fuel, v. 115, p. 101-108, 2014.

YAN, K., WU, G., LAFLEUR, T., JARVIS, C. **Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 38, p. 663-676, 2014.

YOON, S.-Y. ; HAN, S.-H.; SHIN, S.-J. **The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose**. Energy, In Press, Corrected Proof, Available online 24 February 2014.

ZEITSCH, K. J. (Ed.) **The chemistry and technology of furfural and its many by-products**. (Sugar Series, v. 13). Köln: Elsevier, 2000.

- ZHANG, Y. P.; CUI J.; LYND, L. R.; KUANG, L. R. **A transition from cellulose swelling to cellulose dissolution by *o*-phosphoric acid: Evidences from enzymatic hydrolysis and supramolecular structure.** Biomacromolecules, v. 7(2), p. 644–648, 2006.
- ZHANG, Y. P.; DING, S.; MIELENZ, J. R.; CUI, J.; ELANDER, R. T.; LASER, M.; HIMMEL, M.E.; McMILLAN, J. R.; LYND, L. R. **Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions.** Biotechnology and Bioengineering, v.97, p. 214–223, 2007.
- ZHAO, X. B.; CHENG, K. K.; LIU, D. H. **Organosolve pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis.** Applied Microbiology Biotechnology, v. 82, p. 815-827, 2009.
- ZHENG, H.Y.; ZHU, Y.L.; TENG, B.T.; BAI, Z.Q.; ZHANG, C.H.; XIANG, H.W.; LI, Y.W. **Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 246, p. 18-23, 2006.
- ZHONG, S.; DANIEL, R.; XU, H.; ZHANG, J.; TURNER, D.; WYSZYNSKI, M. L.; RICHARDS, P. **Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine.** Energy Fuels, v. 24, p. 2891-2899, 2010.

ANEXO A – Preparação e Padronização de solução de H₂SO₄ 72% (m/m)***Preparação:***

- (i) Pesar 73,4447g de H₂SO₄ 98% (40,5 mL).
- (ii) Adicionar 26,6670 g (~26,7 mL) de água destilada a um balão de 100 mL.
- (iii) Colocar o balão num banho de resfriamento.
- (iv) Adicionar lentamente o ácido na água e agitar.
- (v) Aguardar a solução esfriar completamente.

Padronização:

- (vi) Diluir 1 mL de solução de H₂SO₄ 72% (m/m) para 100 mL (0,1086 mol.L⁻¹).
- (vii) Pesar 0,2878 g de Na₂CO₃ e dissolver o sal com 50 mL de água destilada (medidos na proveta) e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Realizar este item em triplicata.
- (viii) Adicionar, em seguida, 3 gotas de indicador alaranjado de metila à solução de carbonato.
- (ix) Titular essa solução com o ácido sulfúrico diluído preparado no item (vi), até quando a solução adquirir uma coloração alaranjada-rósea.
- (x) Aquecer a solução até que a coloração retorne a inicial.
- (xi) Prosseguir com a titulação até que a solução adquira uma coloração alaranjada-rósea definitiva.

APÊNDICE A – Dados experimentais referentes aos métodos de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar

Tabela A.1 Teor dos componentes no bagaço de cana após hidrólise com diferentes concentrações de ácido sulfúrico

| [H ₂ SO ₄] (% m/m) | Componente (% m/m) | | | | |
|--|--------------------|---------|------------|-------|------|
| | Glucanas | Xilanás | Arabinanas | LIA | LSA |
| 56,80% | 4,23 | 21,82 | 2,20 | 51,52 | 3,14 |
| 59% | 4,29 | 21,38 | 2,48 | 55,67 | 3,87 |
| 72% | 38,38 | 23,82 | 2,00 | 23,36 | 4,03 |
| 84,5% | 30,88 | 2,02 | 0,81 | 48,73 | 2,57 |

Tabela A.2 Dados experimentais utilizados no cálculo do rendimento da solubilização de lignocelulose para os diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana

| Tratamento | m _{inicial} (g) | m _{bagaço tratado} (g) | Solubilização [*] (% m/m) |
|---|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Organossolve (90min) | 21,00 | 12,34 | 41,24 |
| H ₃ PO ₄ 4% (300min) | 93,75 | 56,60 | 39,63 |
| H ₃ PO ₄ 6% (420min) | 75,00 | 51,87 | 30,84 |
| H ₃ PO ₄ 80% (180min) | 35,71 | 22,78 | 36,22 |

^{*} Solubilização calculada pela Equação 2.12

Tabela A.3 Dados experimentais utilizados no cálculo do rendimento da solubilização de celulose, hemicelulose e lignina para os diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana

| TRATAMENTO | CELULOSE | | | HEMICELULOSE | | | LIGNINA | | |
|------------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|
| | m _{inicial} (g) | m _{bagaço tratado} (g) | Sol. [*] (% m/m) | m _{inicial} (g) | m _{bagaço tratado} (g) | Sol. [*] (% m/m) | m _{inicial} (g) | m _{bagaço tratado} (g) | Sol. [*] (% m/m) |
| Organossolve | 13,71 | 12,81 | 6,54 | 9,22 | 4,32 | 53,16 | 9,29 | 1,34 | 85,62 |
| H ₃ PO ₄ 4% | 35,98 | 24,24 | 32,64 | 24,20 | 2,74 | 88,68 | 24,38 | 16,57 | 32,03 |
| H ₃ PO ₄ 6% | 28,79 | 17,29 | 39,94 | 19,36 | 1,64 | 91,51 | 19,50 | 18,71 | 4,09 |
| H ₃ PO ₄ 80% | 8,06 | 5,77 | 28,41 | 5,42 | 0,23 | 95,72 | 5,46 | 3,74 | 31,53 |

^{*} Solubilização calculada pela Equação 2.12

Tabela A.4 Planejamento experimental para otimização da etapa de descristalização dos experimentos da hidrólise com H_3PO_4 concentrado

| Condições | | | Concentração (g.L ⁻¹) | | | | | | |
|-----------|---------------------|---------|-----------------------------------|--------|-----------|---------------|---------------|------|----------|
| T (°C) | [H_3PO_4 (% m/m) | t (min) | Glicose | Xilose | Arabinose | Ácido Fórmico | Ácido Acético | HMF | Furfural |
| 35 | 65 | 60 | 3,94 | 0,52 | n.d. | 0,03 | 1,02 | 0,02 | 0,03 |
| 35 | 65 | 120 | 3,46 | 0,78 | 0,08 | 0,03 | 0,98 | 0,02 | 0,03 |
| 35 | 65 | 180 | 2,99 | 0,42 | 0,01 | 0,03 | 0,93 | 0,02 | 0,03 |
| 35 | 72,5 | 60 | 6,08 | 0,79 | 0,01 | 0,03 | 0,91 | 0,03 | 0,03 |
| 35 | 72,5 | 120 | 5,59 | 1,03 | 0,01 | 0,01 | 0,74 | 0,03 | 0,04 |
| 35 | 72,5 | 180 | 5,34 | 0,98 | 0,01 | 0,02 | 0,86 | 0,03 | 0,03 |
| 35 | 80 | 60 | 5,69 | 0,71 | 0,01 | n.d. | 0,85 | 0,03 | 0,03 |
| 35 | 80 | 120 | 4,65 | 0,43 | 0,01 | n.d. | 0,85 | 0,03 | 0,03 |
| 35 | 80 | 180 | 5,14 | 0,52 | 0,02 | 0,03 | 1,37 | 0,02 | 0,05 |
| 50 | 65 | 60 | 4,75 | 0,80 | n.d. | 0,03 | 0,92 | 0,02 | 0,02 |
| 50 | 65 | 120 | 4,66 | 0,66 | 0,01 | 0,03 | 0,89 | 0,02 | 0,04 |
| 50 | 65 | 180 | 4,59 | 0,48 | 0,01 | 0,05 | 0,99 | 0,02 | 0,04 |
| 50 | 72,5 | 60 | 4,57 | 0,60 | 0,01 | 0,03 | 0,96 | 0,02 | 0,03 |
| 50 | 72,5 | 120 | 4,72 | 0,61 | 0,02 | 0,01 | 0,92 | 0,02 | 0,04 |
| 50 | 72,5 | 180 | 5,82 | 0,72 | 0,01 | 0,04 | 0,99 | 0,02 | 0,06 |
| 50 | 80 | 60 | 5,46 | 0,44 | 0,02 | 0,02 | 0,97 | 0,02 | 0,06 |
| 50 | 80 | 120 | 5,97 | 0,44 | 0,02 | 0,05 | 0,97 | 0,02 | 0,07 |
| 50 | 80 | 180 | 7,16 | 0,51 | 0,01 | 0,02 | 1,05 | 0,02 | 0,06 |
| 65 | 65 | 60 | 5,10 | 0,66 | 0,01 | n.d. | 0,88 | 0,02 | 0,04 |
| 65 | 65 | 120 | 5,71 | 0,68 | 0,01 | 0,03 | 0,86 | 0,02 | 0,05 |
| 65 | 65 | 180 | 5,67 | 0,67 | 0,01 | 0,03 | 0,80 | 0,02 | 0,05 |
| 65 | 72,5 | 60 | 5,52 | 0,48 | 0,01 | 0,01 | 0,94 | 0,03 | 0,06 |
| 65 | 72,5 | 120 | 6,08 | 0,51 | 0,02 | 0,03 | 0,81 | 0,02 | 0,07 |
| 65 | 72,5 | 180 | 5,99 | 0,49 | 0,02 | n.d. | 0,87 | 0,02 | 0,07 |
| 65 | 80 | 60 | 6,07 | 0,48 | 0,01 | n.d. | 0,71 | 0,02 | 0,07 |
| 65 | 80 | 120 | 6,29 | 0,50 | 0,02 | 0,03 | 0,79 | 0,02 | 0,09 |
| 65 | 80 | 180 | 6,35 | 0,54 | 0,01 | 0,03 | 0,59 | 0,02 | 0,11 |

n.d. – não detectado

Tabela A.5 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 80% (m/m) a 50°C;
 $m_{aas} = 3$ g

| Concentração (g.L ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|--------|------|-----------|------|---------------|---------------|------|------|----------|------|
| Glicose | | Xilose | | Arabinose | | Ácido Fórmico | Ácido Acético | HMF | | Furfural | |
| t (min) | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | exp. | mod | exp. | mod |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0,00 | 0,00 | n.d. | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 60 | 5,46 | 5,44 | 0,44 | 0,46 | 0,02 | 0,03 | n.d. | 0,97 | 0,02 | 0,02 | 0,06 |
| 120 | 5,97 | 6,58 | 0,44 | 0,43 | 0,02 | 0,00 | n.d. | 0,97 | 0,02 | 0,02 | 0,07 |
| 180 | 7,16 | 6,18 | 0,46 | 0,40 | 0,01 | 0,00 | n.d. | 0,92 | 0,02 | 0,02 | 0,06 |
| 240 | 5,06 | 5,32 | 0,37 | 0,37 | 0,02 | 0,00 | n.d. | 0,76 | 0,02 | 0,02 | 0,08 |
| 300 | 4,39 | 4,41 | 0,34 | 0,35 | 0,01 | 0,00 | n.d. | 0,64 | 0,02 | 0,02 | 0,07 |
| 360 | 4,93 | 3,59 | 0,35 | 0,33 | 0,02 | 0,00 | n.d. | 0,30 | 0,02 | 0,01 | 0,10 |

n.d. – não detectado

Tabela A.6 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 4% (m/m) a 122°C;
 $m_{aas} = 93,75$ g

| Concentração (g.L ⁻¹) | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|--------|-------|-----------|------|---------------|---------------|------|------|----------|------|
| Glicose | | Xilose | | Arabinose | | Ácido Fórmico | Ácido Acético | HMF | | Furfural | |
| t (min) | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | exp. | mod | exp. | mod |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | n.d. | 0,03 | 1,47 | 1,73 | 1,03 | 0,40 | 1,98 | 0,71 | 0,45 | 0,02 | 0,00 |
| 20 | 0,03 | 0,06 | 2,65 | 3,32 | 1,19 | 0,75 | 0,93 | 1,10 | 0,86 | 0,02 | 0,00 |
| 40 | 0,07 | 0,11 | 6,09 | 6,09 | 1,32 | 1,33 | 0,23 | 1,88 | 1,58 | 0,04 | 0,00 |
| 60 | 0,12 | 0,16 | 8,42 | 8,41 | 1,66 | 1,77 | 0,28 | 2,30 | 2,19 | 0,05 | 0,01 |
| 180 | 0,44 | 0,46 | 14,86 | 16,01 | 2,56 | 2,61 | 0,34 | 3,49 | 4,32 | 0,09 | 0,05 |
| 300 | 0,91 | 0,71 | 19,73 | 18,11 | 2,63 | 2,20 | 0,16 | 5,12 | 5,10 | 0,13 | 0,13 |

n.d. – não detectado

Tabela A.7 Dados experimentais e do modelo obtidos da hidrólise com H_3PO_4 a 6% (m/m) a 134°C; $m_{aas} = 75$ g

| Concentração (g.L ⁻¹) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|--------|-------|-----------|------|---------------|------|---------------|------|------|------|----------|------|------|------|------|
| Glicose | | Xilose | | Arabinose | | Ácido Fórmico | | Ácido Acético | | HMF | | Furfural | | | | |
| t (min) | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 20 | 0,75 | 0,75 | 19,00 | 16,10 | 2,12 | 1,43 | 6,04 | n.d. | 0,15 | 0,10 | 0,02 | 0,21 | 0,13 | | | |
| 40 | 1,37 | 1,37 | 22,36 | 22,80 | 2,00 | 2,03 | 7,10 | 0,04 | 0,22 | 0,16 | 0,06 | 0,30 | 0,42 | | | |
| 60 | 1,98 | 1,88 | 23,88 | 25,34 | 2,06 | 2,28 | 7,83 | 0,05 | 0,25 | 0,16 | 0,08 | 0,74 | 0,77 | | | |
| 120 | 3,06 | 2,93 | 23,71 | 25,50 | 2,09 | 2,35 | 8,30 | 0,10 | 0,27 | 0,19 | 0,14 | 1,52 | 1,85 | | | |
| 180 | 2,65 | 3,48 | 18,83 | 23,64 | 1,65 | 2,23 | 7,26 | 0,16 | 0,27 | 0,17 | 0,17 | 2,45 | 2,84 | | | |
| 240 | 3,41 | 3,73 | 21,79 | 21,74 | 2,05 | 2,10 | 7,53 | 0,26 | 0,27 | 0,18 | 0,18 | 3,77 | 3,71 | | | |
| 300 | 3,34 | 3,80 | 21,91 | 19,99 | 2,03 | 1,98 | 9,31 | 0,36 | 0,27 | 0,17 | 0,19 | 4,64 | 4,47 | | | |
| 360 | 3,82 | 3,76 | 18,49 | 18,37 | 2,00 | 1,87 | 8,07 | 0,48 | 0,27 | 0,19 | 0,19 | 5,26 | 5,13 | | | |
| 420 | 3,98 | 3,67 | 16,51 | 16,89 | 1,81 | 1,76 | 9,35 | 0,58 | 0,27 | 0,15 | 0,18 | 4,88 | 5,69 | | | |

n.d. – não detectado

Tabela A.8 Dados experimentais e do modelo obtidos do processo Organossolve etanol/água 50% (v/v) a 175°C; $m_{aas} = 35,71$ g

| Concentração (g.L ⁻¹) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|--------|------|-----------|------|----------|------|---------------|------|------|------|----------|------|-------|-------|------|------|
| Glicose | | Xilose | | Arabinose | | Ác. Fórm | | Ácido Acético | | HMF | | Furfural | | LSA | | | |
| t (min) | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod | exp. | mod |
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 0,16 | 0,06 | 0,18 | 0,14 | 0,01 | 0,01 | n.d. | 0,12 | 0,06 | n.d. | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 9,30 | 2,25 | | |
| 10 | 0,18 | 0,11 | 0,30 | 0,24 | 0,02 | 0,02 | n.d. | 0,18 | 0,13 | n.d. | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 8,35 | 4,16 | | |
| 20 | 0,20 | 0,20 | 0,39 | 0,39 | 0,02 | 0,03 | n.d. | 0,26 | 0,25 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,04 | 10,89 | 7,13 | | |
| 40 | 0,25 | 0,31 | 0,47 | 0,52 | 0,03 | 0,03 | n.d. | 0,41 | 0,48 | 0,02 | 0,02 | 0,08 | 0,10 | 14,70 | 10,65 | | |
| 60 | 0,37 | 0,37 | 0,55 | 0,55 | 0,03 | 0,03 | n.d. | 0,67 | 0,71 | 0,02 | 0,02 | 0,13 | 0,13 | 14,91 | 11,11 | | |
| 90 | 0,43 | 0,41 | 0,64 | 0,54 | 0,03 | 0,03 | n.d. | 1,02 | 1,02 | 0,05 | 0,03 | 0,25 | 0,16 | 15,91 | 11,83 | | |

n.d. – não detectado

Tabela A.9 Dados experimentais utilizados no cálculo da solubilização dos sacarídeos na forma oligômerica para os diferentes tratamentos aplicados ao bagaço de cana

| TRATAMENTO | CELULOSE | | | HEMICELULOSE | | |
|---------------|--------------|-----------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| | m_b (g) | m_{fl} (g) | Oligômeros (***) | m_b (g) | m_{fl} (g) | Oligômeros (***) |
| Organossolve | 0,90 | 0,23 | 74,65 | 4,90 | 0,98 | 80,10 |
| H_3PO_4 4% | 11,74 | 1,15 | 90,19 | 21,46 | 19,44 | 9,43 |
| H_3PO_4 6% | 11,50 | 2,27 | 80,26 | 17,72 | 14,05 | 20,72 |
| H_3PO_4 80% | 2,29 | 2,29 | 100 | 5,19 | 0,58 | 88,77 |

* massa de polissacarídeo extraída do bagaço

** massa de polissacarídeo transferida para a fase líquida na forma monomérica

*** porcentagem calculada de oligômeros presente na fase líquida