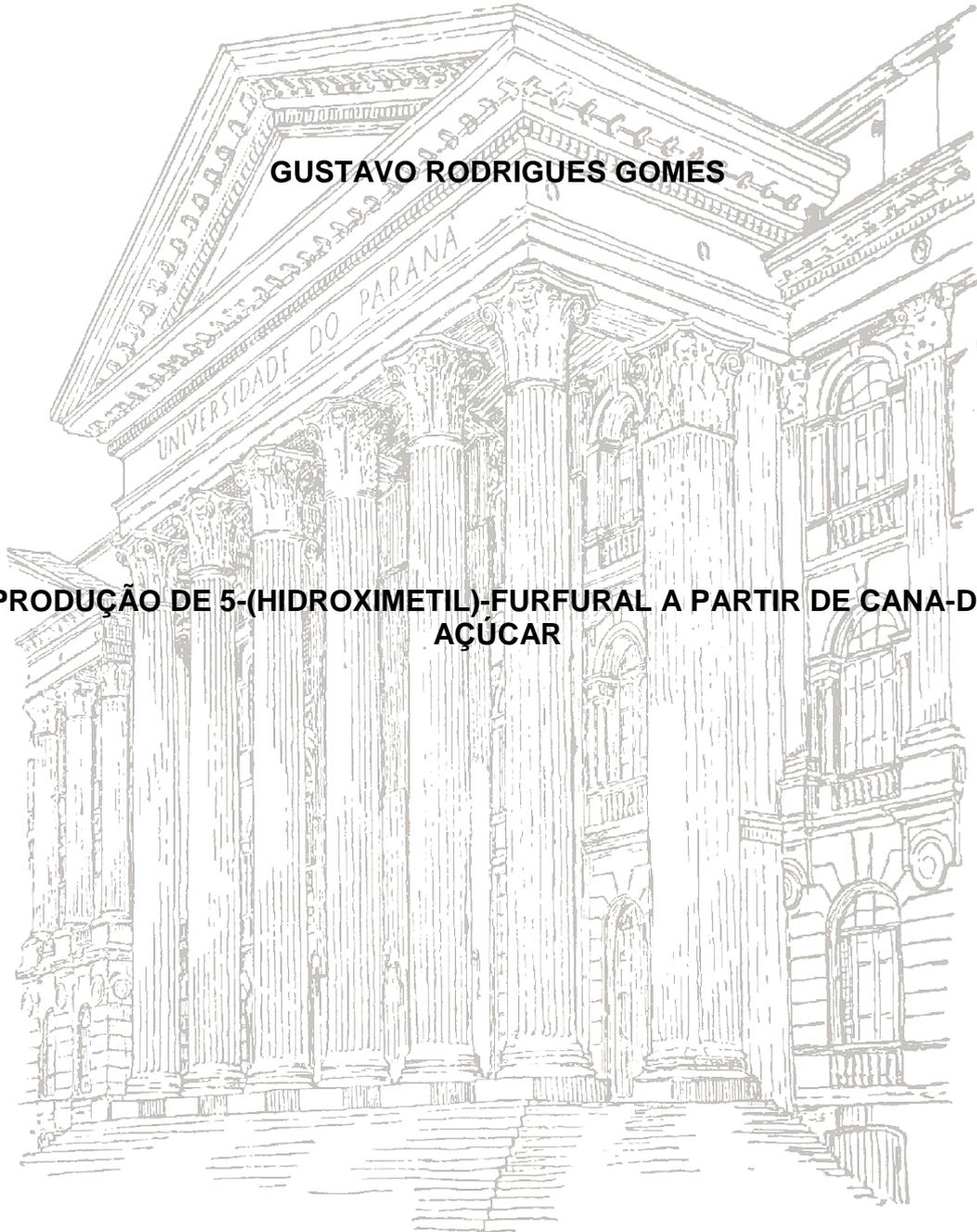


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO RODRIGUES GOMES

**PRODUÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-FURFURAL A PARTIR DE CANA-DE-
AÇÚCAR**



**CURITIBA
2016**

GUSTAVO RODRIGUES GOMES

**PRODUÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-FURFURAL A PARTIR DA CANA-DE-
AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

**CURITIBA
2016**

Gomes, Gustavo Rodrigues
Produção de 5-(Hidroximetil)-Furfural a partir de cana-de-açúcar /
Gustavo Rodrigues Gomes. – Curitiba, 2016.
114 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química
Orientador: Luiz Pereira Ramos
Coorientador: Claudiney Soares Cordeiro
Bibliografia: p. 102-114

1. Carboidratos. 2. Cana-de-açúcar. 3. Bagaço de cana.
I. Ramos, Luiz Pereira. II. Cordeiro, Claudiney Soares. III. Título.

CDD 547.78

TERMO DE APROVAÇÃO

**PRODUÇÃO DE 5-(HIDROXIMETIL)-FURFURAL A PARTIR DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

por

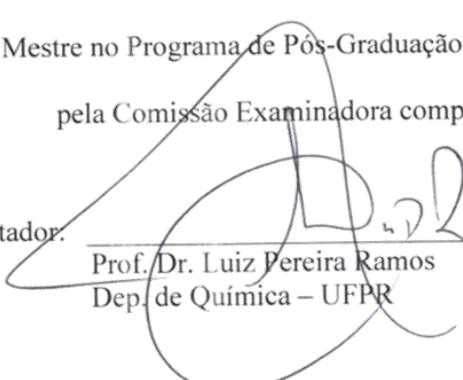
GUSTAVO RODRIGUES GOMES

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

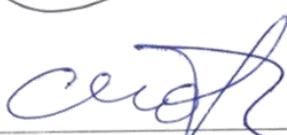
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

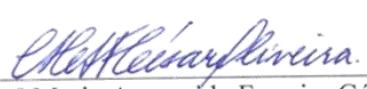
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Claudio José de Araujo-Mota
Instituto de Química – UFRJ



Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de agosto de 2016.

Dedico,

Aos meus pais, Edson e Rosemary

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades que tive ao longo de minha trajetória, e de ter a chance de realizar este sonho.

Aos meus pais Edson e Rose por todo apoio, carinho, ensinamentos e o mais importante, o amor incondicional ao longo de toda minha trajetória. Meus amores, minha vida, minha família.

Aos meus familiares por todo apoio, carinho e dedicação. Nas grandes batalhas da vida, o porto seguro do homem é sua família. Amo vocês.

Ao meu falecido vô Tião e minha falecida vó Nilda por todo amor e apoio. Que Deus os tenha.

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela oportunidade, pela orientação, confiança e por todo aprendizado que contribuíram para meu crescimento tanto pessoal quanto profissional. Ao Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro pela co-orientação nesses dois anos de mestrado.

À minha grande amiga Mari, por todos esses anos de companheirismo, pelas conversas, conselhos, desabafos, bons momentos, choros e risos. Melhor amiga ever.

A todos amigos da graduação, em especial Leticia, Carol, Rafael, Ana, Helen, Felipe, João, John, Jessica, Mari Oliveira, Ronaldo, GRR2010 é só sucesso.

A todos os membros da família CEPESQ, em especial Vinicius, Rafael, Luana, Douglas e Arion por me auxiliarem em meu trabalho e proporcionarem bons momentos dentro e fora do laboratório.

Aos colegas fora do laboratório, em especial o Thiago Alessandre, por inúmeras vezes que disponibilizou parte de seu tempo para me auxiliar desde da iniciação científica.

À Jacqueline Chimilovski e a equipe da Novozymes por me cederem gentilmente a amostra de melaço de cana-de-açúcar.

Ao Prof. Dr. Washington Magalhaes, ao Bruno Mattos e toda equipe da Embrapa Florestas pelo auxílio nas análises de Py-GC-MS.

À CAPES pelo suporte financeiro desde o início do projeto e também à UFPR como instituição de ensino.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento desse projeto

Muito obrigado!!!

RESUMO

Os carboidratos presentes na cana-de-açúcar podem ser convertidos em uma ampla gama de produtos, incluindo compostos furânicos como 5-(hidroximetil)-furfural (HMF). Oriundo da desidratação de hexoses, o HMF tem grande potencial para se tornar um importante precursor de combustíveis, fármacos, aditivos para combustíveis e polímeros, dentre outras possibilidades. Nesse trabalho, dois sistemas catalíticos foram aplicados na produção de HMF a partir de carboidratos hidrossolúveis e polissacarídeos, combinando um ácido de Lewis e um ácido de Brønsted ($ZnCl_2/HCl$ e $AlCl_3/HCl$) em um sistema reacional bifásico composto por uma solução saturada de NaCl como solvente de reação e tetraidrofurano (THF) como solvente extrator. A vantagem deste processo é a que permite a extração *in situ* dos produtos de reação. A produção de compostos furânicos é favorecida quando empregadas altas temperaturas ($180^\circ C$) e altas razões entre solvente reacional e solvente extrator ($SE/SR = 10$) em tempos de reação relativamente curtos. A combinação dos ácidos de Lewis e de Brønsted e o uso do sistema bifásico provou ser a melhor opção para a produção de HMF. O sistema $ZnCl_2/HCl$ se mostrou mais eficiente nas reações de desidratação da sacarose e do melaço de cana de açúcar, com rendimentos de 65,5% e 49,6%, respectivamente. Além disso, comparativamente à sacarose, nenhuma interferência da matrix foi observada na desidratação dos carboidratos presentes no melaço de cana. Já para a desidratação de matrizes celulósicas, o sistema $AlCl_3/HCl$ apresentou o melhor desempenho na obtenção de compostos furânicos. Os melhores rendimentos foram de 44,0% em HMF e 92,2% em furfural a partir da α -celulose comercial. A organização molecular da celulose teve uma grande influência nos rendimentos em HMF, pois materiais de baixa cristalinidade apresentaram desempenho catalítico superior e forneceram os melhores rendimentos em compostos furânicos. Nos ensaios referentes às amostras de bagaço nativo e pré-tratado por explosão a vapor, os rendimentos de desidratação foram semelhantes, evidenciando um efeito negativo da lignina sobre a produção de compostos furânicos. Os melhores rendimentos em furfural a partir do bagaço nativo foram de 60,6% quando o sistema $AlCl_3/HCl$ foi empregado. O sistema $AlCl_3/HCl$ também apresentou maior contribuição para a formação de huminas e as estruturas destes sólidos insolúveis foram diferentes entre os catalisadores. O sistema $ZnCl_2/HCl$ gerou sólidos com um maior número de derivados furânicos, enquanto que o sistema $AlCl_3/HCl$ resultou em uma maior presença de derivados benzênicos, em especial os benzofuranos.

Palavras-chave: 5-(hidroximetil)-furfural, carboidratos, desidratação em meio ácido, sistema bifásico, melaço de cana, bagaço de cana

ABSTRACT

Sugarcane carbohydrates can be converted to a wide variety of products including furan surrogates such as 5-(hydroxymethyl)-furfural (HMF) by hexose dehydration, and this has the potential to be an important precursor of fuels, additives, polymers and other chemicals. In this work, two catalytic systems were applied for HMF production from both water-soluble carbohydrates and polysaccharides by combining the Lewis and Brønsted acids such as ZnCl_2/HCl and AlCl_3/HCl in a biphasic system that was formed by tetrahydrofuran (THF) and saturated NaCl solution. This system had the advantage of providing the *in situ* extraction of reaction products. The production of furan compounds was enhanced when high temperatures (180 °C) and high ratios of reaction and extraction solvents (ES/RS = 10) were employed in short reaction times. The combination of Lewis and Brønsted acids and the use of biphasic system proved to be the best option for HMF production. The best catalytic system for furan production from sucrose and sugarcane molasses was ZnCl_2/HCl , achieving HMF yields of 65.6 and 49.6%, respectively. In addition, compared to sucrose, no matrix interference was observed during molasses dehydration. The AlCl_3/HCl catalytic system had the best performance for cellulose dehydration. The highest yields from a commercial α -cellulose sample were 44.0% for HMF and 92.2% for furfural. The molecular organization of cellulose showed a strong influence on HMF yields. Low crystallinity materials had the best performance in dehydration and resulted in the best yields of furan compounds. For sugarcane bagasse, both native and steam-exploded material had the same dehydration performance and the presence of lignin had a negative effect on HMF production. The best furfural yields from native sugarcane bagasse were 60.6% when AlCl_3/HCl was applied as the catalytic system. Also, the AlCl_3/HCl system produced a larger amount of humins and the structure of these water insoluble materials was different between the two catalytic systems involved in this study. The ZnCl_2/HCl system produced solids with a higher content of furan derivatives; on the other hand, the AlCl_3/HCl system resulted in solids with more benzene derivatives such as benzofurans.

Keywords: 5-(hydroxymethyl)-furfural, carbohydrates, acid-catalyzed dehydration, biphasic system, sugarcane molasses, sugarcane bagasse.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura do 5-(hidroximetil)-furfural (HMF).....	17
FIGURA 2. Esquema simplificado do processo de produção de açúcar cristal.....	20
FIGURA 3. Estrutura da sacarose.....	22
FIGURA 4. Representação de cadeias de celulose destacando a unidade conformacional da estrutura (celobiose).....	25
FIGURA 5. Representações esquemáticas de cadeias de (A) arabinoglucuronoxilanas (B) xiloglucanas.....	27
FIGURA 6. Estrutura química dos álcoois precursores da lignina.....	27
FIGURA 7. Modelo de representação estrutural e os tipos de conectividades formadas entre as unidades.....	28
FIGURA 8. Esquema reacional de formação do ácido isosacarínico.....	33
FIGURA 9. Transformações químicas a partir do HMF.....	34
FIGURA 10. Esquema de conversão de glucose a compostos furânicos.....	35
FIGURA 11. Propostas mecanísticas para etapa de isomerização da glucose, com a hidroxila em orientação equatorial.....	36
FIGURA 12. Mecanismo de desidratação para formação de HMF a partir da frutose.....	38
FIGURA 13. Propostas mecanísticas para etapa de isomerização da xilose, com a hidroxila anomérica em orientação equatorial.....	41
FIGURA 14. Mecanismo de desidratação para formação de furfural a partir da xilose.....	42
FIGURA 15. Mecanismo de reidratação do HMF.....	45
FIGURA 16. Reações com HMF para formação das huminas.....	46
FIGURA 17. Mecanismo de formação do intermediário 2,5-dioxo-6-(hidroxi)-hexanal (DHH).....	46
FIGURA 18. Reator utilizado nos experimentos de desidratação.....	50
FIGURA 19. Cromatogramas referentes a (A) fase orgânica e (B) fase aquosa empregando a coluna Agilent Hi-Plex-H.....	58
FIGURA 20. Cromatograma referente à análise da fase THF na coluna Kinetex C18.....	60
FIGURA 21. Desidratação da glucose empregando diferentes sistemas catalíticos.....	62

FIGURA 22. Perfis de desidratação da glucose empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ (B) $AlCl_3/HCl$	64
FIGURA 23. Influência da quantidade de catalisador na desidratação de glucose..	67
FIGURA 24. pH dos sistemas catalíticos em diferentes concentrações.....	68
FIGURA 25. Comparação dos rendimentos de produção de HMF empregando glucose e sacarose.....	69
FIGURA 26. Influência da quantidade de catalisador na desidratação de sacarose.....	70
FIGURA 27. Cromatogramas referentes as análises de melão de cana empregando a coluna Agilent Hi-Plex-H nas temperaturas de (A) $65^\circ C$ e (B) $35^\circ C$	73
FIGURA 28. Comparação entre os rendimentos de HMF a partir dos carboidratos constituintes e melão de cana empregando os sistemas catalíticos $ZnCl_2/HCl$ e $AlCl_3/HCl$	74
FIGURA 29. Comparação na desidratação de um meio sintético com a amostra real de melão.....	75
FIGURA 30. Comparação dos rendimentos de produção de HMF entre glucose e α -celulose empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ e (B) $AlCl_3/HCl$	76
FIGURA 31. Perfis de desidratação de α -celulose com (A) $ZnCl_2/HCl$ e (B) $AlCl_3/HCl$	78
FIGURA 32. Influência da quantidade de catalisador na produção de HMF a partir da α -celulose.....	79
FIGURA 33. pH dos catalisadores em diferentes quantidades na desidratação da α -celulose.....	80
FIGURA 34. Influência da quantidade de catalisador na produção de furfural a partir da α -celulose.....	81
FIGURA 35. Rendimentos mássicos de compostos furânicos obtidos a partir da α -celulose em ambos os sistemas catalíticos (A) $ZnCl_2/HCl$ (B) $AlCl_3/HCl$	82
FIGURA 36. Gráfico comparativo da produção de HMF entre estruturas modelo de celulose.....	84
FIGURA 37. Difratogramas de raio-X das estruturas modelo de celulose.....	85
FIGURA 38. Relação entre o índice de cristalinidade e os rendimentos em HMF	86
FIGURA 39. Rendimentos de compostos furânicos totais empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ e (B) $AlCl_3/HCl$	88

FIGURA 40. Comparação entre os dois tipos de bagaço na produção de HMF.....	89
FIGURA 41. Comparação entre a α -celulose e o bagaço nativo na produção de furfural.....	90
FIGURA 42. Difratoogramas de raio-X das amostras de bagaço.....	91
FIGURA 43. Espectros de FTIR das huminas.....	92
FIGURA 44. Cromatograma de py-GC-MS referente ao sólido oriundo do sistema $ZnCl_2/HCl$	93
FIGURA 45. Cromatograma de py-GC-MS referente ao sólido oriundo do sistema $AlCl_3/HCl$	95
FIGURA 46. Espectros de massa referentes às frações oligoméricas das huminas obtidas durante as reações de desidratação de glicose, empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ (B) $AlCl_3/HCl$	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Principais produtos de alto valor agregado que podem ser produzidos a partir de carboidratos.....	18
TABELA 2. Composição química da fração solúvel do caldo de cana-de-açúcar....	22
TABELA 3. Composição química do melaço de cana-de-açúcar.....	23
TABELA 4. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar.....	24
TABELA 5. Técnicas de pré-tratamento aplicadas em materiais lignocelulósicos..	30
TABELA 6. Exemplos de desidratação de hexoses em sistema bifásico.....	40
TABELA 7. Exemplos de desidratação de pentoses em sistema bifásico.....	43
TABELA 8. Planejamento experimental projetado para analisar a influência da temperatura e razão entre solventes sobre os rendimentos da reação de desidratação da glucose.....	50
TABELA 9. Influência da temperatura e da razão entre os solventes de reação e de extração sobre a reação de desidratação da glucose.....	59
TABELA 10. Análise de variância (AVOVA) dos resultados da produção de HMF..	61
TABELA 11. Comparação entre os sistemas aquoso e bifásico para a produção de HMF a partir da glucose.....	65
TABELA 12. ANOVA para a influência da quantidade de catalisador na desidratação de glucose.....	67
TABELA 13. ANOVA para a influência da quantidade de catalisador na desidratação de sacarose.....	71
TABELA 14. ANOVA referente a produção de compostos furânicos a partir da α -celulose.....	83
TABELA 15. Composição química dos materiais lignocelulósicos utilizados nas reações de desidratação.....	87
TABELA 16. Sub-estruturas encontradas a partir das huminas sintetizadas empregando o sistema $ZnCl_2/HCl$	94
TABELA 17. Sub-estruturas encontradas a partir das huminas sintetizadas empregando o sistema $AlCl_3/HCl$	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ald: abaixo do limite de detecção

ANOVA: Análise de variância

AFEX: Explosão de fibra com amônia (do inglês Ammonia fibre explosion)

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

CPME: Ciclopentil-metil-éter

CrI: índice de cristalinidade (do inglês Crystallinity index)

CS: códigos de significância

DHH: 2,5-dioxo-6-(hidroxi)-hexanal

DHMF: 2,5- hidroximetilfurano

DRX: difratometria de raio-X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês Fourier-transform infrared spectroscopy)

GL: graus de liberdade

Glc: glucose

HMF: 5-(hidroximetil)-furfural

HMFA: ácido 5-(hidroximetil)furanóico

HOMO: orbital ocupado de mais alta energia

HPLC: Cromatografia a líquido de alta eficiência (do inglês High performance liquid chromatography)

IEA: International Energy Agency

IS: índice de similaridade

LUMO: orbital desocupado de mais baixa energia

MIBK: metil-isobutil-cetona (do inglês Methyl Isobutyl Ketone)

MQ: média dos quadrados

NREL: National Renewable Energy Laboratory

RID: detector por refratometria diferencial (do inglês Refractometer Index Detector)

Sac: sacarose

SE/SR: solvente extrator/ solvente de reação

Sn-MMT: Montimilonita dopada com estanho

SQ: soma dos quadrados

THF: tetraidrofurano

TIC: Corrente iônica total (do inglês Total Ion Current)

t_R: tempo de retenção

UV-DAD: Espectrometria na região do ultravioleta com rede de fotodiodos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CANA-DE-AÇÚCAR	19
1.2 DERIVADOS DA CANA COM POTENCIAL PARA USO EM BIOREFINARIAS	21
1.2.1 Caldo e melaço de cana-de-açúcar	21
1.2.2 Bagaço de cana-de-açúcar	24
1.2.2.1 <i>Celulose</i>	25
1.2.2.2 <i>Hemiceluloses</i>	26
1.2.2.3 <i>Lignina</i>	26
1.2.3 Bagaço de cana modificado quimicamente	29
1.3 COMPOSTOS FURÂNICOS	33
1.3.1 5-(hidroximetil)-furfural	33
1.3.2 Furfural	41
1.3.3 Principais reações laterais de compostos furânicos	44
2 OBJETIVOS	48
2.1 OBJETIVO GERAL	48
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	49
3.2 MÉTODOS	49
3.2.1 Desidratação em sistema bifásico	49
3.2.1.1 <i>Glucose</i>	49
3.2.1.2 <i>Sacarose e melaço de cana-de-açúcar</i>	51
3.2.1.3 <i>Matrizes celulósicas</i>	52
3.2.2. Caracterização química de materiais lignocelulósicos	53
3.2.3 Análises cromatográficas	54
3.2.4 Difractometria de raio-X (DRX)	54
3.2.5 Caracterização das huminas	55
3.2.5.1 <i>FTIR</i>	55
3.2.5.2 <i>Hidrólise básica seguido de espectrometria de massas</i>	55
3.2.5.3 <i>Py-GC-MS</i>	56
3.2.5.4 <i>Análise de adsorção/dessorção de N₂</i>	56
3.2.6 Análises estatísticas	56

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA DESIDRATAÇÃO DE GLUCOSE.....	57
4.1.1 Influência da temperatura e do solvente extrator no sistema bifásico	57
4.1.2 Comparação da acidez de Lewis e de Brønsted	61
4.1.3 Perfis de desidratação da glucose	63
4.1.4 Comparação entre diferentes meios reacionais	65
4.1.5 Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação de glucose	66
4.2 DESIDRATAÇÃO DE SACAROSE E DE MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	69
4.2.1 Comparação entre glucose e sacarose	69
4.2.2 Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação de sacarose ...	70
4.2.3 Melaço de cana-de-açúcar	72
4.3 DESIDRATAÇÃO DE MATRIZES CELULÓSICAS	75
4.3.1 Comparação entre glucose e celulose	75
4.3.2. Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação da α -celulose	78
4.3.3. Desidratação de diferentes estruturas modelo de celulose	83
4.3.4 Desidratação de bagaço de cana-de-açúcar.....	87
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS HUMINAS.....	91
5 CONCLUSÃO	100
6 REFERENCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

A conversão de matérias-primas renováveis em combustíveis e intermediários químicos funcionais representa um importante papel no desenvolvimento de processos mais sustentáveis e essa filosofia segue um conceito denominado de biorrefinaria (BRASHOLZ *et al.*, 2011). De acordo com o National Renewable Energy Laboratory (NREL), biorrefinaria é uma instalação que integra equipamentos e processos de conversão de biomassa em combustíveis, energia e insumos para indústria química (MAITY, 2015). Em outra definição, a International Energy Agency (IEA) define biorrefinaria como o processamento sustentável da biomassa em um espectro de produtos passíveis de comercialização como alimentos, materiais e insumos químicos (MAITY, 2015).

As biorrefinarias são divididas em três tipos. O tipo 1 está relacionado com uma instalação industrial que não apresenta nenhuma flexibilidade processual, como na utilização de uma matéria-prima para obtenção de um único produto. A biorrefinaria do tipo 2 é definida como uma instalação que consegue produzir uma gama maior de produtos empregando o mesmo material. E, por fim, o tipo 3 é uma indústria que apresenta flexibilidade tanto na matéria-prima empregada quanto nos produtos gerados no processo (MAITY, 2015).

Como exemplo de matérias-primas com emprego potencial em biorrefinarias encontra-se a cana-de-açúcar, uma das culturas agrícolas mais importantes no Brasil, cujos carboidratos presentes no caldo (sacarose) e no bagaço (polissacarídeos da parede celular) podem ser utilizados para produção de uma grande variedade de biomoléculas e produtos químicos. Bozell *et al.* (2010) propuseram uma lista (TABELA 1) dos principais compostos de alto valor agregado que podem ser derivados da plataforma química dos carboidratos. Dentre eles, o 5-(hidroximetil)-furfural (HMF), cuja estrutura é apresentada na FIGURA 1, tem potencial de se tornar um importante precursor de combustíveis (LIU; CHEN, 2014), aditivos para combustíveis (SACIA *et al.*, 2014) e polímeros (EERHART *et al.*, 2012), dentre outras aplicações na indústria.

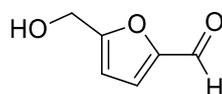
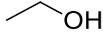
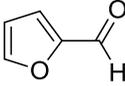
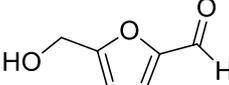
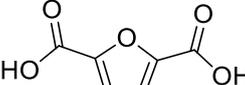
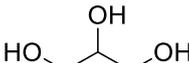
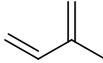
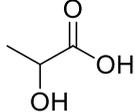
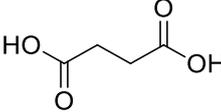
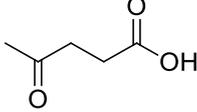
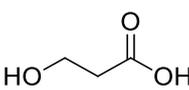
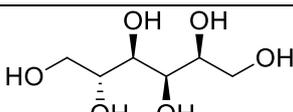
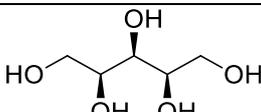


FIGURA 1. Estrutura do 5-(hidroximetil)-furfural (HMF).

TABELA 1. Principais produtos de alto valor agregado que podem ser produzidos a partir de carboidratos (BOZELL e PETERSEN, 2010)

Composto	Estrutura	Principais aplicações
Etanol		Biocombustível Alcoolquímica - produção de materiais, solventes e insumos para química fina
Furfural		Produção de aditivos, combustíveis e insumos para química fina
5-(hidroximetil)-furfural (HMF)		Produção de polímeros, aditivos, combustíveis e insumos para química fina
Ácido 2,5-furanodicarboxílico		Produção de polímeros e substituição do ácido tereftálico para produção de PET
Glicerol		Gliceroquímica - produção de materiais, aditivos, combustíveis e insumos para química fina
Isopreno		Produção de combustíveis e insumos para química fina
Ácido láctico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Ácido succínico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Ácido levulínico		Produção de polímeros, aditivos, combustíveis, e compostos para química fina
Aldeído/ácido 3-hidroxipropionico		Produção de polímeros e compostos para indústria farmacêutica
Sorbitol		Industria alimentícia
Xilitol		Industria alimentícia

O HMF é um sólido amarelo, solúvel em água, metanol, etanol e acetato de etila. Este apresenta uma faixa de fusão entre 32 a 35 °C, uma faixa de ebulição entre 110 e 114 °C, oriundo da desidratação de hexoses. No caso do caldo de cana, as hexoses (glucose e frutose) se encontram na forma de sacarose, enquanto que no bagaço de cana, as hexoses encontram-se disponíveis apenas na forma de glucanas como, por exemplo, a celulose e as xiloglucanas. Matérias-primas ricas em frutose, como o caldo da cana-de-açúcar, são mais susceptíveis à reação de desidratação, porém, apresentam custos mais elevados em comparação a substratos ricos em glucose, como os polissacarídeos provenientes da biomassa. Entretanto, tais polissacarídeos estão fortemente associados entre si e a outros componentes da biomassa vegetal, como pectinas, lignina e outras hemiceluloses estruturalmente distintas (RAMOS, 2003). Neste caso, faz-se necessária uma etapa de pré-tratamento para enfraquecer a associação entre os principais componentes macromoleculares da biomassa e assim aumentar a susceptibilidade das glucanas às etapas de hidrólise e desidratação (SILVEIRA; MORAIS; *et al.*, 2015).

1.1 CANA-DE-AÇÚCAR

No Brasil, a produção de cana-de-açúcar na safra 2015/16 foi de 665,6 milhões de toneladas, com acréscimo de 4,9% (32,6 milhões de toneladas) em relação ao biênio 2014/15. A partir desta safra foi possível obter 33,5 milhões de toneladas de açúcar e 30,5 bilhões de litros de etanol, que representam uma queda de 5,8% e um acréscimo de 6,3% em relação a 2014/2015, respectivamente (CONAB, 2016-A). A produção de cana na safra 2016/2017 está estimada em 690,98 milhões de toneladas, que representa um crescimento estimado de 3,8%, enquanto que a produção de açúcar está estimada em 37,2 milhões de toneladas, 12% superior em relação à safra 2015/2016. Finalmente, a produção de etanol deve-se manter na casa dos 30 bilhões de litros, com uma pequena redução de 0,4% em relação à safra anterior (CONAB, 2016-B).

No processamento da cana, vários subprodutos são gerados em diferentes operações unitárias do processo. A FIGURA 2 exemplifica um esquema simplificado do processo de produção de açúcar cristal a partir da cana-de-açúcar, na qual é possível observar os seguintes subprodutos: o bagaço, a torta e o melaço.

Com o crescimento da produção de cana-de-açúcar, a quantidade de resíduos gerados cresce na mesma proporção e por isso faz-se necessário o aproveitamento adequado de cada um destes resíduos.

O bagaço é o resíduo obtido a partir do processo de extração do caldo. A extração do caldo é um processo físico de separação entre as fibras e o caldo propriamente dito, que pode ser feito por dois métodos: moagem e difusão. Na extração por moagem, a cana-de-açúcar é submetida à pressão mecânica dos rolos das moendas ocasionando a ruptura das células da planta para extrair o caldo. Na extração por difusão, a separação do caldo e das fibras ocorre por osmose, na qual células ricas em conteúdo sacarínico, imersas na água, atuam como membranas semipermeáveis e a sacarose é extraída pelo escoamento do fluido por meio de um leito poroso de cana desfibrada (NAZATO *et al.*, 2011). Geralmente o bagaço de cana-de-açúcar é queimado em caldeiras com objetivo de produzir energia para suprir a demanda da própria indústria. Todavia, cresce também o interesse pela utilização deste material como matéria-prima para a produção de biocombustíveis como etanol, butanol e produtos de alto valor agregado para as indústrias farmacêutica e alimentícia, dentre outras (MUKHERJEE *et al.*, 2015).

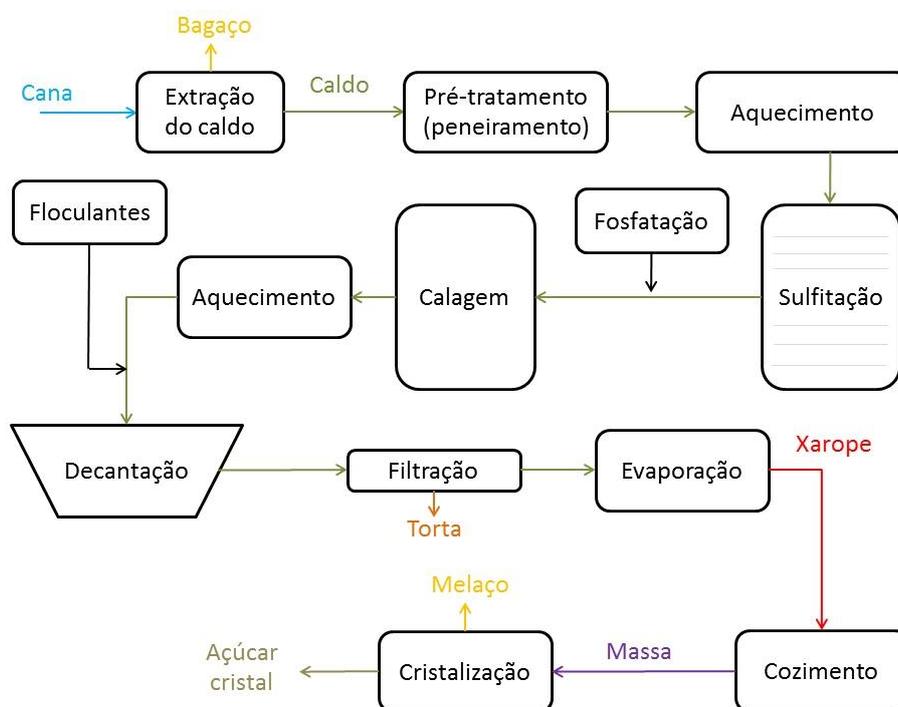


FIGURA 2. Esquema simplificado do processo de produção de açúcar cristal (CHIMILOVSKI, 2015).

A torta é o resíduo proveniente da filtração do caldo extraído das moendas no filtro rotativo. A partir da cana moída, obtém-se de 2,5 a 3,5% de torta após a filtração (EMPRAPA, 2016). Este material é rico em micronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio) e matéria orgânica, principalmente proteínas e lipídeos. Por apresentar altos teores de proteínas e minerais, pode ser empregada na alimentação animal e/ou como fertilizante, inclusive na própria cultura da cana-de-açúcar. Por fim, o melaço de cana-de-açúcar é um resíduo rico em sacarose que é produzido na cristalização do caldo concentrado para a produção de açúcar (OLBRICH, 1963). É considerada fonte barata de carboidratos que pode ser aplicada na produção de etanol de primeira geração ou de insumos para indústria química. Devido à abundância dessa matéria-prima em nosso país, o desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento integral da biomassa é uma necessidade nacional, seja para produção de biocombustíveis ou de produtos de química fina.

1.2 DERIVADOS DA CANA COM POTENCIAL PARA USO EM BIOREFINARIAS

Nessa seção serão abordados os materiais oriundos da cana-de-açúcar com potencial uso em biorrefinarias, ou seja, matérias-primas produzidas em abundância que apresentam compostos passíveis de transformações químicas ou bioquímicas em sua composição. No caso dos derivados de cana, os compostos de maior interesse para este fim são os carboidratos.

1.2.1 Caldo e melaço de cana-de-açúcar

O caldo da cana-de-açúcar é um líquido de aparência opaca e coloração amarelo-esverdeada, que representa o principal produto da indústria canavieira (PAYNE, 1989). O caldo de cana apresenta cerca de 75% de água, 12,5% de sólidos solúveis e 12,5% de fibras (LEGENDRE, 1988). De acordo com a TABELA 2, o principal componente presente na fração solúvel do caldo da cana-de-açúcar é a sacarose, um dissacarídeo não redutor formado pela ligação de glucose e frutose a partir de uma ligação glicosídica do tipo α -(1-2). A sacarose, cuja estrutura é apresentada na FIGURA 3, pode ser matéria-prima renovável para diversas aplicações industriais como, por exemplo, na síntese de surfactantes não iônicos,

polímeros, adoçantes, emulsificantes e produtos de fermentação como etanol, butanol e hidrocarbonetos. Por outro lado, dada a grande quantidade de grupos hidroxila presentes na sua estrutura, a sacarose também pode ser utilizada em diversas reações para obtenção de ésteres, éteres, uretanas, haletos e diversas outras classes de compostos de interesse tecnológico (BOSCOLO, 2003). Atualmente, a sacarose refinada é majoritariamente aplicada em finalidades alimentícias.

TABELA 2. Composição química da fração solúvel do caldo de cana-de-açúcar (LEGENBRE, 1988)

Componente do caldo	Percentual mássico (%)
Açúcares simples	75 - 92
Sacarose	70 - 88
Glucose	2,0 - 4,0
Frutose	2,0 - 4,0
Sais	3,0 - 4,5
Ácidos orgânicos	1,5 - 5,5
Proteínas	0,5 - 0,6
Amido	0,001 - 0,100
Gomas	0,30 - 0,60
Ceras, gorduras, fosfolipídios	0,05 - 0,15

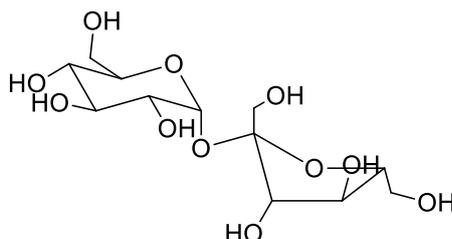


FIGURA 3. Estrutura da sacarose

A TABELA 3 apresenta a composição química esperada para o melaço de cana-de-açúcar. Nela, além da presença majoritária de carboidratos, percebe-se a ocorrência de compostos inorgânicos, água e outros compostos minoritários, como compostos aromáticos e ácidos orgânicos, dentre outros. Na indústria, a concentração dos açúcares presentes na matéria-prima é estimada pela medida de sólidos solúveis cuja unidade é o ° Brix, que representa a quantidade em gramas

de sólidos solúveis em 100 g de solução. No melaço, a quantidade de sólidos solúveis encontra-se na faixa de 75 a 80 °Brix (CHIMILOVSKI, 2015).

O melaço é considerado o principal subproduto do processamento a cana-de-açúcar para obtenção de açúcar cristal, com uma produção de 40 a 60 kg por tonelada de cana. O melaço é destinado majoritariamente para a produção de etanol de primeira geração, sendo também aproveitado em outros processos biotecnológicos como para a produção de proteínas, rações, levedura prensada para panificação e antibióticos, entre outros. Devido ao seu alto teor de sacarose e demais componentes presentes na matriz, o melaço torna-se uma alternativa interessante, segundo o conceito de biorrefinaria, para transformações químicas ou bioquímicas visando a produção de compostos de alto valor agregado (CHIMILOVSKI, 2015).

TABELA 3. Composição química do melaço de cana-de-açúcar (OLBRICH, 1963)

Constituintes	Percentual (%)
Água	20,0
Açúcares	62,0
Sacarose	32,0
Glucose	14,0
Frutose	16,0
Não-açúcares	
(Material nitrogenado, ácidos, gomas solúveis)	10,0
Inorgânicos	8,0
SiO ₂	0,5
K ₂ O	3,5
CaO	1,5
MgO	0,1
P ₂ O ₅	0,2
Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0,2
Resíduos de sulfato	1,6
Cloretos	0,4

1.2.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana é um resíduo agroindustrial obtido no processo de extração do caldo da cana nas moendas. É composto predominantemente por três componentes macromoleculares: a celulose, as hemiceluloses e a lignina, além de componentes minoritários de baixa massa molar, como extraíveis (matéria orgânica) e cinzas (matéria inorgânica). A TABELA 4 mostra um exemplo de composição química detalhada de bagaço de cana-de-açúcar, onde o conteúdo total de glucanas refere-se ao somatório de anidroglucose e anidrohexases identificadas como produtos de degradação (HMF) e o conteúdo total de hemiceluloses é definido como o somatório de anidroxilose, anidrogalactose, anidroarabinose e anidropentoses também identificadas como produtos de degradação (furfural).

TABELA 4. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar (SZCZERBOWSKI *et al.*, 2014)

Componente	Porcentagem mássica (%)
Anidroglucose (glucanas)	36,74 ± 0,26
Anidroxilose (hemiceluloses)	20,30 ± 0,07
Anidrogalactose (hemiceluloses)	0,65 ± 0,05
Anidroarabinose (hemiceluloses)	1,80 ± 0,37
Anidrohexases não identificadas (glucanas)	1,00 ± 0,06
Anidropentoses não identificadas (hemiceluloses)	0,22 ± 0,03
Grupos acetila (hemiceluloses)	4,26 ± 0,08
Lignina solúvel em ácido	0,23 ± 0,04
Lignina insolúvel em ácido	20,34 ± 0,40
Cinzas	6,53 ± 0,20
Proteínas	1,13 ± 0,16
Extraíveis em solventes orgânicos	2,85 ± 0,03
Extraíveis em água quente	1,22 ± 0,05
Total	97,27
Conteúdo total de glucanas	37,74
Conteúdo total de hemiceluloses	27,23
Conteúdo total de lignina	20,57

1.2.2.1 Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo linear que consiste de resíduos de D-glucopiranosose unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1-4). O tamanho da cadeia desta β -(1-4)-glucana é normalmente dado em termos do seu grau de polimerização, isto é, o número de unidades de glucose anidra presente em uma única cadeia, que pode variar de 1.000 a 15.000 unidades (FENGEL e WEGNER, 1989). Esse grau de polimerização está relacionado com a fonte, o grau de maturação da parede celular, o processamento a que as fibras foram submetidas e o seu envelhecimento (PITARELO, 2013). No entanto, uma análise criteriosa da estrutura da celulose indica que a celobiose (4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranosose) é a sua unidade conformacional (RAMOS, 2003). A FIGURA 4 traz uma representação de cadeias de celulose, destacando a unidade conformacional da estrutura.

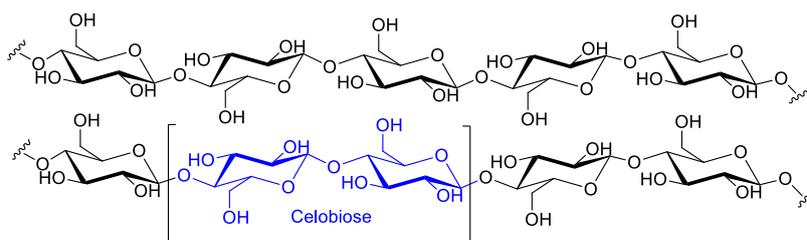


FIGURA 4. Representação de cadeias de celulose destacando a unidade conformacional da estrutura (celobiose).

A estrutura da celulose dispõe de regiões mais organizadas, denominadas cristalinas, onde ocorre um arranjo intrincado de interações por ligação de hidrogênio intra e intermoleculares. Assim, cadeias lineares organizam-se formando lamelas que também interagem fortemente entre si, justificando as excelentes propriedades físicas e mecânicas do agregado. No entanto, estas regiões também são entremeadas por regiões mais acessíveis e de menor grau de associação, denominadas regiões amorfas (NISHIYAMA *et al.*, 2002).

A partir de estudos de cristalografia foi descoberto que a celulose é composta de duas formas cristalinas distintas: uma forma triclinica, denominada α , que contém uma cadeia de celulose por cela unitária, e uma forma monoclinica, denominada β , de menor energia e mais estável, que contém o equivalente a duas cadeias de celulose por cela unitária (MATTHEWS *et al.*, 2006). Assim, devido ao alto grau de empacotamento ou associação química que existe entre as cadeias de

celulose, esse polissacarídeo é pouco susceptível a diferentes processos de transformações químicas como a hidrólise ácida e a desidratação.

1.2.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses representam uma classe de polissacarídeos heterogêneos que compõem 15-35% da biomassa vegetal. Estes heteropolissacarídeos podem conter pentoses (D-xilose, L-arabinose), hexoses (D-glucose, D-manose, D-galactose) e ácidos urônicos (ácido D-glucurônico) em suas estruturas primárias, cujos grupamentos hidroxila podem estar parcialmente substituídos por grupamentos acetila (GÍRIO *et al.*, 2010). As hemiceluloses podem apresentar diversas ramificações que se dispõem ao longo da cadeia principal. Tais ramificações conferem às hemiceluloses uma estrutura muito menos organizada ou menos cristalina sendo, portanto, mais suscetível à hidrólise ácida do que a celulose (NEVES *et al.*, 2016; RAMOS, 2003). Estes polissacarídeos estão presentes na parede celular da biomassa em conexão direta com a celulose via ligações de hidrogênio e também se encontram covalentemente ligados à lignina, sendo difícil sua remoção sem uma mudança significativa na sua estrutura.

As hemiceluloses mais importantes da biomassa são as xilanas e as glucomananas, sendo que as xilanas são as mais abundantes. Dentre os principais hemiceluloses presentes no bagaço e na palha de cana-de-açúcar encontram-se as xiloglucanas e as arabinoglucuronoxilanas, cujas representações esquemáticas são representadas na FIGURA 5 (SZCZERBOWSKI *et al.*, 2014).

1.2.2.3 Lignina

A lignina é um material polifenólico amorfo formado a partir de diferentes combinações entre três monômeros precursores, os álcoois sinapílico, *p*-cumarílico e coniferílico, que na estrutura tridimensional da lignina correspondem às unidades siringila (S), *p*-hidroxifenila (H) e guaicila (G), respectivamente (FIGURA 6). A lignina é a principal substância responsável pela resistência física das plantas e atua como barreira protegendo os polissacarídeos de processos químicos e biológicos (NEVES, 2014; VANELLI, 2014).

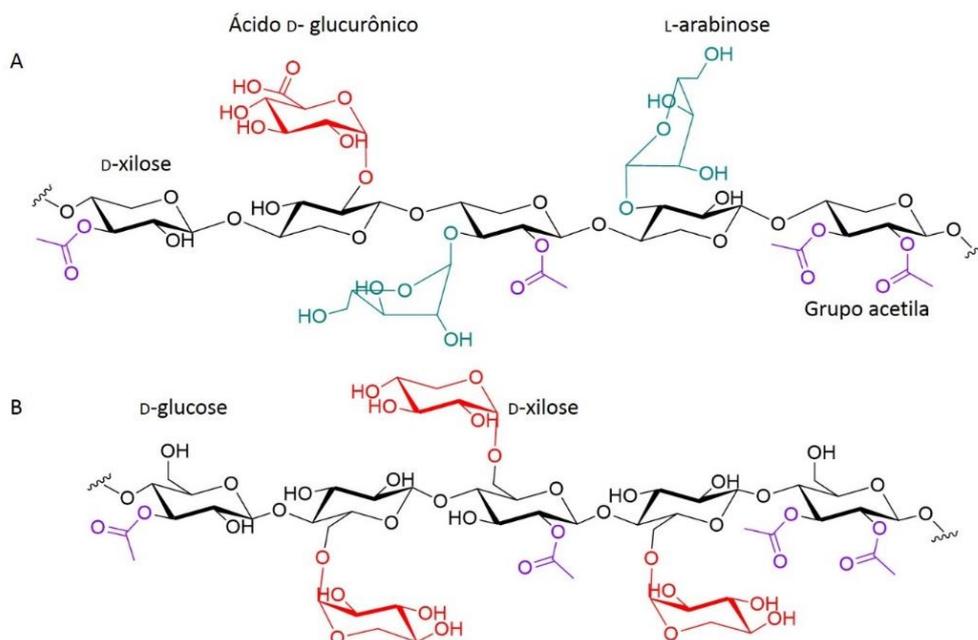


FIGURA 5. Representações esquemáticas de cadeias de (A) arabinoglucuronoxilanas (B) xiloglucanas

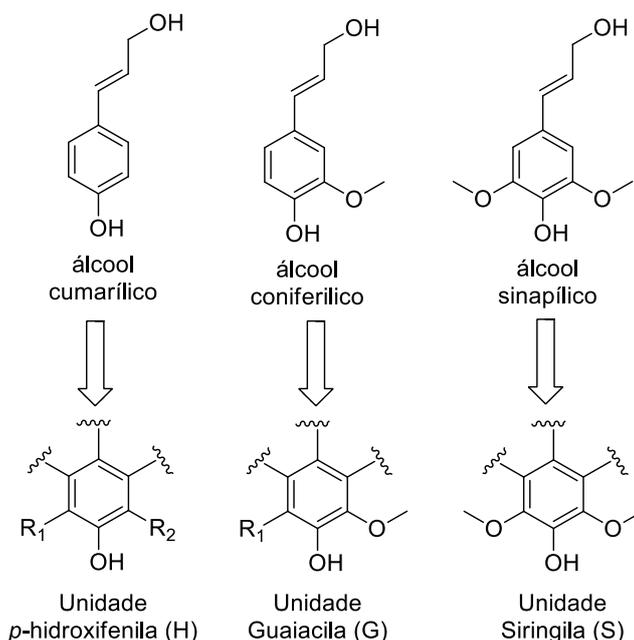


FIGURA 6. Estrutura química dos álcoois precursores da lignina.

O processo de biossíntese da lignina consiste da desidrogenação enzimática dos álcoois precursores, gerando radicais passíveis de deslocalização eletrônica. Estes híbridos de ressonância acoplam-se entre si levando à formação de um polímero tridimensional que contém uma grande variedade de ligações, das quais 50% correspondem às ligações aril-éter do tipo β -O-4 (LAURICHESSE e

AVÉROUS, 2014). A estrutura tridimensional da lignina apresenta ausência de regularidade e organização dos meros, características encontradas em outros polímeros naturais como a celulose e as proteínas. Esses fatores são influenciados pela espécie e o ambiente em que a planta se desenvolve. A lignina de folhosas é composta principalmente de unidades G e S e traços de unidades H, enquanto lignina de coníferas é majoritariamente composta por unidades G (até 95%), com baixos teores de unidades H. No caso do bagaço de cana-de-açúcar, a lignina é composta pelas três unidades (RAMOS, 2003). As unidades que caracterizam a lignina do tipo G reagem em grande extensão através de radicais formados no carbono adjacente à hidroxila fenólica (FIGURA 6), formando ligações C-C e C-O. As ligações C-C oriundas desses acoplamentos são dificilmente rompidas e esta é a principal justificativa para a lignina de coníferas ser mais difícil de ser extraída em comparação à de folhosas ou de gramíneas (BOERJAN *et al.*, 2003). Dada as diferentes formas de acoplamento para a construção da lignina, esta é vista como um material heterogêneo cuja estrutura pode ser representada por modelos como o apresentado na FIGURA 7.

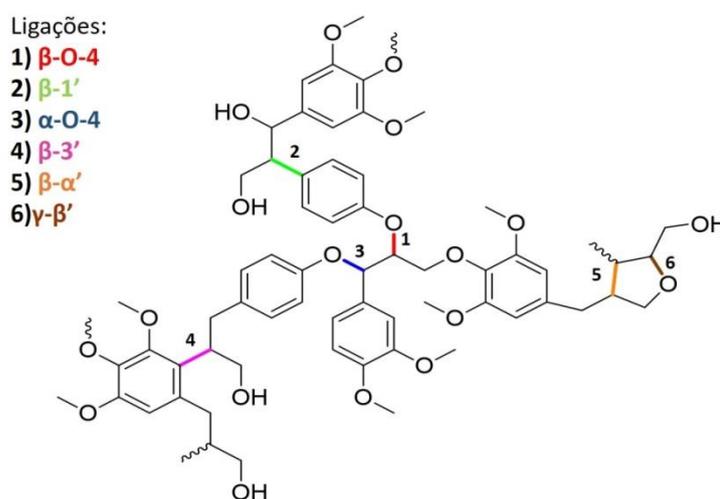


FIGURA 7. Modelo de representação estrutural e os tipos de conectividades formadas entre as unidades

Dada a abundância de biomassa vegetal existente em nosso planeta, a lignina é a fonte natural de maior importância e de menor custo para a produção de compostos aromáticos para a indústria, como benzeno, tolueno, xileno, fenol, derivados de ácidos cinâmicos como a vanilina, diácidos aromáticos e poliois aromáticos, entre outros (HOLLADAY *et al.*, 2007; LAURICHESSE e AVÉROUS,

2014). No entanto, a sua grande heterogeneidade ainda oferece dificuldades ao desenvolvimento de processos, técnica e economicamente viáveis, para o seu aproveitamento.

1.2.3 Bagaço de cana modificado quimicamente

A etapa do pré-tratamento tem por finalidade proporcionar um enfraquecimento nas interações dos principais componentes da biomassa (celulose, hemiceluloses, lignina), de modo a se obter um aumento da susceptibilidade do componente celulósico à conversão para produção de biocombustíveis como o etanol celulósico (PITARELO, 2013; RAMOS, 2003) e insumos para indústria química como o 5-(hidroximetil)-furfural. No geral, a escolha de um determinado pré-tratamento depende da natureza física, composição química e propriedades texturais do material de partida, assim como da extensão das mudanças estruturais desejadas no material de origem (SILVEIRA *et al.* 2015).

Existem técnicas de pré-tratamentos baseados em fenômenos físicos, como a moagem, irradiação e ultrassom, fenômenos químicos, como a hidrólise ácida, extração alcalina e tratamento com líquidos iônicos e fluidos supercríticos, fenômenos biológicos, como a utilização de fungos e enzimas, e na combinação destes, como as técnicas de explosão a vapor, organosolv e oxidação úmida, as quais atuam de maneira tanto química quanto física na biomassa (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). A TABELA 5 descreve as técnicas de pré-tratamento que já foram aplicadas ao bagaço de cana-de-açúcar.

O pré-tratamento por explosão a vapor atua na estrutura da biomassa tanto de maneira química quanto física (PITARELO *et al.*, 2012; RAMOS, 2003). Nela, a biomassa é tratada com vapor saturado a temperaturas entre 140 e 240°C por alguns minutos e, em seguida, a uma rápida descompressão à condição atmosférica. Nestas condições, há a desacetilação das hemiceluloses e o ácido acético liberado *in situ* catalisa a hidrólise das ligações glicosídicas, em um processo conhecido como auto-hidrólise (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; RAMOS, 2003).

TABELA 5. Técnicas de pré-tratamento aplicadas em materiais lignocelulósicos (NEVES, 2014)

Processo	Descrição	Referências
Moagem	Diminuição do tamanho de partícula e aumento da área superficial da biomassa	TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2013
Irradiação	Absorção de energia no interior da biomassa formando radicais que são capazes de romper as ligações do complexo lignina-carboidrato.	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2013.
Ultrassom	Desintegra a estrutura da lignina e das hemiceluloses e modifica a estrutura da celulose através do processo de cavitação	SILVA <i>et al.</i> , 2015
Hidrólise ácida	Tem como principal característica a hidrólise das hemiceluloses e modificação da estrutura da lignina	LAOPAIBOON <i>et al.</i> , 2010; VELMURUGAN e MUTHUKUMAR, 2011
Extração alcalina	Tem como principal característica o rompimento das ligações da lignina, diminuindo sua massa molar e facilitando a sua extração	RABELO <i>et al.</i> , 2014 SILVA <i>et al.</i> , 2015
Líquidos iônicos	Consiste na habilidade de solubilizar carboidratos e/ou lignina devido a sua alta polaridade e fortes interações intermoleculares com a matriz	SU <i>et al.</i> , 2012; SILVEIRA <i>et al.</i> , 2015
CO ₂ supercrítico	O CO ₂ supercrítico penetra rapidamente na estrutura da biomassa, promove o rompimento de sua estrutura, aumenta a área superficial e diminui o grau de polimerização dos polissacarídeos	SILVEIRA <i>et al.</i> , 2015 PAN e TAN, 2014
Organosolv	Consiste na utilização de solventes orgânicos que promovem a solubilização da lignina, sendo esta recuperada relativamente pura como coproduto	YU <i>et al.</i> , 2015
Oxidação úmida	Tratamento a partir de água e oxigênio, onde reações hidrolíticas e oxidativas ocorrem sob condições específicas	BISWAS <i>et al.</i> , 2014
Explosão a vapor	Consiste na desconstrução da estrutura da parede celular pela aplicação de vapor a alta pressão seguido de uma rápida descompressão. Pode ser realizada na ausência ou na presença de catalisadores exógenos	AGUIAR <i>et al.</i> , 2013; NEVES <i>et al.</i> , 2016; PITARELO <i>et al.</i> , 2016

No estágio inicial do pré-tratamento por explosão a vapor, as hemiceluloses são hidrolisadas a oligômeros e monômeros, principalmente à xilose e seus

derivados, no caso de madeiras duras e gramíneas. Já a celulose pode ser recuperada em alto rendimento, embora sofra redução no seu grau de polimerização, com a formação de glucose livre, celobiose e alguns oligômeros de baixa massa molar (EMMEL *et al.*, 2003). Durante o pré-tratamento a vapor, todos os componentes da biomassa sofrem hidrólise ácida, mas as hemiceluloses são mais fortemente comprometidas por este tipo de reação. O aumento da severidade do pré-tratamento, devido ao aumento da temperatura, do tempo de residência do material no reator e da força ácida presente no meio, favorece a hidrólise da celulose e das hemiceluloses e provoca o início das reações de desidratação de pentoses e hexoses, com a subsequente formação de furfural e HMF, respectivamente (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; RAMOS, 2003).

A explosão a vapor pode ocorrer na ausência ou na presença de catalisadores externos. Os ácidos de Brønsted são comumente usados no processo de explosão a vapor, especialmente soluções diluídas de ácidos minerais como H_2SO_4 (LAOPAIBOON *et al.*, 2010) ou H_3PO_4 (NEGRO *et al.*, 2013), dentre outros, além da possibilidade do uso de ácidos orgânicos no processo. Moléculas gasosas de caráter ácido como CO_2 e SO_2 também são utilizados como catalisadores nessa técnica (SINGH *et al.*, 2015). Podem ser empregadas também bases de Brønsted no processo, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$; nesse caso, a base atua predominante na lignina através do rompimento de ligações aril-éter, em especial as ligações α -O-4 e β -O-4 (CAPECCHI *et al.*, 2016). De acordo com estes autores, o uso de hidróxido de cálcio proporcionou bons rendimentos recuperação de açúcares sem o inconveniente de deterioração dos reatores por corrosão como acontece na presença de ácido, além da fácil recuperação do catalisador na forma de CaCO_3 . Além dos ácidos de Brønsted, compostos que apresentam acidez de Lewis também apresentam potencial catalítico no pré-tratamento da biomassa, como os cloretos metálicos (AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , FeCl_2 e CrCl_3) (CHEN *et al.*, 2014).

Outra técnica de pré-tratamento aplicada a materiais lignocelulósicos é a deslignificação alcalina, sendo NaOH a base mais utilizada nesse processo. A deslignificação alcalina tem como característica aumentar a área superficial da biomassa, diminuir o grau de polimerização dos polissacarídeos, reduzir ou modificar a cristalinidade da celulose, romper as ligações dos complexos lignina-carboidrato e, o mais importante, diminuir a massa molar da lignina através do

rompimento de ligações químicas, principalmente as ligações aril-éter do tipo α -O-4 e β -O-4, tornando-a mais solúvel no meio de reação (SINGH *et al.*, 2015).

Em geral, a deslignificação alcalina promove o inchamento da biomassa e o aumento de sua superfície de contato. Isto facilita a migração da água para dentro da estrutura e auxilia o rompimento das ligações de hidrogênio entre os polissacarídeos da parede celular (BALAT, 2011). Assim, com a diminuição da cristalinidade da celulose e a ruptura da lignina através da clivagem das ligações aril-éter, novos grupos hidroxifenólicos são formados e isto facilita a sua extração. Com isto, há um aumento da acessibilidade química da celulose devido a um aumento considerável em sua área superficial (CARVALHO *et al.*, 2015) e no seu grau de inchamento (CARDONA *et al.*, 2010) das fibras de celulose.

A polpação kraft é o processo alcalino mais amplamente usado na produção industrial de polpa química da madeira. Neste processo, cavacos da madeira são expostos a uma solução alcalina contendo Na_2S a aproximadamente 170 °C e por um período de cozimento de 1 a 2 h (GIERER, 1980). Sob estas condições, a lignina é degradada e dissolvida (90-95%), deixando a celulose e as hemiceluloses mais acessíveis na forma de fibras de alta resistência mecânica (SIXTA e SCHILD, 2009). Durante a polpação os polissacarídeos também podem ser parcialmente dissolvidos ou degradados, principalmente pela hidrólise e eliminação sequencial a partir dos terminais redutores. Assim, estas reações devem ser controladas para que não afetem a qualidade final das fibras (PINTO *et al.*, 2005). Esse processo de degradação dos carboidratos é conhecido como peeling, cujo principal produto é o ácido isossacarínico (FIGURA 8). O mecanismo inicia-se pela isomerização reversível da glucose em frutose, seguido de uma β -eliminação na posição 4 e após várias etapas, tem-se a formação do ácido isosacarínico.

O processo de deslignificação também pode ser realizado em meio ácido. Um exemplo bastante aplicado na indústria é a polpação sulfito, que consiste na dissolução de dióxido de enxofre em água cuja solução encontra-se em pH entre 1,5 a 4,0 (HON e SHIRAIISHI, 2001). O processo sulfito é regido por dois equilíbrios químicos, de acordo com a EQUAÇÕES 1 e 2

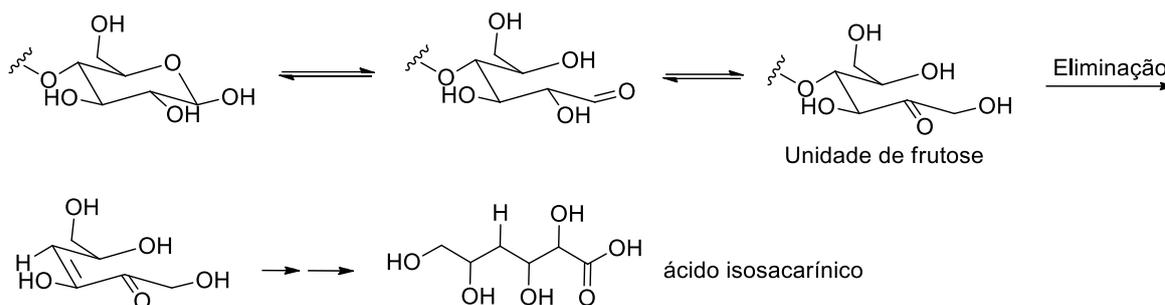


FIGURA 8. Esquema reacional de formação do ácido isosacarínico (HON e SHIRAISHI, 2001)



Nesse processo ocorre principalmente a clivagem das ligações aril-éter α -O-4 e β -O-4 da lignina, que são as mais lábeis em meio ácido. Além disso, sulfonatos são incorporados à estrutura, os quais a convertem em um material solúvel em meio aquoso, denominados lignosulfonatos. Além disto, as polpas oriundas do processo sulfito são compostas unicamente por glucanas, pois as hemiceluloses são totalmente hidrolisadas nesse processo (SEN *et al.*, 2015). Recentemente, o processo sulfito foi praticamente banido do setor de produção de celulose por razões econômicas e ambientais. Por esta razão, as indústrias de que utilizavam o processo sulfito foram diversificando gradativamente e se tornaram as primeiras a seguir o conceito de biorrefinaria. Além de fornecerem uma polpa celulósica de alta pureza, passível de conversão em uma série de produtos de alto valor agregado, os lignosulfonatos também figuram como matérias-primas de grande potencial para aplicação industrial, como no setor farmacêutico e como insumos para química fina (HOLLADAY *et al.*, 2007).

1.3 COMPOSTOS FURÂNICOS

1.3.1. 5-(hidroximetil)-furfural

O 5-(hidroximetil)-furfural (HMF) é formado a partir da desidratação de hexoses em meio ácido sob elevadas temperaturas. Este composto possui dois grupos funcionais ligados no anel furânico que são passíveis de transformações

químicas, (LIU; CHEN, 2014; MÄKI-ARVELA *et al.*, 2012). Trata-se de um dos intermediários químicos mais versáteis dentre os derivados da biomassa, podendo ser convertido em larga escala em várias moléculas interessantes como o 2,5-hidroxiacetilfurano (DHMF), os ácidos 5-(hidroximetil)furanóico (HMFA) (SUBBIAH *et al.*, 2013), 2,5-furanodicarboxílico (SIANKEVICH *et al.*, 2014) e levulínico (RAMLI e AMIN, 2015), 2,5-dimetilfurano (HU *et al.*, 2014), 2,5-diformilfurano (HALLIDAY *et al.*, 2003), entre outros. As estruturas dos compostos citados são mostradas na FIGURA 9.

O mecanismo de desidratação das hexoses tem sido assunto de vários debates e propostas e estas incluem tanto a ocorrência de intermediários cíclicos como de reações de abertura de anel (STÅHLBERG *et al.*, 2010). As principais propostas mecanísticas para formação de HMF apresentam uma etapa de isomerização da glucose em frutose.

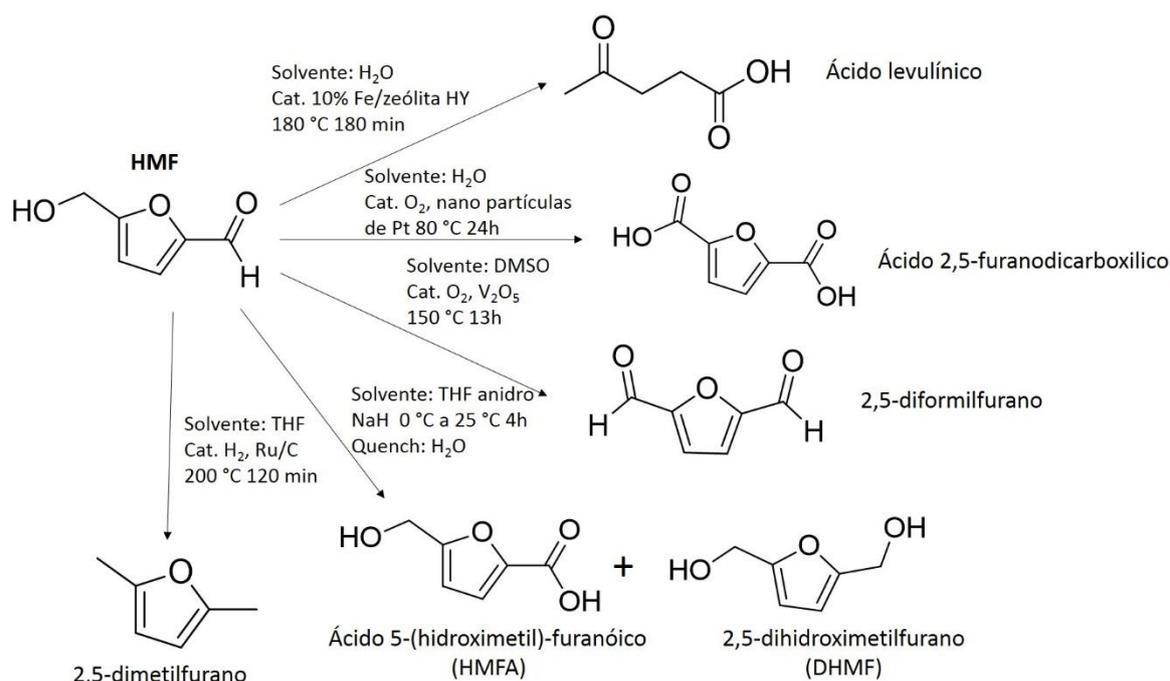


FIGURA 9. Transformações químicas a partir do HMF

Após esta etapa, tem-se a eliminação de três moléculas de água para formação do composto furânico, de acordo com o esquema reacional apresentado na FIGURA 10. Além disso, reações laterais também podem ocorrer com o composto furânico, que correspondem à reidratação para a formação de ácido levulínico e ácido fórmico e a condensação entre carboidratos e furanos com a

formação de um sólido escuro e insolúvel em meio aquoso denominado huminas (ZHANG *et al.*, 2015a). Quando empregado outros tipos de carboidratos como a sacarose ou a celulose, etapa de hidrólise ácida das ligações glicosídicas dos carboidratos deve ser adicionada ao processo.

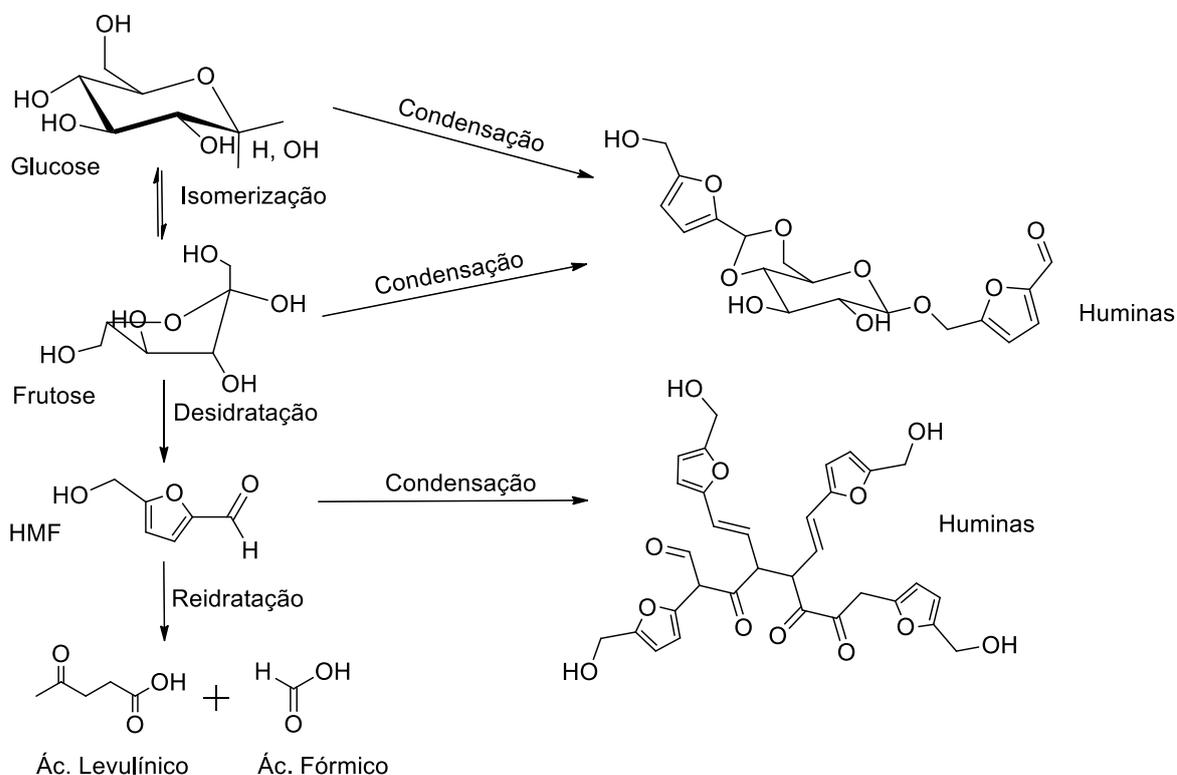


FIGURA 10. Esquema de conversão de glicose a compostos furânicos (RASMUSSEN *et al.* 2014)

A etapa de isomerização, cujas propostas mecanísticas são apresentadas na FIGURA 11, envolve a transformação do anel piranosídico (seis membros) da glicose, que é altamente estável por não apresentar tensão de anel devido aos grupamentos hidroxila estarem todos em posição equatorial. Já para o caso da frutose, a tensão angular do anel furanosídico (cinco membros) confere menor estabilidade conformacional à molécula (ZHANG *et al.*, 2015b). Por essa razão, a conversão de glicose em frutose é a etapa determinante deste processo de desidratação.

De acordo com a literatura, a etapa de isomerização pode ser descrita por mecanismo cíclico ou acíclico. Na isomerização cíclica, o mecanismo se inicia a partir da protonação da hidroxila do carbono 2. Após esta protonação, o par de elétrons não ligantes do oxigênio hemiacetalico ataca o carbono contendo a

hidroxila protonada e a expulsa na forma de água. Como consequência, há a formação de um intermediário cíclico de três membros que é altamente reativo (Intermediário A). Posteriormente, um par eletrônico da hidroxila anomérica é cedido para estabelecer uma ligação dupla com o carbono anomérico, causando a abertura do ciclo de três membros. Essa etapa do mecanismo também leva à transformação do anel de seis para um anel de cinco membros e, a partir de sua formação e do ataque da água no carbocátion gerado, tem-se a formação da estrutura da frutose.

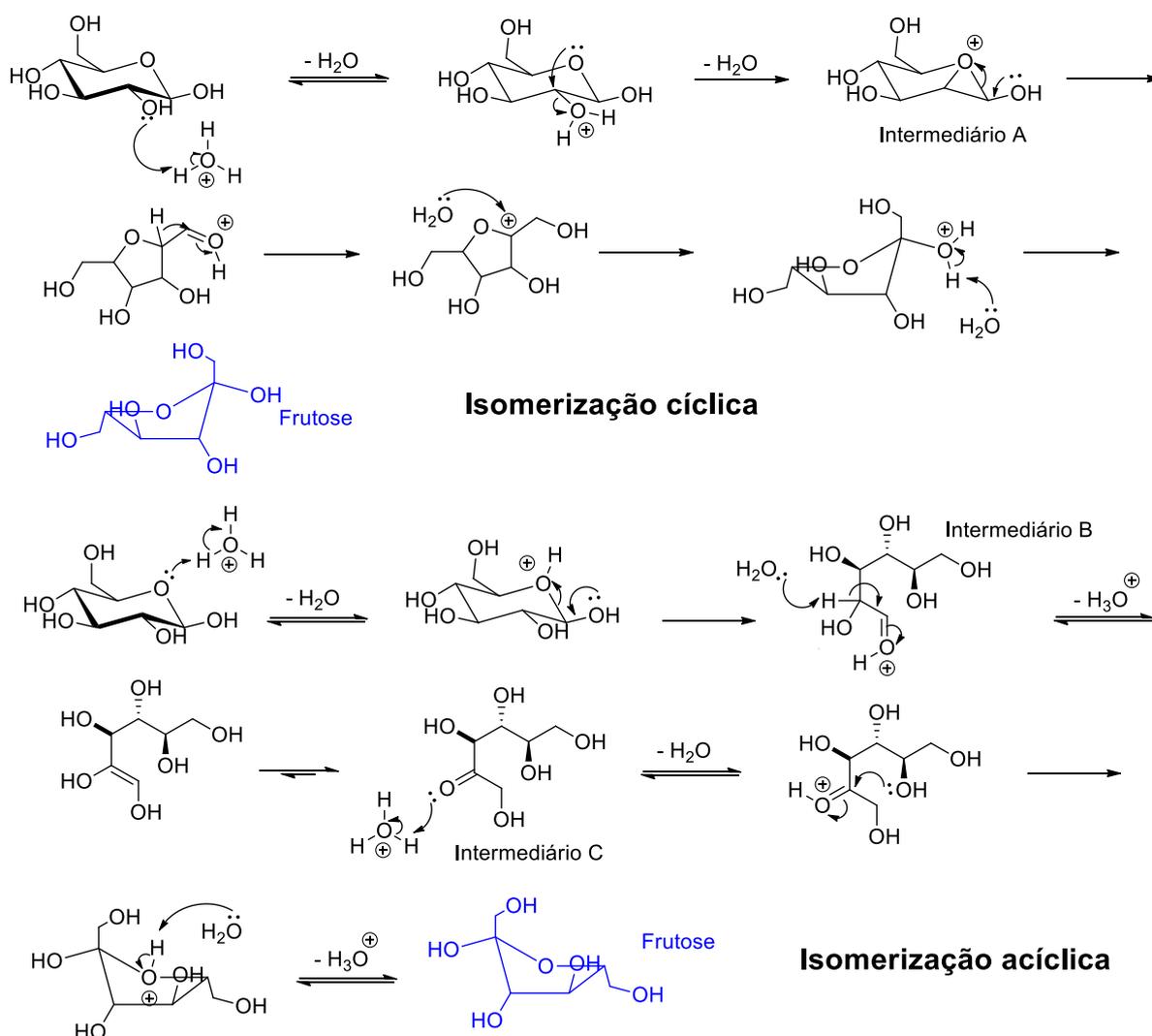


FIGURA 11. Propostas mecanísticas para etapa de isomerização da glucose, com a hidroxila em orientação equatorial (Adaptado de RASMUSSEN *et al.*, 2014)

Na isomerização acíclica, a transformação química da glucose inicia-se na protonação do oxigênio hemiacetalico do carboidrato, seguido da formação de uma ligação dupla entre o carbono e a hidroxila anoméricas (Intermediário B), causando a abertura do anel piranosidico. A partir da cadeia aberta, ocorre uma etapa de enolização com a formação de um grupamento carbonila no carbono 2 (Intermediário C), seguido da protonação desse grupamento. Posteriormente à formação do cátion oxônio altamente eletrofilico, ocorre o ataque da hidroxila do carbono 5 a esse sitio deficiente em elétrons para a formação da estrutura da frutose.

De modo a obter um bom rendimento na produção de HMF a partir da glucose, faz-se necessária a presença de um catalisador que seja capaz de isomerizá-la à frutose. Muitos estudos têm foco em reações de isomerização utilizando um ácido de Lewis seguido de desidratação na presença de um ácido de Brønsted. Por exemplo, AlCl_3 , GeCl_4 , ZrO_2 , cloretos de cromo (CrCl_2 e CrCl_3) e zeólitas foram relatados como catalisadores eficientes na isomerização da glucose (BINDER e RAINES, 2009; TEONG *et al.*, 2014).

Após obtenção da frutose, ocorre a eliminação sequencial de três moléculas de água para a formação do HMF, de acordo com o mecanismo apresentado na FIGURA 12. A etapa de desidratação é termodinamicamente favorável porque o composto intermediário (frutose) é menos estável que o produto, cuja estrutura apresenta estabilização através da corrente de anel do sistema π do composto aromático. Assim, a maior parte dos trabalhos descritos na literatura sobre a produção de HMF estão baseados na desidratação da frutose, dados o seu rendimento de desidratação e alta seletividade em relação ao uso da glucose como reagente (DORNATH e FAN, 2014; TORRES *et al.*, 2012).

A etapa de desidratação propriamente dita é predominantemente regida pela acidez de Brønsted. Ácidos minerais como HCl e H_2SO_4 são os mais comumente usados, mas também pode-se empregar ácidos orgânicos como os ácidos fórmico e acético e catalisadores heterogêneos como zeólitas e resinas de troca iônica (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). O ácido de Brønsted também atua predominantemente na hidrólise ácida das ligações glicosídicas dos carboidratos.

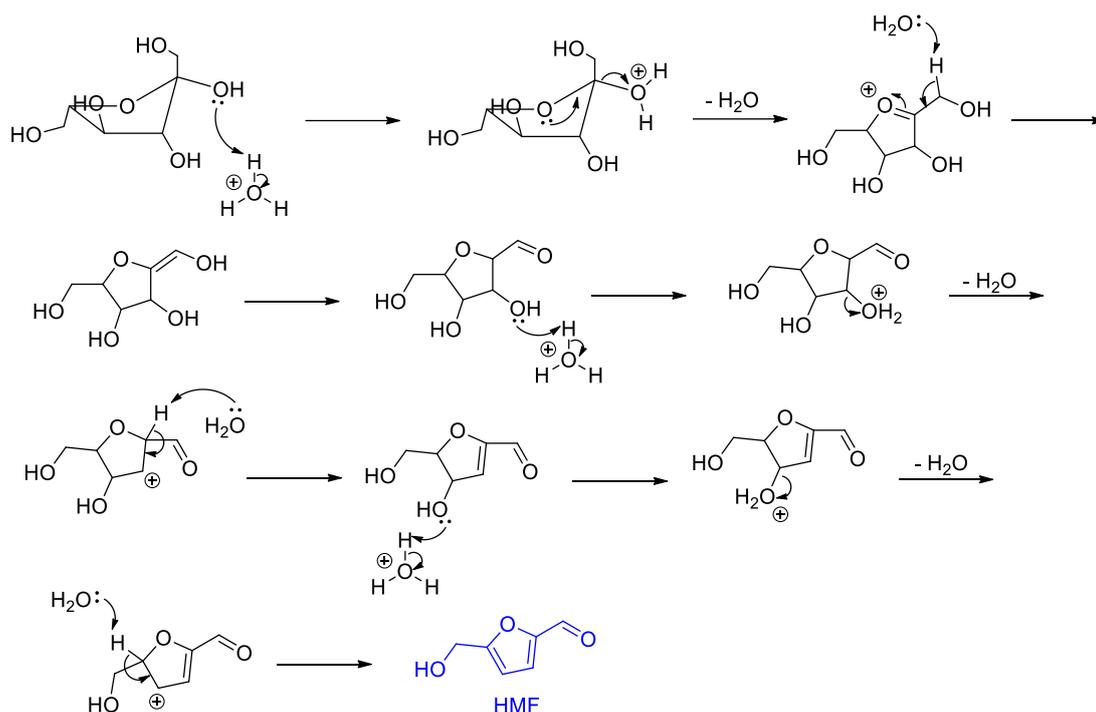


FIGURA 12. Mecanismo de desidratação para formação de HMF a partir da frutose (Adaptado de RASMUSSEN *et al.*, 2014)

Reações de desidratação de carboidratos têm sido estudadas em diversos sistemas catalíticos e meios reacionais, como em sistemas aquosos, orgânicos e bifásicos (VAN PUTTEN *et al.*, 2013; TEONG *et al.*, 2014). Uma variedade de catalisadores também tem sido investigada, como ácidos minerais e orgânicos, sais e catalisadores heterogêneos com sítios ácidos, como resinas de troca iônica ou zeólitas. A reação de desidratação pode ser executada em uma ampla gama de solventes como água, dimetilsulfóxido, acetonitrila, dimetilformamida, ou em misturas não convencionais como sistemas sub- ou supercríticos e líquidos iônicos (ZAKRZEWSKA *et al.*, 2011). Um dos sistemas reacionais de maior interesse para produção de compostos furânicos é baseado em um sistema bifásico, o qual consiste de uma fase aquosa (solvente de reação) e uma fase orgânica (solvente extrator). Esse sistema reacional tem como característica a realização de um processo de extração *in situ* do HMF evitando reações laterais que ocorrem no meio aquoso como, por exemplo, a reidratação do HMF a ácido levulínico (TEONG *et al.*, 2014; ZHANG e WEITZ, 2012). Alguns estudos sobre a desidratação de carboidratos em sistemas bifásicos são descritos na literatura e um levantamento desses estudos encontra-se apresentado na TABELA 6.

Para que um solvente extrator seja considerado ideal, este deve possuir uma alta seletividade para o composto a ser extraído e um elevado coeficiente de partição, de modo a fazer com que o composto permaneça majoritariamente na fase orgânica. Uma gama de solventes foi empregada em reações bifásicas, como álcoois primários e secundários, cetonas e éteres, entre outros. Segundo ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC (2009), os álcoois apresentam uma seletividade para compostos furânicos na faixa de 75 a 85%, com um coeficiente de partição variando de 1,5 a 4,0, e esse baixo log p dos álcoois resulta em uma perda considerável de compostos furânicos para a fase aquosa. Em relação às cetonas, estas também apresentam alta seletividade, na faixa de 70-82%, com valores de log p mais elevados em comparação aos álcoois, variando de 2,4 a 5,5. Por último, os éteres, em especial os cíclicos, também apresentam alta seletividade na ordem de 73 a 83%, com um coeficiente de partição bem superior às classes de solventes supracitadas, na ordem de 3,2 a 7,1 (ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC, 2009).

De acordo com a literatura, os principais solventes extratores empregados em sistemas bifásicos para produção de HMF são o tetraidrofurano (THF), a metil-isobutil cetona (MIBK) e o 2-butanol (VAN PUTTEN *et al.*, 2013), sendo THF o mais eficiente devido ao seu elevado coeficiente de partição e alta seletividade. Entretanto, é necessária a adição de sal ao solvente de reação, pois água e THF são solventes miscíveis. Geralmente utiliza-se sais de metais alcalinos como NaCl, NaBr, LiCl e LiBr para este fim. O sistema reacional água-NaCl/THF apresenta seletividade frente aos compostos furânicos de 89% e um valor de coeficiente de partição de 7,3, quando empregadas elevadas temperaturas na reação. Esse elevado coeficiente de partição faz com que a maior concentração de derivados furânicos permaneça na fração THF, ocasionando menos perdas de produto para através de reações laterais (VAN PUTTEN *et al.*, 2013; ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC, 2009).

TABELA 6. Exemplos de desidratação de hexoses em sistema bifásico (VAN PUTTEN *et al.*, 2013)

Substrato	Solvente Reacional	Solvente Extrator	SE/SR	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)
0,25 mmol glucose	Água -NaCl	THF	3	0,1 mmol AlCl ₃	160	10 ¹	61
5 m% glucose	Água	MIBK	2,25	50 mol% AlCl ₃	130	5 ¹	43
10 m% glucose	Água -DMSO 1:1	MIBK/2-BuOH 7:3	2	HCl (pH = 1)	170	17	24
9 m% sacarose	Água	MIBK	5	29 m% Zeólita forma H Si/Al = 11	165	60	28
5 mmol sacarose	Água	MIBK	4	-	160	120	30
10 m% sacarose	Água -DMSO 4:6	MIBK/2-BuOH 7:3	2	HCl (pH = 1)	170	5	50
50 mg Celulose	Água -NaCl	THF	3	0,1 mmol AlCl ₃	180	30 ¹	37
Celulose	Água	MIBK	5	TiO ₂ leito fixo	270	2 ²	30

¹ irradiação por micro-ondas² fluxo contínuo

1.3.2 Furfural

O furfural é um derivado furânico oriundo da desidratação de pentoses e, assim como o HMF, é um importante intermediário para indústria na produção de biocombustíveis, aditivos e compostos para química fina (BOZELL e PETERSEN, 2010). A principal fonte renovável é a hemicelulose, em especial as xilanas. A primeira etapa do processo é a hidrólise das hemiceluloses liberando pentoses no meio, seguida da desidratação para produção de furfural. A desidratação da xilose também passa por uma etapa de isomerização, que também pode ser descrita por mecanismos cíclicos ou acíclicos levando à formação de xilulose. (FIGURA 13).

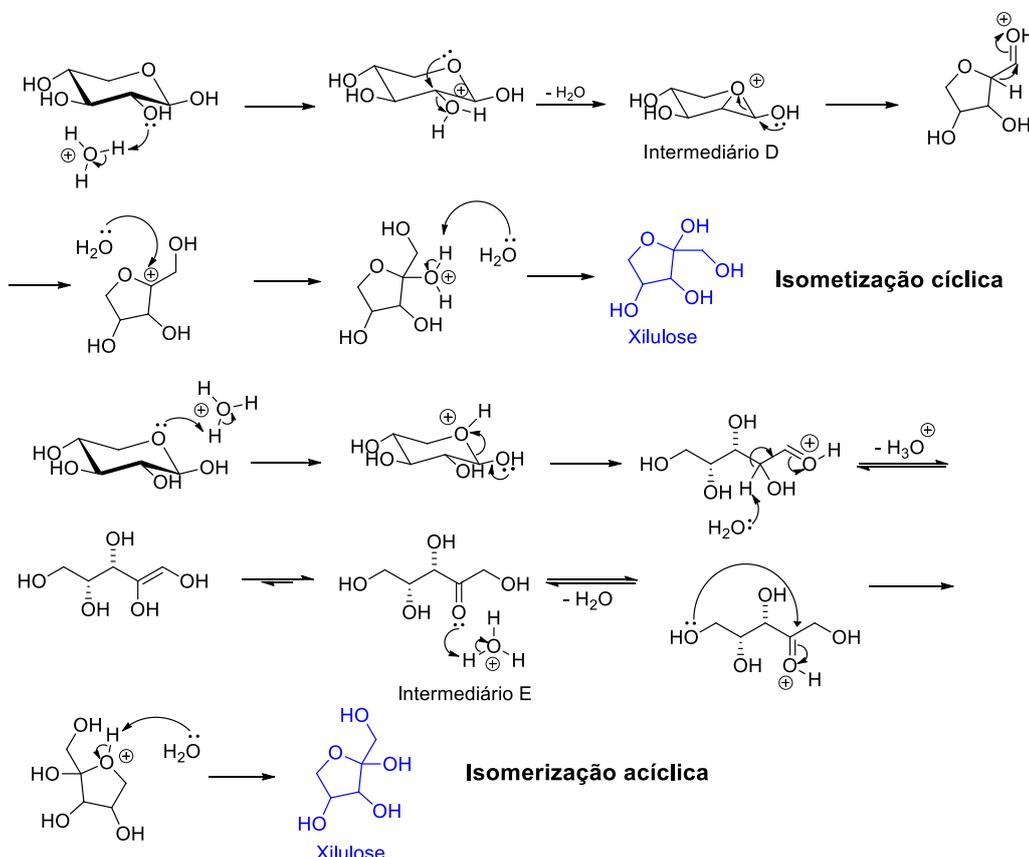


FIGURA 13. Propostas mecanísticas para etapa de isomerização da xilose, com a hidroxila anomérica em orientação equatorial (Adaptado de RASMUSSEN *et al.*, 2014).

Os mecanismos de isomerização de pentoses e hexoses seguem o mesmo princípio. Na isomerização cíclica, a transformação do anel do carboidrato ocorre a partir de um intermediário cíclico de três membros (Intermediário D), que a partir de sua abertura, o carboidrato converte-se para um anel de cinco membros. Já a

isomerização acíclica ocorre através da reação de enolização, na qual o grupamento carbonílico migra do carbono 1 para o 2 (Intermediário E). Posteriormente, a hidroxila do carbono 5 realiza um ataque nucleofílico à carbonila com a formação de um anel de cinco membros e após obtenção da xilulose, tem-se a formação de furfural através de reações de eliminação sequenciais, com a perda de três moléculas de água (FIGURA 14).

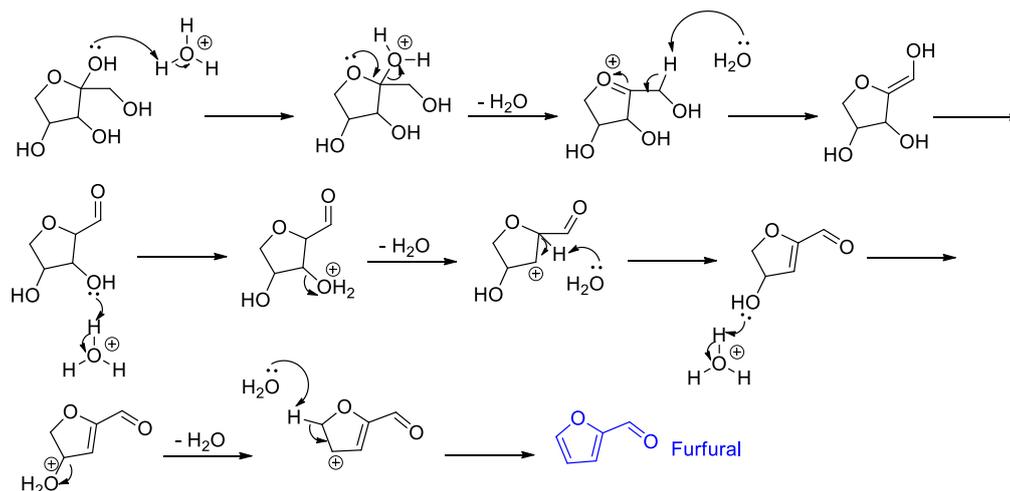


FIGURA 14. Mecanismo de desidratação para formação de furfural a partir da xilose (Adaptado de RASMUSSEN *et al.*, 2014).

Como o princípio das propostas mecanísticas de produção de compostos furânicos a partir de pentoses e hexoses são semelhantes, o comportamento dos catalisadores empregados também é semelhante. Os ácidos de Lewis têm atuação predominante na mudança da conformação do anel e os ácidos de Brønsted tem atuação predominante na hidrólise de ligações glicosídicas e na reação de desidratação propriamente dita. A grande diferença na desidratação entre glucose e xilose é estabilidade do anel do carboidrato. Ambos os carboidratos apresentam um anel piranosídico, sem tensão de anel; entretanto, a glucose apresenta um grupamento hidroximetil a mais que está disponível para realizar interações intra e intermoleculares, via ligação de hidrogênio, as quais dificultam a interação entre catalisador e carboidrato. Assim como o HMF, a produção de furfural também foi estudada em uma variedade de meios reacionais. Como descrito anteriormente, um sistema reacional bastante promissor para obtenção de compostos furânicos é o sistema bifásico e alguns exemplos de desidratação de pentoses neste sistema são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7. Exemplos de desidratação de pentoses em sistema bifásico (GUENIC *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; PHOLJAROEN *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012).

Substrato	Solvente Reacional	Solvente Extrator	SE/SR	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1,25 mmol xilose	Água -NaCl	CPME ¹	3	20 mol% FeCl ₃	170	20 ²	72
1,25 mmol xilose	Água -NaCl	CPME ¹	3	20 mol% FeCl ₃	170	20 ²	43
2,0 g Xilose	Água	Tolueno	1,67	0,14g NbP ³	160	60	23
10 m% xilose	Água-DMSO-NaCl	2-butilfenol	1	2 m% Sn-MMT ⁴	150	180	67
Xilana	Água -NaCl	CPME ¹	3	20 mol% FeCl ₃	170	20 ²	40
100 mg espiga de milho	Água-DMSO-NaCl	2-butilfenol	1	20 mgSn-MMT ⁴	180	120	39
50 mg graminha	Água -NaCl	THF	3	0,1 mmol AlCl ₃	180	30 ¹	66

¹ Ciclopentil-metil-éter

² Irradiação por micro-ondas

³ Fosfato de Niobio

⁴ Montimonilonita dopada com estanho

1.3.3 Principais reações laterais de compostos furânicos

Como apresentado na FIGURA 10, as principais reações laterais que podem ocorrer com compostos furânicos envolvem a reidratação para a formação de ácido levulínico e ácido fórmico e as reações de condensação entre carboidratos e furanos para a formação das huminas.

O mecanismo de reidratação inicia-se com a quebra da aromaticidade do anel furânico, com a formação de um carbocátion no carbono 2. Posteriormente ocorrem sucessivas etapas envolvendo entradas e saídas de moléculas de água até a abertura total da estrutura. Nas etapas finais desse mecanismo tem-se a eliminação de ácido fórmico e posterior formação de ácido levulínico. Ao todo, de duas moléculas de água são incorporadas para a formação dos ácidos levulínico e fórmico, de acordo com o mecanismo apresentado na FIGURA 15. Em termos de acidez, a reação de reidratação ocorre predominantemente através da atuação catalítica do ácido de Brønsted (ZHANG *et al.*, 2015a). Já a reidratação do furfural segue o mesmo princípio da reidratação do HMF, porém, sem a formação de ácido fórmico.

O ácido levulínico é considerado um dos derivados de maior valor agregado da plataforma dos carboidratos, segundo Bozell *et al.* (2010). Assim como o HMF, o ácido levulínico pode ser aplicado em diversos setores industriais como na obtenção de moléculas para aplicações farmacêuticas, na síntese de polímeros e como componente para a produção de ração animal, cosméticos e anticongelantes, dentre outros (MORONE *et al.*, 2015).

A estrutura das huminas é bastante heterogênea pois sua formação pode ocorrer através de diversas reações químicas como condensação aldólica, formação de hemiacetais e cetais, substituição eletrofílica aromática no anel furânico, dentre outras. Estas reações envolvem HMF, furfural, mas o ácido levulínico também pode contribuir para o crescimento do sólido devido a bifuncionalidade de sua estrutura. Algumas destas transformações químicas são apresentadas na FIGURA 16 (VAN ZANDVOORT, 2015; ORELLA, 2014), sendo que a diferença estrutural entre estes sólidos está relacionada à matéria-prima empregada na reação, o tipo e a concentração de catalisador, o sistema reacional empregado e outros parâmetros processuais (WANG *et al.*, 2016).

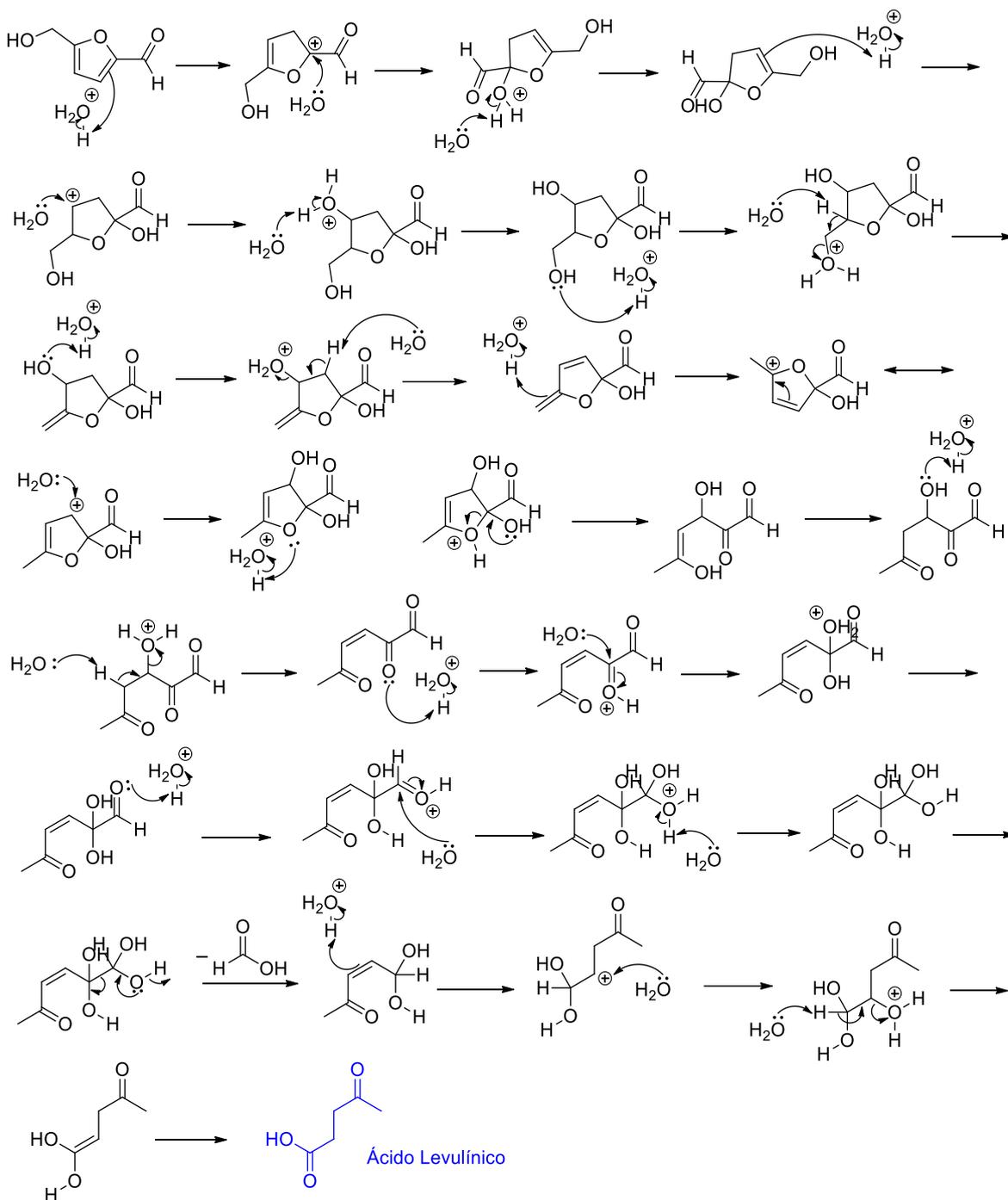


FIGURA 15. Mecanismo de reidratação do HMF (WANG *et al.*, 2011)

Na formação das huminas, um intermediário bastante reativo é o 2,5-dioxo-6-(hidroxi)-hexanal (DHH), que é uma estrutura que contribui fortemente para o aumento da massa molecular do sólido via condensação aldólica nos carbonos 3 e 4 de sua estrutura (KARWA *et al.*, 2015; PATIL e LUND, 2011). A formação do 2,5-

dioxo-6-hydroxyhexanal também se dá a partir da reidratação do anel furânico, de modo similar à formação do ácido levulínico (FIGURA 17).

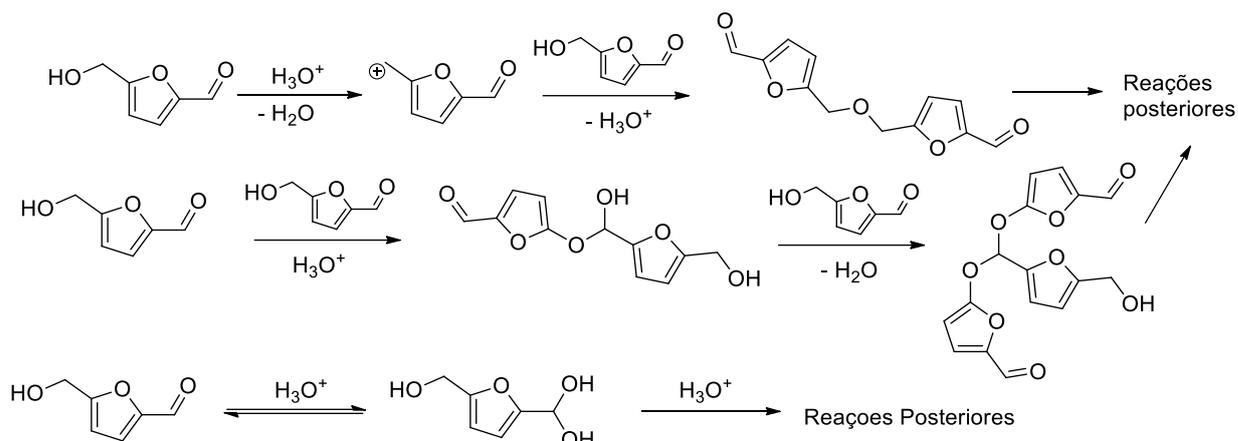


FIGURA 16. Reações com HMF para formação das huminas (VAN ZANDVOORT, 2015; ORELLA, 2014).

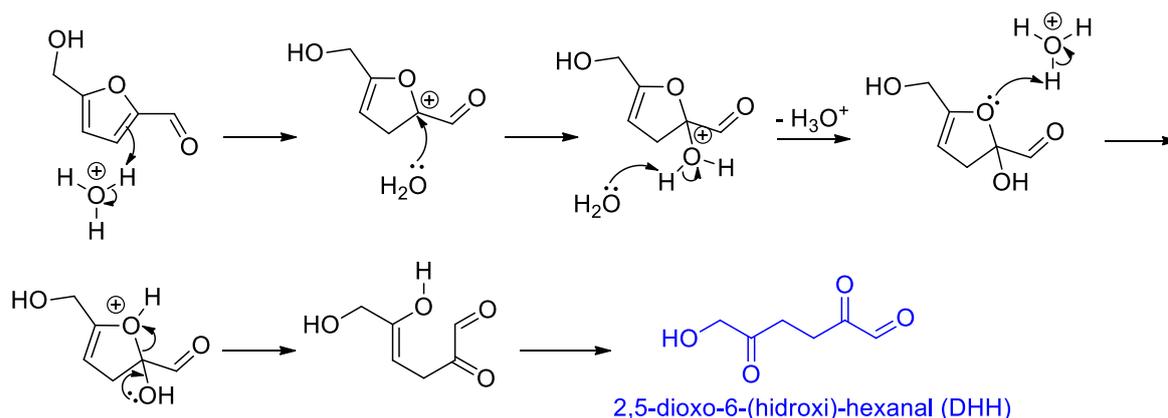


FIGURA 17. Mecanismo de formação do intermediário 2,5-dioxo-6-(hidroxi)-hexanal (DHH) (ORELLA, 2014).

Em temperaturas superiores a 180 °C, a formação do sólido ocorre predominantemente com derivados furânicos, como o próprio HMF, o DHH e o ácido levulínico, devido à grande ocorrência de reações de desidratação de carboidratos. Por outro lado, em temperaturas inferiores a 180 °C, a reação de desidratação não é favorecida, gerando sólidos com maiores proporções de carboidratos em sua estrutura (RASMUSSEN *et al.* 2014; PATIL e LUND 2011).

Para otimizar a produção de HMF, faz-se necessário o emprego de tempos reacionais curtos com pouca ou nenhuma presença de água para evitar a formação de ácido levulínico (LOPES e BOGEL-ŁUKASIK, 2015). A formação do resíduo sólido é inerente ao processo empregado, seja para a obtenção de compostos

furânicos como para a produção de ácido levulínico. Portanto, faz-se também necessário o emprego de um meio reacional que diminua a exposição dos compostos furânicos às reações de condensação, reduzindo ao máximo a perda de produto por reações indesejáveis.

Esse trabalho teve por objetivo produzir 5-(hidroximetil)-furfural (HMF) em um sistema reacional bifásico composto por uma solução saturada de cloreto de sódio como solvente de reação e THF como solvente extrator, empregando dois sistemas de catálise acida combinada (Lewis-Brønsted) contendo metais que apresentam uma menor toxicidade ao meio ambiente. Tais sistemas foram empregados na desidratação de matrizes ricas em sacarose como o melão de cana e de matrizes celulósicas como celulose microcristalina, papel de filtro, α -celulose e bagaço de cana-de-açúcar nativo e pré-tratado por explosão a vapor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir 5-(hidroximetil)furfural (HMF) a partir de glucose, sacarose e celulose comercial e aplicar esse processo a matrizes reais como o melão de cana-de-açúcar, cujo principal componente é a sacarose, e bagaço de cana-de-açúcar, cujo principal componente é a celulose.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (1) Produzir HMF a partir da desidratação de frutose, glucose e sacarose em sistema bifásico, empregando os catalisadores $AlCl_3$ e $ZnCl_2$ na presença de HCl.
- (2) Produzir HMF a partir da desidratação dos açúcares solúveis presentes no caldo concentrado da cana-de-açúcar (melão) em ambos os sistemas catalíticos mencionados acima.
- (3) Obter HMF a partir de materiais celulósicos em sistema bifásico, empregando os sistemas catalíticos mencionados acima.
- (4) Caracterizar as huminas formadas nas reações de desidratação de glucose.
- (5) Comparar os rendimentos de obtenção de HMF entre as diferentes matérias-primas empregadas nesse estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O melaço de cana-de-açúcar oriundo de uma usina sucroalcooleira do oeste de São Paulo foi cedido pela empresa Novozymes Latin America (Araucária, PR). O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido junto à Usina São Manuel (São Manuel, SP), enquanto que os materiais pré-tratados dele derivados por explosão a vapor (auto-hidrólise), foram produzidos no laboratório sob condições otimizadas em outros estudos (NEVES *et al.*, 2016; PITARELO *et al.*, 2016).

A glucose (P.A.) e o ácido clorídrico 37% foram adquiridos da Vetec, o cloreto de alumínio (99%) e a α -celulose comercial da Sigma-Aldrich, o cloreto de zinco (96%) da Inpex, o cloreto de sódio (99,7%) da Neon, o tetraidrofurano (THF) da Tedia e a sacarose (P.A.) da F. Maia Industria e Comércio.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Desidratação em sistema bifásico

Os experimentos de desidratação foram realizados em um reator de aço inoxidável Büchi Glas Uster® (Uster, Suíça) tipo *miniclave drive*, dotado de agitação mecânica. A pressão de operação correspondeu à pressão de vapor dos solventes empregados na reação. A FIGURA 18 traz o reator utilizado nos experimentos.

3.2.1.1 Glucose

Os estudos de desidratação foram iniciados verificando a influência da temperatura e da razão entre os solventes extrator e reacional, empregando glucose como estrutura modelo. Para isso foi empregado um planejamento fatorial do tipo 2^2 com ponto central realizado em duplicata (TABELA 8). O reator foi carregado 0,135 g de glucose, 0,043 g de $ZnCl_2$ ou 0,073 g de $AlCl_3$ e 1,05 g de NaCl em um sistema bifásico composto por 3 mL de água deionizada e THF (15, 22,5 ou 30 mL) a uma agitação de 1500 rpm (YANG *et al.*, 2012). Além disto, 25 μ L de HCl foram adicionados para avaliar o seu efeito sobre os rendimentos de desidratação.



FIGURA 18. Reator utilizado nos experimentos de desidratação

TABELA 8. Planejamento experimental projetado para analisar a influência da temperatura e razão entre solventes sobre os rendimentos da reação de desidratação da glucose.

	Temperatura (°C)	SE/SR
Limite inferior	140	5
Ponto central	160	7,5
Limite superior	180	10

SE/SR: solvente extrator/solvente de reação

Após reação, o reator foi resfriado e as duas fases orgânica (THF) e aquosa foram separadas. Posteriormente, o reator foi recarregado com 30 mL de etanol 95% e fechado novamente. A agitação foi ligada a 1500 rpm e a temperatura de lavagem foi em mantida em torno de 50 °C. A lavagem etanólica teve como objetivo a recuperação do HMF aderido às paredes do reator.

A fase aquosa foi submetida a um processo de filtração simples para a recuperação da fração sólida formada na reação e esta foi seca em estufa a 40°C de um dia para o outro. A fase THF foi submetida ao processo de rota-evaporação para remoção e recuperação do solvente.

Após os tratamentos, cada uma das três fases (THF, aquosa e etanólica) foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e avolumada com água deionizada. Posteriormente ao preparo, as amostras foram levadas à análise cromatográfica conforme descrito na item 3.2.4. O rendimento total de HMF

correspondeu ao somatório do conteúdo furânico presente na fase orgânica, na fase aquosa e na etapa de lavagem etanólica do reator.

Foram também estudados os perfis de desidratação de glucose em ambos os sistemas catalíticos, ZnCl_2/HCl e AlCl_3/HCl , acompanhando a reação de 5 em 5 min nas melhores condições de temperatura e razão entre os solventes, conforme determinados no planejamento descrito anteriormente. Posteriormente, foi realizado estudo do efeito da quantidade de catalisador seguindo um planejamento experimental de dois fatores, sendo o tipo do catalisador (ZnCl_2/HCl ou AlCl_3/HCl) e a sua respectiva quantidade (0,1 mmol (13 mol%): 0,014 de ZnCl_2 ou 0,024 g de AlCl_3 com 10 μL de HCl_{aq} 37%; 0,2 mmol (27 mol%): 0,029 de ZnCl_2 ou 0,049 g de AlCl_3 com 15 μL de HCl_{aq} 37%; 0,3 mmol (40 mol%): 0,043 de ZnCl_2 ou 0,072 g de AlCl_3 com 25 μL de HCl_{aq} 37%). A determinação do pH das diferentes soluções catalíticas foi realizada em um pHmetro da marca Quimis.

Os rendimentos de HMF foram calculados através da determinação do rendimento teórico (EQUAÇÃO 3), o qual relaciona a quantidade de composto furânico obtido no experimento (numerador) pela quantidade de que deveria ter sido obtida caso o rendimento fosse de 100% (denominador). Na equação a seguir, o índice de 0,70 representa o fator de conversão da glucose em HMF.

$$R_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\text{HMF}_{\text{experimental}} (\text{g})}{m_{\text{Glc}} (\text{g}) \times 0,70} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

3.2.1.2 Sacarose e melão de cana-de-açúcar

O procedimento experimental empregado na desidratação da sacarose seguiu o mesmo modelo desenvolvido para a glucose, conforme descrito no item anterior. A massa empregada nestas reações foi de 0,257 g de sacarose, equivalente a 0,75 mmol. Os rendimentos de HMF a partir da sacarose foram calculados através da EQUAÇÃO 4, onde o índice de 0,74 representa o fator de conversão da sacarose em HMF.

$$R_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\text{HMF}_{\text{experimental}} (\text{g})}{m_{\text{Sac}} (\text{g}) \times 0,74} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

As reações com melão de cana-de-açúcar foram realizadas empregando as melhores condições de desidratação da sacarose, principal componente nessa

matéria-prima, sendo que a massa de melão empregada nas reações foi de 0,150 g (massa úmida). Os rendimentos de HMF a partir do melão foram calculados através da EQUAÇÃO 5, que correlaciona a massa de HMF obtida com a contribuição de cada carboidrato constituinte, sacarose, frutose e glicose.

$$R_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\text{HMF}_{\text{experimental}} (\text{g})}{m_{\text{melão}} (\text{g}) \times \{ [\text{Sac} (\%) \times 0,74] + [\text{Glc} (\%) \times 0,70] + [\text{Fru} (\%) \times 0,70] \}} \times 100$$

EQUAÇÃO 5

3.2.1.3 Matrizes celulósicas

Foram utilizadas três estruturas modelo de celulose, Avicel tipo PH-101, papel de filtro Whatman nº1 e uma amostra de α -celulose comercial, para a produção de compostos furânicos. Além disto, também foram usadas duas amostras de bagaço de cana-de-açúcar nativo e pré-tratado por explosão a vapor. A massa de material celulósico empregada nas reações foi de 0,150 g (base seca). Os perfis de desidratação foram estudados acompanhando a reação de 15 em 15 min para o sistema ZnCl_2/HCl e de 5 em 5 min para o sistema AlCl_3/HCl . Para as reações com papel de filtro e bagaço de cana, as amostras foram moídas em uma granulometria de 40 mesh.

O estudo do efeito da quantidade de catalisador foi realizado de maneira similar à realizada para os açúcares hidrossolúveis, com um acréscimo de mais um ponto ao modelo, de 0,5 mmol (67 mol%): 0,072 g de ZnCl_2 ou 0,122 g de AlCl_3 com 42 μL de HCl_{aq} 37%.

Os rendimentos de HMF a partir de celulose foram calculados a partir da EQUAÇÃO 6, onde o fator de 0,9 é referente à incorporação de uma molécula de água a cada etapa de hidrólise ácida de uma ligação glicosídica e o fator 0,70 que está relacionado com a transformação do carboidrato a HMF.

$$R_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\text{HMF}_{\text{experimental}} (\text{g})}{\{ [m_{\text{inicial}} (\text{g}) \times \text{Glucana} (\%)] / 0,9 \} \times 0,70} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

Os rendimentos de furfural a partir das hemiceluloses foram calculados a partir da EQUAÇÃO 7, onde o fator de 0,88 é referente incorporação de uma molécula de água a cada etapa de hidrólise ácida de uma ligação glicosídica e o

fator 0,64 está relacionado com a conversão estequiométrica das pentoses em furfural.

$$R_F (\%) = \frac{F_{\text{experimental}} (\text{g})}{\{[m_{\text{inicial}} (\text{g}) \times \text{Xilana} (\%)]/0,88\} \times 0,64} \times 100$$

EQUAÇÃO 7

3.2.2. Caracterização química de materiais lignocelulósicos

O teor de umidade do bagaço nativo foi determinado em triplicata em balança de infravermelho Shimadzu modelo MOC63u. O teor de extraíveis do bagaço foi determinado através de duas extrações, a primeira com água e a segunda com etanol utilizando aparelho Soxhlet segundo a Norma NREL/TP-510-42619 (SLUITER *et al.*, 2008a). Após cada extração, o solvente foi removido por evaporação e os rendimentos mássicos foram determinados por gravimetria em relação à massa seca de bagaço. O total de extraíveis foi determinado a partir da somatória das frações extraídas com água e com etanol.

A determinação de lignina e de carboidratos nas amostras de celulose, no bagaço nativo e nos materiais pré-tratados foi realizada de acordo com o método NREL/TP-510-42618 (SLUITER *et al.*, 2008b). O método de caracterização química inicia-se com o tratamento de 300 mg biomassa previamente moída com ácido sulfúrico 72% por 1h a 30 °C. Posteriormente, dilui-se o meio com 84 mL de água deionizada alcançando uma concentração de aproximadamente 4% de ácido. Em seguida, aquece-se o meio a 121°C por 1h em uma autoclave para posterior filtração. A filtração foi realizada em um cadinho de Gooch, e a massa retida foi determinada por gravimetria; essa fração é denominada de lignina insolúvel em meio ácido. A fração líquida foi avolumada em um balão de 250 mL e correspondem a lignina solúvel em meio ácido e os carboidratos. A lignina solúvel em meio ácido que foi determinada por espectrometria no ultravioleta, em espectrofotômetro Cary 100 UV, no comprimento de onda de 240 nm e utilizando a Lei de Beer. Finalmente, a composição em carboidratos resultantes desse processo de hidrólise foi determinada por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC). A quantificação foi efetuada por padronização externa com base em curvas analíticas construídas para cada componente nas seguintes faixas de concentração: 0,08 a 0,8 g L⁻¹ de celobiose, 0,2 a 2 g L⁻¹ de glucose, 0,1 a 1 g L⁻¹ de xilose, 0,08 a 0,8 g L⁻¹ de arabinose, 0,12 a 1,2 g L⁻¹ de ácido fórmico, 0,1 a 1 g L⁻¹ de ácido acético, e 0,1 a

1 g L⁻¹ de HMF e de furfural. Ao realizar os cálculos sobre a composição química, deve-se levar em consideração os respectivos fatores de correção de cada componente, sendo estes fatores de 0,95 para a celobiose, de 0,90 para a glucose e galactose, de 0,88 para xilose e arabinose, de 1,28 para HMF e de 1,37 para furfural.

3.2.3 Análises cromatográficas

As análises de compostos furânicos, carboidratos e ácidos orgânicos foram realizadas em HPLC da marca Shimadzu (Quioto, Japão), equipado com uma bomba LC-20, sistema de desgaseificação DGU-14A, amostrador automático SIL-10AF, forno de colunas CTO-10A, modo de controle CBM-20A e dois sistemas de detecção, um por espectrometria no ultravioleta com rede de fotodiodos (UV-DAD) M-10A e outro por refratometria diferencial RID-10A. A análise foi realizada em coluna Hi-Plex H da Agilent (Califórnia, USA) a 65 °C, que foi eluída com H₂SO₄ 5 mmol L⁻¹ a 0,6 mL min⁻¹.

A quantificação dos compostos furânicos também foram realizadas em HPLC Metrohm (Herisau, Suíça) 882 Compact IC Plus, equipado com um amostrador automático 863 Compact e um detector de absorção no ultravioleta 887 Professional. A análise foi realizada em uma coluna Kinetex 5 μ EVO C18 100 A (Phenomenex) (150 x 4,6 mm). A fase móvel empregada na análise continha 88% de água deionizada, 11% de acetonitrila e 1% de ácido acético e esta foi utilizada em vazão constante de 0,8 mL min⁻¹.

Em ambos os sistemas cromatográficos, a quantificação dos analitos foi feita por padronização externa nas seguintes faixas de concentração: de 0,5 a 5,0 g L⁻¹ para glucose e frutose, de 2,0 a 20 mg L⁻¹ para HMF e furfural, de 0,03 a 1,50 g L⁻¹ para ácido levulínico e de 0,01 a 0,50 g L⁻¹ para ácido fórmico.

3.2.4 Difractometria de raio-X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas utilizando-se um difratômetro modelo XRD-7000 da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR. O equipamento continha um tubo gerador de radiação correspondente à linha K α ($\lambda = 0,1542$ nm) de átomos de

cobre, que operou a 40 kV e 30 mA. As intensidades foram medidas no intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ na taxa de 2° min^{-1} .

A partir dos difratogramas de raio-X, foi determinado o índice de cristalinidade (CrI) dos materiais celulósicos empregando o método empírico proposto por Segal *et al.* (1959), cuja expressão é apresentada na EQUAÇÃO 8, onde I_{002} é a intensidade do sinal em plano 002 da celulose em $2\theta = 22,5^\circ$ e I_{am} representa a intensidade da região amorfa, estimada em $2\theta = 18,5^\circ$.

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

3.2.5 Caracterização das huminas

Esse estudo foi realizado com amostras de huminas oriundas das reações de desidratação da glucose. A caracterização foi realizada por espectrometria na região do infravermelho (FTIR), espectrometria de massas, pirólise seguida de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, difratometria de raios-X e análises texturais via análise de adsorção/dessorção de N_2 .

3.2.5.1 FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Varian 660-IR (Palo Alto, EUA) a partir de pastilhas contendo 1 % de amostra em relação à massa de KBr.

3.2.5.2 Hidrólise básica seguida de espectrometria de massas

Para se obter os espectros de massas dos resíduos sólidos em proporções oligoméricas, foi realizada uma hidrólise básica desses materiais empregando NaOH a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 100° C por 2 h de reação (VAN ZANDVOORT, 2015). Após a hidrólise, as amostras foram percoladas em cartucho de extração de fase sólida (SPE) contendo uma fase estacionária do tipo C18 (fase reversa) e posteriormente eluídas com metanol. As frações aquosas e metanólicas obtidas no processo de preparo de amostras foram analisadas por infusão direta em um espectrômetro Varian 320 MS TQ (Palo Alto, EUA). A energia de ionização foi configurada em 70 eV e a varredura da relação massa-carga foi estabelecida entre 70 a 1280 m/z.

3.2.5.3 Py-GC-MS

As análises de pirólise acoplada à cromatografia a gás com detecção de massas (Py-GC/MS) das huminas foram realizadas na Embrapa Florestas (Colombo, PR) em um cromatógrafo da marca Thermo (Waltham, MA USA), empregando uma coluna DB-5MS (30 m x 0,2 mm x 0,25 μm). A temperatura de pirólise empregada nas análises foi de 400 °C. A temperatura no sistema de injeção foi de 230°C e a razão de divisão da amostra foi de 1:100. A corrida cromatográfica foi de 60 min e a rampa de aquecimento foi programada da seguinte forma: isotérmico a 50° C por 2 min, aquecimento a uma taxa de 4°C min⁻¹ até 280°C e isotérmico nessa temperatura até a conclusão da análise. A energia de ionização também foi configurada em 70 eV e os cromatogramas foram expressos em corrente iônica total (TIC – Total Ion Current).

3.2.5.4 Análise de adsorção/dessorção de N₂

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com a finalidade de calcular a área superficial, o tamanho médio e o volume dos poros das amostras de resíduos sólidos. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e (Quantachrome Instruments) (Boynton Beach, EUA).

3.2.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no programa gratuito R, versão 3.2.5 64 bits, desenvolvido pela Bell Laboratories (Nova Jersey, USA). Foram feitas as Análises de Variância (ANOVA) para os planejamentos experimentais de modo a verificar os fatores de maior significância para o fenômeno observado experimentalmente, através da interpretação do valor de p. A qualidade do modelo proposto foi avaliada através dos erros padrão que foram determinados a partir da ANOVA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA DESIDRATAÇÃO DE GLUCOSE

Nesse trabalho, a desidratação de diferentes carboidratos, abrangendo mono, oligo e polissacarídeos, foi estudada em um sistema bifásico composto de água-NaCl/THF, empregando dois sistemas catalíticos baseados em zinco e em alumínio.

4.1.1 Influência da temperatura e do solvente extrator no sistema bifásico

Nesta primeira etapa, um planejamento fatorial 2^2 (dois níveis e dois fatores) com duplicata no ponto central foi realizado para investigar o efeito da temperatura sobre a desidratação da glucose, bem como da razão entre o solvente extrator e o solvente de reação (SE/SR) no processo de extração *in situ* do HMF, caracterizando o uso de um sistema bifásico. Nesses experimentos, o sistema catalítico empregado envolveu a combinação de um ácido de Lewis ($ZnCl_2$) e de um ácido de Brønsted (HCl) por 1 h de reação. Os resultados referentes ao planejamento realizado são apresentados na TABELA 9 e a partir das análises realizadas em cromatografia de troca iônica empregando a coluna Agilent Hi-Plex-H (FIGURA 19), foi possível observar a distribuição dos componentes nas fases orgânica e aquosa.

De acordo com a TABELA 9, a conversão da glucose aumentou com o aumento da temperatura, sendo que a 180 °C todo o carboidrato presente foi convertido. O processo de produção e extração *in situ* do HMF foi efetivo apenas sob temperaturas elevadas (180 °C) e na presença de volumes maiores de solvente extrator (SE/SR = 10). A presença de frutose foi observada nas temperaturas de 140 e 160 °C, caracterizando a ocorrência da etapa de isomerização mediada pelo ácido de Lewis. Com o aumento da temperatura, a quantidade de resíduo sólido aumentou e isso pode ser explicado pela formação de huminas, um sólido escuro e insolúvel resultante da reação de condensação entre carboidratos e furanos gerados na reação (VAN ZANDVOORT *et al.*, 2013). Entretanto, a recuperação

mássica desse resíduo sólido foi dificultada por perdas físicas junto às paredes do reator.

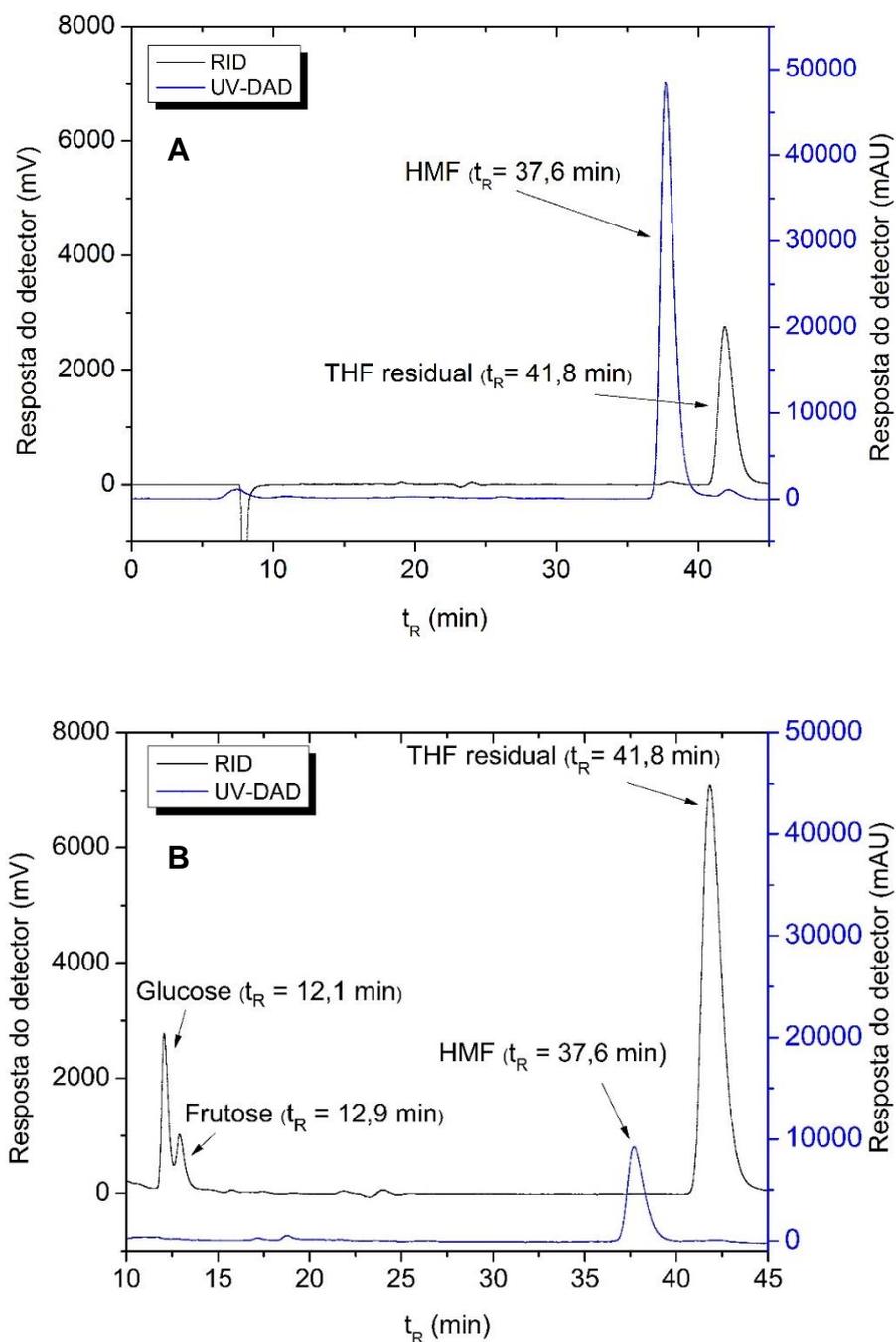


FIGURA 19. Cromatogramas referentes a (A) fase orgânica e (B) fase aquosa empregando a coluna Agilent Hi-Plex-H.

TABELA 9. Influência da temperatura e da razão entre os solventes de reação e de extração sobre a reação de desidratação da glucose.

T (°C)	SE/SR	Conversão da glucose (mol%)	Rendimento (mol%)		Resíduo sólido (m%)
			Frutose	HMF	
140	5	73,3	11,9	2,4	12,5
140	10	70,4	9,0	8,5	10,7
160	7,5	85,2	1,5	18,9	20,1
160	7,5	79,3	5,9	21,0	16,1
180	5	100	ald*	33,1	36,4
180	10	100	ald	48,8	33,7

Condições: tempo= 1 h; glucose= 0,135 g; ZnCl₂= 0,043 g; NaCl= 1,05 g; HCl= 25 µL;

HMF: 5-(hidroximetil)furfural; SE/SR= solvente extrator: solvente de reação; *ald= abaixo do limite de detecção

Em uma mesma temperatura, os rendimentos de HMF e a quantidade de resíduo sólido formado nas reações foram inversamente proporcionais quando aplicadas diferentes razões SE/SR. Razões superiores (SE/SR = 10) geraram maiores rendimentos de produção de HMF porque o solvente extrator segregou o composto furânico do meio reacional, deixando-o menos exposto às reações de condensação.

A análise cromatográfica permitiu observar a presença dos carboidratos glucose e frutose apenas na fase aquosa e a presença de HMF em maior proporção na fase THF, indicando que o processo de extração *in situ*, característica principal do sistema bifásico, foi bastante eficiente. Vale ressaltar que o cromatograma da fase aquosa (FIGURA 19-B) foi apresentado a partir de 10 min devido à intensidade da banda de eluição do componente não retido.

A maior parte do conteúdo furânico foi encontrado na fase THF. Por exemplo, em uma reação com 50% de rendimento, 42 a 46% foram encontrados na fase orgânica, 2 a 5% na fase aquosa e de 1 a 4% na lavagem etanólica do reator. Como o coeficiente de partição do sistema água-NaCl/THF é bastante elevado ($\log p = 7$), a maior presença de HMF na fase THF já era esperada (ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC, 2009).

A grande vantagem da cromatografia de troca iônica foi a possibilidade de visualizar toda a composição química do meio reacional em uma única corrida

cromatográfica, envolvendo carboidratos, furanos e solvente extrator. Entretanto, o tempo de corrida destas análises foi muito longo devido à baixa solubilidade de compostos furânicos na fase móvel e sua maior interação com a estrutura polimérica da fase estacionária, que é composta por um copolímero de poliestireno-divinilbenzeno sulfonado. Assim, de modo a otimizar o tempo de análise de furanos e facilitar o acompanhamento das reações em estudos cinéticos, um novo sistema foi adotado empregando uma coluna Kinetex EVO C18 cuja fase estacionária é apolar. A FIGURA 20 apresenta o cromatograma da análise da fração THF empregando a cromatografia em fase reversa. Houve uma grande diminuição no tempo de análise do HMF em comparação com a coluna Agilent HI-Plex-H (cromatografia de troca iônica) devido à menor resistência à transferência de massas que caracteriza estes sistemas de separação. Além da diminuição do tempo de retenção o cromatograma apresenta apenas um pico em 2,6 min, revelando apenas a presença do composto furânico desejado.

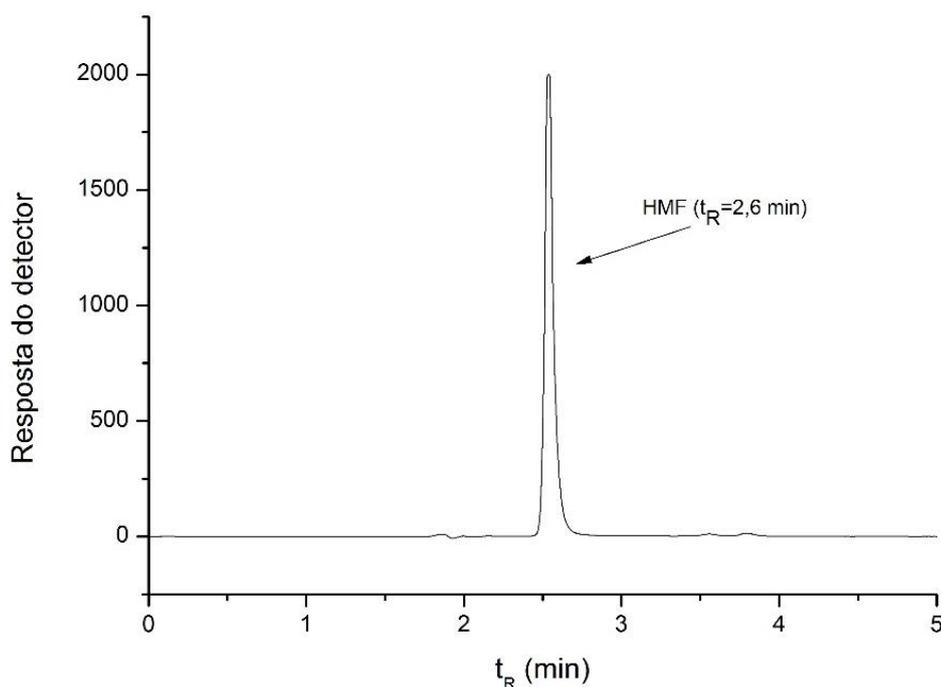


FIGURA 20. Cromatograma referente à análise da fase THF na coluna Kinetex C18

E por fim, os dados de ANOVA (TABELA 10) revelaram que a temperatura foi o fator que apresentou maior influência sobre a reação de desidratação, com um valor de p igual a 4%, seguido da razão entre os solventes, cujo valor de p foi igual a 8%. Quanto mais próximo de zero o valor de p é, maior a probabilidade da

hipótese defendida ser verdadeira e a influência do fator estudado ser significativo, no ponto de vista estatístico (DEAN e VOSS, 1999). A interação entre as variáveis não apresentou nenhuma influência estatisticamente relevante e o erro padrão descrito nesse sistema, cujo valor é a raiz quadrada da média dos quadrados ($s = MQ^{1/2}$), foi de 1,49. O erro padrão é um número adimensional e seu significado está relacionado com a qualidade do modelo empregado no tratamento estatístico dos dados. Quanto menor é esse valor em módulo, mais adequado é o modelo selecionado para explicar o fenômeno.

TABELA 10. Análise de variância (AVOVA) dos resultados da produção de HMF.

	G.L	SQ	MQ	F	p	CS
SE/SR	1	118,81	118,81	53,882	0,0862	*
Temperatura	2	1274,33	637,17	288,964	0,04156	**
SE/SR: Temperatura	1	23,04	23,04	10,449	0,191	
Resíduos	1	2,21	2,21			

CS: códigos de significância: p = 0 (****) 0,001 (***) 0,01 (**) 0,05 (*) 0,1 () 1

G.L: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados

4.1.2 Comparação da acidez de Lewis e de Brønsted

Após estudo da influência da temperatura e do solvente extrator, foram realizados experimentos de modo a comparar os ácidos de Lewis e de Brønsted separadamente e em conjunto para a produção de HMF, empregando as condições do planejamento que resultaram nas melhores taxas de conversão (180°C e SE/SR= 10). Os sistemas catalíticos empregados nesta etapa foram os cloretos de zinco e de alumínio (YANG *et al.*, 2012), na presença e na ausência de HCl_{aq} 37%. A FIGURA 21 apresenta um gráfico comparativo do desempenho catalítico destes ácidos de Lewis e de Brønsted na desidratação da glucose. Bons rendimentos de reação foram alcançados quando os ácidos de Lewis e de Brønsted foram empregados em conjunto: 48,6 ± 0,8% para o sistema AlCl₃/HCl e 48,8 ± 0,9% para ZnCl₂/HCl. Essa observação está de acordo com o que é descrito na literatura em relação ao uso combinado dos ácidos, já que estes desempenham funções distintas na reação de desidratação: o ácido de Lewis é responsável pela etapa de isomerização da glucose em frutose e o ácido de Brønsted é responsável pela

eliminação de moléculas de água para formação do anel furânico (ZHANG *et al.*, 2015a).

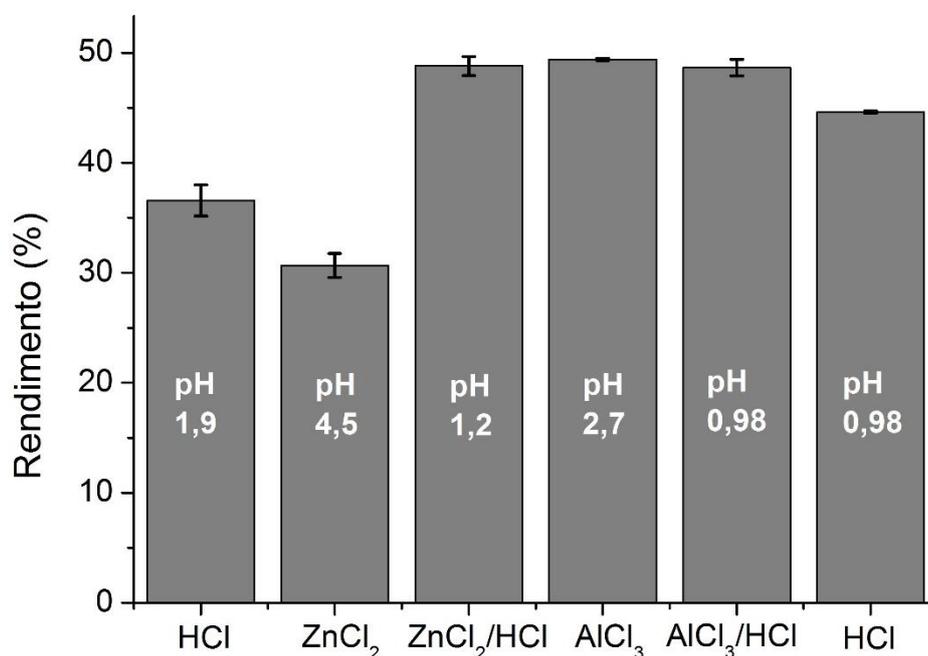
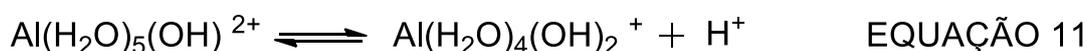
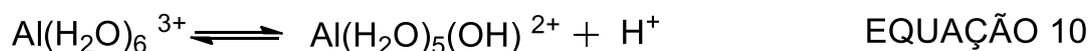
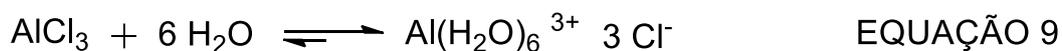


FIGURA 21. Desidratação da glucose empregando diferentes sistemas catalíticos.

Pode-se também observar que os rendimentos referentes à reação com cloreto de alumínio, sem adição de ácido clorídrico, foram superiores aos rendimentos obtidos com o cloreto de zinco (FIGURA 21). O cloreto de alumínio se decompõe na presença de água formando um complexo hexa-aquo de carga +3 e liberando 3 mols de ions cloreto, como apresentado na EQUAÇÃO 9. Após a formação do complexo, este passa por um processo de hidrólise no qual um ligante aquo é substituído por um ligante hidróxi, liberando um ácido de Brønsted no meio reacional conforme demonstrado nas EQUAÇÕES 10 e 11 (FRINGUELLI *et al.*, 2001). Esses processos fazem com que a catálise a partir do cloreto de alumínio apresente tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted, o que contribui para a obtenção de bons rendimentos em HMF.



Medidas de pH das soluções empregadas na desidratação da glucose foram realizadas para comprovar uma interação entre os ácidos de Lewis e de Brønsted. De acordo com a FIGURA 21, os sistemas catalíticos combinados apresentaram um valor de pH inferior em comparação aos respectivos ácidos isoladamente, mostrando que há um sinergismo entre os mesmos na desidratação da glucose. É possível também observar a importante participação do ácido de Lewis nas reações, pois os sistemas catalíticos contendo AlCl_3 não apresentaram diferença significativa entre os rendimentos obtidos, sendo o sistema de catálise combinada 49 vezes mais ácido que o AlCl_3 isolado. Como a escala de pH é logarítmica ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$), a diferença de acidez entre cada unidade de pH é equivalente a 10, e como a diferença entre os sistemas catalíticos envolvendo o cloreto de alumínio foi de 1,69 (2,67 para o AlCl_3 e 0,98 para o sistema AlCl_3/HCl), a operação inversa do log revelou uma diferença de acidez de 49 vezes ($10^{1,69} = 49$) entre os dois sistemas.

Para verificar se a desidratação foi regida apenas pela acidez de Brønsted, um experimento com 300 μL HCl_{aq} 37% foi realizado, o que equivale ao emprego de um pH de 0,98. Nesse ensaio, pode-se observar que os rendimentos em HMF foram inferiores aos obtidos com ambos os sistemas catalíticos combinados, evidenciando assim a participação da acidez de Lewis na produção de HMF.

Para os experimentos subsequentes foi escolhido continuar com o uso do HCl junto com o cloreto de alumínio para verificar a influência dos dois tipos de ácidos na hidrólise de ligações glicosídicas, em especial matrizes celulósicas, pois a hidrólise é regida predominantemente pela acidez de Brønsted. Por outro lado, como o cloreto de zinco necessita da adição de HCl para fornecer bons rendimentos, foi também mantida a catálise combinada empregando alumínio para se ter a mesma base comparativa entre os rendimentos.

4.1.3 Perfis de desidratação da glucose

Nesta etapa foi realizado um ensaio cinético em que se acompanhou a reação de 5 em 5 min no intervalo de 30 a 70 min para o sistema ZnCl_2/HCl e no intervalo de 30 a 65 min para AlCl_3/HCl . Os perfis de desidratação da glucose empregando ambos os sistemas catalíticos são mostrados na FIGURA 22.

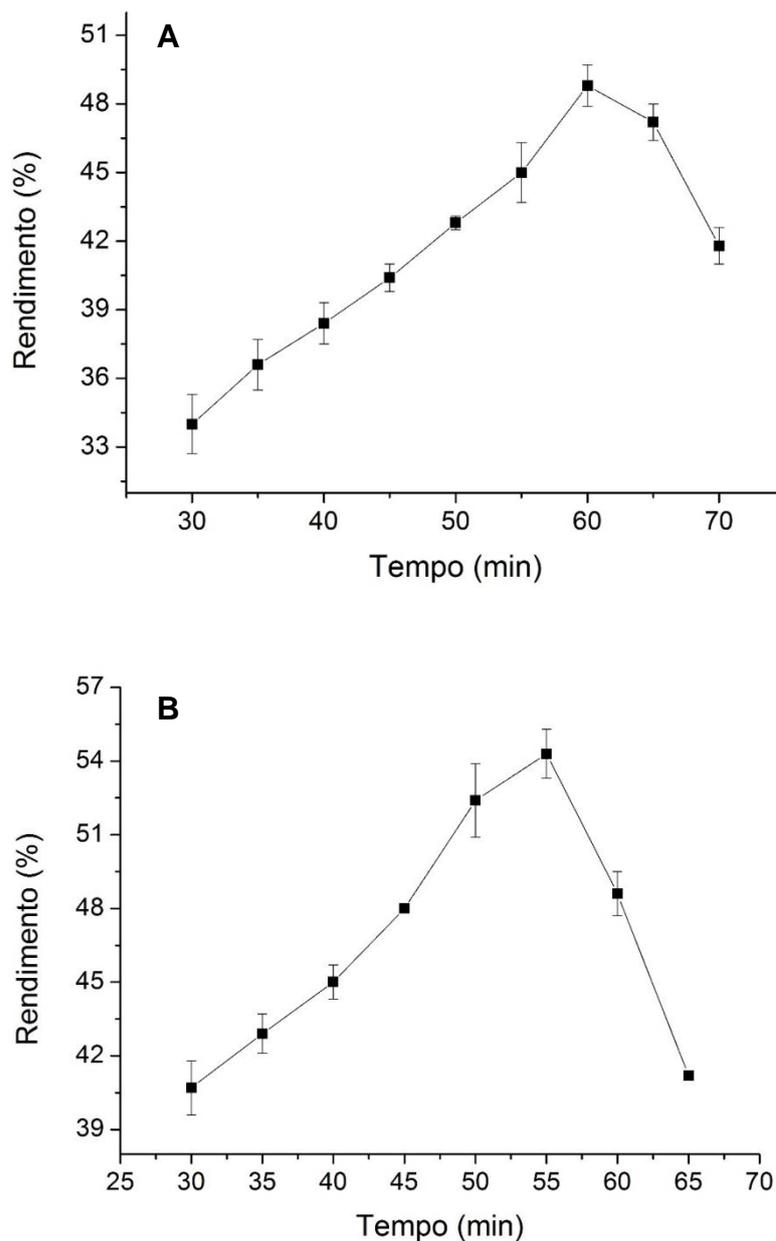


FIGURA 22. Perfis de desidratação da glucose empregando (A) ZnCl_2/HCl (B) AlCl_3/HCl

Os tempos ótimos para obtenção de HMF foram de 60 min para o ZnCl_2/HCl , com rendimento de $48,8 \pm 0,9\%$, e de 55 min para o AlCl_3/HCl , com rendimento de $54,3 \pm 1,0\%$. Acima destes tempos observa-se um decréscimo no rendimento, que pode ser atribuído ao predomínio de reações laterais como a reidratação do anel furânico para formação de ácido levulínico e ácido fórmico e a condensação destas espécies para a formação de huminas.

A reação paralela que leva à maior perda de rendimento em HMF em tempos maiores que o ponto máximo dos perfis de desidratação é a formação de huminas, pois reações de condensação são cineticamente mais rápidas por envolverem predominantemente grupos laterais mais reativos como o grupo aldeído (um bom eletrófilo) presente no HMF (KARWA *et al.*, 2016). Já na reidratação do anel furânico para formação dos ácidos levulínico e fórmico, é necessário romper a aromaticidade do HMF, o que exige o uso de elevadas temperaturas e longos tempos de reação (YANG *et al.*, 2013).

4.1.4 Comparação entre diferentes meios reacionais

Nessa etapa foi realizada uma comparação entre os sistemas aquoso e bifásico de modo a comprovar a eficiência do processo de extração *in situ* sobre os rendimentos de produção de HMF. A TABELA 11 apresenta as comparações dos meios reacionais para cada sistema catalítico.

TABELA 11. Comparação entre os sistemas aquoso e bifásico para a produção de HMF a partir da glucose¹.

Produtos de degradação	Sistema aquoso ²		Sistema bifásico ³	
	ZnCl ₂ /HCl	AlCl ₃ /HCl	ZnCl ₂ /HCl	AlCl ₃ /HCl
HMF (%)	0,26 ± 0,02	0,06 ± 0,01	48,8 ± 0,9	54,3 ± 1,0
Ácido Levulínico (%)	46,8 ± 0,7	41,1 ± 0,1	ald	ald
Ácido Fórmico (%)	40,4 ± 0,2	36,0 ± 0,8	ald	ald

¹Tempos: 60 min (ZnCl₂/HCl), 55 min (AlCl₃/HCl); * ald= abaixo do limite de detecção

²Glucose = 1,35g; ZnCl₂= 0,430g; AlCl₃= 0,730g; HCl= 250µL; 30 mL de água deionizada

³Glucose = 0,135g; ZnCl₂= 0,043g; AlCl₃= 0,073g; HCl= 25µL; NaCl= 1,05g; 3 mL de água deionizada; 30 mL de THF

Como esperado, os maiores rendimentos na obtenção de HMF foram oriundos do sistema bifásico. Isso se deve à eficiência do processo de extração *in situ* do conteúdo furânico formado na reação, diminuindo a ocorrência de reações laterais. Já no sistema aquoso observa-se uma grande porcentagem de ácido levulínico e fórmico (produtos de reidratação do HMF), revelando que no meio aquoso há o predomínio de reações laterais. Entretanto, o ácido levulínico também é considerado um importante composto químico no que diz respeito à biorefinarias. Portanto, pode-se considerar que as reações de reidratação em meio aquoso têm

potencial para fornecer bons rendimentos em ácido levulínico. Além destes produtos de reidratação, também foi possível observar uma grande quantidade de resíduo sólido, o que está relacionado com a formação de huminas.

Os maiores rendimentos dos ácidos levulínico e fórmico oriundos do sistema ZnCl_2/HCl (TABELA 11) está relacionado com o fato do sistema catalítico empregado ser composto por um ácido de Lewis fraco e um ácido de Brønsted forte. Como a reação de reidratação tem a atuação predominante do ácido de Brønsted, os rendimentos referentes aos ácidos levulínico e fórmico foram maiores nesse sistema. No caso do sistema AlCl_3/HCl , ambos os ácidos empregados são fortes e nestas condições houve uma maior ocorrência de reações de condensação (ZHANG *et al.*, 2015a). Assim, a partir de uma mesma matéria prima, neste caso a glucose, foi possível obter dois compostos de alto valor agregado em rendimentos satisfatórios mediante a adequação do meio reacional, empregando o mesmo sistema catalítico.

4.1.5 Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação de glucose

A partir dos resultados obtidos até então, foram investigadas variações na quantidade do catalisador empregado com objetivo de melhorar os rendimentos de produção de HMF e reduzir a ocorrência de reações laterais, particularmente as associadas à formação de huminas. Esses experimentos seguiram um planejamento experimental de dois fatores: o tipo do catalisador (ZnCl_2/HCl ou AlCl_3/HCl) e a quantidade de catalisador empregada na reação (0,1, 0,2 ou 0,3 mmol). Os resultados são apresentados na FIGURA 23.

Para ambos os sistemas catalíticos, o comportamento associado ao aumento da quantidade do sistema catalítico foi o mesmo, sendo os maiores rendimentos alcançados quando empregada uma proporção intermediária dos catalisadores, ou seja, de 0,2 mmol (27 mol%) de ambos os ácidos. O sistema AlCl_3/HCl apresentou um rendimento de $66,9 \pm 1,5\%$ em HMF, resultado 4,2% superior ao sistema ZnCl_2/HCl , cujo rendimento foi de $62,7 \pm 0,7\%$.

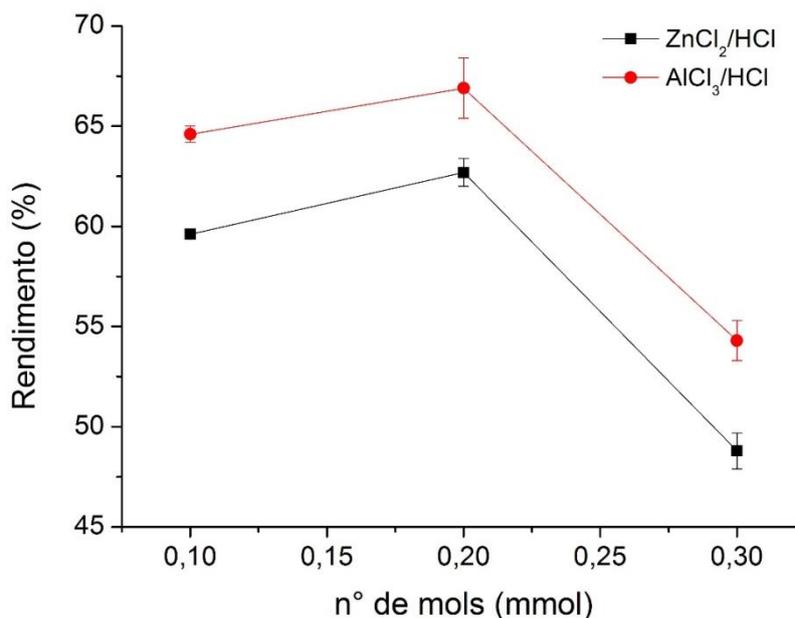


FIGURA 23. Influência da quantidade de catalisador na desidratação de glucose

A partir da análise de variância (ANOVA) dos dados referentes à desidratação da glucose (TABELA 12), pode-se observar que ambos os fatores apresentam uma influência bastante significativa sobre os rendimentos de produção de HMF, com um valor de p próximo a zero e um erro padrão de 1,10, que é equivalente a raiz quadrada da média dos quadrados dos resíduos.

TABELA 12. ANOVA para a influência da quantidade de catalisador na desidratação de glucose

	G.L	SQ	MQ	F	p	CS
Catalisador	1	72,521	72,52	60,079	5,48E-05	****
nº de mols	2	392,75	196,376	162,686	3,32E-07	****
Resíduos	8	9,66	1,207			

CS: códigos de significância: $p = 0$ (****) 0,001 (***) 0,01 (**) 0,05 (*) 0,1 () 1

G.L: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados

Medidas de pH das soluções catalíticas foram realizadas para verificar alguma relação entre a acidez dos catalisadores e os rendimentos obtidos em HMF (FIGURA 24). Para os dados referentes à glucose, os perfis de desidratação apresentaram-se similares com um desempenho superior do sistema AlCl₃/HCl. Esse desempenho pode estar associado ao fato do sistema AlCl₃/HCl apresentar os menores valores de pH em todos os pontos estudados. A diferença entre os

rendimentos em HMF provenientes destes dois sistemas catalíticos foram em média de 4% e essa pode estar associada do fato do sistema AlCl_3/HCl ser, em média, 1,5 vezes mais ácido do que o sistema ZnCl_2/HCl , proporcionando assim um ganho nos rendimentos.

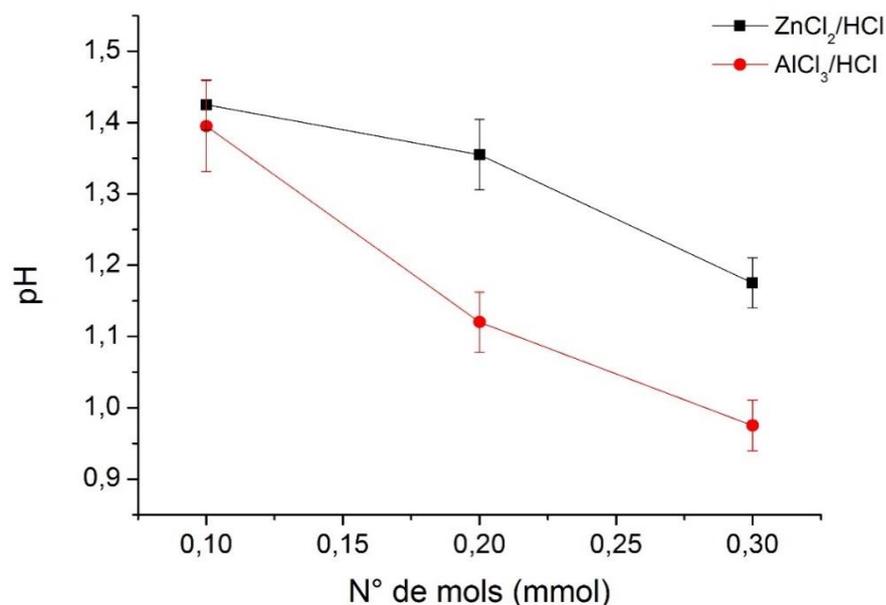


FIGURA 24. pH dos sistemas catalíticos em diferentes concentrações.

Os rendimentos de desidratação de glucose empregando o sistema AlCl_3/HCl foram similares aos obtidos por Yang *et al.* (2012), que alcançaram 65% em HMF utilizando um sistema bifásico água/THF sob aquecimento por micro-ondas. Os resultados obtidos também foram similares aos de Pagán-Torres *et al.* (2012), que alcançaram 62% em HMF utilizando uma solução 5% (m/m) de glucose em um sistema bifásico composto por água e 2-sec-butilfenol. O sistema catalítico empregado foi o AlCl_3/HCl , em um pH de 2,5 e razão entre glucose e ácido de Lewis de 67, na temperatura de 170°C.

Em relação aos resultados obtidos com o sistema ZnCl_2/HCl , estes apresentaram-se superiores aos relatados por Deng *et al.* (2012), cujos rendimentos variaram entre 25,5 a 32,3% de HMF a partir da glucose. No entanto, tais rendimentos foram oriundos de reações realizadas a 120 °C em sistema aquoso. Wang *et al.* (2013) empregaram uma solução 67% de ZnCl_2 na desidratação de glucosamina a 120 °C por 90 min e alcançaram um rendimento em HMF de 21,9%. Dado o desempenho obtido nessas condições, pode-se concluir

que a utilização do sistema bifásico sob temperaturas mais elevadas é adequada para a produção de HMF. Também foram relatados estudos sobre desidratação de glucose em sistema bifásico composto por água e MIBK sem a presença de catalisador, onde foi obtido apenas 5,5% em HMF na temperatura de 160°C após 2h de reação. Já a desidratação de frutose nesse mesmo sistema produziu rendimentos em HMF de 73,6% (MA *et al.*, 2015). Isso demonstra a reatividade da frutose frente à desidratação e a necessidade de um catalisador para que ocorra a isomerização da glucose em frutose para melhorar os rendimentos finais em HMF.

4.2 DESIDRATAÇÃO DE SACAROSE E DE MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.2.1 Comparação entre glucose e sacarose

A partir do estudo realizado com glucose, foram executados experimentos relacionados à desidratação da sacarose empregando as melhores condições reacionais determinadas anteriormente. Um gráfico comparativo entre o comportamento destes dois carboidratos é apresentado na FIGURA 25.

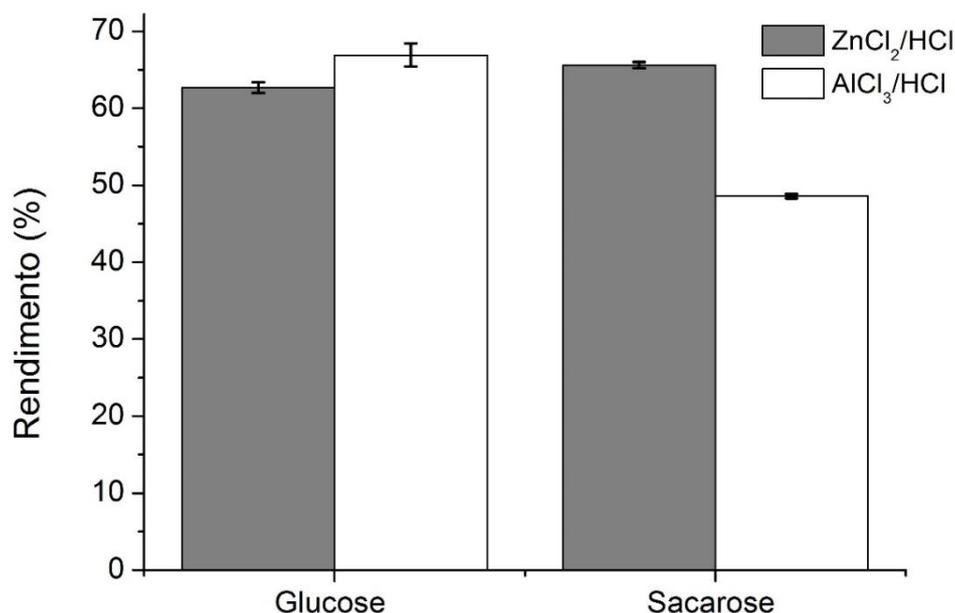


FIGURA 25. Comparação dos rendimentos de produção de HMF empregando glucose e sacarose.

Os maiores rendimentos de HMF a partir da sacarose foram referentes ao sistema catalítico ZnCl_2/HCl , cujo valor foi de $65,6 \pm 0,4\%$, comportamento contrário à glucose, cujo melhor sistema catalítico foi o AlCl_3/HCl . A sacarose apresenta uma ligação glicosídica bastante lábil à hidrólise ácida, liberando no meio quantidades equimolares de seus carboidratos constituintes, glucose e frutose. Como um dos carboidratos que compõe a sacarose já se encontra na forma isomerizada (frutose), o processo de desidratação é facilitado na presença de um sistema catalítico menos ácido, como o ZnCl_2/HCl , enquanto que a maior acidez do sistema AlCl_3/HCl propiciaria maior uma ocorrência de reações de condensação, diminuindo assim o rendimento final em HMF.

4.2.2 Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação de sacarose

Para os dados referentes à desidratação da sacarose, a variação da quantidade de catalisador teve efeito distinto para os dois sistemas catalíticos testados (FIGURA 26).

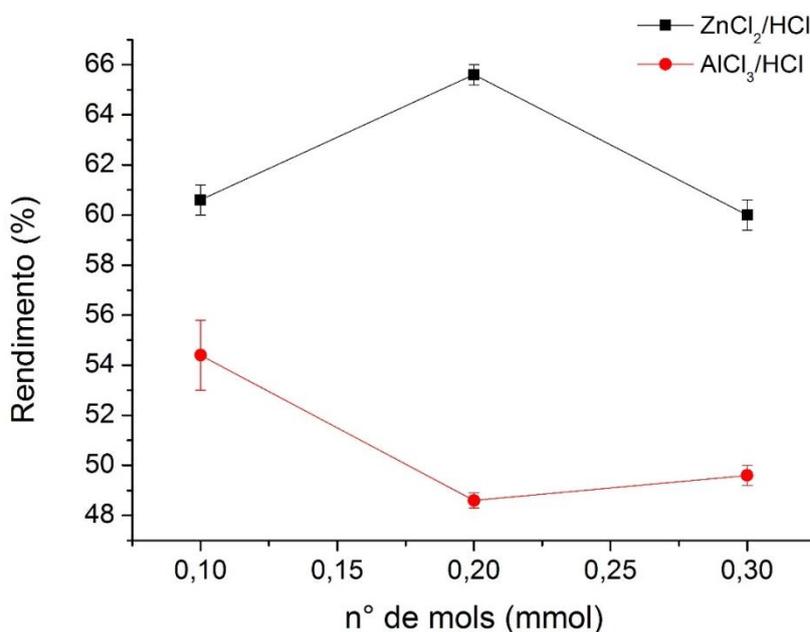


FIGURA 26. Influência da quantidade de catalisador na desidratação de sacarose.

O sistema ZnCl_2/HCl apresentou os maiores rendimentos em HMF em todos os pontos estudados, sendo que um total de 0,2 mmol (27 mol%) forneceu rendimentos de $65,6 \pm 0,4\%$, valor 11,2% superior à melhor condição do sistema catalítico AlCl_3/HCl empregando metade da quantidade de catalisador (0,1 mmol-

13 mol%). Os melhores rendimentos em HMF para ambos os sistemas foram alcançados em valores de pH próximos a 1,4 (FIGURA 24). Em pH mais ácido que 1,4, a conversão de sacarose em compostos furânicos começou a decrescer a partir do emprego de 0,3 mmol (40 mol%) do sistema $ZnCl_2/HCl$, ou a se estabilizar a partir de 0,2 mmol do sistema $AlCl_3/HCl$.

A ANOVA dos dados referentes à sacarose demonstrou que o tipo de catalisador e a interação entre o tipo e a quantidade utilizada mostraram influências estatisticamente significativas, com valor de p próximo de zero. Já o número de mols de catalisador apresentou uma significância de 1% e o erro padrão referente a estes dados foi de 0,93, conforme apresentado na TABELA 13.

TABELA 13. ANOVA para a influência da quantidade de catalisador na desidratação de sacarose.

	G.L	SQ	MQ	F	p	CS
Catalisador	1	384,20	384,20	50,382	7,25E-04	****
nº de mols	2	18,52	9,26	10,796	1,028E-02	**
Catalisador: nº de mols	6	55,86	27,83	32,572	5,998E-04	****
Resíduos	6	55,86	0,86			

CS: códigos de significância: p = 0 (****) 0,001 (***) 0,01 (**) 0,05 (*) 0,1 () 1

G.L: graus de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados

Os resultados obtidos a partir da sacarose para o sistema $ZnCl_2/HCl$ foram superiores aos obtidos por Jain *et al.* (2015), que alcançaram um rendimento de 53% em HMF em 2h utilizando sistema bifásico composto de água, diglima (éter dimetilico do dietilenoglicol) e fosfato de zircônio mesoporoso como catalisador. Deng *et al.* (2012) realizaram a desidratação da sacarose empregando uma solução 63% de $ZnCl_2$ juntamente com 5,85 mmol de HCl a uma temperatura de 120°C e obtiveram um rendimento de 38,8% em HMF, valor inferior aos rendimentos obtidos nesse trabalho aplicando ambos os sistemas catalíticos em conjunto.

Assim como para glucose, Ma *et al.* (2015) investigaram a desidratação de sacarose em sistema bifásico composto por água e MIBK sem a presença de catalisador. O rendimento obtido foi de 30,3% em HMF após 2h a 160 °C. Assim, o rendimento em HMF foi maior do que o observado para glucose devido à presença de frutose na estrutura do dissacarídeo.

4.2.3 Melaço de cana-de-açúcar

A desidratação do melaço de cana-de-açúcar foi estudada por ser este um resíduo rico em sacarose, oriundo da cristalização do caldo concentrado no processo de produção de açúcar (OLBRICH, 1963). A determinação do teor de carboidratos presente no melaço revelou um conteúdo de 62,4% de sacarose, 4,5% de frutose e 8,5% de glucose. Vale ressaltar que, nas condições normalmente empregadas para análise de carboidratos na coluna Agilent Hi-Plex-H (H_2SO_4 5 mmol L⁻¹, 0,6 mL min⁻¹ a 65 °C), a sacarose é completamente hidrolisada. Portanto, a temperatura da análise teve que ser reduzida a 35 °C para que a quantificação não fosse prejudicada. Os cromatogramas referentes a estas análises encontram-se apresentados na FIGURA 27.

Primeiramente, um estudo comparativo da desidratação dos carboidratos constituintes da matriz do melaço: sacarose, glucose e frutose, foi realizado para verificar o comportamento químico de cada componente nas condições experimentais utilizadas. Também foi realizada a desidratação de uma mistura equimolar de glucose e frutose com objetivo de investigar o efeito da hidrólise sobre a reação de desidratação utilizando ambos os sistemas catalíticos (FIGURA 28).

Pode-se observar que os rendimentos referentes à frutose foram inferiores aos dos demais carboidratos constituintes do melaço empregando as mesmas condições experimentais, sendo estes de $49,0 \pm 0,2\%$ para o sistema ZnCl_2/HCl e $47,6 \pm 1,0\%$ para o sistema AlCl_3/HCl . Como a frutose é uma molécula mais susceptível à desidratação, esta encontra-se mais exposta às reações laterais fazendo com que os rendimentos em HMF decresçam. Uma alternativa de diminuir a contribuição destas reações, seria o emprego de tempos reacionais mais curtos, reduzindo assim a formação de huminas. Os rendimentos a partir da frutose também poderiam ser aumentados empregando temperaturas inferiores a 180°C, porém, com tempos reacionais maiores (KIM *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2016). Já para a glucose, foi possível obter bons rendimentos de HMF em ambos os sistemas catalíticos, evidenciando que a etapa de isomerização é um processo importante para a reação de desidratação.

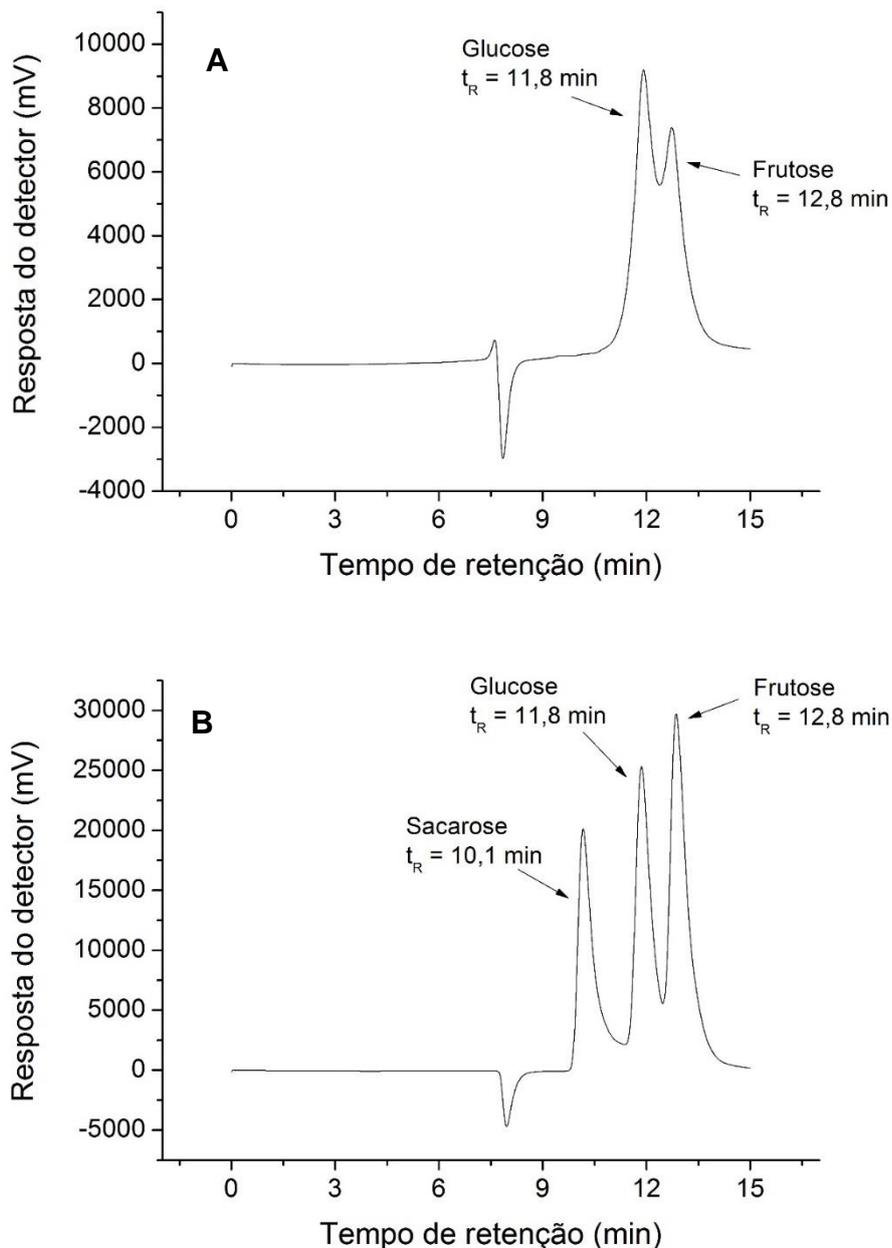


FIGURA 27. Cromatogramas referentes as análises de melão de cana empregando a coluna Agilent Hi-Plex-H nas temperaturas de (A) 65°C e (B) 35°C

Os rendimentos da mistura equimolar de glucose e frutose apresentaram-se inferiores ao padrão de sacarose, sendo estes de $53,3 \pm 0,4\%$ para o sistema $ZnCl_2/HCl$ e $46,0 \pm 0,9\%$ para o sistema $AlCl_3/HCl$. A ligação glicosídica da sacarose é conhecida por ser facilmente hidrolisável e nas condições experimentais o rompimento dessa ligação gera um cátion frutofuranosídico, o qual é o precursor direto do HMF, assim aumentando o rendimento (LOCAS; YAYLAYAN, 2008). Outra explicação é a de um possível efeito protetor da ligação glicosídica da

sacarose. Essa ligação é do tipo α (1-2) e é formada a partir das posições anoméricas dos monômeros formadores. Como a posição mais reativa da molécula não está disponível, faz-se necessário ocorrer primeiramente a hidrólise do dissacarídeo para posterior desidratação. Esse fenômeno faz com que o tempo de exposição de seus monômeros (glucose e frutose) ao ambiente ácido seja menor, evitando assim as reações de condensação. Portanto, a hidrólise da sacarose desempenha um papel importante na obtenção de bons rendimentos em HMF a partir dessa matéria-prima.



FIGURA 28. Comparação entre os rendimentos de HMF a partir dos carboidratos constituintes e melaço de cana empregando os sistemas catalíticos ZnCl₂/HCl e AlCl₃/HCl

Os rendimentos em HMF a partir do melaço de cana-de-açúcar foram inferiores aos obtidos com a sacarose, de $49,6 \pm 0,4\%$ para o sistema ZnCl₂/HCl e de $43,2 \pm 1,0\%$ para o sistema AlCl₃/HCl, valores inferiores aos obtidos com a sacarose padrão. Cada carboidrato presente no melaço apresenta uma cinética distinta frente ao catalisador, sendo os monossacarídeos mais susceptíveis a desidratar, especialmente a frutose. Cerca de 13% da composição do melaço são monossacarídeos e estes estão mais expostos ao meio ácido porque apresentam a posição anomérica disponível, ocasionando assim uma perda de furanos na forma de huminas. Outra justificativa para essa queda nos rendimentos é o efeito

de matriz, gerado pelos compostos presentes na amostra, como compostos aromáticos e sais inorgânicos, que podem estar interferindo no desempenho do catalisador. De modo a investigar esse fenômeno foi realizada a desidratação de um meio sintético contendo a mesma proporção de carboidratos presentes no melão: 62,4% de sacarose, 8,5% de glicose, 4,5% de frutose (FIGURA 29). O comportamento químico na desidratação do meio sintético e da amostra de melão apresentaram-se equivalentes em ambos os sistemas catalíticos empregados. Portanto, a presença dos demais componentes presentes na matriz do melão, como compostos aromáticos, sais inorgânicos, dentre outros, não afetaram o desempenho catalítico nas reações.

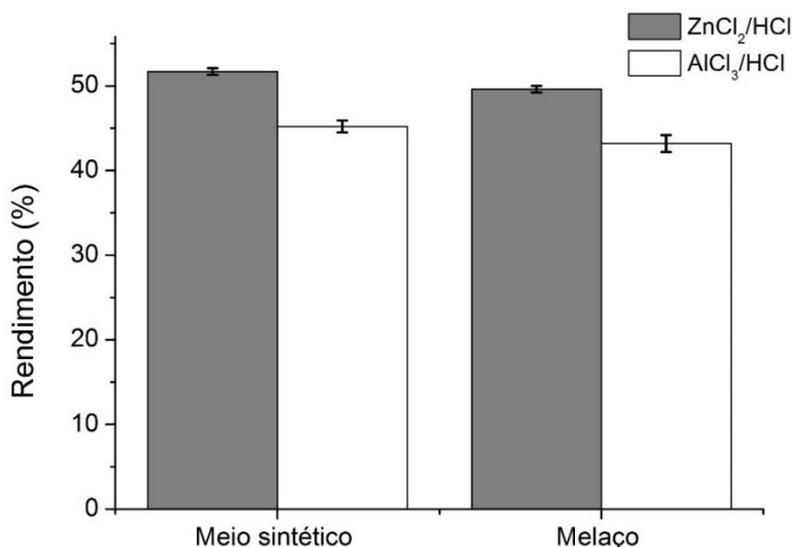


FIGURA 29. Comparação na desidratação de um meio sintético com a amostra real de melão

4.3 DESIDRATAÇÃO DE MATRIZES CELULÓSICAS

4.3.1 Comparação entre glicose e celulose

Após o estudo dos açúcares hidrossolúveis, foram realizadas reações com várias amostras de polissacarídeos, em especial a celulose. Uma α -celulose comercial (Sigma-Aldrich) foi escolhida como estrutura modelo de glucana entretanto, sua composição apresentou 81,4 % de glucanas e 18,1% de hemiceluloses, majoritariamente xilanas as quais são convertidas em furfural na reação. Primeiramente, foi realizado um teste empregando 0,3 mmol (40 mol%) de

ambos os sistemas catalíticos para verificar o comportamento do material frente à desidratação. A FIGURA 30 apresenta a comparação de glucose e α -celulose na produção de compostos furânicos.

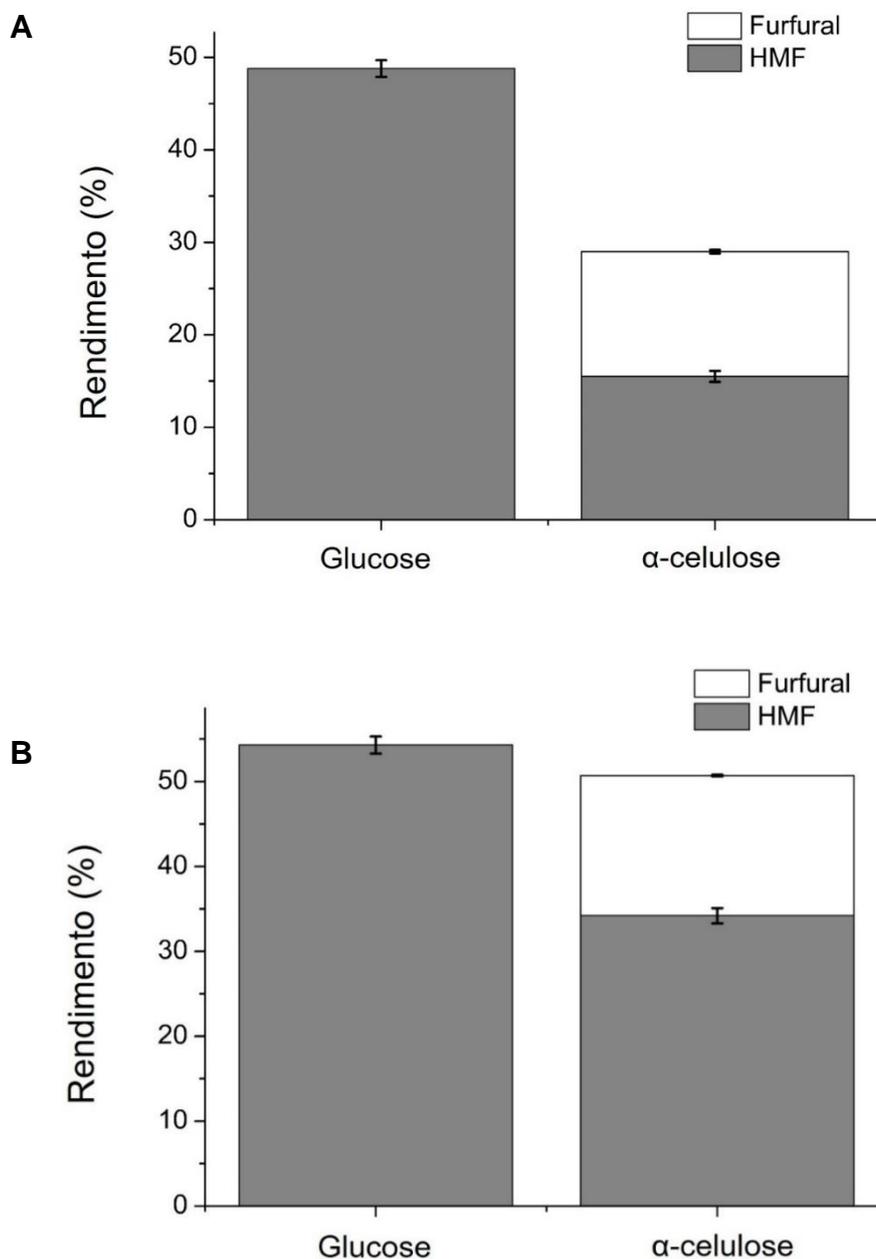


FIGURA 30. Comparação dos rendimentos de produção de HMF entre glucose e α -celulose empregando (A) ZnCl_2/HCl e (B) AlCl_3/HCl

A quantidade molar de glucose presente na α -celulose foi a mesma empregada na desidratação do monossacarídeo (0,75 mmol), entretanto, o rendimento em HMF se mostrou inferior. Esta queda no desempenho foi

relacionada com a interação do catalisador com as xilanas presentes no material, produzindo furfural.

Para o sistema ZnCl_2/HCl , o rendimento molar de compostos furânicos a partir da α -celulose apresentou-se inferior ao obtido a partir da glucose e isto foi relacionado com a menor força ácida deste sistema catalítico, o que faz com que os processos de hidrólise, isomerização e desidratação não sejam tão eficientes. Já o sistema catalítico AlCl_3/HCl forneceu os maiores rendimentos em compostos furânicos e isso se deve ao fato das espécies catiônicas de alumínio em água serem ácidos fortes, capazes de contribuir para o processo de hidrólise do polissacarídeo e liberando glucose para ser desidratada ao seu conteúdo furânico correspondente. O comportamento químico foi similar ao obtido com a glucose quando o sistema AlCl_3/HCl foi empregado, o que mostra que não houve perdas na eficiência catalítica na comparação entre os diferentes materiais.

Pode-se observar também que os rendimentos em furfural foram similares para ambos os sistemas catalíticos. Esse comportamento está relacionado com a maior labilidade ácida das ligações glicosídicas das hemiceluloses e menor estabilidade do anel hemiacetal do carboidrato, sendo assim mais susceptíveis aos processos de hidrólise e desidratação. Mesmo na presença de sistemas catalíticos menos ácidos, como o ZnCl_2/HCl , é possível fornecer bons rendimentos em furfural a partir das pentoses presentes no material.

A fim de melhorar os rendimentos em HMF provenientes das reações com α -celulose, foi realizado um ensaio cinético de modo a determinar o tempo ótimo na produção de furanos, sendo esse de 90 min para o sistema ZnCl_2/HCl , gerando um rendimento de $36,5 \pm 0,7\%$, e de 55 min para o sistema AlCl_3/HCl , com um rendimento de $42,0 \pm 1,0\%$ (FIGURA 31).

A primeira etapa da produção de compostos furânicos a partir de polissacarídeos é a hidrólise ácida, com ação predominante do ácido de Brønsted. Entretanto, o ácido de Lewis também contribui no processo de hidrólise, desestruturando a rede intrincada de ligações de hidrogênio que mantém o arranjo supramolecular de polissacarídeos como a celulose (AMARASEKARA e EBEDE, 2009). Devido ao menor caráter ácido do sistema catalítico ZnCl_2/HCl , este necessita de tempos maiores para que a celulose seja convertida a glucose, que é seguida da etapa de isomerização da glucose livre e, por fim, da etapa de desidratação propriamente dita.

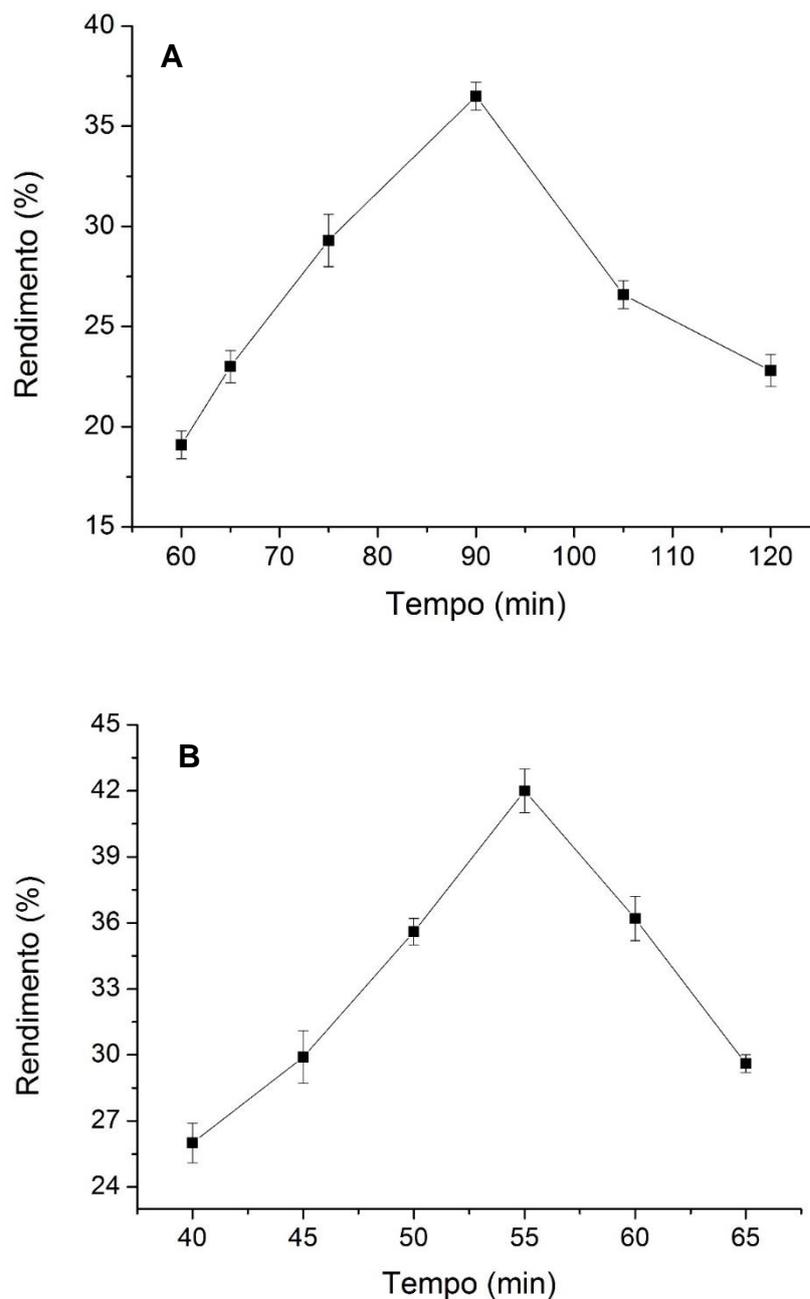


FIGURA 31. Perfis de desidratação de α -celulose com (A) ZnCl_2/HCl e (B) AlCl_3/HCl

4.3.2. Efeito da quantidade do sistema catalítico na desidratação da α -celulose

Do mesmo modo que os açúcares hidrossolúveis, foi também estudada a influência da variação na quantidade de catalisador sobre a desidratação da α -celulose em relação à produção de HMF a partir das glucanas presentes na amostra comercial. Porém, nesses experimentos também foi estudado mais um

nível, de 0,5 mmol (67 mol %). Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se apresentados na FIGURA 32.

O sistema AlCl_3/HCl forneceu rendimentos de $44,0 \pm 0,1\%$ empregando 0,2 mmol (27 mol%) de catalisador, valores superiores em 7,5 pontos percentuais aos melhores rendimentos do sistema zinco, de $36,5 \pm 0,7\%$ empregando 0,3 mmol (40 mol %) de catalisador. Já os perfis de produção de HMF se mostraram bem distintos entre os catalisadores. O ZnCl_2/HCl apresentou um comportamento linear de 0,1 a 0,3 mmol, que estabilizou e mantendo-se em 36,5 % até 0,5 mmol de catalisador. Para AlCl_3/HCl , os rendimentos começaram a decrescer a partir de 0,2 mmol e com 0,5 mmol de catalisador, houve uma queda que evidenciou a ocorrência de reações secundárias.

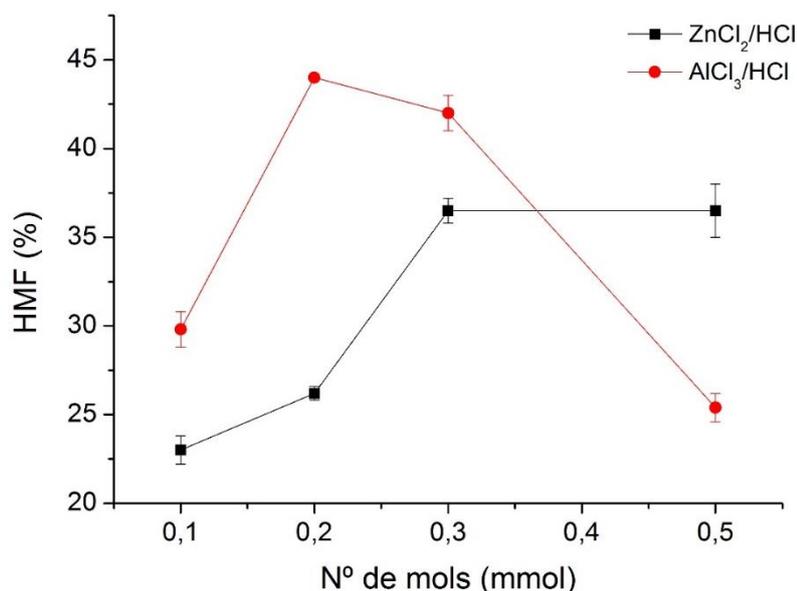


FIGURA 32. Influência da quantidade de catalisador na produção de HMF a partir da α -celulose.

Yang *et al.* (2015) realizaram estudos de desidratação de celulose de algodão empregando catalisadores sólidos superácidos compostos por $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$. O emprego dos óxidos de estanho, alumínio, titânio e zircônio geraram rendimentos entre 3 a 11% em HMF à temperatura de 190°C , valores estes bem inferiores aos obtidos nesse trabalho.

Nandiwale *et al.* (2014) realizaram experimentos de desidratação de celulose microcristalina utilizando o catalisador heterogêneo Bimodal-HZ-5 a 190°C durante 4 h e obtiveram um rendimento de 46% em HMF. Entretanto, a quantidade

de catalisador empregada nessas reações foi de 200%, quantidade bem superior às utilizadas nesse trabalho.

Assim como para os açúcares hidrossolúveis, foi determinada a influência do pH sobre a produção de HMF a partir da α -celulose (FIGURA 33). Os maiores rendimentos de HMF foram alcançados em valores de pH próximos a 1,1. Como o pH em 0,2 e 0,3 mmol do sistema AlCl_3/HCl foram similares, os rendimentos em HMF nessas quantidades também foram similares, de $44,0 \pm 0,1\%$ e $42,0 \pm 1,0\%$ respectivamente. Os rendimentos de produção de HMF decresceram drasticamente em valores de pH inferiores a 1,0, como no caso do uso de 0,5 mmol do sistema alumínio, cujo pH encontrou-se na faixa de $0,83 \pm 0,07$. Já quando aplicado 0,5 mmol do sistema ZnCl_2/HCl , o rendimento ficou em 36,5% porque o pH manteve-se em torno de 1,0.

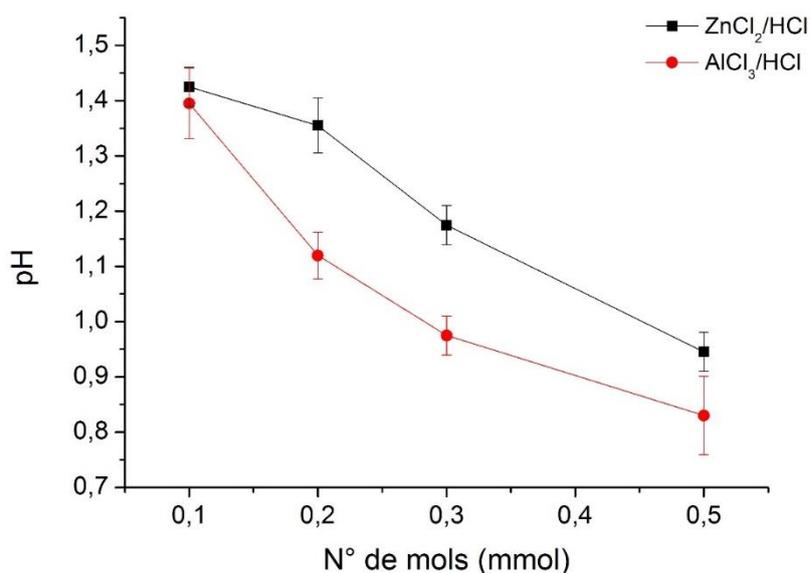


FIGURA 33. pH dos catalisadores em diferentes quantidades na desidratação da α -celulose

Como a amostra comercial apresentou 18,1% de hemiceluloses, também foi necessário investigar a influência do catalisador sobre a produção de furfural. Neste caso, bons rendimentos foram obtidos para ambos os sistemas catalíticos, que corresponderam a $81,4 \pm 0,1\%$ para ZnCl_2/HCl e $92,2 \pm 1,3\%$ para AlCl_3/HCl empregando 0,3 mmol (40 mol%) de catalisador (FIGURA 34).

A produção de furfural apresentou-se crescente para ambos os sistemas catalíticos, mas até o limite de 0,3 mmol, quando se observou um decréscimo

significativo no rendimento em ambos os casos. Os altos rendimentos em furfural estão relacionados ao fato das hemiceluloses serem mais susceptíveis ao processo de hidrólise ácida em comparação às glucanas. Isso pode ser explicado pela ocorrência de ligações glicosídicas mais lábeis em sua estrutura, cuja acessibilidade química advém da heterogeneidade de suas cadeias polissacarídicas. Além da estrutura conformacional da xilose ser mais propícia à desidratação pela ausência do grupamento hidroximetil ligado ao carbono 5, faz com que o número de interações intermoleculares entre os carboidratos diminua e facilite assim o acesso do catalisador. A influência do pH na produção de furfural mostrou que os maiores rendimentos foram alcançados em uma faixa de pH de 1,0-1,2. A partir desses valores, a perda de compostos furânicos começou a ocorrer mais expressivamente no sistema alumínio, chegando a 20,1 pontos percentuais em uma variação de pH de 1,0 para 0,8.

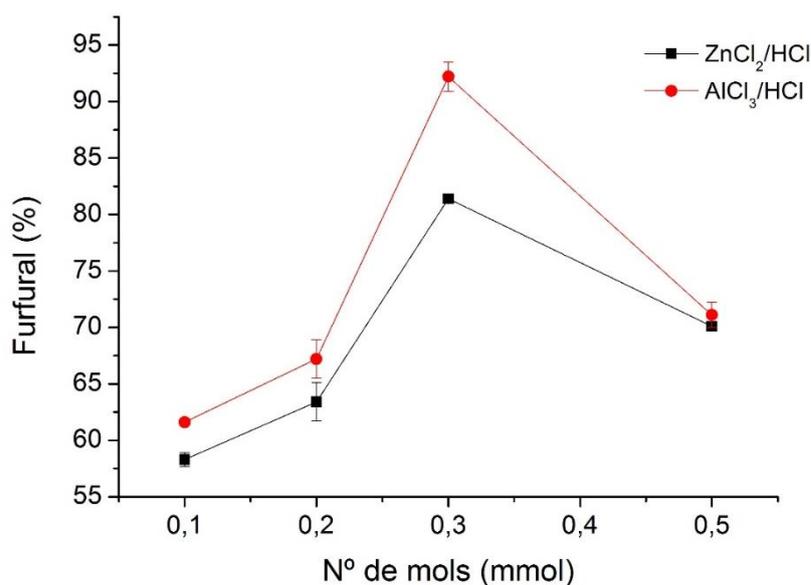


FIGURA 34. Influência da quantidade de catalisador na produção de furfural a partir da α -celulose.

Analisando os rendimentos mássicos totais apresentados na FIGURA 35, tem-se que o sistema AlCl_3/HCl apresentou maiores conversões até uma proporção de 0,3 mmol, cujo valor foi de 38,3%. Porém, ao empregar 0,5 mmol, a conversão total em HMF e furfural decresceu o equivalente a 17 pontos percentuais. Por outro lado, a conversão em HMF e furfural do sistema ZnCl_2/HCl apresentou-se crescente até 0,3 mmol e depois se estabilizou a partir dessa quantidade em valores próximos

a 33,1%. Para ambos os catalisadores, o rendimento mássico de furfural foi muito próximo para as diferentes quantidades de catalisador e isso está relacionado com a maior acessibilidade das hemiceluloses à hidrólise ácida e menor estabilidade da estrutura da xilose, produzindo uma alta concentração de furfural desde as quantidades mais baixas de catalisador.

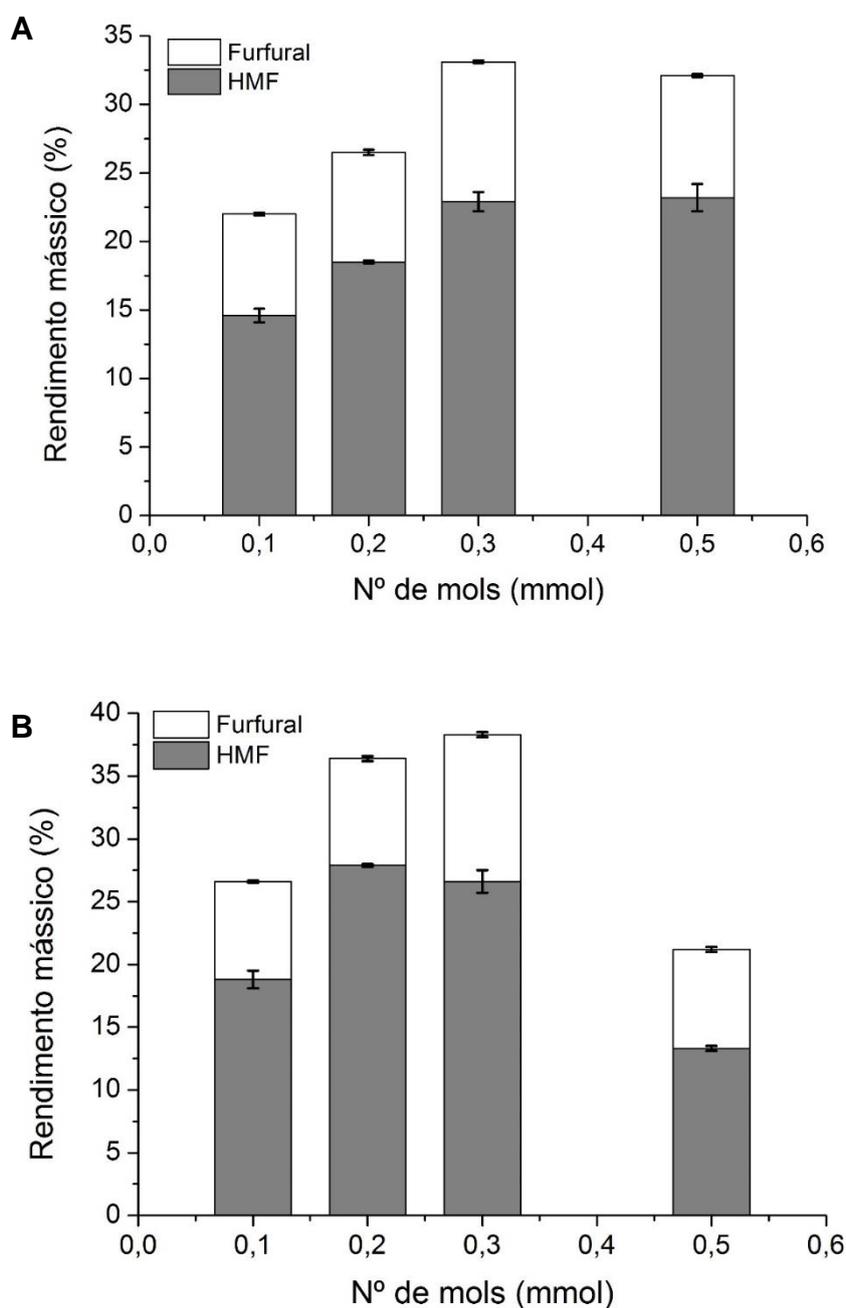


FIGURA 35. Rendimentos mássicos de compostos furânicos obtidos a partir da α -celulose em ambos os sistemas catalíticos (A) ZnCl_2/HCl (B) AlCl_3/HCl

A partir dos dados supracitados, foi feita uma análise estatística de modo a investigar os principais fatores que afetam a produção de compostos furânicos a partir da polpa comercial. A análise de variância (ANOVA) referente aos dados de rendimentos mássicos (TABELA 14) revelou que a quantidade de catalisador e a interação entre o seu tipo e quantidade apresentaram uma influência estatística significativa cujos valores de p foram próximos de zero. O tipo de catalisador apresentou um valor de p de 0,3% e o erro padrão associado a este modelo foi de 1,05. Esses dados revelam que é necessária a presença de uma quantidade molar adequada de um catalisador que apresente elevada força ácida para que bons rendimentos em compostos furânicos sejam atingidos.

TABELA 14. ANOVA referente a produção de compostos furânicos a partir da α -celulose.

	G.L	SQ	MQ	F	p	CS
Catalisador	1	19,36	19,360	17,6	3,016E-03	***
nº de mols	3	309,61	103,203	93,821	1,420E-06	****
Catalisador: nº de mols	3	245,66	81,887	74,442	3,471E-06	****
Resíduos	8	8,8	1,1			

CS: Códigos de significância: p = 0 (****) 0,001 (***) 0,01 (**) 0,05 (*) 0,1 () 1

G.L: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; MQ: média dos quadrados

4.3.3. Desidratação de diferentes estruturas modelo de celulose

Após o estudo referente à α -celulose comercial, foram realizados experimentos com outras estruturas modelo de celulose, como o papel de filtro Whatman nº 1 e Avicel tipo PH-101 (celulose microcristalina). Um gráfico comparativo entre as estruturas modelo é apresentada na FIGURA 36.

Os rendimentos em HMF foram de $8,3 \pm 0,4\%$ e $25,0 \pm 0,4\%$ para a Avicel, e de $4,4 \pm 0,2\%$ e $17,0 \pm 0,2\%$ para o papel de filtro empregando $ZnCl_2/HCl$ e $AlCl_3/HCl$, respectivamente, valores bem inferiores aos observados anteriormente para a α -celulose. A Avicel e o papel de filtro são estruturas que apresentam alta cristalinidade devido à organização estrutural do agregado celulósico, gerando uma barreira supramolecular para a reação de desidratação (WAN *et al.*, 2015). Por isso, a hidrólise do material ocorre em camadas, sendo a sua superfície a região mais facilmente acessível.

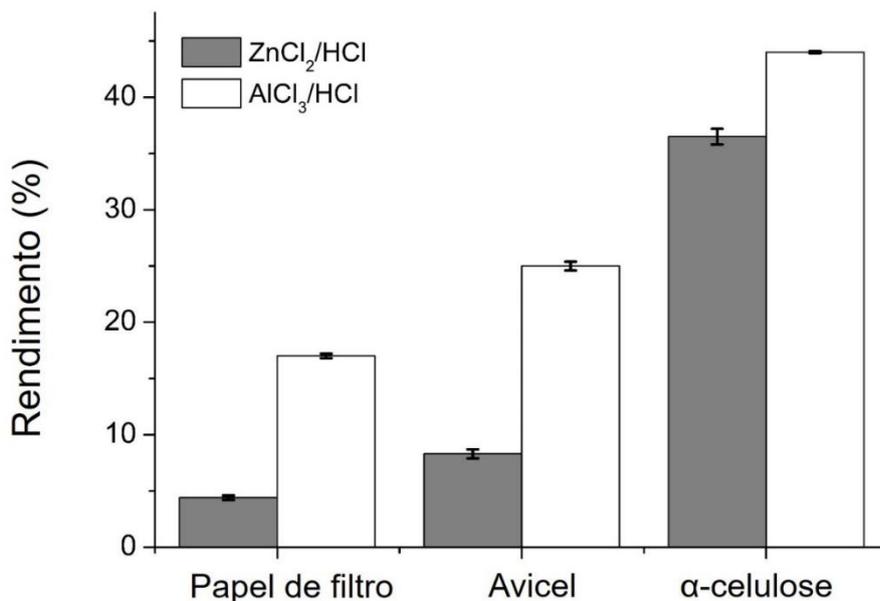


FIGURA 36. Gráfico comparativo da produção de HMF entre estruturas modelo de celulose

De acordo com os difratogramas de raio-X das estruturas modelo de celulose empregadas nas reações (FIGURA 37), pode-se observar que o sinal em $2\theta = 22,5^\circ$, referente ao plano 002, apresenta alta intensidade tanto para a Avicel quanto para o papel de filtro, além da presença de outros sinais característicos de celulose com um alto grau de cristalinidade, como em $2\theta = 34,5^\circ$ referente ao plano 040, em $2\theta = 20,8^\circ$ referente ao plano 021, em $2\theta = 14,8^\circ$ referente ao plano 101 e em $2\theta = 16,5^\circ$ referente ao plano 10₁, sendo que nos dois últimos foram mais evidentes nos difratogramas da Avicel e do papel de filtro, respectivamente. Em relação ao difratograma da amostra de α -celulose, pode-se observar apenas o sinal principal em $2\theta = 22,5^\circ$, não havendo uma boa definição dos demais planos de difração, 040, 021, 101 e 10₁.

O índice de cristalinidade de Segal do papel de filtro foi de 90,0%, valor próximo do relatado por Foner e Adan (1983), o que caracteriza uma matriz altamente cristalina cuja estrutura supramolecular é constituída por inúmeras interações intermoleculares que dificultam a hidrólise e a desidratação desse material. Nas reações com o papel de filtro, o material passou por um processo de moagem, o qual influencia a cristalinidade da estrutura. A moagem atua preferencialmente sob a fração amorfa ocasionando sua ruptura, conseqüentemente gerando um material com um índice de cristalinidade superior

ao material não moído. Para o papel de filtro, a diferença do índice de Segal entre o material moído e não moído foi de 7 pontos percentuais. Além disso, o papel de filtro é oriundo de um processo de polpação sulfito, o qual afeta a cristalinidade do material através da redução do halo amorfo, resultante da hidrólise das hemiceluloses.

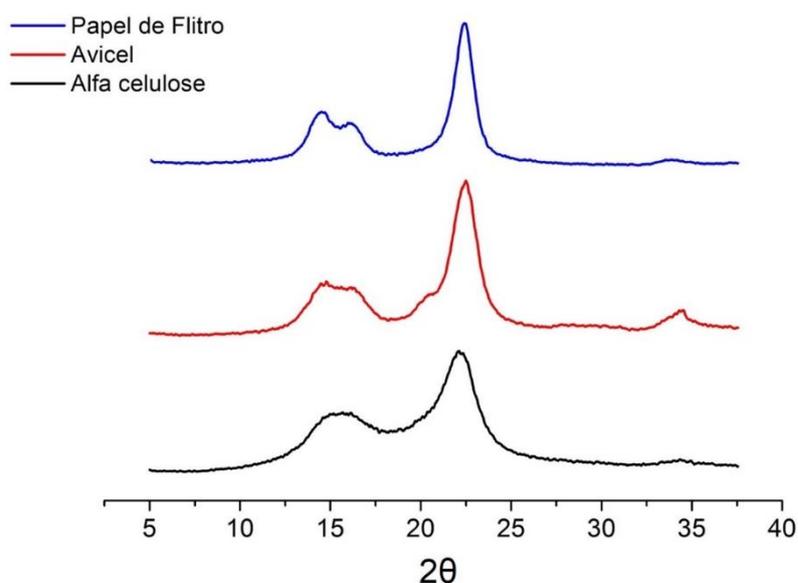


FIGURA 37. Difratogramas de raio-X das estruturas modelo de celulose

Para a Avicel o índice de cristalinidade foi de 84,4%, valor similar do relatado por Ju *et al.* (2015). A Avicel é uma celulose microcristalina cujo grau de polimerização encontra-se na faixa de 300 unidades de anidroglicose. Esse baixo grau de polimerização faz com que as interações intermoleculares entre as cadeias de celulose se intensifique, formando pontos de elevada cristalinidade, denominados cristalitos (FENGEL e WERNER, 1989). Quando as ligações glicosídicas são rompidas via hidrólise ácida, a formação destes cristalitos se intensifica, tornando o material mais cristalino e dificultando sua conversão química. Esse fenômeno pode justificar os baixos rendimentos em HMF a partir dessa amostra.

Finalmente, a α -celulose apresentou um Crl calculado de 61,2%, valor bem inferior em comparação à Avicel e ao papel de filtro, mostrando que esse material apresenta menor cristalinidade e, conseqüentemente, maior acessibilidade à transformações químicas. A α -celulose comercial é proveniente de um processo de polpação kraft que tem como objetivo a deslignificação do material e esse processo

afeta a cristalinidade da estrutura da celulose tomando-a mais acessível. Como o processo kraft mantém as hemiceluloses em sua composição química, estas contribuem para um aumento do halo amorfo, o qual resulta na diminuição do índice de cristalinidade do material.

Uma das modificações químicas que ocorrem com os carboidratos em meio alcalino é a oxidação de seu terminal redutor, transformando o aldeído em ácido carboxílico, cujo volume promove um maior afastamento entre as cadeias polissacarídicas, que quanto mais afastadas, menor a cristalinidade do material celulósico (HON e SHIRAIISHI, 2001). Outro fator benéfico deste afastamento seria uma melhor difusibilidade do catalisador sob a estrutura do polissacarídeo, contribuindo com o processo de hidrólise e conseqüentemente intensificando as reações de desidratação.

Confirmando estas observações, a relação entre o índice de cristalinidade de Segal e os rendimentos em HMF apresentaram um comportamento linear (FIGURA 38), ou seja, quanto menor o índice de cristalinidade da estrutura, maior os rendimentos obtidos em HMF.

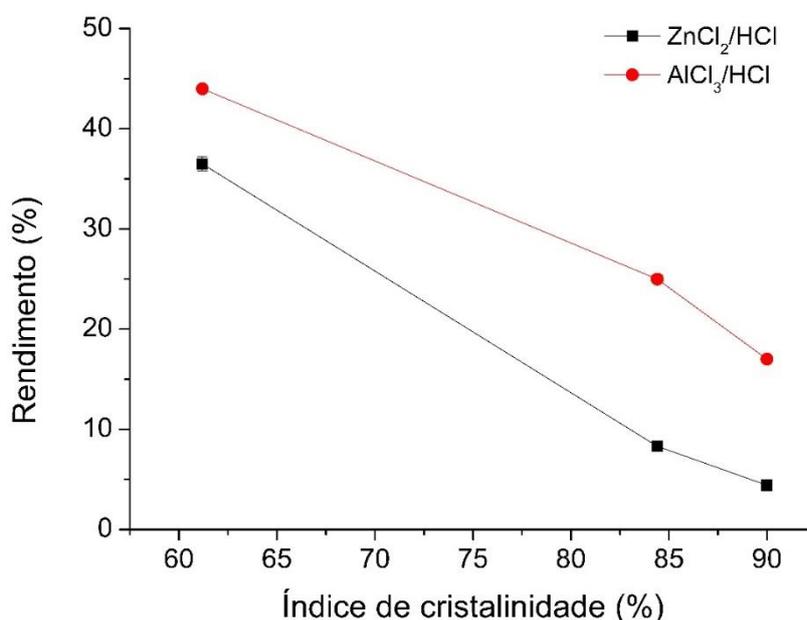


FIGURA 38. Relação entre o índice de cristalinidade e os rendimentos em HMF

4.3.4 Desidratação de bagaço de cana-de-açúcar

Após o estudo das estruturas modelo de celulose, outra matéria-prima utilizada na produção de HMF foi o bagaço de cana-de-açúcar, empregado em sua forma nativa e após pré-tratamento pela técnica de explosão a vapor em condições de auto hidrólise (sem adição de um catalisador ácido exógeno). As composições químicas dos materiais lignocelulósicos empregados são apresentadas na TABELA 15.

TABELA 15. Composição química dos materiais lignocelulósicos utilizados nas reações de desidratação.

Componentes	<i>in natura</i>	Explodido a vapor
Anidroglucose ¹	40,15 ± 0,69	59,73 ± 0,42
Anidroxilose ²	21,99 ± 0,41	3,59 ± 0,07
Anidroarabinose	1,66 ± 0,03	ald ³
Grupo acetila	3,27 ± 0,08	ald
Lignina total	23,01 ± 0,70	33,48 ± 0,23
<i>Lignina solúvel</i>	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01
<i>Lignina insolúvel</i>	22,94 ± 0,69	33,44 ± 0,23
Extraíveis	5,21 ± 0,09	ald

¹ Percentual de HMF está expresso como equivalentes de glucose;

² Percentual de furfural está expresso como equivalentes de xilose;

³ Abaixo do limite de detecção

Como descrito nos tópicos anteriores, a técnica de explosão a vapor tem como principais características a hidrólise total ou parcial das hemiceluloses presentes na biomassa e a modificação da estrutura da lignina através do rompimento de ligações lábeis em meio ácido como as ligações aril éter dos tipos α -O-4 e β -O-4. Conhecendo a composição química dos materiais empregados, um estudo comparativo na produção de HMF destes dois tipos de bagaço é apresentado na FIGURA 39.

Nota-se que o bagaço nativo forneceu os maiores rendimentos em compostos furânicos totais. Esses rendimentos são principalmente oriundos da fração hemicelulósica do material que é mais susceptível a hidrólise ácida e a desidratação, gerando valores bem expressivos em furfural. Pode-se observar

também que os rendimentos de furfural provenientes do bagaço explodido a vapor foram equivalentes em ambos os sistemas catalíticos, de 3,6%. Esse valor corresponde a porcentagem de hemiceluloses presentes nesse material, portanto, conclui-se que o rendimento em furfural para o bagaço explodido foi de 100% para ambos os sistemas catalíticos.

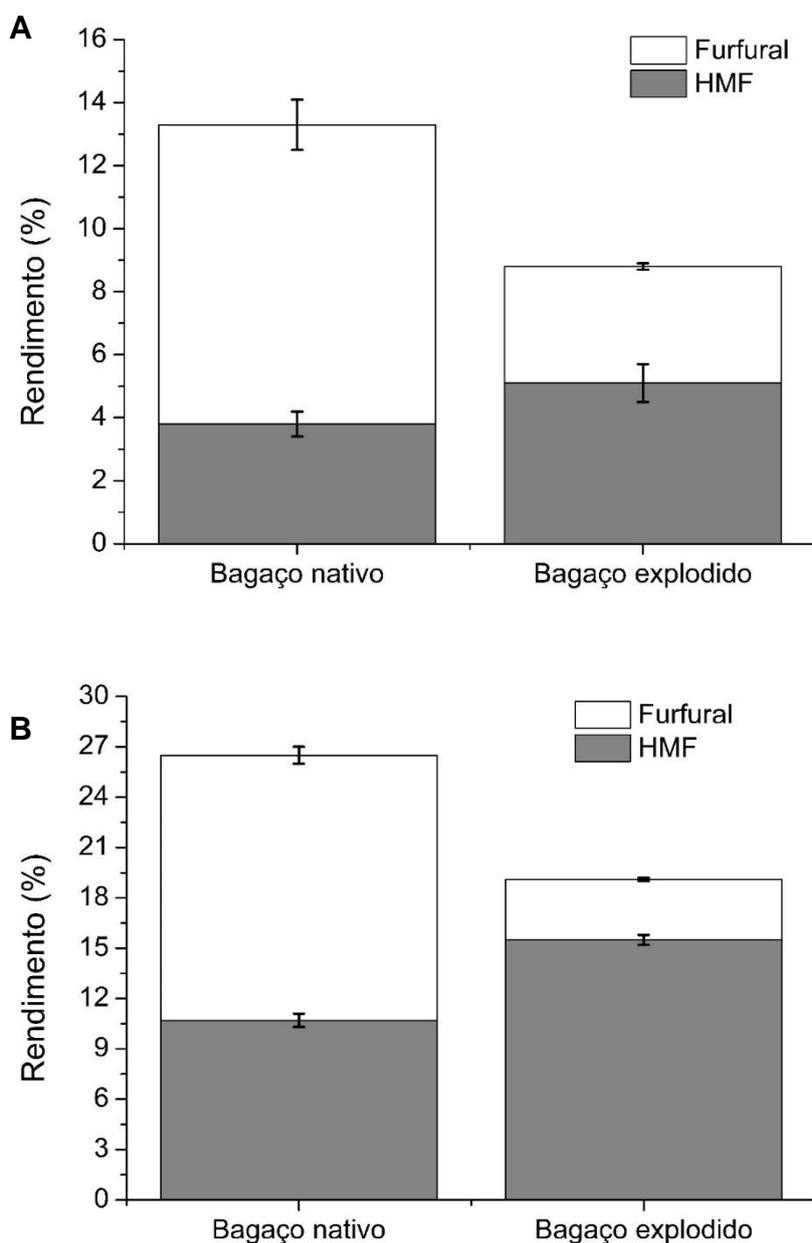


FIGURA 39. Rendimentos de compostos furânicos totais empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ e (B) $AlCl_3/HCl$

Os rendimentos de compostos furânicos totais foram inferiores aos obtidos anteriormente com α -celulose. Ambos os bagaços utilizados apresentaram uma alta porcentagem de lignina em sua composição e essa pode ter atuado como uma barreira macromolecular através de interações químicas com o catalisador, tornando-o menos disponível para desidratar o conteúdo celulósico do material. Além da presença da lignina, vale ressaltar que a quantidade de carboidratos presente nestas amostras foi inferior à da α -celulose. As quantidades de glucose e xilose foram de 0,37 e 0,24 mmol para o bagaço *in natura* e de 0,55 e 0,04 mmol para o bagaço explodido a vapor, respectivamente.

Ao comparar cada composto furânico separadamente, pode-se observar que os rendimentos em HMF para os dois tipos de bagaço, em ambos os sistemas catalíticos (FIGURA 40), apresentaram o mesmo comportamento, quando considerada a composição química de cada material. Esperava-se que a hidrólise das hemiceluloses e a desconstrução da estrutura coesiva da parede celular pela técnica de explosão a vapor facilitaria a interação substrato-catalisador, melhorando os rendimentos; entretanto, esse fenômeno não foi observado

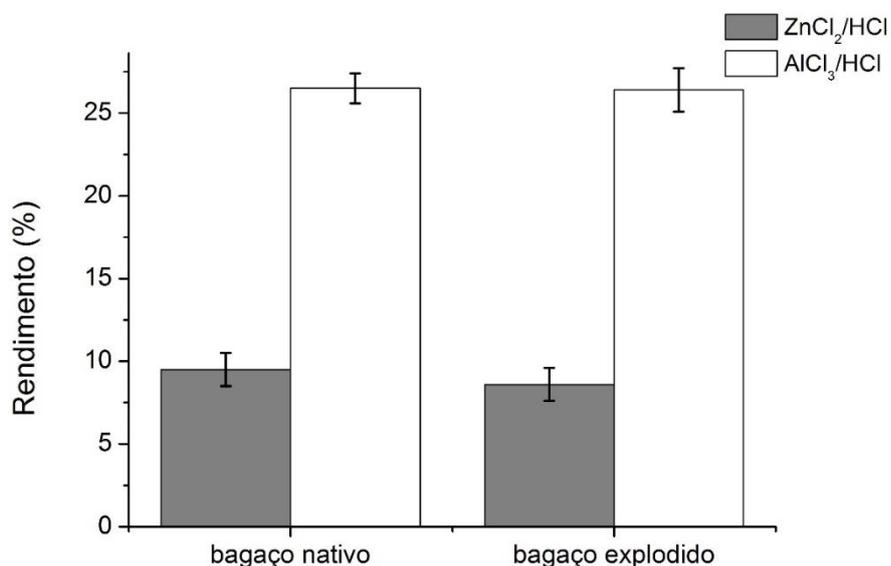


FIGURA 40. Comparação entre os dois tipos de bagaço na produção de HMF

Em relação a produção de furfural (FIGURA 41), o bagaço *in natura* teve rendimentos inferiores em comparação a α -celulose comercial. Este fenômeno, também observado para a produção de HMF, está relacionado à atuação da lignina como barreira macromolecular. Entretanto, foi possível obter um bom rendimento

de furfural a partir do bagaço *in natura*, sendo estes de $38,0 \pm 0,7\%$ para o sistema ZnCl_2/HCl e de $60,6 \pm 1,2\%$ para o sistema AlCl_3/HCl . Como as hemiceluloses são estruturas mais lábeis em meio ácido em comparação à celulose, a produção de furfural a partir do bagaço nativo foi satisfatória mesmo na presença de lignina.

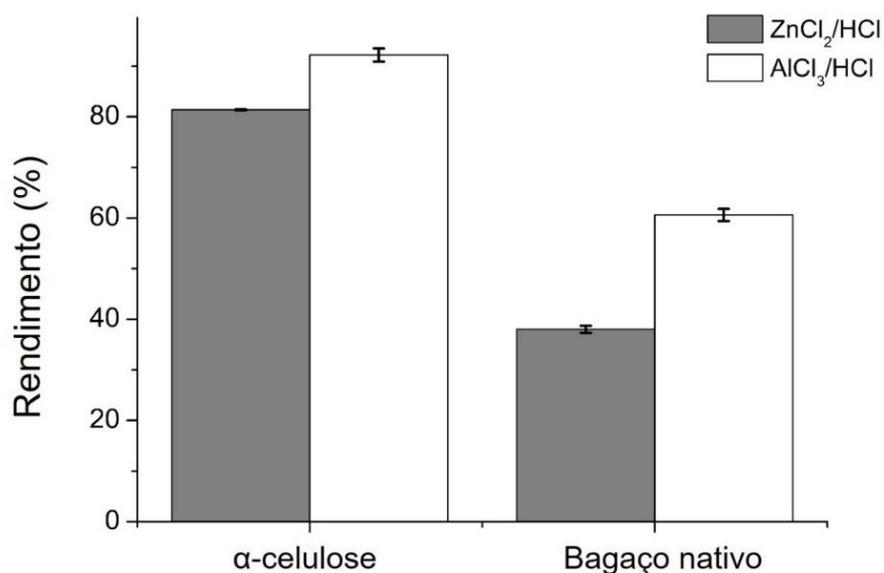


FIGURA 41. Comparação entre a α -celulose e o bagaço nativo na produção de furfural

Yang *et al.* (2012) realizaram experimentos de desidratação de diferentes biomassas empregando AlCl_3 como catalisador em um sistema bifásico composto por água- NaCl/THF . A 180°C por 30 min sob irradiação de micro-ondas, os autores obtiveram rendimentos de 20 a 35% em HMF e de 51 a 66% em furfural. Estes rendimentos foram similares aos obtidos nesse trabalho para o sistema alumínio.

Iryani *et al.* (2013) realizaram experimentos de desidratação de bagaço de cana-de-açúcar através de um tratamento hidrotérmico a altas temperaturas e obtiveram 3,09% de HMF a 270°C durante 10 min de reação, rendimento inferior a ambos os sistemas catalíticos empregados nesse trabalho.

Assim como para as estruturas modelo de celulose, análises de DRX foram realizadas (FIGURA 42) e os índices de cristalinidade para os bagaços *in natura* e explodido a vapor foram de 53,2% e 58,4%, respectivamente. Essa baixa cristalinidade dos materiais lignocelulósicos está relacionada com a presença de hemiceluloses e lignina, os quais contribuem para o aumento do halo amorfo, centralizado em $2\theta = 18,5^\circ$. Assim, a cristalinidade do material como um todo foi

inferior à α -celulose comercial, mas os rendimentos de produção em HMF também foram muito inferiores. Isso reforça o fato de que a presença da lignina foi um fator prejudicial às reações de desidratação.

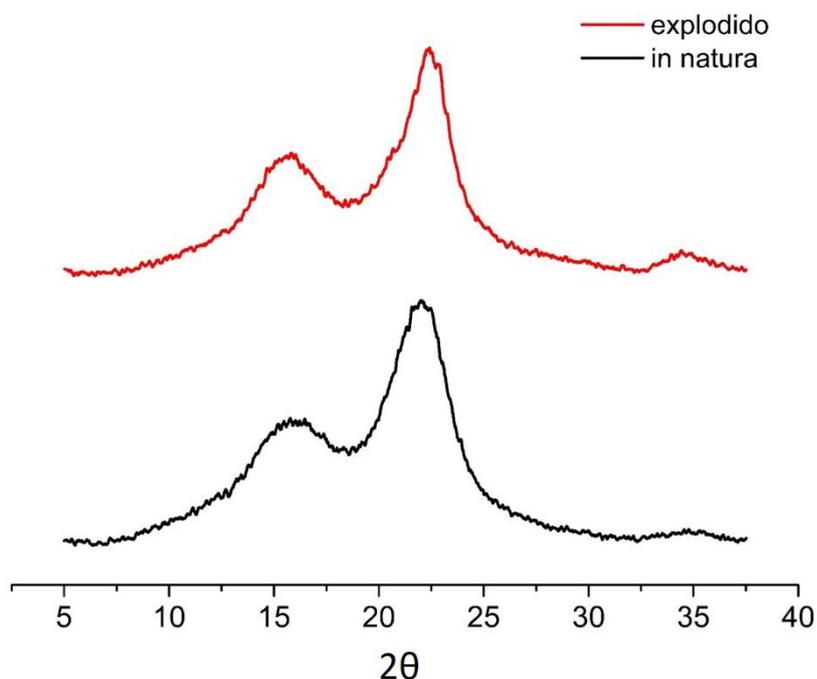


FIGURA 42. Difratogramas de raio-X das amostras de bagaço.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS HUMINAS

A análise das huminas formadas a partir da glucose foi realizada com o objetivo de investigar sua estrutura e propriedades físico-químicas. Inicialmente as huminas foram analisadas por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para verificar a ocorrência de diferentes grupos funcionais em sua estrutura (FIGURA 43).

Os espectros no infravermelho para ambos os sistemas catalíticos apresentaram-se semelhantes, sendo possível observar as seguintes bandas: na região entre $3400-3300\text{ cm}^{-1}$, a deformação axial de ligações O-H em hidroxilas associadas por ligações de hidrogênio; na região próxima a 2900 cm^{-1} , uma banda pouco intensa referente à deformação axial de ligações C-H em sistemas alifáticos; na região de 1700 cm^{-1} , a deformação axial de ligações C=O de compostos carbonílicos como cetonas e aldeídos, que é grupo funcional de maior destaque

nas estruturas desses sólidos; na região de 1600 cm^{-1} , a deformação axial de ligações C=C de compostos aromáticos; na região próxima a 1300 cm^{-1} , a deformação axial das ligações C-O-C do anel furânico; na região de 1020 cm^{-1} , a deformação axial de ligações C-O do anel furânico e na região entre $800\text{-}765\text{ cm}^{-1}$, os dobramentos fora do plano de ligações C-H (VAN ZANDVOORT *et al.*, 2013). Pelos espectros de FTIR pode-se observar a predominância de bandas características de anéis furânicos e de grupamentos carbonílicos. Isto evidencia que a estrutura dos sólidos é composta por derivados furânicos, o que era esperado dadas as condições experimentais empregadas.

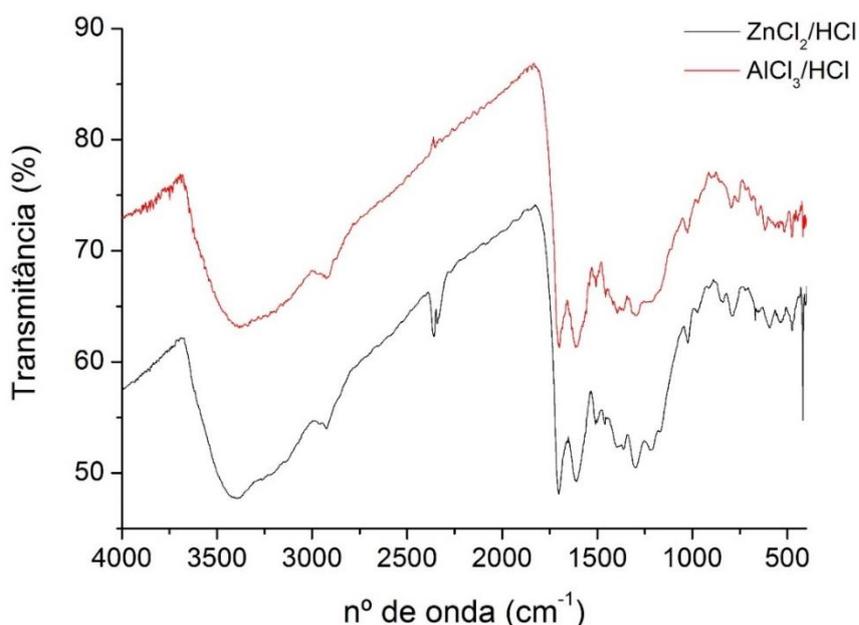


FIGURA 43. Espectros de FTIR das huminas

Com o objetivo de desvendar os possíveis fragmentos que compõe a estrutura do sólido como um todo, foi realizada a pirólise dos produtos de condensação oriundos de ambos os sistemas catalíticos e estes foram analisados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. Para o resíduo sólido oriundo do sistema ZnCl_2/HCl , 18 subestruturas foram encontradas (FIGURA 44), sendo que o componente majoritário dentre os produtos de pirólise foi o 2,5-dimetilfurano. Outras subestruturas também apresentaram alta abundância relativa, como 2-metilfurano, 2-acetilfurano, 5-metil-2-furanona e 5-metilfurfural, além da presença de outras classes de compostos orgânicos como cetonas e derivados benzênicos (WANG *et al.*, 2016).

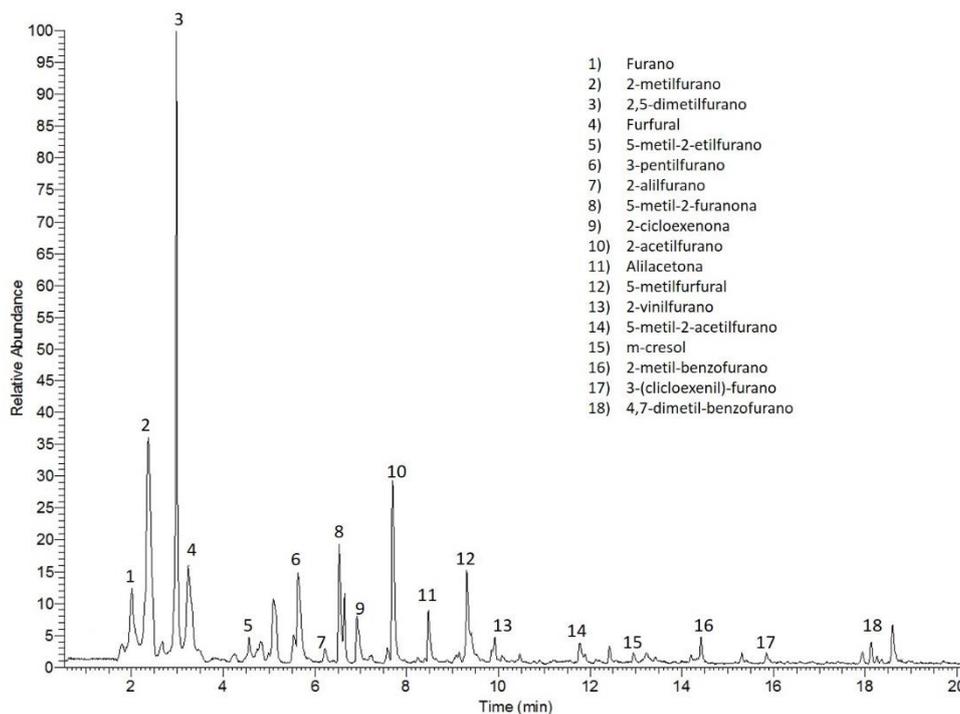
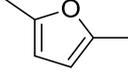
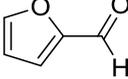
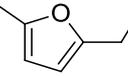
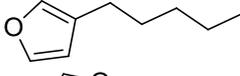
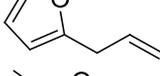
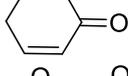
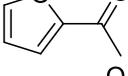
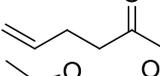
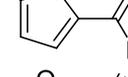
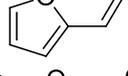
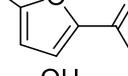
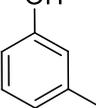
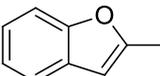
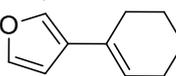
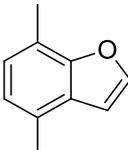


FIGURA 44. Cromatograma de py-GC-MS referente ao sólido oriundo do sistema $ZnCl_2/HCl$

De acordo com a TABELA 16, o 2,5-dimetilfurano, componente majoritário das huminas oriundas do sistema $ZnCl_2/HCl$, apresentou um índice de similaridade de 61,4% e fragmentos com uma relação massa/carga de 55, 81 e 95. O índice de similaridade é uma relação entre o espectro obtido nas análises com a biblioteca NIST. Compostos que apresentaram baixos valores de similaridade apresentaram muitas impurezas no sinal cromatográfico, as quais dificultam a elucidação do espectro com confiabilidade. Além do 2,5-dimetilfurano, outras estruturas com alta abundância relativa apresentaram alto índice de similaridade, sendo os valores de 43,1; 47,4; 69,5 e 75,8 para o 2-metilfurano, o 2-acetilfurano, a 5-metil-2-furanona e o 5-metilfurfural, respectivamente. O composto que apresentou maior índice de similaridade foi o 5-metil-2-acetilfurano (IS = 93,1%), entretanto, sua abundância relativa foi bem baixa, na ordem de 5%.

Para a amostra de sólido proveniente do sistema $AlCl_3/HCl$, foram identificados 22 compostos no total (FIGURA 45), sendo que o componente majoritário dentre os produtos de pirólise foi o 2-metilfurano. Outras estruturas com uma elevada abundância relativa foram o *p*-cresol, o 2-acetilfurano e a 5-metil-2-furanona.

TABELA 16. Sub-estruturas encontradas a partir das huminas sintetizadas empregando o sistema ZnCl₂/HCl

Pico	t _R (min)	Nome	Estruturas	IS (%)	m/z
1	2,01	Furano		8,21	68
2	2,37	2-metilfurano		43,1	53; 82
3	2,98	2,5-dimetilfurano		61,4	53; 81; 95
4	3,24	Furfural		68,8	96
5	4,81	5-metil-2-etilfurano		39,5	95; 110
6	5,63	3-pentilfurano		2,26	81; 95
7	6,22	2-alilfurano		79,5	79; 108
8	6,53	5-metil-2-furanona		69,5	55; 98
9	6,92	2-ciclohexenona		32,5	68; 96
10	7,69	2-acetilfurano		47,4	95; 110
11	8,47	Alilacetona		26,5	55
12	9,31	5-metilfurfural		75,8	53; 110
13	9,85	2-vinilfurano		53,2	65; 94
14	11,76	5-metil-2-acetilfurano		93,1	109; 124
15	13,13	<i>m</i> -cresol		20,3	79; 108
16	14,42	2-metil-benzofurano		61,7	131
17	15,85	3-(ciclohexenil)-furano		53,1	91; 148
18	18,13	4,7-dimetil-benzofurano		51,1	146

t_R: tempo de retenção; IS: índice de similaridade

O índice de similaridade para o 2-metilfurano, componente majoritário das huminas oriundas do sistema $AlCl_3/HCl$, apresentou um índice de similaridade de 50,3% (TABELA 17) e maior abundancia dos fragmentos de relação massa/ carga de 53 e 82. Os compostos com alta abundância relativa apresentaram bons índices de similaridade, sendo de 58,6% e 70,1% para a 5-metil-2-furanona e o 2-acetilfurano, respectivamente. O *p*-cresol também apresentou uma alta abundancia relativa, de aproximadamente 70%, entretanto, seu índice de similaridade foi de 30,6%, o qual evidencia uma baixa pureza na banda de eluição cromatográfica. Assim como o sólido proveniente do sistema $ZnCl_2/HCl$, o composto que apresentou maior índice de similaridade foi o 5-metil-2-acetilfurano (IS= 87,1%) e sua abundância relativa foi da ordem de 15%, valor 10 pontos percentuais superior em comparação com o sistema $ZnCl_2/HCl$.

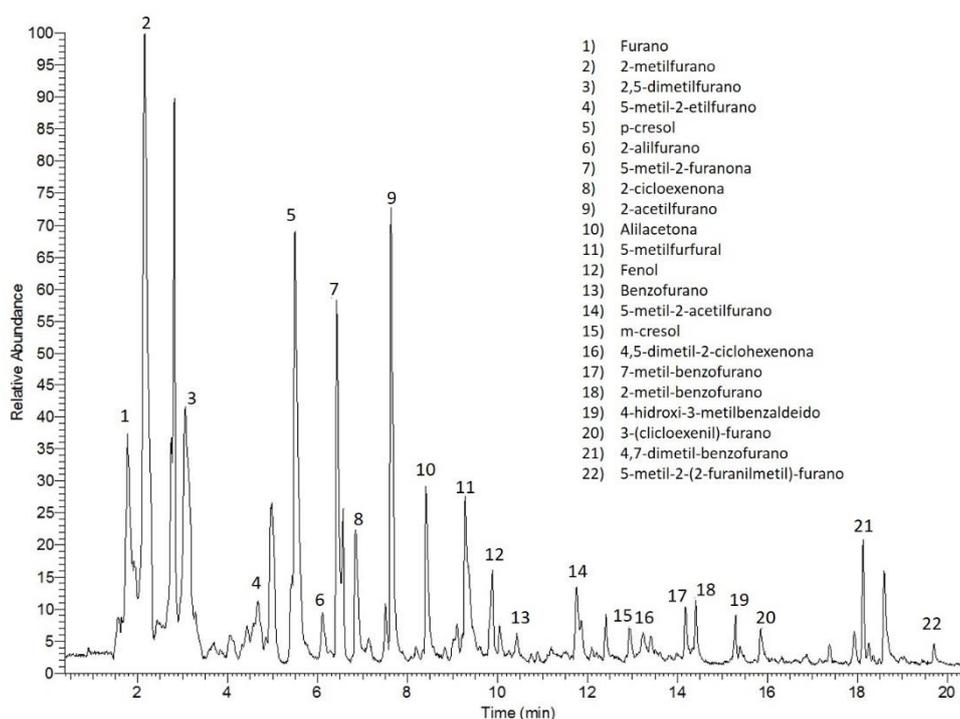


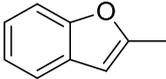
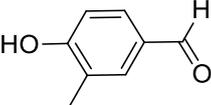
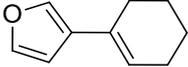
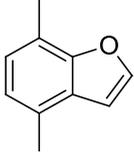
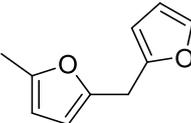
FIGURA 45. Cromatograma de py-GC-MS referente ao sólido oriundo do sistema $AlCl_3/HCl$

As huminas provenientes do sistema $AlCl_3/HCl$ apresentaram uma maior quantidade de derivados benzênicos, em especial os benzofuranos: 2-metil-benzofurano, 7-metil-benzofurano, 4,7-dimetil-benzofurano e o benzofurano propriamente dito. Já o sólido oriundo do sistema $ZnCl_2/HCl$ apresentou maior quantidade de derivados furânicos, como o 3-pentilfurano, furfural e 2-vinilfurano,

que não foram detectados nas análises associadas ao sistema AlCl_3/HCl . O único derivado furânico exclusivo ao sistema AlCl_3/HCl foi o 5-metil-2-(2-furanilmetil)-furano.

TABELA 17. Sub-estruturas encontradas a partir das huminas sintetizadas empregando o sistema AlCl_3/HCl

Pico	t_R (min)	Nome	Estrutura	IS (%)	m/z
1	1,78	Furano		23,6	68
2	2,15	2-metilfurano		50,3	53; 82
3	3,05	2,5-dimetilfurano		65,3	53; 81; 95
4	4,67	5-metil-2-etilfurano		43,7	95; 110
5	5,4	<i>p</i> -cresol		30,6	77; 107
6	6,11	2-alilfurano		74,3	79; 108
7	6,42	5-metil-2-furanona		70,1	55; 98
8	6,83	2-ciclohexenona		45,8	68; 96
9	7,62	2-acetilfurano		58,6	95; 110
10	8,41	Alilacetona		21,2	55
11	9,28	5-metilfurfural		10,8	53; 110
12	9,82	Fenol		34,7	66; 94
13	10,43	Benzofurano		37,5	90; 118
14	11,74	5-metil-2-acetilfurano		87,1	109; 124
15	13,21	<i>m</i> -cresol		34,8	79; 108
16	13,38	4,5-dimetil-2-ciclohexenona		62,3	67; 82; 124
17	14,18	7-metil-benzofurano		22,9	132

18	14,41	2-metil-benzofurano		68,4	131
19	15,37	4-hidroxi-3-metilbenzaldeido		9,76	107; 135
20	15,85	3-(cicloexenil)-furano		55,3	91; 148
21	18,12	4,7-dimetil-benzofurano		53,0	146
22	19,7	5-metil-2-(2-furanilmetil)-furano		14,0	91; 119; 162

tr: tempo de retenção; IS: índice de similaridade

Após os estudos de pirólise, também foram realizadas análises de espectrometria de massas das frações oriundas da hidrólise básica das huminas, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.6.2, de modo a verificar diferenças nas estruturas em proporções oligoméricas (FIGURA 46). O espectro das huminas sintetizadas na presença do sistema $ZnCl_2/HCl$ (FIGURA 46-A) apresentou uma relação massa/carga máxima de 613 e três sinais de fragmentação em 475, 301 e 129. A primeira perda de massa foi equivalente a um fragmento de m/z igual a 138 e as duas posteriores corresponderam a perdas de massa de 173. Já a amostra obtida com o sistema catalítico $AlCl_3/HCl$ (FIGURA 46-B) apresentou um m/z máximo de 1240, aproximadamente duas vezes maior que o sistema $ZnCl_2/HCl$ e vários sinais de fragmentação cujos valores ficaram próximos de m/z 158 até o valor mínimo de 135. A grande diferença entre esses materiais foi o crescimento da cadeia, no qual o sistema $AlCl_3/HCl$ apresentou uma maior predominância de reações de condensação em comparação ao sistema $ZnCl_2/HCl$.

O sólido gerado nas reações de desidratação não apresentou organização ou periodicidade em sua estrutura, pois sua formação ocorre de maneira aleatória através de diversos tipos de reações, oriundas da química de compostos carbonilados e de compostos aromáticos (VAN ZANDVOORT, 2015). Sendo assim, os produtos de condensação entre carboidratos e furanos são caracterizados como sólidos amorfos.

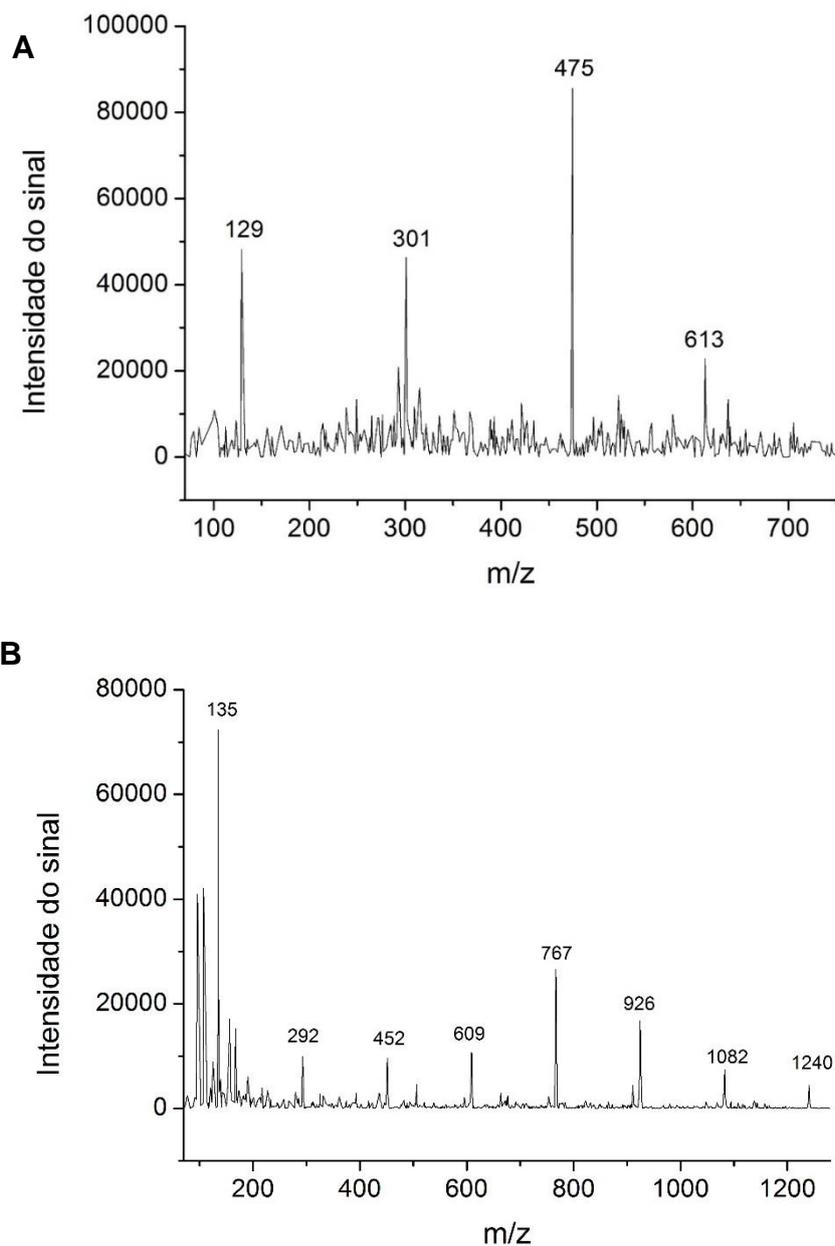


FIGURA 46. Espectros de massa referentes as frações oligoméricas das huminas obtidas durante as reações de desidratação de glucose, empregando (A) $ZnCl_2/HCl$ (B) $AlCl_3/HCl$

Sobre as análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, as huminas produzidas em ambos os sistemas catalíticos apresentaram uma isoterma de Langmuir do tipo II, caracterizando um sólido não poroso (SING *et al.*, 1985). As propriedades texturais apresentaram-se similares entre si, com áreas superficiais de $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra derivada do $ZnCl_2/HCl$ e de $7,2 \text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra derivada do $AlCl_3/HCl$. Já os tamanhos e volumes de poro foram de $0,22 \text{ nm}$ e $0,010 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o sistema $ZnCl_2/HCl$ e de $0,26 \text{ nm}$ e $0,062 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o sistema

AlCl_3/HCl , respectivamente. Como as huminas se caracterizam como um material não poroso, o nitrogênio não consegue permear o interior do sólido. O fenômeno de adsorção se dá entre as partículas e por isso os valores de área superficial obtidos experimentalmente foram baixos. Também, estes resultados evidenciam a presença de partículas grandes em sua constituição, uma vez que quanto maior o tamanho das partículas, menor a área superficial. Essas características dificultariam o uso desses materiais como adsorventes para metais e compostos orgânicos, entretanto, as huminas se apresentaram como materiais interessantes devido a suas propriedades higroscópicas.

5 CONCLUSÃO

HMF foi produzido a partir de diferentes tipos de carboidratos, desde açúcares solúveis como frutose, glucose e sacarose a matrizes polissacarídicas como celulose e hemiceluloses. Além disso, houve o emprego de matrizes reais provenientes da indústria, como o melaço e o bagaço de cana-de-açúcar.

A utilização do sistema bifásico se mostrou adequado na produção de HMF, comprovando a eficiência do processo de extração *in situ*, característica principal desse sistema reacional. Já em meio aquoso houve o predomínio de produtos de reidratação do anel furânico, em especial o ácido levulínico. Tanto o HMF quanto o ácido levulínico são classificados como moléculas de alto valor agregado e de grande importância para a indústria.

Os melhores rendimentos de produção de HMF a partir de 0,75 mmol de glucose foram de $62,7 \pm 0,7\%$ para o sistema ZnCl_2/HCl , empregando 0,2 mmol (27 mol%) do sistema catalítico em um tempo de 60 min. Já para o sistema AlCl_3/HCl , os maiores rendimentos foram de $66,9 \pm 1,5\%$ empregando 0,2 mmol do sistema catalítico em 55 min de reação.

O sistema ZnCl_2/HCl se mostrou mais eficiente na produção de HMF a partir da sacarose, pois um dos carboidratos que compõe a sacarose já se encontra na forma isomerizada. Assim, mesmo na presença de um ácido mais fraco como ZnCl_2 , o processo de desidratação é facilitado.

As melhores condições do sistema ZnCl_2/HCl para a produção de HMF a partir de 0,75 mmol de sacarose foram alcançadas quando se utilizou 0,2 mmol de catalisador em 60 min de reação, com rendimentos de $65,6 \pm 0,4\%$. Já para o sistema AlCl_3/HCl os melhores rendimentos foram de $54,4 \pm 1,4\%$ empregando 0,1 mmol (13 mol %) de catalisador em 55 min de reação. Para ambos os sistemas catalíticos, o pH ótimo de produção de HMF a partir da sacarose foi em torno de 1,4. Bons rendimentos em HMF também foram obtidos a partir do melaço da cana-de-açúcar e através do emprego de um meio sintético pode-se constatar que a desidratação não sofreu interferência de nenhum componente da matriz.

O sistema AlCl_3/HCl apresentou um melhor desempenho na desidratação de matrizes celulósicas e os melhores rendimentos em HMF a partir da α -celulose foram de $36,5 \pm 0,7\%$ para o sistema ZnCl_2/HCl , empregando 0,3 mmol (40 mol%) de catalisador em 90 min de reação, e de $44,0 \pm 0,1$ para o sistema AlCl_3/HCl

empregando 0,2 mmol em 55 min de reação. Para a produção de furfural, os melhores rendimentos obtidos foram de $81,4 \pm 0,1\%$ e $92,2 \pm 1,3\%$ para o sistema baseados em zinco e alumínio, respectivamente.

Na desidratação de estruturas modelo de celulose, a estrutura de menor cristalinidade apresentou os melhores rendimentos. Assim, a organização estrutural atuou como uma barreira supramolecular na desidratação da celulose. A presença de lignina nos dois tipos de bagaço de cana-de-açúcar teve uma influência negativa na desidratação destes materiais.

Os produtos de pirólise das huminas, formadas a partir da glucose com o sistema $ZnCl_2/HCl$, apresentaram uma maior proporção de derivados furânicos em sua composição, enquanto que as huminas oriundas do sistema $AlCl_3/HCl$ apresentaram uma maior quantidade de derivados benzênicos, em especial os benzofuranos. O sistema $AlCl_3/HCl$ apresentou frações oligoméricas com relações massa/carga duas vezes maiores que sistema $ZnCl_2/HCl$, o que justifica uma maior ocorrência de reações de condensação na presença de um sistema catalítico composto por dois ácidos fortes.

6 REFERENCIAS

- Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html> Acessado em 17/05/16.
- AGUIAR, R. S.; SILVEIRA, M. H. L.; PITARELO, A. P.; CORAZZA, M. L.; RAMOS, L. P. Kinetics of enzyme-catalyzed hydrolysis of steam-exploded sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 416–423, 2013.
- ALLEN, S. G.; KAM, L. C.; ZEMANN, A. J.; ANTAL, M. J. Fractionation of Sugar Cane with Hot, Compressed, Liquid Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 8, p. 2709–2715, 1996.
- AMARASEKARA, A. S.; EBEDE, C. C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200°C and identification of the products. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5301–5304, 2009.
- BALAT, M.; Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v.52, p.858 - 875, 2011.
- BALS, B.; MURNEN, H.; ALLEN, M.; DALE, B.; Ammonia fiber expansion (AFEX) treatment of eleven different forages: improvements to fiber digestibility *in vitro*. **Animal Feed Science and Technology**, v. 155, p. 147-155, 2010.
- BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 1979–1985, 2009.
- BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B. K. Wet explosion pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 104–113, 2014.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, v. 54, n. 1, p. 519–546, 2003.
- BOSCOLO, M. Sucroquímica: Síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 906–912, 2003.

- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.
- BRASHOLZ, M.; KÄNEL, K. VON; HORNING, C. H.; SAUBERN, S.; TSANAKTSIDIS, J. Highly efficient dehydration of carbohydrates to 5-(chloromethyl)furfural (CMF), 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) and levulinic acid by biphasic continuous flow processing. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1114–1117, 2011.
- CAPECCHI, L.; GALBE, M.; WALLBERG, O.; MATTARELLI, P.; BARBANTI, L. Combined ethanol and methane production from switchgrass (*Panicum virgatum* L.) impregnated with lime prior to steam explosion. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 22–31, 2016.
- CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C.; Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives; **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4754 - 4766, 2010
- CARVALHO, D. M.; SEVASTYANOVA, O.; PENNA, L. S.; SILVA, B. P.; LINDSTRÖM, M. E.; COLEDETTE, J. L; Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. **Industrial Crops and Products**, v.73, p.118 - 126, 2015.
- CHEN, L.; CHEN, R.; FU, S. Preliminary exploration on pretreatment with metal chlorides and enzymatic hydrolysis of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 71, p. 311–317, 2014.
- CHIMILOVSKI, J. S., **Caracterização química de amostras industriais de caldo e melão de cana-de-açúcar-de-açúcar e avaliação de diferentes amostras de melão como fonte de carbono para produção de etanol**. Dissertação de Mestrado (Química). Universidade Federal do Paraná, 2015.
- Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) – A. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_14_09_06_31_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_15-16.pdf> (2016) Acessado em 15/05/16.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) – B. Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_18_14_27_15_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_16.pdf> (2016). Acessado em 15/05/16.

DASHTBAN, M.; SCHRAFT, H.; QIN, W. Fungal Bioconversion of Lignocellulosic Residues; Opportunities & Perspectives. **International Journal of Biological Sciences**, v. 5, n. 6, p. 578–595, 2009.

DEAN, A.; VOSS, D.; Design and Analysis of Experiments, Springer, USA, 1999

DENG, T.; CUI, X.; QI, Y.; *et al.* Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ZnCl₂ in water. **Chemical Communications**, v. 48, n. 44, p. 5494, 2012.

DORNATH, P.; FAN, W. Dehydration of fructose into furans over zeolite catalyst using carbon black as adsorbent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 10–17, 2014.

EMMEL, A.; MATHIAS, A. L.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Fractionation of *Eucalyptus grandis* chips by dilute acid-catalysed steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 2, p. 105–115, 2003.

FENGEL, D.; WEGENER G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FONER, H. A.; ADAN, N. The Characterization of Papers by X-Ray Diffraction (XRD): Measurement of Cellulose Crystallinity and Determination of Mineral Composition. **Journal of the Forensic Science Society**, v. 23, p. 313–321, 1983

FRINGUELLI, F.; PIZZO, F.; VACCARO, L. Lewis-acid catalyzed organic reactions in water. The case of AlCl₃, TiCl₄, and SnCl₄ believed to be unusable in aqueous medium. **Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 4719–4722, 2001.

GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**, v. 14, n. 4, p. 241–266, 1980.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; *et al.* Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

- GRÄSVIK, J.; WINESTRAND, S.; NORMARK, M.; JÖNSSON, L. J.; MIKKOLA, J.-P. Evaluation of four ionic liquids for pretreatment of lignocellulosic biomass. **BMC Biotechnology**, v. 14, p. 1–11, 2014.
- GUENIC, S. LE; DELBECQ, F.; CEBALLOS, C.; LEN, C. Microwave-assisted dehydration of D-xylose into furfural by diluted inexpensive inorganic salts solution in a biphasic system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 1–7, 2015.
- HALLIDAY, G. A.; YOUNG, R. J.; GRUSHIN, V. V. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose. **Organic Letters**, v. 5, n. 11, p. 2003–2005, 2003.
- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.
- HOLLADAY, J.; BOZELL, J.; WHITE, J.; JOHNSON, D. Top value added chemicals from biomass: volume II—results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Technical Report: PNNL-16983 Pacific Northwest National Laboratory, 2007.
- HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd ed. New York: M. Dekker, 2001. (ISBN 0824700244).
- HU, L.; LIN, L.; LIU, S. Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 24, p. 9969–9978, 2014.
- IRYANI, D. A.; KUMAGAI, S.; NONAKA, M.; SASAKI, K.; HIRAJIMA, T. Production of 5-hydroxymethyl Furfural from Sugarcane Bagasse under Hot Compressed Water. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 6, p. 441–447, 2013.
- JAIN, A.; SHORE, A. M.; JONNALAGADDA, S. C.; RAMANUJACHARY, K. V.; MUGWERU, A. Conversion of fructose, glucose and sucrose to 5-hydroxymethyl-2-furfural over mesoporous zirconium phosphate catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 72–76, 2015.
- JU, X.; BOWDEN, M.; BROWN, E. E.; ZHANG, X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 476–481, 2015.

- KARWA, S.; GAJIWALA, V. M.; HELTZEL, J.; PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Reactivity of levulinic acid during aqueous, acid-catalyzed HMF hydration. **Catalysis Today**, v. 283, p. 16–21, 2016.
- KIM, B.; ANTONYRAJ, C. A.; KIM, Y. J.; *et al.* Facile Production of 5-Hydroxymethyl-2-Furfural from Industrially Supplied Fructose Syrup Using a Wood Powder-Derived Carbon Catalyst in an Ethylene Glycol-Based Solvent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 12, p. 4633–4641, 2014.
- LAOPAIBOON, P.; THANI, A.; LEELAVATCHARAMAS, V.; LAOPAIBOON, L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1036–1043, 2010.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.
- LEGENDRE, B. L. Varietal differences in the chemical composition of sugarcane. *Chemistry and Processing of Sugarbeet and Sugarcane*, Editora: Elsevier, 1988. p. 176–185.
- LI, H.; REN, J.; ZHONG, L.; SUN, R.; LIANG, L. Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 242–248, 2015.
- LIU, D. (D. J.); CHEN, E. Y.-X. Integrated Catalytic Process for Biomass Conversion and Upgrading to C₁₂ Furoin and Alkane Fuel. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 1302–1310, 2014.
- LOCAS, C. P.; YAYLAYAN, V. A. Isotope Labeling Studies on the Formation of 5-(Hydroxymethyl) -2-furaldehyde (HMF) from Sucrose by Pyrolysis-GC/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 6717–6723, 2008.
- LOPES, A. M. DA C.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Acidic Ionic Liquids as Sustainable Approach of Cellulose and Lignocellulosic Biomass Conversion without Additional Catalysts. **ChemSusChem**, v. 8, n. 6, p. 947–965, 2015.
- MA, H.; WANG, F.; YU, Y.; WANG, L.; LI, X. Autocatalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose-Based Carbohydrates in a Biphasic

- System and Its Purification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 2657–2666, 2015.
- MAITY, S. K. Opportunities, recent trends, and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1427–1445, 2015.
- MÄKI-ARVELA, P.; SALMINEN, E.; RIITTONEN, T.; *et al.* The Challenge of Efficient Synthesis of Biofuels from Lignocellulose for Future Renewable Transportation Fuels. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–10, 2012.
- MATTHEWS, J. F.; SKOPEC, C. E.; MASON, P. E.; *et al.* Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I β . **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 1, p. 138–152, 2006.
- MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548–565, 2015.
- MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.-J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 72, p. 143–183, 2015.
- NANDIWALE, K. Y.; GALANDE, N. D.; THAKUR, P.; *et al.* One-Pot Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural by Cellulose Hydrolysis over Highly Active Bimodal Micro/Mesoporous H-ZSM-5 Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 7, p. 1928–1932, 2014.
- NEGRO, M. J.; ALVAREZ, C.; BALLESTEROS, I.; *et al.* Ethanol production from glucose and xylose obtained from steam exploded water-extracted olive tree pruning using phosphoric acid as catalyst. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 101–107, 2013.
- NAZATO, C.; SILVA, D. F. C.; FERRAZ, S. C. U.; HARDER, M. N. C. Moenda x Difusor: diferentes pontos de vista sobre o assunto. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 1, n. 1, p. 129–139, 2011.
- NEVES, P. V. **Caracterização do extrato etanólico do bagaço de cana-de-açúcar e determinação da sua influência sobre o processo de produção**

de etanol celulósico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2014.

NEVES, P. V.; PITARELO, A. P.; RAMOS, L. P. Production of cellulosic ethanol from sugarcane bagasse by steam explosion: Effect of extractives content, acid catalysis and different fermentation technologies. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 184–194, 2016.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I_{beta} from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074–9082, 2002.

OLBRICH, H. The molasses. Berlin: Fermentation Technologist, **Institut Zuckerindustrie**, Germany, 1963

ORELLA, M. J. **Understanding humins: molecular characterization and growth rates.** Tese de Doutorado. University of Delaware, 2014

PAGÁN-TORRES, Y. J.; WANG, T.; GALLO, J. M. R.; SHANKS, B. H.; DUMESIC, J. A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 930–934, 2012.

PAN, D. T.; TAN, C.; Innovative pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical CO₂ followed by alkaline hydrogen peroxide. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 192-197, 2014.

PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 4745–4755, 2011

PAYNE, J.H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana. São Paulo, Nobel: STAB, p. 245, 1989.

PHOLJAROEN, B.; LI, N.; WANG, Z.; WANG, A.; ZHANG, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826–832, 2013.

- PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C.; Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.489 - 497, 2005
- PITARELO, A. P. **Produção de etanol celulósico a partir do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2013.
- PITARELO, A. P.; FONSECA, C. S. DA; CHIARELLO, L. M.; GÍRIO, F. M.; RAMOS, L. P. Ethanol Production from Sugarcane Bagasse Using Phosphoric Acid-Catalyzed Steam Explosion. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–10, 2016
- PITARELO, A. P.; SILVA, T. A. DA; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1502–1509, 2012.
- RABELO, S. C.; ANDRADE, R. R.; MACIEL FILHO, R.; COSTA. A. C.; Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol. **Fuel**, v. 136, p. 340-357, 2014.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 487–498, 2015.
- RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.
- RAMOS, L. P.; BREUIL, C.; SADDLER, J. N. Comparison of Steam Pretreatment of Eucalyptus, Aspen, and Spruce Wood Chips and Their Enzymatic Hydrolysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 34/35, p. 37–48, 1992.
- 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.
- RIBEIRO, M. A.; OIKAWA, H.; MORI, M. N.; NAPOLITANO, C. M.; DUARTE, C. I. Degradation mechanism of polysaccharides on irradiated sugarcane bagasse. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 115-118, 2013

- ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.
- SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4862–4887, 2015.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SIANKEVICH, S.; SAVOGLIDIS, G.; FEI, Z.; *et al.* A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. **Journal of Catalysis**, v. 315, p. 67–74, 2014.
- SILVA, G. T.; CHIARELLO, L. M.; LIMA, E. M.; RAMOS, L. P. Sono-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for cellulosic ethanol production. **Catalysis Today**, v. 269, p. 21–28, 2015
- SILVEIRA, M. H. L.; MORAIS, A. R. C.; LOPES, A. M. DA C.; *et al.* Current Pretreatment Technologies for the Development of Cellulosic Ethanol and Biorefineries. **ChemSusChem**, v. 8, n. 20, p. 3366–3390, 2015.
- SILVEIRA, M. H. L.; VANELLI, B. A.; CORAZZA, M. L.; RAMOS, L. P. Supercritical carbon dioxide combined with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and ethanol for the pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 389–396, 2015
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; *et al.* International union of pure and applied chemistry physical chemistry division reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624–631, 2015.
- SIXTA, H.; SCHILD, G.; A new generation kraft process. **Lenzinger Berichte**, v.87, p.26-37, 2009.

- SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D.; Determination of carbohydrates and lignin in biomass. Laboratory Analytical Procedure: Technical Report NREL/TP-510-42618. National Renewable Energy Laboratory, 2008b.
- SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; Determination of extractives in biomass. Technical Report NREL/TP-510-42619. National Renewable Energy Laboratory, 2008a.
- STÅHLBERG, T.; SØRENSEN, M. G.; RIISAGER, A. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 321–325, 2010.
- SU, C.-H.; CHUNG, M.-H.; HSIEH, H.-J.; *et al.* Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass in ionic liquid media for fermentable sugar production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 573–577, 2012.
- SUBBIAH, S.; SIMEONOV, S. P.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; REBELO, L. P. N.; AFONSO, C. A. M. Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) via Cannizzaro reaction. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2849–2853, 2013.
- SZCZERBOWSKI, D.; PITARELO, A. P.; FILHO, A. Z.; RAMOS, L. P. Sugarcane Biomass for Biorefineries: Comparative Composition of Carbohydrate and Non-Carbohydrate Components of Bagasse and Straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 95–101, 2014.
- TEIXEIRA, R. S. S.; SILVA, A. S. DA; KIM, H. W.; *et al.* Use of cellobiohydrolase-free cellulase blends for the hydrolysis of microcrystalline cellulose and sugarcane bagasse pretreated by either ball milling or ionic liquid [Emim][Ac]. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 551–555, 2013.
- TEONG, S. P.; YI, G.; ZHANG, Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2015–2026, 2014.

- TORRES, A. I.; TSAPATSIS, M.; DAOUTIDIS, P. Biomass to chemicals: Design of an extractive-reaction process for the production of 5-hydroxymethylfurfural. **Computers & Chemical Engineering**, v. 42, p. 130–137, 2012.
- UPPUGUNDLA, N.; SOUSA, L. C.; CHUNDAWAT, S. PS.; YU, X.; SIMMONS, B.; SINGH, S.; GAO, X.; KUMAR, R.; WYMAN, C. Y.; DALE, B. E.; BALAN, V.; A comparative study of ethanol production using dilute acid, ionic liquid and AFEX pretreated corn stover. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, p. 1-14, 2014.
- VAN PUTTEN, R.-J.; WAAL, J. C. VAN DER; JONG, E. DE; *et al.* Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.
- VAN ZANDVOORT, I.; WANG, Y.; RASRENDRA, C. B.; *et al.* Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1745–1758, 2013.
- VAN ZANDVOORT, I. **Towards the valorization of humin by-products: characterization, solubilization and catalysis**. Dissertação de Mestrado. Utrecht University Repository, 2015.
- VANELLI, B. A. **Pré-tratamento de lignocelulose utilizando líquido iônico, etanol e CO₂ supercrítico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2014.
- VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: sono-assisted acid hydrolysis approach. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7119–7123, 2011.
- WAN, J.; LIAN, J.; WANG, Y.; MA, Y. Investigation of cellulose supramolecular structure changes during conversion of waste paper in near-critical water on producing 5-hydroxymethyl furfural. **Renewable Energy**, v. 80, p. 132–139, 2015.
- WANG, S.; LIN, H.; ZHAO, Y.; CHEN, J.; ZHOU, J. Structural characterization and pyrolysis behavior of humin by-products from the acid-catalyzed conversion of C6 and C5 carbohydrates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 259–266, 2016.

- WANG, Y.; PEDERSEN, C. M.; DENG, T.; QIAO, Y.; HOU, X. Direct conversion of chitin biomass to 5-hydroxymethylfurfural in concentrated ZnCl₂ aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 384–390, 2013.
- WANG, Z.; LIN, W.; SONG, W. Theoretical study of the conversion from 5-hydroxymethylfuran-2-carbaldehyde to 2-hydroxy-5-methylene-2,5-dihydrofuran-2-cabaldehyde in the levulinic acid formation process. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4045–4054, 2011.
- WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Technical Report: Pacific Northwest National Laboratory, 2004.
- YANG, F.; FU, J.; MO, J.; LU, X. Synergy of Lewis and Brønsted Acids on Catalytic Hydrothermal Decomposition of Hexose to Levulinic Acid. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6973–6978, 2013.
- YANG, F.; LI, Y.; ZHANG, Q.; *et al.* Selective conversion of cotton cellulose to glucose and 5-hydroxymethyl furfural with SO₄²⁻/MxO_y solid superacid catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 9–14, 2015.
- YANG, Y.; HU, C.; ABU-OMAR, M. M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using AlCl₃•6H₂O catalyst in a biphasic solvent system. **Green Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 509–513, 2012.
- YU, H.; YOU, Y.; LEI, F.; *et al.* Comparative study of alkaline hydrogen peroxide and organosolv pretreatments of sugarcane bagasse to improve the overall sugar yield. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 161–166, 2015.
- ZAKRZEWSKA, M. E.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural – a promising biomass-derived building block. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 2, p. 397–417, 2011.
- ZHANG, J.; WEITZ, E. An *in situ* NMR Study of the Mechanism for the Catalytic Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to Levulinic Acid Using ¹³C Labeled. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1211–1218, 2012.
- ZHANG, X.; HEWETSON, B. B.; MOSIER, N. S. Kinetics of Maleic Acid and Aluminum Chloride Catalyzed Dehydration and Degradation of Glucose. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2387–2393, 2015a.

- ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SU, D. 5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 548–551, 2015b.
- ZHAO, J.; ZHOU, C.; HE, C.; *et al.* Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **Catalysis Today**, v. 264, p. 123–130, 2016.
- ZHENG, M.; LI, X.; LI, L.; YANG, X.; HE, Y. Bioresource Technology Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5140–5145, 2009.