
**PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A
PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR
DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Fabício Silvestre Mendonça



**Dissertação Apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos
e Bioquímicos para Obtenção do
Grau de Mestre em Ciências
(M.Sc.)**

**Orientador:
Nei Pereira Jr., Ph.D.**

**Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro**

2010

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Fabício Silvestre Mendonça

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para Obtenção do Grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Escola de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

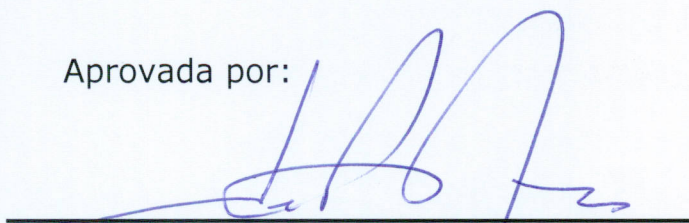
2010

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

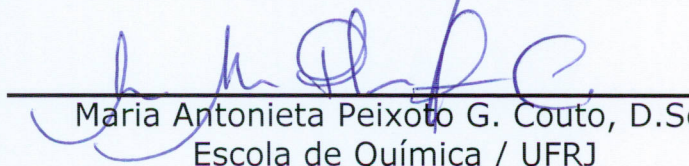
Fabício Silvestre Mendonça

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em ciências (M.Sc.).

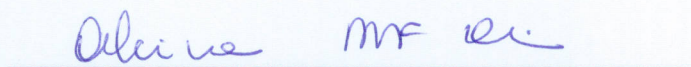
Aprovada por:



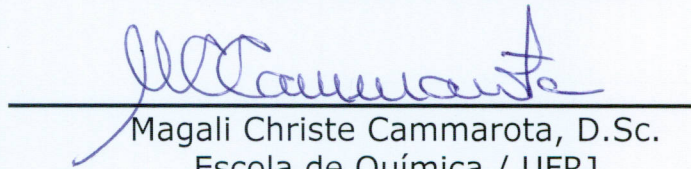
Nei Pereira Jr., Ph.D.
Escola de Química / UFRJ
Orientador (Presidente da Banca)



Maria Antonieta Peixoto G. Couto, D.Sc.
Escola de Química / UFRJ



Alcina Maria Fonseca Xavier, D.Sc.
Universidade Federal de Uberlândia



Magali Christe Cammarota, D.Sc.
Escola de Química / UFRJ

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Mendonça, Fabrício Silvestre.

Proposta de Rota Tecnológica para a Produção de 2,5-Dimetilfurano (DMF) a partir do Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar/Fabrício Silvestre Mendonça.
- Rio de Janeiro, 2010.

xviii, 122 f, 29,7 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2010.

Orientador: Nei Pereira Jr., Ph.D.

1. 2,5-Dimetilfurano (DMF)
2. Produção
3. Biocombustível
4. Bagaço de Cana-de-Açúcar

I. Pereira Jr., Nei (Orient.)

II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

III. Título.

“Não há dúvida que o futuro da humanidade depende, em grande parte, da liberdade que os investigadores tenham de explorar as suas próprias idéias. Embora não se possa considerar descabido os investigadores desejarem tornarem-se famosos, a verdade é que o homem que se dedicar à pesquisa com o objetivo de conseguir riqueza ou notoriedade escolheu mal a sua profissão!”

Alexander Fleming

*Dedico este trabalho à minha esposa Léia e ao meu filho Pedro Paulo,
que por amor a mim, nunca mediram esforços para me ajudar e
tornar-me o que sou hoje.*

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Carpinteiro do Universo agradeço a força interior e a disposição para levar adiante o sonho da realização do mestrado;

Aos meus pais e minha irmã, pessoas simples que souberam reconhecer e valorizar este projeto;

À Léia, minha esposa, ao Pedro Paulo, meu filho, pela compreensão para com os momentos de ausência e distanciamento, pela presença constante no momento mais delicado de minha vida em que faltava-me saúde, e também pelo amor incondicional dedicado a mim;

Ao professor PhD. Nei Pereira Jr., por me conceder a honra de ser seu orientado, pela orientação dedicada e competente a esta pesquisa, pela paciência, amizade e incentivo, acreditando em meu potencial e respeitando meus limites;

Às professoras Alcina Maria Fonseca Xavier e Jane de Fátima Silva Rodrigues pela paciência para com todos os alunos, dedicação, experiência e por todas as orientações concedidas no decorrer do curso;

Aos demais Professores do Programa Minter UNIMINAS/UFRJ que contribuíram para o enriquecimento de meus conhecimentos, e que, de alguma forma contribuíram para a consolidação deste trabalho;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo.

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Resumo da Dissertação de *M.Sc.* apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Fabício Silvestre Mendonça

Orientador: Nei Pereira Jr.

É muito importante o interesse científico no desenvolvimento de novas tecnologias para a conversão de recursos renováveis em energia sustentável, produtos químicos e biomateriais, já que envolve questões ambientais, políticas, e econômicas associadas à dependência que a sociedade tem no uso do petróleo como matéria-prima. Além de produzir a maioria de combustíveis utilizados no setor de transporte, o petróleo também serve como matéria-prima de aproximadamente 95% dos produtos químicos que contêm carbono usados em nossa sociedade. Em virtude disto, o interesse no estudo dos compostos furânicos é verificado acompanhando-se o aumento do número de depósitos de patentes acerca da preparação e aplicação dos mesmos. Nesta dissertação é apresentada uma rota híbrida (enzimática e química) da plataforma sucro-química, para a produção de 2,5-dimetilfurano a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar para uso como um combustível líquido de transporte. Comparado com etanol, o 2,5-dimetilfurano (DMF) tem uma densidade energética mais alta (cerca de 40%), um ponto de ebulição mais alto (20°C acima), e não é solúvel em água. A tecnologia desenvolvida cria uma nova rota para transformar recursos renováveis abundantes oriundos da biomassa num combustível líquido conveniente para o setor de transporte, podendo sim diminuir a necessidade em petróleo. Estima-se também a conversão de diferentes resíduos lignocelulósicos (bagaço de cana, palha de trigo, palha de arroz e resíduos do milho) em DMF, sendo o bagaço de cana o mais atraente com produção de 0,119 L de DMF/kg de bagaço seco. O Brasil apresenta potencial para a produção de 6,43 bilhões de litros de DMF no ano de 2013 a partir dos resíduos estudados, suprimindo 30% da demanda nacional de gasolina. Ainda, o estudo de caso da quantidade de DMF que poderia ser agregada a matriz energética da usina Bioenergética Aroeira Ltda na safra de 2012 estimada em 8,5 milhões de litros, utilizando como matéria-prima a sobra de bagaço de cana.

PROPOSAL OF TECHNOLOGICAL ROUTE FOR THE PRODUCTION OF 2,5-DIMETHYLFURAN (DMF) FROM SUGARCANE BAGASSE SURPLUS

Abstract of the *M.Sc.* Dissertation presented to the graduate program on Technology of Chemical and Biochemical Process of the Chemical High School of Federal University of Rio de Janeiro - Brazil.

Fabício Silvestre Mendonça

Supervisor: Nei Pereira Jr.

Major scientific interest exists in developing new technologies for the conversion of renewable resources into sustainable energy, chemical products and biomaterials, due to environmental, political, and economic concerns associated with our dependence on petroleum. In addition to producing most transportation fuels, petroleum is also the feedstock used for the production of over 95% of all the carbon-containing chemicals used in our society. Because of this, the interest in the study of the furan derivatives is verified accompanying the increase of the patents deposits numbers about the preparation and application of them. In this work is present a hybrid route (enzymatically and chemical) of platform sucro-chemical, for the production of 2,5-dimethylfuran (DMF) from the excess of sugarcane bagasse to be used as a liquid transportation fuel. Compared to ethanol, 2,5-dimethylfuran has a higher energy density (by 40%), a higher boiling point (by 20°C), and it is not soluble in water. The technology developed creates a new route for transforming abundant renewable biomass resources into a liquid fuel suitable for the transportation sector, and may diminish the reliance on petroleum. We also estimate the conversion of different lignocellulosic residues (sugarcane bagasse, wheat straw, rice straw and residues of corn) on DMF, being the sugarcane bagasse the most attractive one with output of 0,119 L DMF/kg dry bagasse. Brazil presents potential for the output of 6,43 billion liters of DMF in the year of 2013 from the residues studied, supplying 30% of the demands national of gasoline. In addition, the case study of the quantity of DMF that could be added to the energy matrix of the factory Bioenergética Aroeira Ltda in the harvest of 2012 estimated in 8,5 millions of liters, using the excess of sugarcane bagasse as raw material.

SUMÁRIO

	Página
Capítulo 1	
1. Apresentação do tema da dissertação	1
Capítulo 2	
2. Biomassas e energia	8
2.1. Energia	8
2.2. Biomassa	10
2.3. Resíduos agrícolas	15
2.4. Cana-de-açúcar	17
2.5. Composição de materiais lignocelulósicos	24
2.5.1. Fração celulósica	27
2.5.2. Fração hemicelulósica	27
2.5.3. Lignina	28
2.6. Separação dos componentes da biomassa lignocelulósica	29
2.7. Conceito de Biorrefinaria	32
2.8. Biocombustíveis	34
Capítulo 3	
3. O biocombustível alternativo Dimetil-furano	37
3.1. Derivados furânicos	37
3.2. Dimetil-furano (DMF)	39
3.3. Produção de DMF a partir de carboidratos	41
3.3.1. Produção de DMF via desidratação ácida direta da frutose	41
3.3.2. Produção de DMF via isomerização prévia da glicose	50
3.3.3. Produção de DMF via hidroximetilação prévia da xilose	52
Capítulo 4	
4. Metodologias para a Prospecção Tecnológica	54
4.1. Prospecção Tecnológica	54
4.1.1. Definições	55
4.2. Metodologias para prospectar	56
4.2.1. Monitoramento e sistemas de inteligência	57
4.2.1.1. Análise de patentes	58

4.2.2. Cenários	58
4.3. Metodologia para a análise estratégica de documentos de patente	60
4.4. Matéria-prima para a produção de DMF	63
4.5. Fracionamento do material lignocelulósico do bagaço de cana	64
4.5.1. Cálculo da quantidade de xilose resultante do pré-tratamento do bagaço	65
4.5.2. Cálculo da quantidade de glicose resultante do pré-tratamento do bagaço	65
4.6. Estimativas de conversão das reações envolvidas na produção de DMF	65
4.7. Cálculo da quantidade de furfural produzida mediante desidratação ácida de xilose	66
4.8. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante hidroximetilação do furfural	66
4.9. Cálculo da quantidade de frutose produzida mediante isomerização enzimática de glicose	67
4.10. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante desidratação ácida de frutose	67
4.11. Cálculo da quantidade de DMF produzida mediante hidrogenólise do HMF	68
4.12. Cálculo do volume de DMF produzido	68
4.13. Quantidade de palha de arroz, palha de trigo e resíduos de milho disponíveis para a produção de DMF	69
4.14. Cálculo da conversão de bagaço de cana em DMF	70
4.15. Estimativa do potencial do DMF, produzido em 2013, como substituto à gasolina	70
4.16. Estimativa de produção de DMF da Usina de Álcool Bioenergética Aroeira Ltda a partir da sobra de bagaço de cana	71
Capítulo 5	
5. Resultados e Discussão	75
5.1. Análise estratégica de documentos de patente	75
5.2. Bagaço de cana disponível para a produção de DMF no ano de 2013	78
5.3. Pré-tratamento/Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar	79
5.4. Quantidade de xilose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica de bagaço de cana	81
5.5. Quantidade de furfural produzido mediante desidratação ácida da xilose	82

5.6. Quantidade de HMF produzido mediante hidroximetilação do furfural	83
5.7. Quantidade de glicose disponível no hidrolisado da fração celulósica de bagaço de cana	83
5.8. Quantidade de frutose obtida mediante isomerização enzimática de glicose	84
5.9. Quantidade de HMF produzido mediante desidratação ácida de frutose	85
5.10. Quantidade de total de HMF produzido	87
5.11. Volume de DMF produzido por hidrogenólise do HMF	88
5.12. Diagrama de blocos que compõe a tecnologia de produção de DMF	89
5.13. Projeções da quantidade de DMF produzido a partir de outros resíduos agrícolas nacionais	90
5.14. Conversão de diferentes resíduos em DMF	92
5.15. Quantidade de DMF agregado ao balanço energético da usina Bioenergética Aroeira Ltda no ano de 2012	94
5.16. Considerações finais	94
Capítulo 6	
6. Conclusões e Sugestões	96
6.1. Conclusões	96
6.2. Sugestões	97
Capítulo 7	
7. Referências	99
APÊNDICE	
Resultado da busca de patentes conforme metodologia deste trabalho	118

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1.	Tecnologias para a Produção de Etanol de Biomassas	3
Figura 1.2.	Conversão da biomassa em biomaterias e bioenergia	4
Figura 1.3.	Utilização de resíduos lignocelulósicos dentro do contexto de Biorrefinaria	5
Figura 2.1.	Composição da Matriz Energética Mundial	9
Figura 2.2.	Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa	13
Figura 2.3.	Composição da Matriz Energética Brasileira	14
Figura 2.4.	Série histórica da produção mundial de alguns resíduos agroindustriais	15
Figura 2.5.	Evolução da Produção de Resíduos Agrícolas/Agroindustriais no Brasil	16
Figura 2.6.	Evolução da Produção de Resíduos dos Principais Cultivos Nacionais	17
Figura 2.7.	Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por país em 2005	18
Figura 2.8.	Distribuição percentual da produção de cana no Brasil por região em 2007	19
Figura 2.9.	Evolução da Produção Brasileira de Cana-de-Açúcar	20
Figura 2.10.	Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar	21
Figura 2.11.	Excedente de Palha de Cana	22
Figura 2.12.	Estrutura da parede celular de biomassas lignocelulósicas	25
Figura 2.13.	Estrutura química da Celulose	27
Figura 2.14.	Estrutura da hemicelulose de uma gimnosperma α -4-O-Me-GlcA: Ácido α -4-O-metilglucurônico	28
Figura 2.15.	Precusores estruturais e resíduos polimerizados da lignina	29
Figura 2.16.	Separação dos componentes Lignocelulósicos	30
Figura 2.17.	Produtos obtidos a partir da lignina	33
Figura 2.18.	Produtos obtidos a partir da hemicelulose	33
Figura 2.19.	Produtos obtidos a partir da celulose	34
Figura 3.1.	Produção de DMF a partir da frutose	42
Figura 3.2.	Extração e evaporação de HMF pela fase orgânica	43

Figura 3.3.	Diagrama do processo de conversão de frutose à DMF	49
Figura 3.4.	Diagrama esquemático do processo de conversão de glicose em DMF	51
Figura 3.5.	Diagrama esquemático do processo de conversão de xilose em DMF	53
Figura 4.1.	Página inicial da plataforma <i>Derwent Innovation Index</i>	60
Figura 4.2.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros furânicos	61
Figura 4.3.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de combustíveis furânicos	62
Figura 4.4.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros e/ou combustíveis furânicos	62
Figura 4.5.	Produção nacional de cana-de-açúcar entre as safras de 2008/09 e 2012/2013	63
Figura 4.6.	Diagrama de blocos de co-geração de eletricidade, dados de produção e sobra de bagaço na safra 2012	73
Figura 5.1.	Evolução mundial do depósito de patentes de 1994 a 2009	76
Figura 5.2.	Número de patentes x país de depósito no período de 1994 a 2009	77
Figura 5.3.	Número de patentes depositadas por setor	77
Figura 5.4.	Diagrama de blocos que compõem a tecnologia de produção de DMF	91

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 2.1.	Informações técnicas da cultura da cana-de-açúcar	18
Tabela 2.2.	Produção nacional de cana, bagaço, palha e pontas (milhões de ton)	20
Tabela 2.3.	Constituintes básicos de alguns materiais lignocelulósicos	26
Tabela 2.4.	Composição de alguns materiais lignocelulósicos	26
Tabela 3.1.	Propriedades do 2,5-dimetilfurano (DMF)	40
Tabela 3.2.	Resultados da desidratação ácida de soluções de frutose (30%) e glicose (10%)	45
Tabela 3.3.	Rendimento da reação de hidrogenólise na fase vapor em reator de fluxo	47
Tabela 3.4.	Eficiências da desidratação ácida de soluções de xilose (10%)	52
Tabela 4.1.	Eficiências de hidrólise do material lignocelulósico	64
Tabela 4.2.	Conversões reacionais envolvidas na produção de DMF	66
Tabela 4.3.	Resumo da produção e disponibilidade de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013	69
Tabela 4.4.	Densidade energética de alguns combustíveis	71
Tabela 5.1.	Quantidade de bagaço de cana disponível à produção de DMF	79
Tabela 5.2.	Quantidade de xilose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica	81
Tabela 5.3.	Quantidade de furfural produzido via desidratação ácida de xilose	82
Tabela 5.4.	Quantidade de HMF produzido via hidroximetilação de furfural	83
Tabela 5.5.	Quantidade de glicose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica	84
Tabela 5.6.	Quantidade de frutose obtida via reação de isomerização enzimática de glicose	85
Tabela 5.7.	Quantidade de HMF produzido via desidratação ácida de frutose	86
Tabela 5.8.	Quantidade total de HMF disponível	87

Tabela 5.9.	Volume de DMF produzido mediante hidrogenólise do HMF	89
Tabela 5.10.	Resumo dos resultados de produção de DMF a partir de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013	90
Tabela 5.11.	Conversão de diferentes resíduos lignocelulósicos em DMF	93

LISTA DE SIGLAS, UNIDADES E ABREVIATURAS

AFEX: *Ammonia Fiber Explosion*;

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica;

BD: Quantidade de bagaço seco disponível;

BG: Quantidade de bagaço seco gerado;

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social;

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;

CAS: *Chemical Abstracts Service*;

CDMF: Conversão de diferentes resíduos em DMF (L/Kg de biomassa seca);

CGEE: Centro de Gestão e estudo Estratégicos;

cm: centímetro;

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

CP: Produção de cana-de-açúcar;

DII: *Derwent Innovation Index*;

DMF: 2,5-dimetilfurano;

DMF: Quantidade de DMF obtida via hidrogenólise em fase vapor do HMF;

DMFR: Quantidade de DMF obtido de resíduos disponíveis;

EIA: *Energy Information Administration*;

FAOSTAT: *Food and Agriculture Organization of the United Nations*;

FRU: Quantidade de frutose obtida via isomerização enzimática da glicose;

FURF: Quantidade de furfural obtida via desidratação da xilose;

g: grama;

GLI: Quantidade de glicose obtida via pré-tratamento do bagaço;

ha: hectare;

HMF: 5-hidroximetilfurfural;

HMF₁: Quantidade de HMF obtida via hidroximetilação do furfural;

HMF₂: Quantidade de HMF obtida da via desidratação ácida de frutose;

http: *Hyper Text Transfer Protocol*;

K: kelvin;

kcal: quilocaloria;

kg: quilograma;

kJ: quilojoule;

L: litro;

LADEBIO: Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (EQ-UFRJ);

m/m: Relação massa/massa;

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

MIBC: metilisobutilcetona;

mL: mililitro;

MME: Ministério de Minas e Energia;

NAE: Núcleo de Assuntos Estratégicos;

PCT: *Patent Cooperation Treaty*;

pH: potencial hidrogeniônico;

PROINFA: O Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica;

psi: *pound force per square inch*;

RD: Quantidade de resíduos disponíveis sem umidade;

RON: *Research Octane Number*;

SUPRAM: Superintendência Regional de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável;

ton: tonelada;

UNICA: União da Agroindústria Canavieira de São Paulo;

v/v: Relação volume/volume;

V_{aq}: Volume na fase aquosa;

V_{DMF}: Volume de DMF produzido;

V_{GAS}: Volume de gasolina potencialmente substituída pelo DMF;

V_{org}: Volume na fase orgânica;

www: *World Wide Web*;

XIL: Quantidade de xilose obtida via pré-tratamento do bagaço;

CAPÍTULO 1

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA DA DISSERTAÇÃO

"Durante milênios, a energia, bem essencial para as atividades humanas, foi preponderantemente obtida a partir de plantas que, mediante a fotossíntese, pacientemente acumulam energia solar e a disponibilizam para uso na forma e no momento desejado. Assim, desde as cavernas pré-históricas, onde as fogueiras aqueciam e iluminavam, até o século XVIII, a lenha foi praticamente a única fonte de combustível para o homem. Apenas com o surgimento das sociedades industriais ela veio a ser substituída, em parte pelo carvão, petróleo e gás natural, e permanece ainda hoje sendo amplamente usada em todo o mundo em desenvolvimento, que mantém práticas energéticas tradicionais. Por esta primazia histórica e pela aparente modernidade das fontes energéticas fósseis, a energia dos vegetais é vista, às vezes como superada, à espera de alternativas mais modernas. Com certeza esta visão é equivocada. As tecnologias bioenergéticas têm evoluído bastante e são capazes de reunir importantes vantagens econômicas e ambientais. O uso da biomassa energética é, cada vez mais, um fator de incremento da sustentabilidade dos sistemas energéticos (NOGUEIRA & LORA, 2003)".

Petróleo, gás natural e seus derivados representam 55% do consumo mundial de energia. São esses combustíveis que permitem a existência dos meios de transporte rápidos e eficientes que se tem hoje, bem como boa parte das atividades industriais. Lamentavelmente, eles não vão durar mais do que algumas décadas: como combustíveis fósseis, as suas reservas são finitas, a segurança de abastecimento é problemática para os muitos países que os importam e o seu uso é a principal fonte dos gases que estão provocando mudanças climáticas e o aquecimento global. É preciso, pois, encontrar substitutos para esses combustíveis. Nada mais racional do que produzi-los com base em matéria orgânica renovável (biomassa), da qual, no passado remoto, os combustíveis fósseis foram produzidos pela natureza (BNDES, 2008).

Entre os biocombustíveis líquidos, potenciais substitutos aos combustíveis fósseis, destacam-se o etanol e o biodiesel. Mediante rotas biológicas - atualmente o processo mais viável economicamente para a produção de bioetanol segundo PEREIRA (2006) - este pode ser produzido com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares (BNDES, 2008).

Hoje em dia, há um leve predomínio da produção com base em materiais amiláceos (53% do total), como milho, trigo e outros cereais e grãos. Considerando a produção com base em açúcares, como é o caso da cana e da beterraba, o processo é mais simples e envolve uma etapa a menos, já que os açúcares estão prontamente disponíveis na biomassa. Já a produção a partir de biomassas lignocelulósicas está em nível de laboratório e plantas-piloto, ainda sem significado real no contexto energético, com obstáculos tecnológicos e econômicos por superar (BNDES, 2008).

A Figura 1.1 sintetiza as rotas tecnológicas para produção de bioetanol considerando alguns tipos de biomassas como as sacaríneas, amiláceas e as lignocelulósicas, observando-se as etapas comuns entre elas.

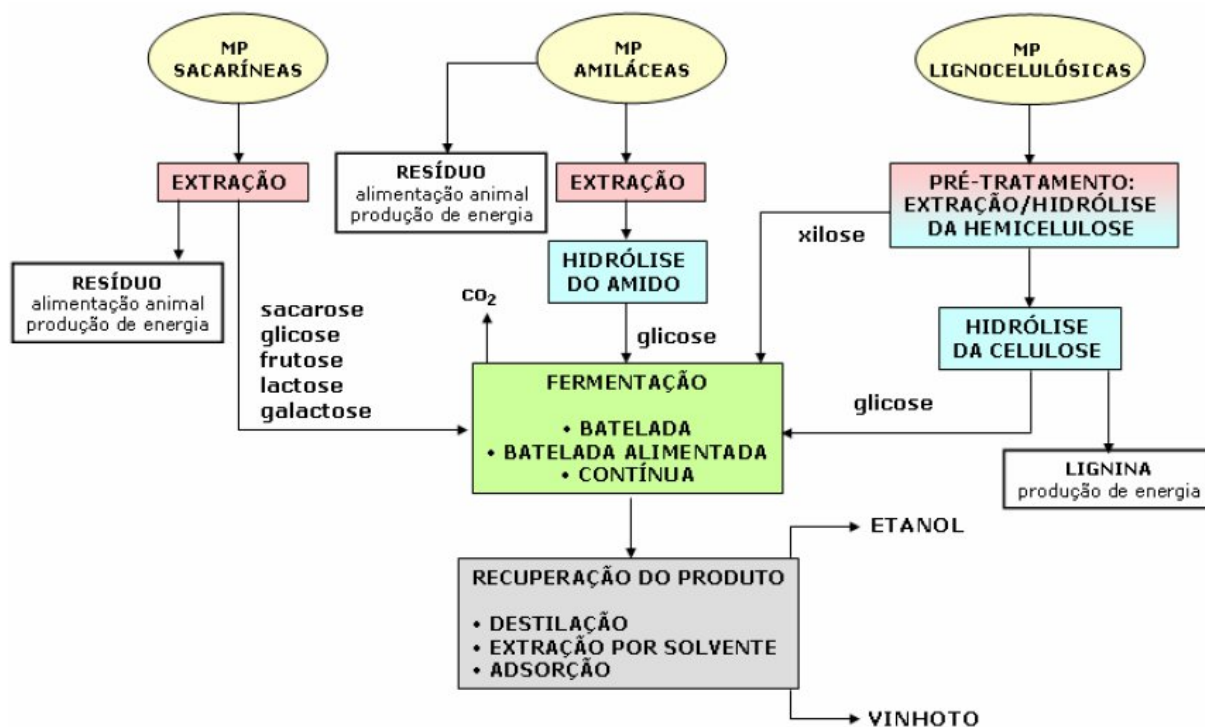


Figura 1.1. Tecnologias para a Produção de Etanol de Biomassas.
Fonte: PEREIRA JR (1991)

A necessidade de diversificar e integrar rotas químicas e biotecnológicas na produção de biomateriais com mínima geração de resíduos e emissões, faz surgir o termo biorrefinaria (PEREIRA JR *et al.*, 2008) que, similar a uma refinaria de petróleo, pode ser definida como um complexo integrado capaz de produzir diferentes produtos (combustíveis, substâncias químicas e eletricidade) com base em diferentes biomassas (ONDREY, 2006), num conceito que permitiria o alcance de maiores eficiências, tanto do ponto de vista termodinâmico quanto do ponto de vista econômico e ambiental. Hoje, a produção de bioetanol da cana-de-açúcar já pode ser considerada um exemplo de biorrefinaria, com a produção combinada de açúcar, bioetanol e alguns outros produtos químicos, assim como potência e calor com base na biomassa residual (MACEDO, 2005).

RAGAUSKAS *et al.* (2007) promovem uma ampla discussão sobre o conceito e as possibilidades envolvendo as biorrefinarias que, segundo os autores, representam uma opção otimizada para o uso da biomassa na produção sustentável de bioenergia,

biocombustíveis e biomateriais, tanto a curto quanto a longo prazos. Por conta dessa característica, grandes investimentos em desenvolvimento têm sido feitos nos últimos anos, tanto pelos governos quanto por grandes empresas do setor privado (GENENCOR, 2004; ONDREY, 2006), fazendo com que a expectativa por plantas comerciais competitivas não envolva prazos muito longos.

A Figura 1.2 apresenta a conversão da biomassa em biomateriais e bioenergia inserida dentro do contexto de biorrefinaria.

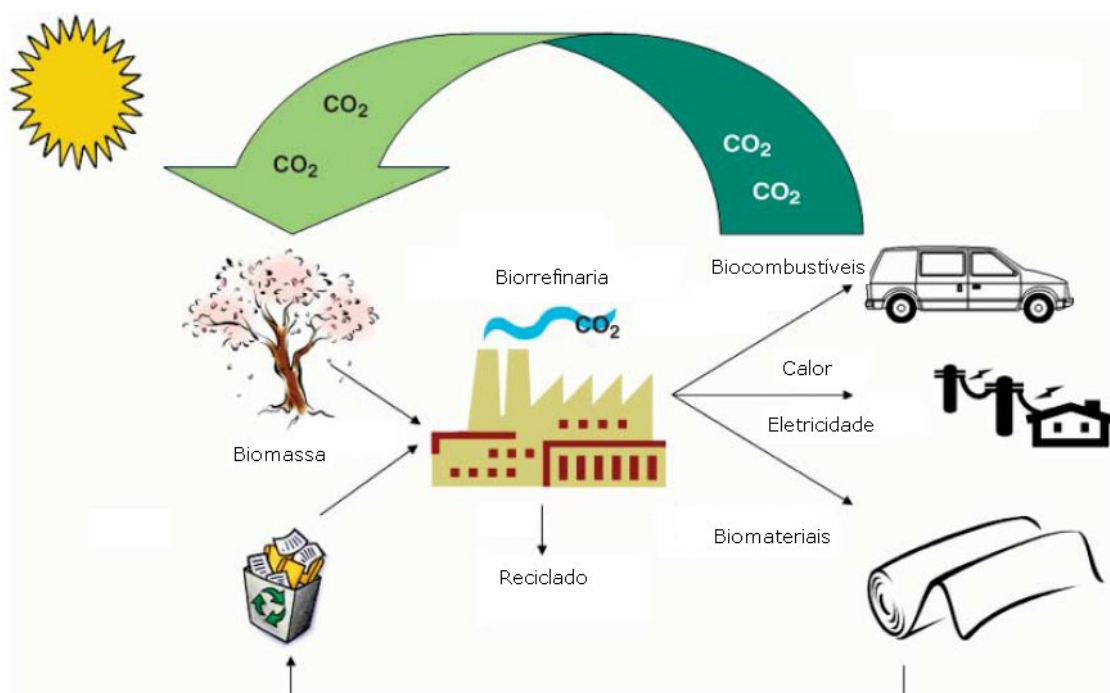


Figura 1.2. Conversão da biomassa em biomateriais e bioenergia.
Fonte: Adaptado de RAGAUSKAS *et al.* (2007)

A utilização de biomassas lignocelulósicas dentro do contexto de Biorrefinaria é baseada em duas plataformas diferentes. Ambas as plataformas convergem para a obtenção de uma variedade de produtos valiosos. A plataforma suco-química faz uso de processos químicos e bioquímicos na conversão de açúcares provenientes de tratamento hidrolítico (químico e/ou enzimático) da biomassa. A plataforma termoquímica, como o próprio nome indica, é baseada em processos termoquímicos de conversão processando a matéria-prima a altas temperaturas com uma quantidade controlada de oxigênio (gaseificação) produzindo gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) ou na ausência de oxigênio (pirólise)

produzindo bio-óleo que, posteriormente, por desoxihidrogenação produz uma mistura líquida de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo cru (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

A Figura 1.3 ilustra as plataformas termoquímica e sucro-química utilizando como matéria-prima resíduos lignocelulósicos para a produção de combustíveis e outras substâncias químicas de interesse industrial dentro do contexto de biorrefinaria.

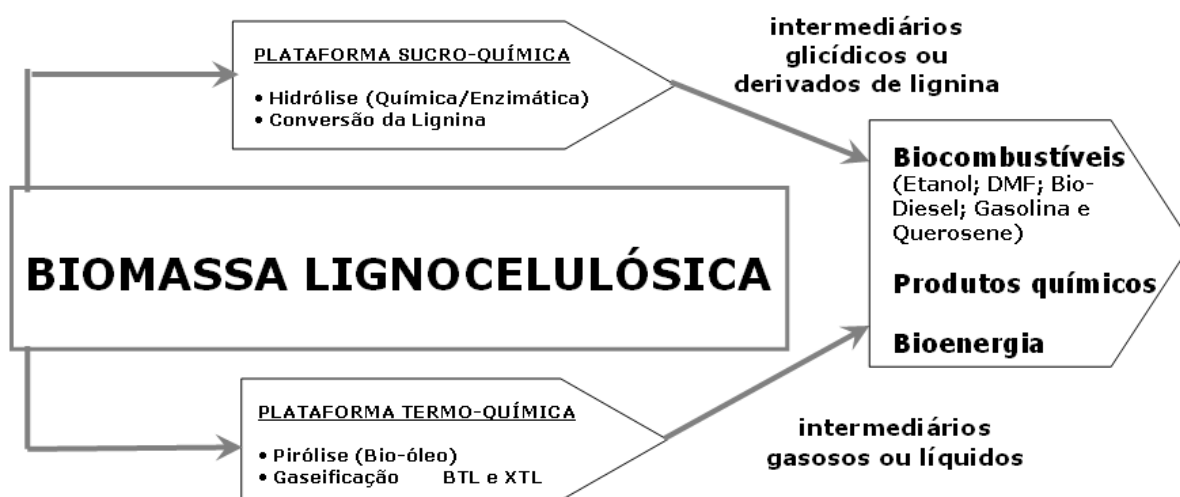


Figura 1.3. Utilização de resíduos lignocelulósicos dentro do contexto de Biorrefinaria.
Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008)

A diminuição das reservas petrolíferas, a ameaça do aquecimento global devido ao excesso de emissão de CO₂ na atmosfera, a busca por combustíveis alternativos sustentáveis, faz com que este trabalho tenha como principal inspiração o estudo desenvolvido na Universidade de Wisconsin, Madison, por ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007), no qual se apresenta um processo de produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir de carboidratos.

O processo de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) para converter carboidratos a 2,5-dimetilfurano faz uso dos benefícios de ambas as plataformas sucro-química e termoquímica, evitando assim possíveis gargalos que poderiam minimizar a eficiência do processo. Isto se faz através da combinação de reações químicas catalíticas com técnicas de sistemas biológicos convencionais. Através de enzimas, o processo inicia convertendo glicose em frutose, o próximo passo é uma reação catalisada em meio ácido produzindo

um composto intermediário de suma importância, conhecido como 5-hidroximetilfurfural (HMF). O composto HMF provavelmente fornecerá um bloco valioso de substâncias químicas para o futuro, mas seus múltiplos grupos de substâncias químicas e natureza polar, sendo hidrofílico, exigem atenção, antes de considerá-lo como um combustível. Em virtude disto e objetivando-se a produção de um biocombustível de densidade energética compatível à de veículos de transporte, ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) desenvolveu um método catalítico convertendo o HMF produzido em DMF.

O presente trabalho tem como objetivo geral apresentar este novo biocombustível produzido via rota híbrida (enzimática e química) da plataforma sucro-química, além de estimar a quantidade potencial de DMF produzida no ano de 2013 utilizando como matéria-prima o bagaço de cana de açúcar excedente para tal safra, configurando um cenário em que se prioriza a co-geração de eletricidade. Os objetivos específicos resumem-se em:

- Avaliar a evolução do depósito de patentes na linha de produção dos derivados furânicos utilizados como matéria-prima de plásticos e combustíveis;
- Apresentar o DMF como um biocombustível em potencial para uso em veículos convencionais, propondo uma tecnologia para sua produção embasada em dados reportados na literatura;
- Estimar o volume de DMF potencialmente produzido no ano de 2013 utilizando como matéria-prima o excedente de bagaço de cana gerado no setor sucro-alcooleiro brasileiro, identificando e simulando uma tecnologia híbrida e construindo um cenário para tal;
- Estimar o volume de DMF potencialmente produzido utilizando como matéria-prima outros resíduos agrícolas nacionais disponíveis na safra de

2012/13, com o uso da mesma tecnologia proposta para a sua produção a partir do bagaço de cana-de-açúcar;

- Estimar o potencial de gasolina que poderia ser substituída no ano de 2013 pelo volume de DMF estimado anteriormente;
- Realizar um “estudo de caso” do potencial de produção de DMF em uma usina de álcool instalada no Triângulo Mineiro no ano de 2012 utilizando como matéria-prima o excedente de bagaço de cana processado.

A principal contribuição deste trabalho é avaliar o potencial de implantação de uma tecnologia híbrida com etapas dominadas pelo setor industrial químico para a produção de DMF a partir da biomassa residual disponível no setor agrícola nacional, identificando oportunidades e possíveis gargalos para sua obtenção em escala industrial por meio da construção de cenários.

CAPÍTULO 2

2. BIOMASSAS E ENERGIA

2.1. Energia

A demanda mundial de energia tem aumentado continuamente devido ao rápido crescimento populacional e desenvolvimento industrial. A busca por fontes alternativas de energia não tem conseguido acompanhar, na mesma proporção, o contínuo aumento do consumo energético. Até os países desenvolvidos não estão conseguindo a auto-sustentabilidade energética, mesmo com altos investimentos em produção de energia. A maioria do suprimento energético é oriunda de fontes convencionais de energia como carvão, óleo, gás natural, etc. Surgem dois problemas importantes, que cada país encara com estes combustíveis convencionais que são o esgotamento de combustíveis fósseis e a deterioração do ambiente devido ao crescente aumento de emissões excessivas de carbono (SAXENA *et al.*, 2009). O estudo da matriz energética permite analisar qual é a

dependência mundial e até mesmo de cada país destes combustíveis fósseis, além do interesse na busca por fontes alternativas sustentáveis de energia.

A matriz energética representa toda a energia disponibilizada para ser processada, distribuída e consumida nos processos produtivos do País (MME, 2006). A matriz energética mundial tem participação total de 81,4% de fontes de carbono fóssil, sendo 34% de petróleo, 26,5% de carvão mineral e 20,9% de gás natural (MME, 2010). A biomassa é responsável por 9,8% desta matriz energética (Figura 2.1), dividindo-se em tradicional (queima direta) e moderna (combustíveis obtidos através de processos de conversão). Os combustíveis fósseis continuarão a dominar a matriz energética, sendo que 95% da demanda adicional de energia corresponderão a estes, até 2030. O petróleo continuará dominando o consumo de energia mundial e a maior parte da sua demanda se originará da demanda adicional para serviços de transporte (PEREIRA, 2006).

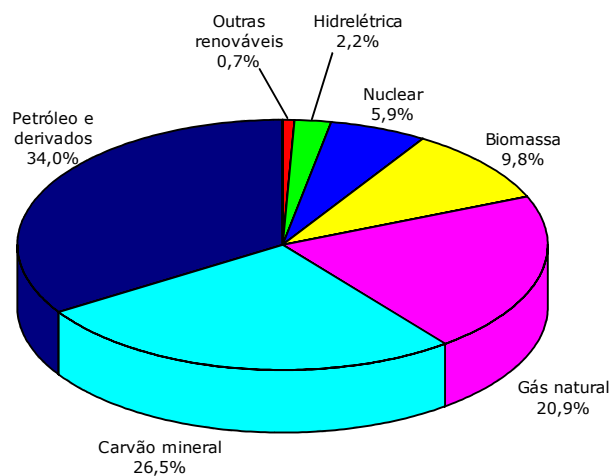


Figura 2.1. Composição da Matriz Energética Mundial.
Fonte: Balanço Energético Nacional 2009 - MME (2010)

De um modo geral, o crescimento econômico e a proteção ao meio ambiente serão os principais motivadores de mudanças/crescimento no setor energético. A demanda por energia renovável crescerá 2,3% ao ano ao longo das duas próximas décadas; nos países em desenvolvimento, a bioenergia continuará a ser uma importante fonte na matriz energética (PEREIRA, 2006).

Cabe aos pesquisadores fazerem uso de poder intelectual e investirem pesado na produção acadêmica objetivando buscar fontes renováveis de energia que além de serem uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis, contribuem significativamente na redução de emissões gasosas nocivas ao ambiente, principalmente as emissões de carbono. O uso da biomassa como matéria-prima necessária na produção de derivados químicos, em maior parte os energéticos, é uma alternativa (SAXENA *et al.*, 2009).

2.2. Biomassa

Biomassa é definida como toda matéria orgânica renovável incluindo matéria vegetal, quer seja cultivada em terra ou em água, produtos animais e esterco, subprodutos de processamento de alimentos e da silvicultura e resíduos urbanos. Há várias fontes possíveis de obter biomassa para energia. Ela também pode ser obtida tanto se estabelecendo plantações de cultivos para bioenergia ou removendo-se os resíduos da lavoura (SCHUCHARDT & RIBEIRO, 2001; LAL, 2005; PEREIRA, 2006).

A Biomassa sempre foi uma importante fonte de energia para a humanidade desde a antiguidade. Atualmente, a biomassa contribui entre 10 a 14% de todo estoque energético mundial (PUTUN *et al.*, 2001). A Biomassa residual pode ser convertida em três tipos de produtos principais (SAXENA *et al.*, 2009):

- Energia elétrica ou térmica;
- Combustíveis de transporte;
- Matéria-prima para produtos químicos.

Tradicionalmente, a biomassa vem sendo processada por meio de combustão direta. Esta combustão produz poluentes como fuligens, contribui para a chuva ácida devido a produção de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio mas, a verdade é que estas quantidades produzidas correspondem a um valor 90% menor do que é produzido queimando-se carvão. A contribuição nociva do processamento da biomassa é insignificante comparada a outras fontes de poluição. O uso de Biomassa como uma

fonte de energia é interessante, contemplando os seguintes benefícios a seguir (SAXENA *et al.*, 2009):

- Biomassa é uma fonte renovável, potencialmente sustentável e com danos insignificantes ao ambiente.
- Uma quantidade enorme de materiais é considerada biomassa, com estruturas químicas ainda não estudadas, proporcionando um novo universo de oportunidades a se explorar (BOZELL, 1999).
- O aumento do uso de biomassas diminuiria os estoques excedentes armazenados como residuais que não teriam nenhuma utilidade energética.
- Combustíveis de Biomassa têm em sua composição quantidade insignificante de enxofre e, portanto, não contribuem para as emissões de dióxido de enxofre e conseqüentemente para a chuva ácida.
- A combustão de produtos de biomassa produz uma menor quantidade de cinzas que a combustão proveniente do carvão, além disto, a cinza proveniente da combustão de biomassa pode ser utilizada como adubo em cultivos agrícolas.
- A combustão de excedentes de resíduos agrícolas e resíduos florestais seria um uso eficiente de matérias anteriormente descartadas, reduzindo significativamente o custo de tratamento do lixo, especialmente em áreas urbanas.
- Biomassa é um recurso doméstico e seu preço foge a taxações e flutuações mundiais, não dependendo também de incertezas de estoque mediante demanda de importação deste recurso.
- Biomassa fornece uma fonte renovável e limpa de energia com potencial na melhora da economia, proporcionando uma segurança energética e benefícios ao ambiente (OTHMER, 1980; WHITE & PLASKET, 1981).

- O uso da Biomassa seria uma maneira de prevenir e remediar um aumento nas emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, não contribuindo significativamente ao aquecimento global.

A partir da biomassa podem ser produzidos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Assim, independentemente da forma e da fonte de energia utilizada, ela tem se mostrado, ao longo de décadas, um dos mais determinantes fatores de desenvolvimento econômico e social dos países industrializados e, por extensão, se tornando igualmente determinante em muitos aspectos da vida econômica e social no contexto atual (COUTO *et al.*, 2004).

São visíveis os investimentos efetuados em diversas partes do planeta visando inovações tecnológicas para o aproveitamento da bioenergia, sendo a produção de etanol um dos exemplos de sucesso. Sistemas de gaseificação de biomassa acoplados a turbinas a gás para geração de eletricidade, turbinas de ciclo combinado gás/vapor, cama de circulação fluidizada (produção de gás combustível aquecido que pode ser aproveitado para geração de energia), a gaseificação integrada de ciclos combinados (processo de gaseificação em que o gás combustível sintético de médio poder calorífico produzido é queimado em turbinas a gás, onde o calor residual dos gases de exaustão pode ser recuperado e aproveitado por meio de uma turbina a vapor), a co-geração (processo de produção simultânea de energia mecânica ou elétrica e térmica que permite a otimização e o acréscimo de eficiência nos sistemas de conversão e utilização de energia), a tecnologia de aproveitamento de óleos vegetais como biocombustíveis (biodiesel), produção de etanol e metanol de celulose, desenvolvimento de combustíveis, além de melhoria de processos de produção, colheita, armazenagem, transporte e processamento de biomassa, são alguns exemplos de inovações tecnológicas. A Figura 2.2 apresenta um diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa (MAPA, 2005; PEREIRA, 2006).

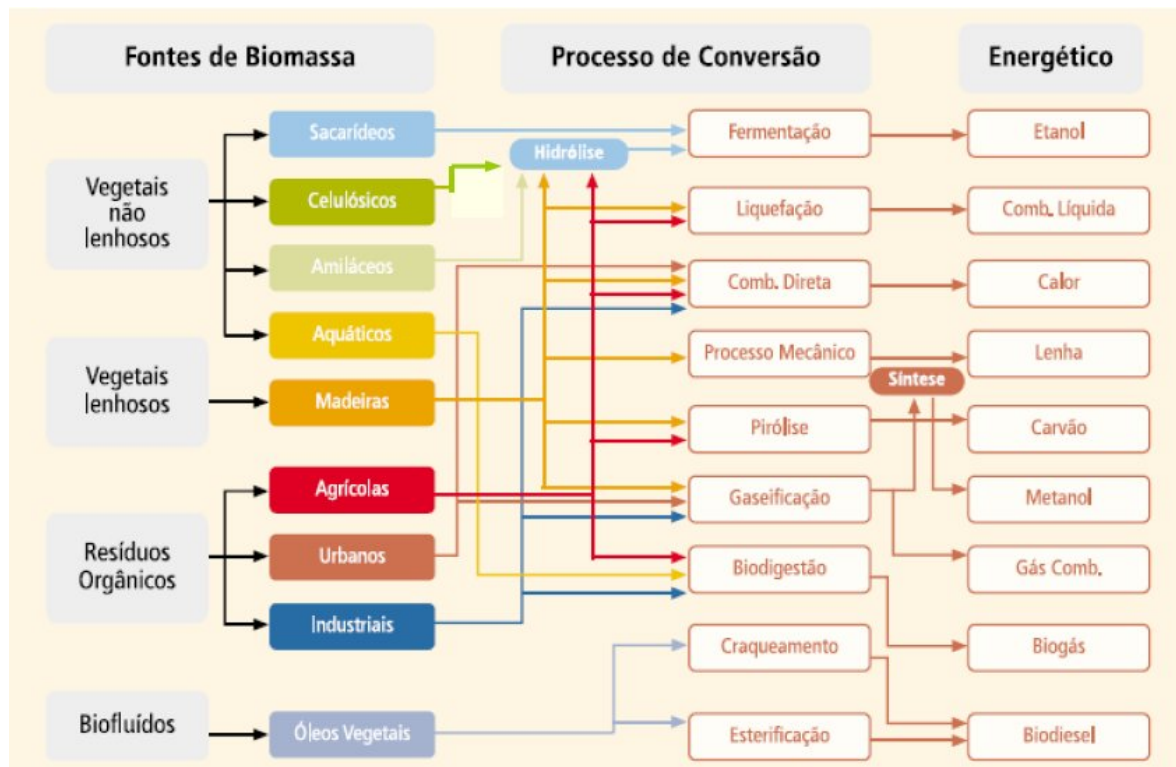


Figura 2.2. Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa. Fonte: ANEEL (2005)

O Brasil se destaca entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética, o que a torna uma das mais limpas do mundo. O fato de ser o maior país tropical do mundo é um diferencial positivo para a produção de energia de biomassa (PEREIRA, 2006).

O Brasil ocupa posição destacada em função da sua liderança nas principais frentes de negociação e da significativa participação das fontes renováveis na sua matriz energética. Segundo MME (2010) aproximadamente 45,3% (Figura 2.3) da matriz energética brasileira é renovável enquanto a média mundial é de apenas 12,7%, conforme apresentado na Figura 2.1 deste trabalho.

O desenvolvimento dessas fontes ingressa em uma nova etapa no país com a implantação do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), criado no âmbito do Ministério de Minas e Energia (MME) pela Lei nº 10.438,

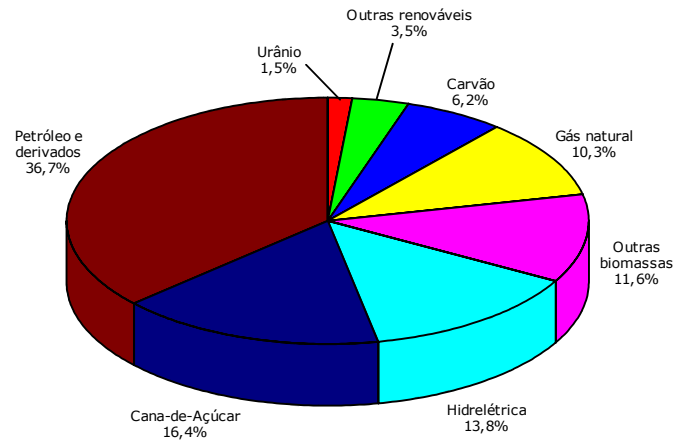


Figura 2.3. Composição da Matriz Energética Brasileira.
Fonte: Balanço Energético Nacional 2009 - MME (2010)

de 26 de abril de 2002, e revisado pela Lei nº 10.762, de 11 de novembro de 2003. O intuito é promover a diversificação da Matriz Energética Brasileira, buscando alternativas para aumentar a segurança no abastecimento de energia elétrica, além de permitir a valorização das características e potencialidades regionais e locais. A iniciativa, de caráter estrutural, vai alavancar os ganhos de escala, a aprendizagem tecnológica, a competitividade industrial nos mercados interno e externo e, sobretudo, a identificação e a apropriação dos benefícios técnicos, ambientais e socioeconômicos na definição da competitividade econômico-energética de projetos de geração que utilizem fontes limpas e sustentáveis. De acordo com a Lei n.º 11.943, de 28 de maio de 2009, o prazo para o início de funcionamento desses empreendimentos encerra em 30 de dezembro de 2010 (MME, 2009).

Para o Brasil o substituto natural para o petróleo é a biomassa, já que o país ostenta uma elevada taxa de incidência de energia solar, condições edafoclimáticas significativamente favoráveis e uma disponibilidade relativamente elevada de grandes áreas apropriadas para a agricultura e, ou, silvicultura; também apresenta todas as condições necessárias ao processo natural de bioconversão para produção de biomassa, quer seja para fins energéticos ou para produção de alimentos (COUTO *et al.*, 2004). As

biomassas residuais agrícolas provenientes dos cultivos nacionais mostram grande potencial como matéria-prima na bioconversão de energia e biomateriais.

2.3. Resíduos agrícolas

Uma grande fonte de matéria-prima própria para a conversão em energia se concentra nas biomassas lignocelulósicas, normalmente na forma de resíduos agroindustriais, e por serem excedentes são encontrados em abundância e em disponibilidade para uso. Assim, a Figura 2.4 ilustra o levantamento de perfis históricos de geração das principais biomassas lignocelulósicas, em âmbito mundial (PEREIRA, 2006).

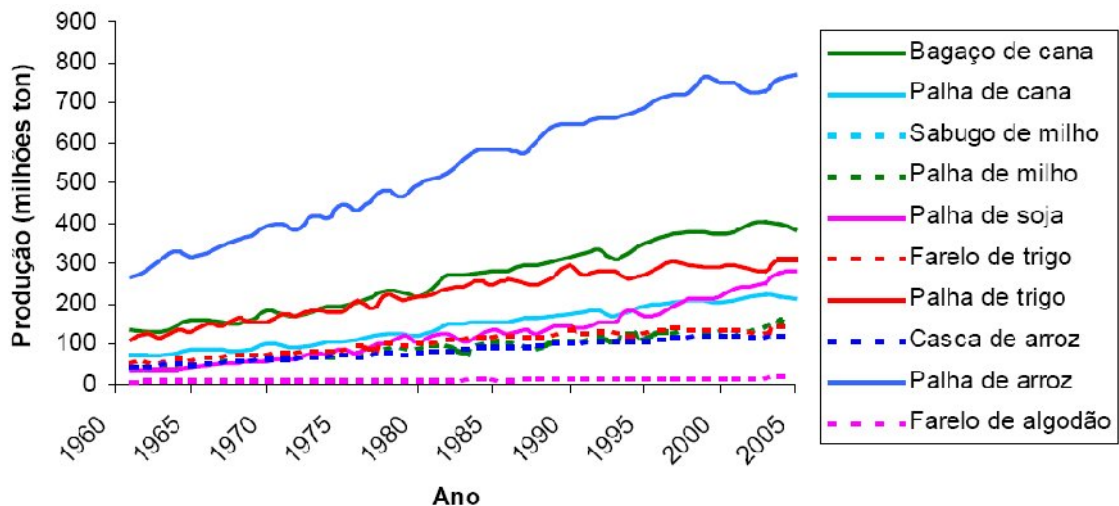


Figura 2.4. Série histórica da produção mundial de alguns resíduos agroindustriais. Fontes: FAOSTAT (2006); CARVALHO (1992)

As principais fontes de biomassa no Brasil são os produtos e resíduos agrícolas/agro-industriais provenientes dos cultivos nacionais. Cada qual produz uma quantidade de resíduos por tonelada colhida, onde uma vez gerados estes resíduos os mesmos apresentam grandes variações de propriedades e taxas de decomposição (PEREIRA, 2006).

Graças à vasta biodiversidade encontrada em seu território, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e agro-industriais cujo bioprocessamento seria de grande interesse econômico e social (RAMOS, 2000). A Figura 2.5 apresenta a

evolução da produção de resíduos agrícolas/agro-industriais (resíduos da cana, algodão, aveia, milho, trigo, arroz, soja, feijão, sorgo, cevada) no Brasil entre as safras de 1991 e 2006.

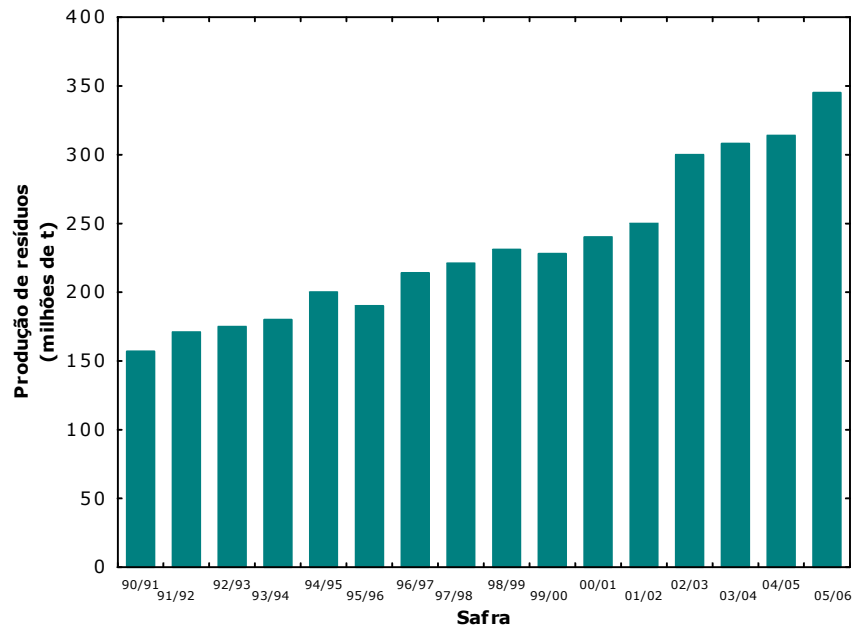


Figura 2.5. Evolução da Produção de Resíduos Agrícolas/Agro-industriais no Brasil.
Fonte: Adaptado de CONAB (2006), de KIM & DALE (2004) e de EIA (2006)

Dentre os resíduos citados anteriormente, destacam-se os cultivos de grãos (soja, milho, arroz e trigo) e o de cana-de-açúcar. Dentre estes, à exceção daqueles provenientes do cultivo de soja que se decompõem rapidamente no campo, todos os outros apresentam potencial para a produção de energia e biomateriais (PEREIRA, 2006).

Nem todos os resíduos produzidos podem ou devem ser usados na produção de bioenergia. A remoção indiscriminada dos resíduos pode acarretar um declínio da qualidade do solo com impactos adversos duradouros no meio-ambiente, pois o retorno dos resíduos agrícolas ao solo melhora a qualidade deste (LAL, 2005; VIANNA JÚNIOR & VIEIRA, 2002). A fim de preservar a fertilidade do solo e prevenir a erosão, o máximo que pode dele ser removido é 40% do total de resíduos gerados, deixando-se no campo 60% (PEREIRA, 2006).

A Figura 2.6 mostra que dentre os resíduos gerados nos principais cultivos nacionais destacam-se os provenientes do setor sucro-alcooleiro (bagaço e palha de cana), sendo assim, a biomassa proveniente do cultivo de cana-de-açúcar mostra-se um potencial na produção de bioenergia e biomateriais (PEREIRA, 2006). Portanto, é de se respeitar tamanho potencial, visto que o conteúdo energético de 1 (uma) tonelada de cana ($1718 \times 10^3 \text{ kcal}$) equivale ao conteúdo energético de 1,2 barris de petróleo ($1386 \times 10^3 \text{ kcal}$) em energia primária (CASTRO, 2008; KITAYAMA, 2008).

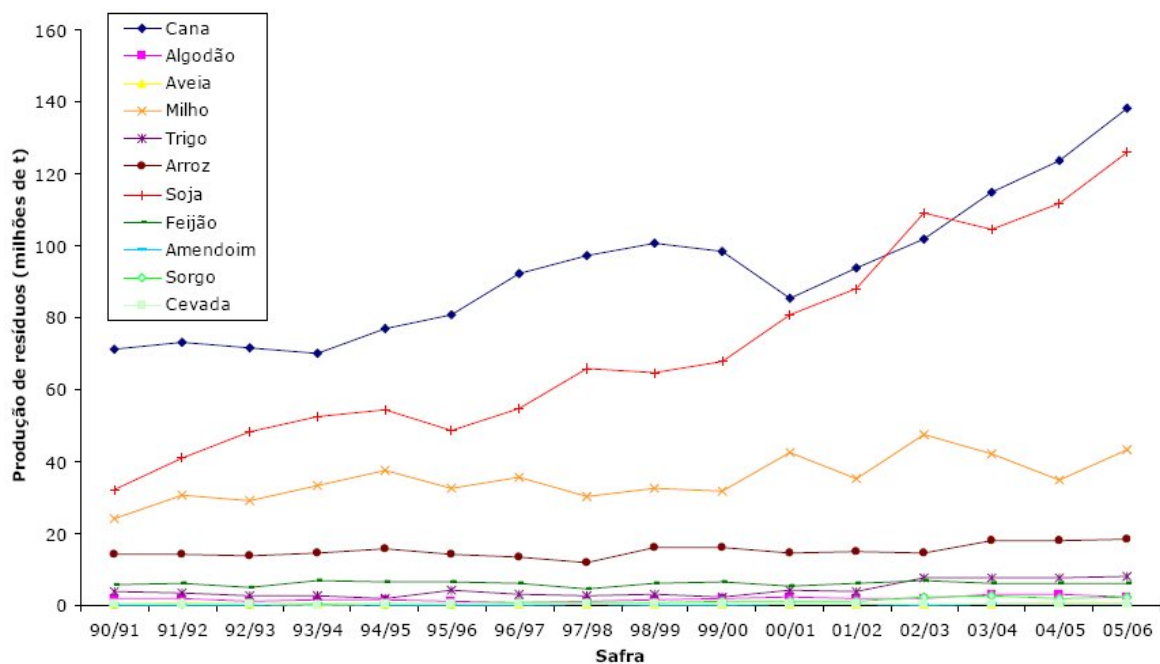


Figura 2.6. Evolução da Produção de Resíduos dos Principais Cultivos Nacionais.
Fonte: Adaptado de CONAB (2006), de KIM & DALE (2004) e de EIA (2006)

2.4. Cana-de-açúcar

A importância da cana de açúcar pode ser atribuída à sua múltipla utilização, podendo ser empregada sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria prima para a fabricação de açúcar, álcool, rapadura, melado e aguardente. Atualmente, a principal destinação da cana-de-açúcar cultivada no Brasil é a fabricação de açúcar e álcool, sendo o setor sucro-alcooleiro parte importante do agronegócio brasileiro, além de ser referência para os demais países produtores de açúcar e álcool (MAPA, 2007).

A Tabela 2.1 apresenta informações técnicas da cultura da cana-de-açúcar, é importante ressaltar que consideram-se valores médios relativos a cada item.

Tabela 2.1. Informações técnicas da cultura da cana-de-açúcar.

Item	Dado*
Ciclo	5 anos
Número de cortes	5 cortes
Produtividade de cana	85 ton/ha (120 – 65)
Rendimento de açúcar	138 kg/ton
Rendimento de álcool	82 L/ton

*Valores médios. Fonte: MAPA (2007)

Dentre os 99 países que informaram sua produção de cana no ano de 2005, somando 1,3 bilhão de toneladas, o Brasil é o maior, com cerca de 32% do total, ou, equivalentemente, 420 milhões de toneladas, seguido da Índia e da China, que produziram no referido ano, 232 e 92 milhões de toneladas, respectivamente (FAOSTAT, 2006) (Figura 2.7). Quando comparada a outras importantes matérias-primas agrícolas, a cana-de-açúcar apresenta larga superioridade de produção mundial. Por exemplo, o trigo, o arroz e o milho, cujos principais produtores mundiais são a China (para os dois primeiros) e os Estados Unidos da América, com uma produção em 2005 de 96, 184 e 280 milhões de toneladas, respectivamente, não chegam a representar, individualmente, nem 25% da produção de cana (FAOSTAT, 2006).

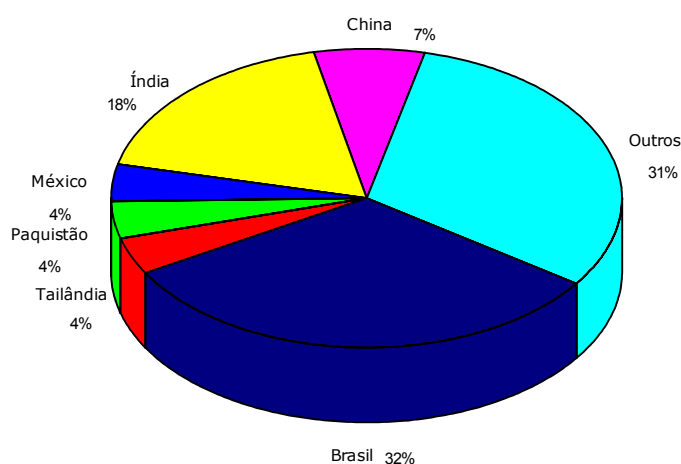


Figura 2.7. Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por país em 2005. Fonte: FAOSTAT (2006)

A cana-de-açúcar é a base para todo o agro-negócio sucro-alcooleiro, com aproximadamente 1 (um) milhão de empregos diretos e indiretos (PEREIRA, 2006) representado por mais de 412 usinas e destilarias localizadas em 21 estados da federação (MAPA, 2010).

Dos 7,8 milhões de hectares plantados, a produção de cana-de-açúcar se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil. O estado de São Paulo é responsável por 60% da produção nacional, seguido por Paraná-8,2%, Minas Gerais-7,2% e Alagoas-5,9%. A cana-de-açúcar é a maior fonte de energia renovável do Brasil, com 16,0% de participação na matriz energética atual (Figura 2.3), considerando-se o álcool combustível e a co-geração de eletricidade, esta última a partir do bagaço (CASTRO, 2008).

A cana-de-açúcar é a matéria-prima que permite os menores custos de produção de açúcar e álcool, devido à energia consumida no processo ser produzida a partir dos seus próprios resíduos (MAPA, 2007). A Figura 2.8 mostra a distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar no Brasil por região.

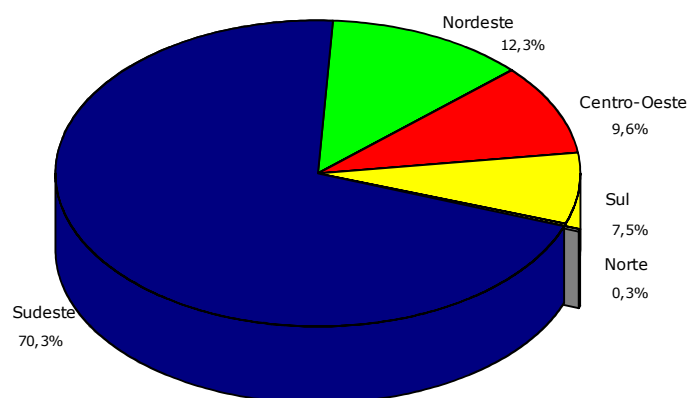


Figura 2.8. Distribuição percentual da produção de cana no Brasil por região em 2007.
Fonte: UNICA (2008)

A crescente busca por fontes alternativas de energia e o aumento do consumo de combustíveis alternativos, principalmente o etanol de cana, fez com que o setor sucroalcooleiro brasileiro aumentasse sua produção significativamente nas duas últimas décadas, como mostra a Figura 2.9 (MAPA, 2007).

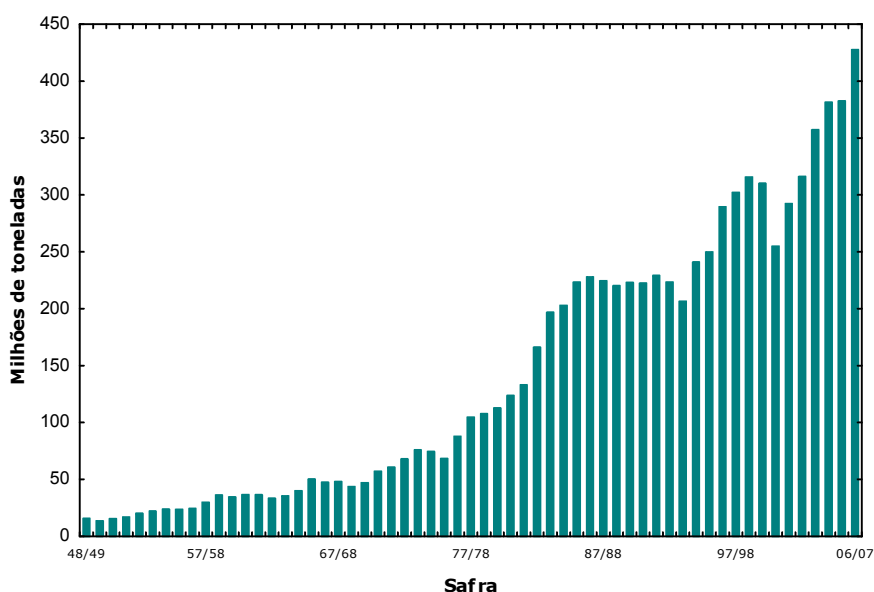


Figura 2.9. Evolução da Produção Brasileira de Cana-de-Açúcar.
Fonte: Balanço Nacional de Cana-de-açúcar e Agroenergia - MAPA (2007)

Segundo a União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA) a produção brasileira de cana-de-açúcar para a safra de 2007/08 foi de 478 milhões de toneladas. A Tabela 2.2 mostra projeções de produção até a safra de 2012/13 juntamente com a quantidade de bagaço, palha e pontas de cana produzidas, onde cada tonelada de cana produz como resíduo 276kg de bagaço (OLIVERIO, 2007) e 204kg de palha/pontas (KITAYAMA, 2008).

Tabela 2.2. Produção nacional de cana, bagaço, palha e pontas (milhões de ton).

Safra	Cana	Bagaço	Palha e pontas
2006/07	430	120	88
2007/08	478	132	98
2008/09	514	142	105
2009/10	558	154	114
2010/11	601	166	123
2011/12	647	179	132
2012/13	696	192	142

Fonte: Adaptado de KITAYAMA (2008); OLIVERIO (2007); SILVESTRIN (2009)

Seus resíduos também têm grande aplicação econômica: parte do vinhoto é transformado em fertilizante e o bagaço é aproveitado para co-geração de energia. Com a técnica de co-geração, 95% das usinas do estado de São Paulo tornaram-se auto-suficientes, sendo parte desta energia inclusive direcionada à rede elétrica estadual. Futuramente, a venda de energia não será um mero subproduto, mas um terceiro grande negócio de dimensões comparáveis às do açúcar e do álcool. Alternativamente à co-geração, o bagaço pode servir de insumo para volumoso de ração animal (forragem); fabricação de papel de bagaço; fabricação de elementos estruturais; e hidrólise para produção de etanol (PEREIRA, 2006).

O aproveitamento do bagaço de cana para fins energéticos infelizmente se encontra em um estágio limitado. Embora se reconheça a influência de fatores básicos de produtividade, como o clima, o solo e as variedades, a produção agrícola é, seguramente, dependente da energia investida na cultura, a qual, notadamente, depende de certos "combustíveis" que, em sua maioria, dependem do petróleo (COUTO *et al.*, 2004). A Figura 2.10 ilustra a sobra de bagaço de cana-de-açúcar.



Figura 2.10. Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar.
Fonte: ROSSEL (2005)

O atual cenário econômico faz com que a prioridade no processamento do excedente de bagaço de cana seja a co-geração de eletricidade dentro da própria usina,

suprindo assim suas necessidades energéticas, restando excedente em energia elétrica este pode ser comercializado. Segundo o NAE (2005) somente 10% podem ser aproveitados para a produção de biomateriais, uma vez que 90% deste resíduo é destinado à co-geração de energia elétrica nas usinas. Já para KITAYAMA (2008) em um cenário otimista para a safra de 2012/13 supõe-se 75% do bagaço gerado destinado à co-geração, restando então 25% excedente para serem utilizados em outros processos. Este autor defende também a utilização da palha de cana-de-açúcar excedente na co-geração de energia elétrica concomitante com a evolução da eficiência das caldeiras utilizadas no processo de co-geração.

A palha representa até 30% da biomassa total, metade desta costuma ser deixada no campo, sendo usada como adubo, e a outra metade por não ter uma destinação é queimada (FALZETTA, 2006). Em virtude disto estima-se que o potencial de lançamento anual na atmosfera, na safra de 2004/2005, foi de aproximadamente, 30 milhões toneladas de C; 94 milhões de toneladas de CO₂; 325 mil toneladas de nitrogênio; 65 mil toneladas de S; 89 µg particulados/m³ de ar nas regiões de prática da queimada (máximo permitido pelo CONAMA 50 µg/m³). A Figura 2.11 ilustra o excedente de palha de cana-de-açúcar.



Figura 2.11. Excedente de Palha de Cana.
Fonte: ROSSEL (2005)

Algumas medidas em médio prazo objetivando diminuir o número de queimadas no estado de São Paulo haviam sido tomadas, como a Lei Estadual de Queima nº 11.241/02 que dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha no campo, prevendo-se total eliminação desta prática em 2021. Porém, o Governo do Estado de São Paulo - com suas secretarias de Meio Ambiente, Agricultura e Abastecimento - em conjunto com a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (UNICA) assinaram em 04/06/2007 o "*Protocolo Agro-ambiental do Setor Sucro-Alcooleiro Paulista*" para adoção de ações mais severas destinadas a consolidar o desenvolvimento sustentável da indústria da cana-de-açúcar em São Paulo. O presente protocolo tem por objetivo induzir a redução da queima da palha da cana de açúcar em prazo mais curto daquele previsto na lei nº11.241/02. De acordo com o protocolo, as indústrias da cana de açúcar tomarão medidas para eliminar a queima em 2014 e 2017, respectivamente, para as áreas consideradas mecanizáveis e não mecanizáveis.

O custo de recuperação da palha da cana é um fator importante na avaliação da viabilidade do seu uso para obtenção de bicompostíveis de segunda geração. As enfardadoras são a melhor opção para a realização da colheita deste resíduo, uma vez que reúnem as etapas de corte, coleta, compactação e transformação em fardos em uma única passada. Os fardos apresentam alta densidade e o custo da palha coletada por estas máquinas é menor quando comparado às outras, sendo de US\$ 9,60/tonelada. Para a palha colhida por forrageiras, este valor chega a US\$ 30,00/tonelada. Uma vez que a maioria das plantações de cana-de-açúcar estaria próxima às usinas, conclui-se que o gasto com o transporte da palha até estas para geração de bioenergia e bicompostíveis de segunda geração não seria muito dispendioso, já que não seriam percorridas grandes distâncias para o traslado (PEREIRA, 2006).

Percebe-se que a condição necessária para a escolha da matéria-prima utilizada na produção de energia ou biomateriais, seja bagaço ou palha de cana, é sua pronta disponibilidade e o baixo custo. Comparado à palha de cana, a matéria-prima mais adequada é o bagaço de cana já que é previamente trabalhado pelas moendas,

disponível em grandes quantidades, custo mínimo ou quase zero quanto ao seu transporte devido a sua disponibilidade no local de uso. Independente do baixo custo gerado do traslado da palha do campo até à usina, para o seu total processamento deverá ser encaminhada a um picador, depois peneirada e em seguida transportada através de esteiras (OLIVERIO, 2007).

A viabilidade do aproveitamento de resíduos agrícolas está diretamente relacionada à implementação de um sistema logístico que seja capaz de integrar de forma racional as operações de colheita e transporte destes subprodutos. Cada tipo de biomassa apresenta características próprias como tamanho, forma, densidade e é com base nestas características que as opções tecnológicas a serem utilizadas na estrutura da cadeia logística devem ser definidas (PEREIRA, 2006).

Devido à sua abundância no Brasil a palha da cana-de-açúcar e o bagaço de cana excedente produzidos no setor sucro-alcooleiro têm sido objetos de estudos no que diz respeito ao aproveitamento sustentável de suas frações lignocelulósicas e representam o maior potencial de geração de biocombustíveis de segunda geração através desta tecnologia.

2.5. Composição de materiais lignocelulósicos

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, sendo compreendidas, majoritariamente, pelos resíduos agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras de angiospermas e gimnospermas (SZENGYEL, 2000). A estrutura lignocelulósica refere-se à parte do vegetal que forma sua parede celular, composta por estruturas fibrosas, constituídas basicamente por polissacarídeos (40% a 60% de celulose e 20% a 40% de hemicelulose), associados a uma estrutura macromolecular contendo grupos aromáticos, a lignina (15% a 25%).

Esses materiais, em geral, possuem em sua composição cerca de 65% a 75% de polissacarídeos (em base seca), que contêm em suas unidades monoméricas valiosos glicídios (açúcares). A estrutura hemicelulósica, diferentemente da celulose, não apresenta cristalinidade sendo, portanto, mais suscetível à hidrólise química sob condições mais brandas (PEREIRA JR., 2006). A Figura 2.12 ilustra a estrutura da parede celular de biomassas lignocelulósicas.

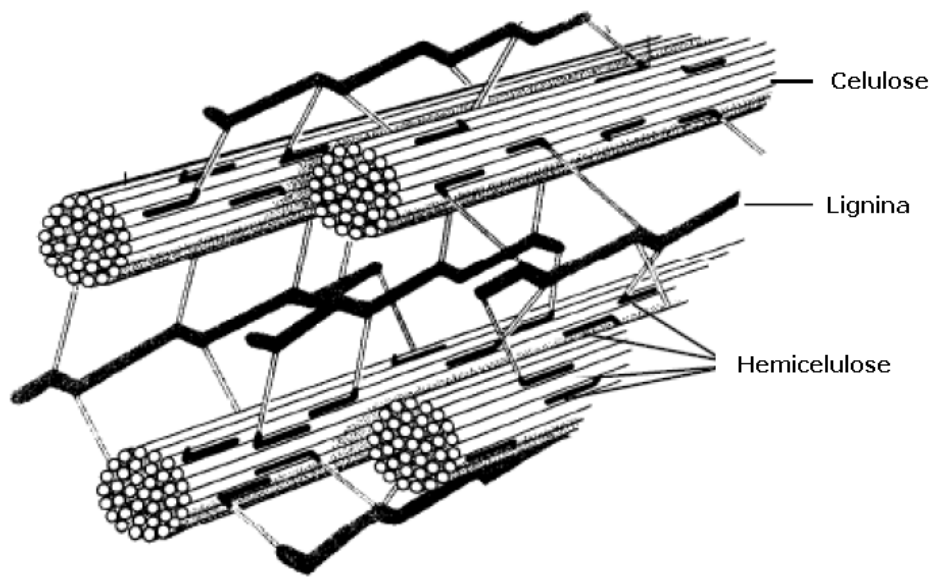


Figura 2.12. Estrutura da parede celular de biomassas lignocelulósicas.
Fonte: Adaptado de SHLESER (1994)

Conforme apresentado na Tabela 2.3, a composição dos resíduos lignocelulósicos varia de acordo com a sua fonte; assim como a forma e o tamanho da parede celular dos materiais lignocelulósicos variam de espécie para espécie, sua composição química apresenta-se distintamente entre representantes lignocelulósicos (SCHLITTLER, 2006).

Tabela 2.3. Constituintes básicos de alguns materiais lignocelulósicos.

	Sabugo de milho	Palha de Trigo	Palha de arroz	Bagaço de cana	Semente de algodão	Jornal impresso	Resíduos urbanos
Glicídeos (%)							
Glicose	39,0	36,6	41,0	38,1	20,0	64,4	40,0
Manose	0,3	0,8	1,8	n.d	4,1	16,6	8,0
Galactose	0,8	4,4	0,4	1,1	0,1	n.d.	n.d.
Xilose	14,8	19,2	14,8	23,3	4,6	4,6	14,0
Arabinose	4,2	4,4	4,5	4,5	4,3	0,5	4,0
Outros (%)							
Lignina	15,1	14,5	9,9	18,4	17,6	21,0	20,0
Cinzas	4,3	9,6	4,4	4,8	14,8	0,4	1,0
Proteínas	4,0	4,0	n.d	4,0	4,0	n.d	n.d

Fonte: LEE (1997); PEREIRA (2006), n.d. – medidas não determinadas.

A Tabela 2.4 apresenta a composição de alguns materiais lignocelulósicos, expressa em suas três principais frações. De uma forma geral, a celulose encontra-se em maiores proporções, seguida da hemicelulose e, por fim, da lignina.

Tabela 2.4. Composição de alguns materiais lignocelulósicos.

Material	Composição (%)				Referência
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros	
Bagaço de cana	36	28	20	NR	2
Palha de cana	36	21	16	27	1
Palha de milho	36	28	29	NR	2
Sabugo de milho	36	28	NR	NR	2
Palha de trigo	39	36	10	NR	2
Palha de arroz	33	26	7	NR	3

Fonte: (1)SHLESER (1994), (2)OLSSON & HAHN-HÄGERDAL (1996), (3)AWAFO (1997)
NR: Valores não reportados.

2.5.1. Fração celulósica

A celulose é um polissacarídeo não-ramificado que consiste em ligações β -1,4 glicídicas de unidades de anidroglicose (D-glicopiranoose). Celobioses, dissacarídeos 4-O- (β -D-glicopiranosil-D-glicopiranoose), são as unidades repetidas do polímero. Em celuloses de origem natural, as correntes são alinhadas formando um complexo fibrilar, sem estruturas cristalinas ou amorfas. Estas fibrilas mantêm-se unidas por meio de ligações intermoleculares do tipo *ligações de hidrogênio*, que são fracas individualmente, mas coletivamente atuam com grande resistência perante a hidrólise (PEREIRA JR. *et al.*, 2008). A Figura 2.13 ilustra a estrutura química da celulose.

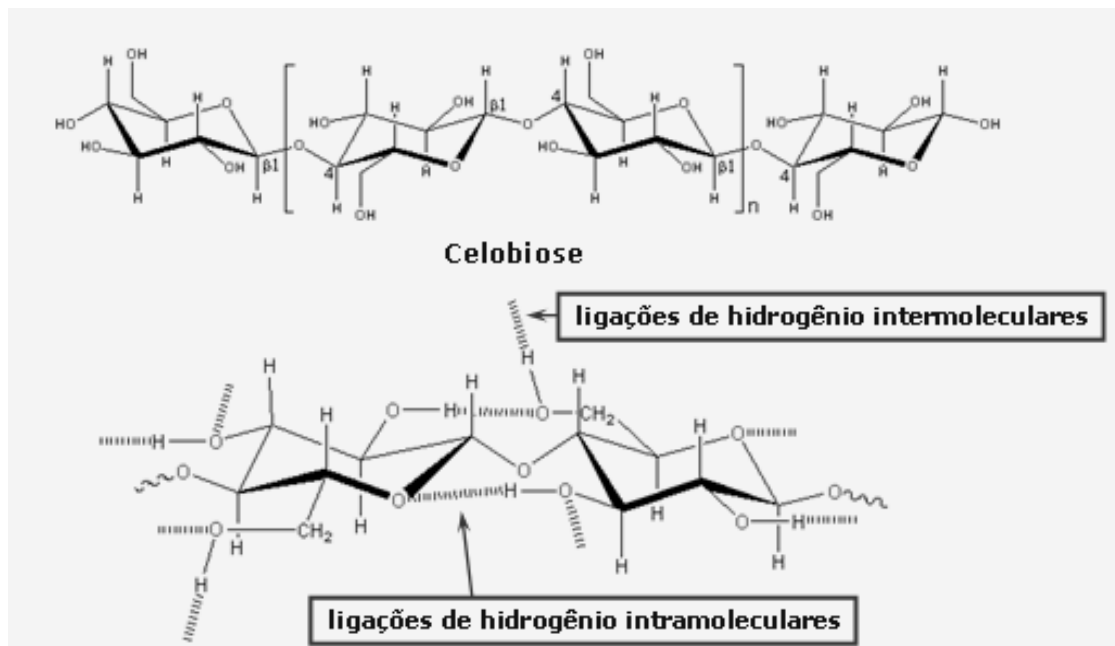


Figura 2.13. Estrutura química da Celulose.
Fonte: COUGHLAN (1985)

2.5.2. Fração hemicelulósica

A hemicelulose, um heteropolissacarídeo constituído por unidades de pentoses e hexoses presentes numa faixa entre 100 a 200 unidades, também vem apresentando grande potencial biotecnológico. Sua estrutura é formada por moléculas de manose, glicose, arabinose, galactose, alguns ácidos orgânicos e principalmente xilose, e devido a

isto é também chamada de xilana. Destes açúcares, os que merecem destaque são a glicose, como descrito anteriormente, e a xilose que vem recebendo notória atenção em processos de produção de etanol e adoçantes (SCHLITTLER, 2006).

A Figura 2.14 ilustra a estrutura de uma hemicelulose de gimnosperma, na qual a cadeia linear principal representa a xilana.

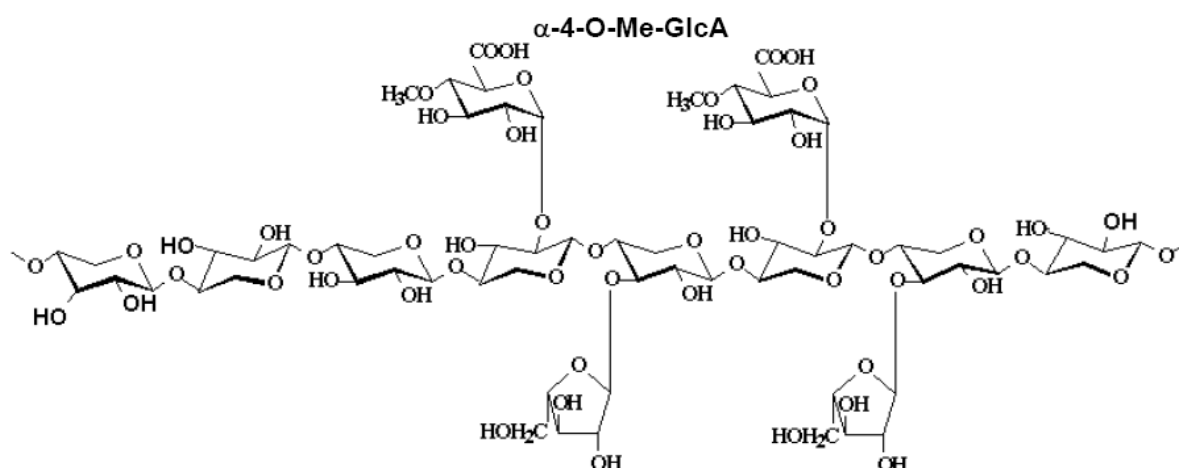


Figura 2.14. Estrutura da hemicelulose de uma gimnosperma α -4-O-Me-GlcA: Ácido α -4-O-metilglucurônico.

Fonte: SUNNA & ANTRANIKIAN (1997)

2.5.3. Lignina

A lignina é uma macromolécula aromática heterogênea formada por ligações éter biologicamente estáveis (HIGUCHI, 1982). É convencionalmente definida como uma rede hidrofóbica complexa de unidades fenilpropanóidicas derivadas da polimerização oxidativa de três álcoois precursores (originados por metoxilação do ácido p-hidroxicinâmico), que dão origem às subunidades p-hidroxifenil, guaiacil e siringil (Figura 2.15). Esses precursores podem se ligar a diversos sítios, formando um complexo polimérico com grande variedade de ligações intermoleculares (pelo menos 20) (SEDEROFF *et al.*, 1999).

A lignina de gimnosperma é exclusivamente composta por resíduos derivados do ácido coniferílico (lignina tipo G), enquanto que ligninas de angiosperma contêm resíduos

derivados dos álcoois coniferílico e sinapílico (ligninas tipo GS) e ligninas de gramas e herbáceas contêm resíduos dos três precursores citados (ligninas tipo HGS) (RAMOS, 2003). No que tange ao bagaço de cana-de-açúcar, que é classificado como uma gramínea (SAIJONKARI-PAHKALA, 2001), é reportado que este possui lignina do tipo HGS, com predominância de unidades de p-hidroxifenil (RUGGIERO *et al.*, 2006; HOAREAU *et al.*, 2004). No entanto, sabe-se que os polímeros derivados do álcool sinapílico é que são os principais responsáveis pela ligação com a fração hemicelulósica contida nessa biomassa (SUN *et al.*, 2004).

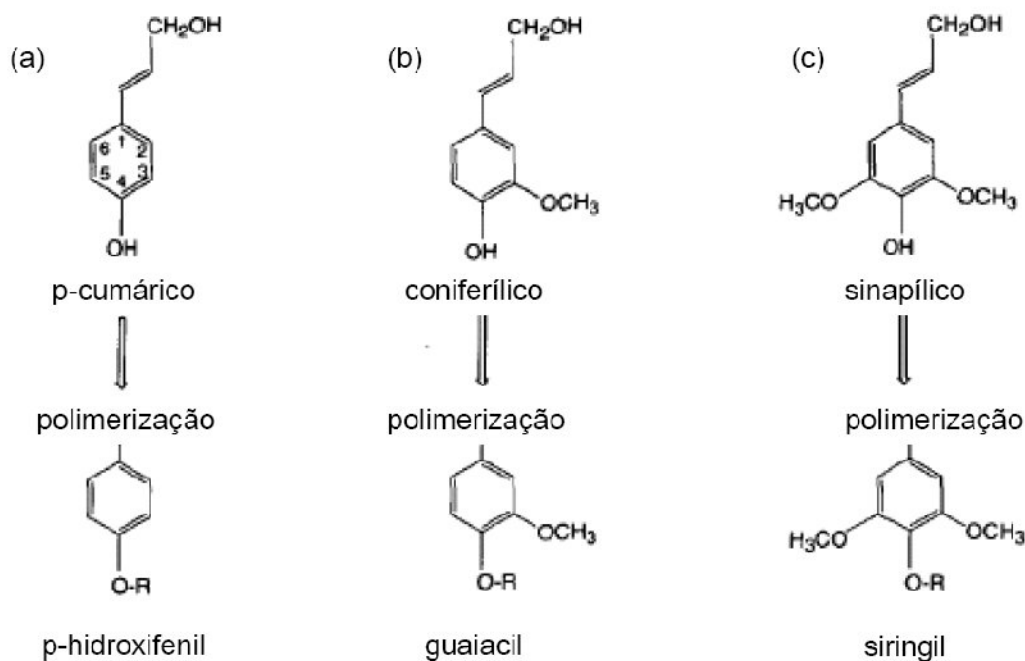


Figura 2.15. Precursores estruturais e resíduos polimerizados da lignina:
 (a) Álcool cumárico; (b) Álcool coniferílico; (c) Álcool sinapílico.
 Fonte: Adaptado de WHETTEN & SEDEROFF (1995)

2.6. Separação dos componentes da biomassa lignocelulósica

A produção de biocombustíveis e outros produtos é possível utilizando-se materiais lignocelulósicos segundo a plataforma sucro-química, mediante uma separação de seus componentes principais. Para isto, o pré-tratamento é essencial, visando a desorganização do complexo lignocelulósico e como consequência aumento da acessibilidade das enzimas às moléculas de celulose (PEREIRA JR *et al.*, 2008).

O pré-tratamento é composto por uma série de operações que, aplicadas aos materiais lignocelulósicos, são capazes de quebrar as ligações que unem as macroestruturas. Estas operações são responsáveis pela adequação da matéria-prima, neste caso o bagaço, às condições de transformação por parte dos micro-organismos. Estas podem ser classificadas como físicas, físico-químicas, químicas e biológicas, conforme o agente que atua na alteração estrutural (SCHLITTLER, 2006). A Figura 2.16 mostra um esquema simplificado para a separação dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos.

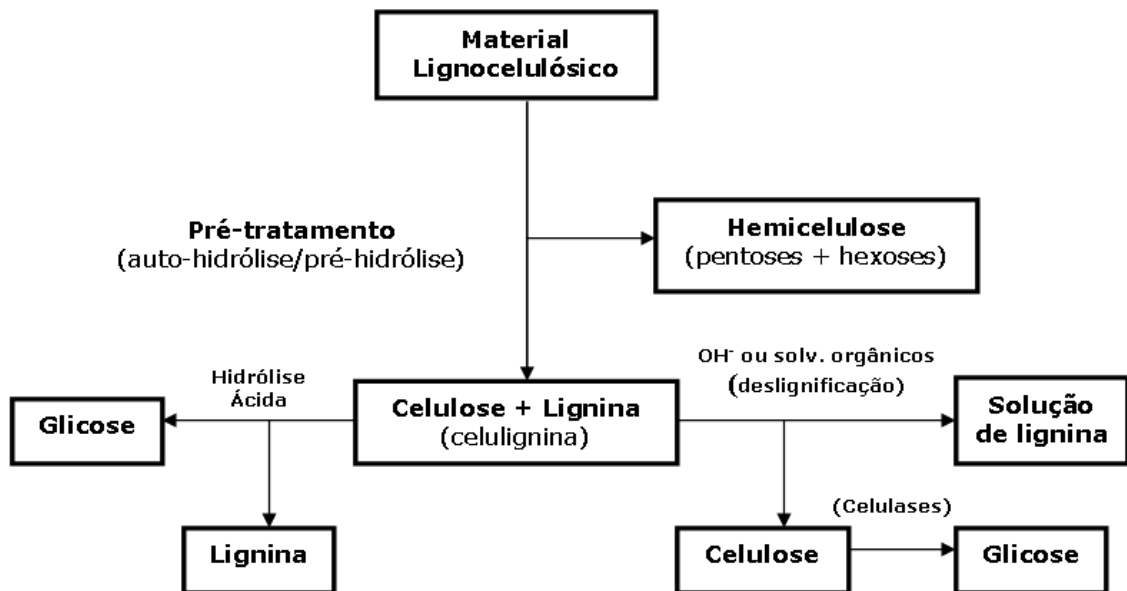


Figura 2.16. Separação dos componentes Lignocelulósicos.
Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008)

Os pré-tratamentos físicos são aqueles caracterizados pela fragmentação do material através de uma ação mecânica, seja por trituração, moagem ou esfarelamento, e esta fragmentação não altera a sua composição química (SZCZODRAK & FIEDUREK, 1996).

Os tratamentos físico-químicos consistem na submissão do material a altas temperaturas, catalisados ou não, por agentes químicos; caracterizam-se pelas condições

rústicas e até brandas de temperatura que são utilizadas. Segundo SCHLITTLER (2006), entre os pré-tratamentos físicos destacam-se:

- Explosão a vapor ou auto-hidrólise (NEGRO *et al.*, 2003);
- Explosão por amônia – AFEX - (TEYMOURI *et al.*, 2005);
- Explosão por CO₂ (HOHLBERG *et al.*, 1989);
- Tratamento alcalino – LIME –(KIM & HOLTZAPPLE, 2006);
- Hidrotermólise (MOSIER *et al.*, 2005).

Existe uma infinidade de possibilidades para se pré-tratar os materiais lignocelulósicos quimicamente, tendo cada uma características e resultados variados. Não existe um processo universal, pois cada material requer um tipo de tratamento devido a diferenças em sua estrutura química. Os mais conhecidos e desenvolvidos são: Hidrólise Ácida, Ozonólise, Deslignificação oxidativa, Processo organosolv, entre outros. Nos pré-tratamentos biológicos são utilizados biocatalisadores para hidrolisar as fibras. Tais agentes são de natureza microbiana e/ou enzimática, principalmente fungos filamentosos e actinomicetos. Alguns pré-tratamentos se processam sob condições tão extremas que além de separar as frações e hidrolisá-las em seus monômeros, são capazes de degradar as moléculas em subprodutos indesejáveis. Isto é muito comum nos processos com temperaturas muito elevadas, por longos tempos de exposição ou com elevadas concentrações de ácidos (SCHLITTLER, 2006). Esses subprodutos podem causar efeitos inibitórios nos processos fermentativos e por isso requerem uma posterior destoxificação, contudo isso varia de acordo com o micro-organismo empregado (PALMQVIST & HAHN-HÄGERDAL, 1999).

PEREIRA JR. (2006) observa que a decisão de usar um ou outro processo de hidrólise depende também do tipo de material lignocelulósico empregado. Na hidrólise da hemicelulose (que ocorre em condições mais brandas do que no caso da celulose), a estratégia tem sido a utilização de ácido sulfúrico diluído. No caso da celulose, como a hidrólise química requer condições de alta severidade (elevadas temperaturas, grandes

tempos de exposição e altas concentrações de ácido), pela maior resistência ao ataque hidrolítico, o uso da hidrólise enzimática seria mais indicado (pela ausência de condições severas); tal estratégia tecnológica difere da concepção de processos antigos em que se buscava a hidrólise química conjunta da celulose e da hemicelulose, pois são polissacarídeos com diferentes suscetibilidades ao ataque hidrolítico.

Uma planta industrial que integra os processos físicos, químicos e biológicos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, produtos químicos de alto valor agregado e energia, é conhecida como Biorrefinaria segundo FONTES JR. (2007).

2.7. Conceito de Biorrefinaria

Em síntese, biorrefinaria é um termo relativamente novo que se refere ao uso de matérias-primas renováveis e de seus resíduos, de maneira integral e diversificada, para a produção, por rota química ou biotecnológica, de uma variedade de substâncias e energia, com a mínima geração de resíduos e emissões de gases poluidores (PEREIRA JR., 2006). O conceito faz sentido se for empregada uma matéria-prima abundante, barata e específica, como a biomassa lignocelulósica, ao contrário das distintas fontes atualmente empregadas para produção de etanol e que competem com outros usos, como o petróleo foi um dia. O apoio do governo à indústria visa desenvolver biorrefinarias capazes de competir economicamente com as refinarias de petróleo (BASTOS, 2007).

A utilização de biomassas lignocelulósicas dentro do contexto de Biorrefinaria é baseada em duas plataformas diferentes: sucro-química e termoquímica, ambas as plataformas convergem para a obtenção de uma variedade de produtos valiosos. A plataforma sucro-química faz uso de processos químicos e bioquímicos na conversão de açúcares provenientes de tratamento hidrolítico (químico e/ou enzimático) da biomassa (PEREIRA JR. *et al.*, 2008). Nas Figuras 2.17, 2.18 e 2.19 observam-se produtos que podem ser obtidos por meio da plataforma sucro-química utilizando como matéria-prima biomassas lignocelulósicas (PEREIRA JR. *et al.*, 2008).

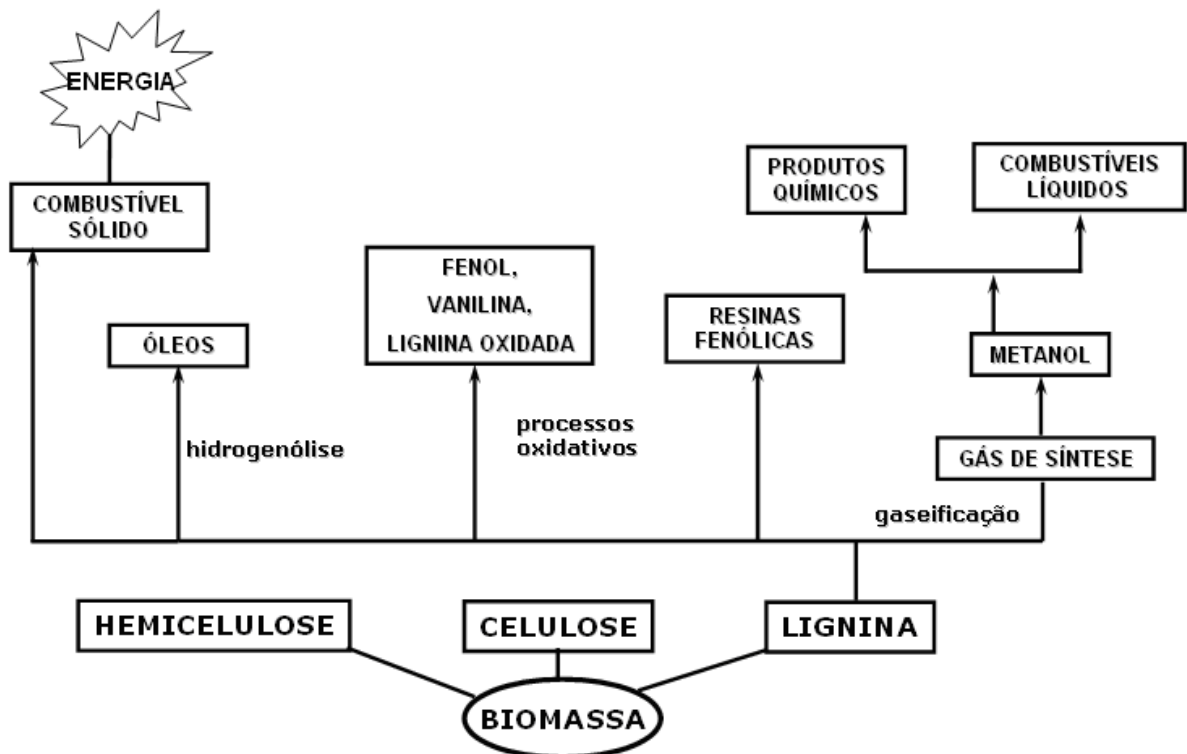


Figura 2.17. Produtos obtidos a partir da lignina.
 Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008)

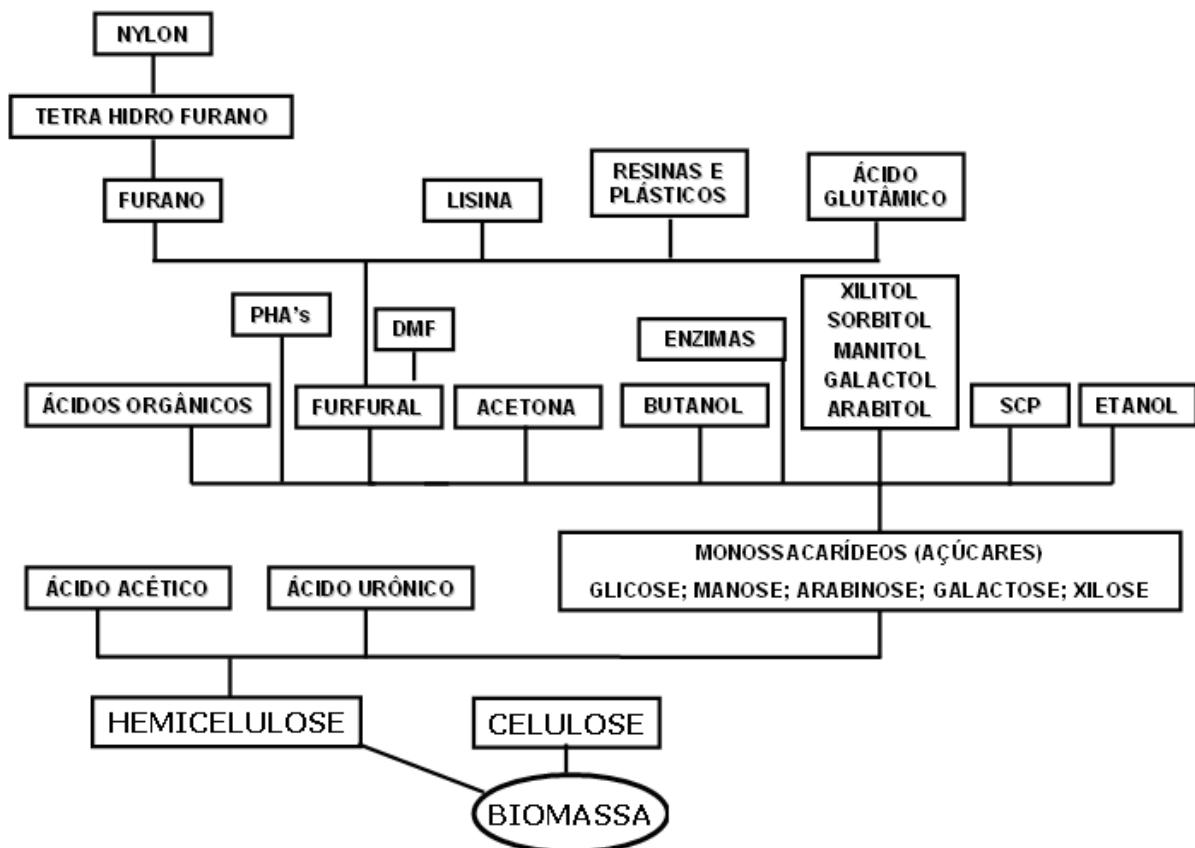


Figura 2.18. Produtos obtidos a partir da hemicelulose.
 Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008)

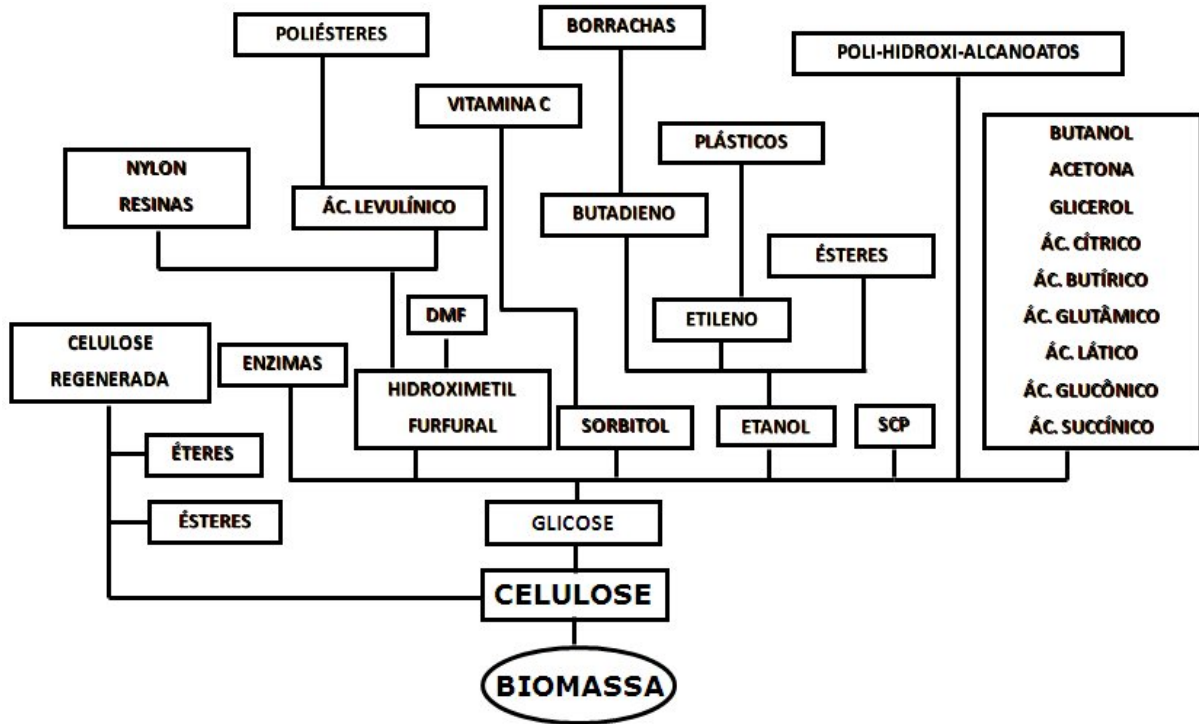


Figura 2.19. Produtos obtidos a partir da celulose.
 Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008)

Em médio e longo prazo, os avanços em co-produtos deverão levar à implementação de biorrefinarias com utilização mais eficiente da sacarose e dos resíduos da cana (bagaço e palha), representando importantes “saltos” tecnológicos. As perspectivas de utilização eficiente dos resíduos lignocelulósicos da cana devem considerar seu enorme potencial para produzir energia ou materiais (MACEDO, 2007). Resumindo, em uma Biorrefinaria a biomassa vegetal é utilizada para produzir uma gama de produtos como: ração animal, polímeros, lubrificantes, fertilizantes, biocombustíveis, etc.

2.8 Biocombustíveis

O potencial energético das reservas de petróleo já conhecidas é limitado, vários estudos sugerem que o pico global de seu processamento se encontra entre 1996 e 2035. As tecnologias energéticas oriundas da biomassa usam como matéria-prima excedente os resíduos de vegetais, produzindo energia com emissões gasosas, que contribuem nocivamente ao aquecimento global e efeito estufa, em quantidades menores

que a de combustíveis fósseis (SHEEHAN *et al.*, 1998). Em países desenvolvidos há uma tendência de crescimento na busca do emprego de tecnologias modernas de conversão eficiente de bioenergia, produzindo biocombustíveis comercialmente competitivos com combustíveis fósseis (PUHAN *et al.*, 2005).

Biocombustível é o termo adotado para combustíveis líquidos ou gasosos utilizados no setor de transporte que predominantemente são produzidos de biomassas. Uma variedade de combustíveis líquidos podem ser produzidos utilizando a biomassa como matéria-prima tais como etanol, metanol, biodiesel, diesel de *Fischer-Tropsch*; e também combustíveis gasosos como hidrogênio e metano. Os biocombustíveis líquidos são usados principalmente em veículos, mas também podem ser usados em turbinas destinadas à geração de eletricidade (DEMIRBAS, 2008).

Há vários fatores para que os países industrializados invistam em tecnologias modernas na produção de biocombustíveis (DEMIRBAS, 2007), que incluem razões de segurança energética, benefícios ao ambiente e até questões sócio-econômicas relacionadas ao setor rural. Devido aos poucos malefícios trazidos ao ambiente, os biocombustíveis participarão de uma grande fatia do mercado de combustíveis de automóveis até a próxima década.

Segundo DEMIRBAS (2008), as vantagens no uso de biocombustíveis são:

- (a) tecnologia madura e facilmente acessível para a produção a partir de biomassas;
- (b) os poluentes emitidos, em virtude de sua combustão, são apenas compostos de carbono, não contribuindo para a formação da chuva ácida;
- (c) têm um potencial considerável na redução de emissões gasosas nocivas ao ambiente;
- (d) potencialidade no desenvolvimento econômico sendo promotores da inclusão social, e
- (e) são biodegradáveis e contribuem para a sustentabilidade (PUPPAN, 2002).

Diferentemente dos biocombustíveis de 1ª geração, os de 2ª geração são produzidos a partir de materiais da biomassa lignocelulósica, cujo processamento é uma das mais promissoras tecnologias em fase de desenvolvimento. Essas novas tecnologias de processamento de biocombustíveis são fundamentais, principalmente nos países desenvolvidos em que as matérias-primas hoje utilizadas competem com a produção de alimentos e os custos de produção são ainda altos em comparação com o petróleo ou o etanol da cana. Sua importância também decorre de se extrair mais combustível da mesma área de terra e da disponibilidade da biomassa, uma matéria-prima praticamente sem valor (*Technology Review*, 2006). A produção de biocombustível lignocelulósico emerge, assim, como um novo paradigma mundial, dentro do contexto de biorrefinaria.

O Brasil tem potencial para ser o principal receptor de recursos de investimento provenientes do mercado de carbono, no segmento de produção e uso de bioenergia, demonstrando então maturidade a curto e médio prazo para produzir biocombustíveis de segunda geração, com grande utilização do bagaço de cana-de-açúcar excedente proveniente da indústria sucro-alcooleira (PEREIRA, 2006). Biocombustíveis como o etanol e 2,5-dimetilfurano (DMF) podem ser obtidos a partir de frações lignocelulósicas (Figuras 2.18 e 2.19) dentro do contexto de biorrefinaria.

Sendo o etanol o único combustível líquido renovável produzido em larga escala e ainda apresentando algumas limitações como: baixa densidade energética, alta volatilidade e caráter hidrofílico, sendo facilmente contaminado pela água; faz com que os pesquisadores busquem uma alternativa energética sustentável minimizando estes gargalos. Neste trabalho é apresentada a descrição de um processo (enzimático e químico) da plataforma sucro-química para a produção de DMF, um potencial substituto ao etanol e a gasolina para ser utilizado em veículos de transporte.

CAPÍTULO 3

3. O BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO DIMETIL-FURANO

3.1. Derivados furânicos

É muito importante o interesse científico no desenvolvimento de novas tecnologias para a conversão de recursos renováveis em energia sustentável e materiais químicos, já que envolve questões ambientais, políticas, e econômicas associadas à dependência que a sociedade tem no uso do petróleo como matéria-prima. Além de produzir a maioria de combustíveis utilizados no setor de transporte, o petróleo também serve como matéria-prima de aproximadamente 95% de produtos químicos orgânicos usados em nossa sociedade (CHISTENSEN *et al.*, 2008).

A cadeia produtiva da indústria química é formada por um grande número de blocos que contém substâncias químicas como metanol, benzina, tolueno, xileno, eteno,

propeno, e butadieno. A biomassa é uma fonte alternativa e abundante de compostos de carbono com diferentes tipos de massas moleculares e aplicabilidade, sendo uma potencial matéria-prima renovável e sustentável para a indústria química. Especificamente, moléculas derivadas de biomassa podem servir não só para fornecer uma grande quantidade de substâncias químicas outrora derivadas de petróleo, mas também estabelecer novas alternativas de produtos químicos com propriedades semelhantes às desses produtos petroquímicos atuais. O desafio principal dos pesquisadores é fazer com que a plataforma química que utiliza biomassa como matéria-prima renovável seja auto-sustentável, desenvolvendo técnicas simples e eficientes de pré-tratamento com posterior processamento, minimizando perdas e aumentando a eficiência do processo (ROMAN-LESHKOV & DUMESIC, 2009). Já existem alguns estudos estimando que por volta de 2025 mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas a partir de fontes renováveis (CORREA & PERVAIZ, 2009).

O interesse no estudo dos compostos furânicos é verificado acompanhando-se o aumento do número de publicações e revisões aprofundadas que têm sido reportadas na literatura acerca da preparação e aplicação dos mesmos (BICKER *et al.*, 2003; WERPY & PETERSEN, 2004; HUBER *et al.*, 2005; CHHEDA *et al.*, 2007). Os derivados furânicos, obtidos pela desidratação catalisada por ácidos de açúcares tais como glicose, frutose, e xilose, são uma classe atraente de compostos derivados de biomassa que podem servir de matéria-prima para a produção de substâncias químicas (HUBER *et al.*, 2005; ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2007).

Estes derivados são identificados como substâncias fundamentais na substituição da química industrial de derivados de petróleo pela química de derivados de carboidratos, em virtude do vasto leque de intermediários químicos e produtos finais que podem produzir (BICKER *et al.*, 2005). Especialmente os furânicos 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural são reconhecidos como potenciais precursores renováveis para a produção de biocombustíveis e vários plásticos de alto valor agregado (CORREA & PERVAIZ, 2009).

O HMF pode ser considerado como atuante principal na nova geração de químicos, e é particularmente interessante como material de partida para a preparação de monômeros furânicos, requeridos para a preparação de materiais poliméricos não derivados do petróleo, tais como: poliésteres, poliamidas e poliuretanos (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2006). O HMF também é um intermediário fundamental na produção de 2,5-dimetilfurano (DMF), um novo biocombustível obtido a partir de carboidratos como a frutose (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Inspirando-se no trabalho de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) este capítulo apresenta o DMF como potencial substituto aos combustíveis fósseis utilizados em veículos de transporte, devido às suas características, já que pode ser processado a partir da biomassa. O que vem a seguir mostra tecnologias alternativas para a produção de DMF a partir da frutose, glicose e xilose.


3.2. Dimetil-furano (DMF)

A diminuição da reserva de combustíveis fósseis e o crescente estudo sobre o aquecimento global mostram a necessidade de buscarmos fontes sustentáveis de energia para um futuro próximo. Para os combustíveis serem úteis no setor de transporte, eles devem ter propriedades físicas específicas que permitam uma distribuição, armazenamento e combustão eficientes; estas propriedades atualmente são cumpridas por combustíveis não renováveis derivados do petróleo. O Etanol, o único combustível líquido renovável atualmente produzido em grandes quantidades, tem várias limitações, incluindo baixa densidade energética, alta volatilidade, e devido ao seu caráter hidrofílico, fácil contaminação pela absorção de água da atmosfera (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O trabalho de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) apresenta um processo catalítico para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir da frutose (um carboidrato obtido diretamente da biomassa ou pela isomerização da glicose). O DMF é um derivado furânico que apresenta-se com grande potencial para ser utilizado como combustível

líquido de transporte. A Tabela 3.1 mostra algumas propriedades do DMF relevantes ao estudo desenvolvido neste trabalho.

Tabela 3.1. Propriedades do 2,5-dimetilfurano (DMF)

Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₆ H ₈ O
Número CAS	625-86-5
Massa molar (g.mol ⁻¹)	96,13
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,9
Ponto de Fusão (°C)	-62
Ponto de Ebulição (°C)	92-94

Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

O DMF se equipara a combustíveis convencionais, sendo potencial substituto ao etanol e à gasolina (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007), em virtude de que:

- apresenta densidade energética (30kJ/cm³) maior que a do etanol (24kJ/cm³) e próxima a da gasolina (32,0 – 34,6kJ/cm³);
- possui ponto de ebulição compatível a outros combustíveis (~92°C), 20°C acima do ponto de ebulição do etanol;
- tem caráter hidrofóbico, ou seja, baixa solubilidade em água (2,3g/L), dificultando sua contaminação por ela; enquanto o caráter hidrofílico do etanol faz com que sua solubilidade em água seja infinita, sendo facilmente contaminado pela mesma;
- tem octanagem (RON) semelhante à do etanol (DMF ≅120 e Etanol ≅130);
- uma alternativa à sua produção é via processo híbrido, plataforma química e biológica, com etapas químicas completamente dominadas pelo setor industrial (SCHMIDT & DAUENHAUER, 2007).

Esta solução cria uma nova rota para transformar recursos renováveis abundantes oriundos da biomassa em combustíveis líquidos auto-sustentáveis e potenciais para

serem utilizados no setor de transporte diminuindo a dependência de derivados fósseis como o petróleo (PARIKKA, 2004; RAGAUSKAS *et al.*, 2007).

3.3. Produção de DMF a partir de carboidratos

A seguir são apresentadas estratégias para a produção de DMF via desidratação ácida direta da frutose, isomerização prévia da glicose e hidroximetilação prévia da xilose. O objetivo principal deste trabalho é a produção de DMF via rota híbrida a partir de açúcares contidos nos resíduos gerados no setor sucro-alcooleiro brasileiro, enfoque ao bagaço de cana.

Dar-se-á uma atenção especial a xilose e glicose presente respectivamente nas frações hemicelulósicas e celulósicas do bagaço, que devem primeiramente serem convertidas a frutose, que por meio de desidratação ácida origina um intermediário de suma importância no processo, o 5-hidroximetilfurfural (HMF), que sofre hidrogenação catalítica produzindo então o DMF (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

3.3.1. Produção de DMF via desidratação ácida direta da frutose

A remoção seletiva de cinco átomos de oxigênio da frutose, uma hexose, não só diminui o ponto de ebulição a um valor conveniente para combustíveis líquidos, como também a uma baixa solubilidade em água e um expressivo valor de octanagem (BARLOW *et al.*, 1983), conservando ainda uma alta densidade energética (30kJ/cm³). Esta remoção seletiva de átomos de oxigênio pode ser realizada em duas etapas: primeiro, retirando-se três átomos de oxigênio por desidratação produzindo 5-hidroximetilfurfural (HMF); e em seguida, retirando dois átomos de oxigênio por hidrogenólise produzindo DMF, por meio de dois intermediários 2,5-dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurfural. O composto 2-metilfurano, produzido por meio de álcool furfural, é um subproduto da hidrogenólise, e também possui propriedades semelhantes à de um combustível (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

A Figura 3.1 mostra através de um esquema os compostos relevantes, além de outros intermediários formados no processo de produção de DMF a partir da frutose. É claro que para uma melhor compreensão do que é proposto nesta dissertação também são fornecidos alguns valores de ponto de ebulição, octanagem e solubilidade em água.

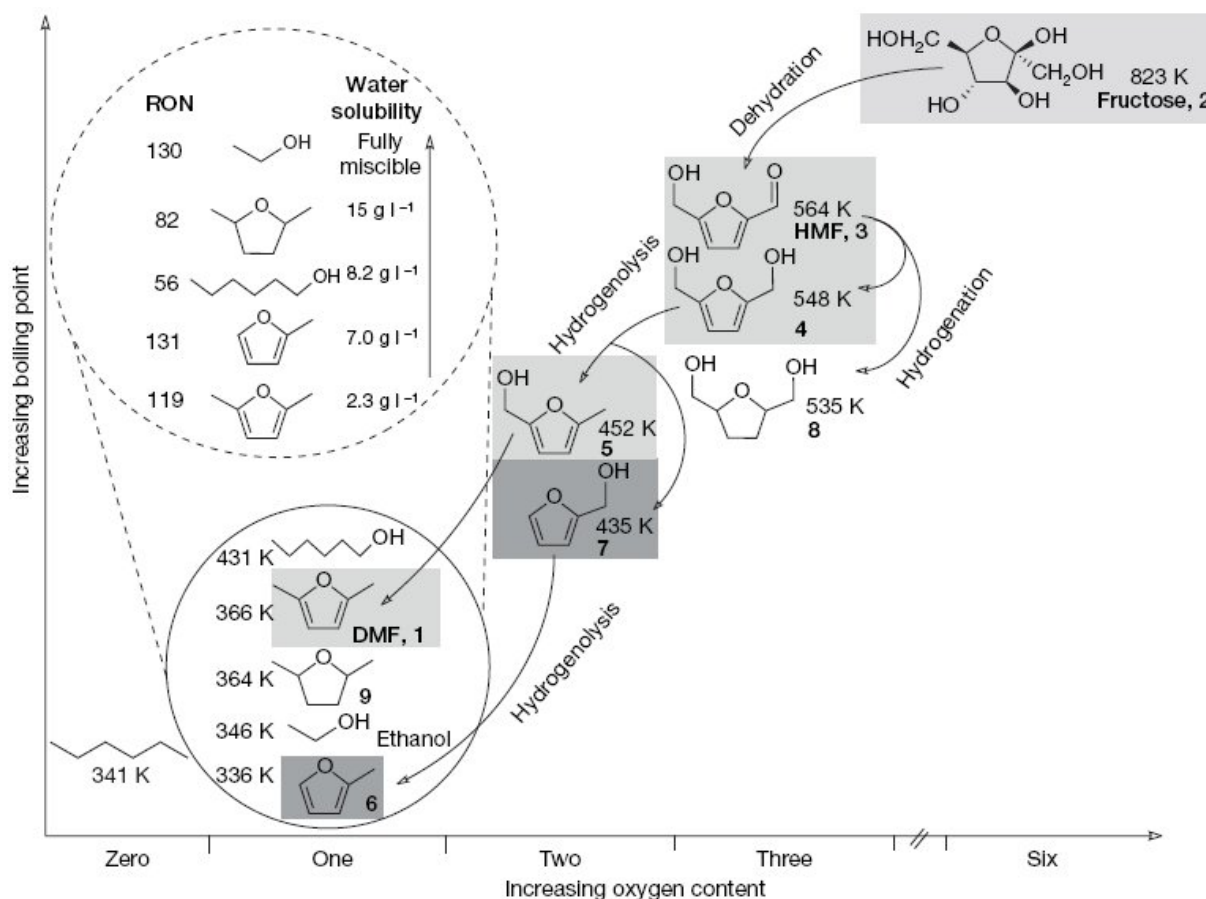


Figura 3.1. Produção de DMF a partir da frutose. 2,5-dimetilfurano (DMF,1); D-frutose (2), 5-hidroximetilfural (HMF,3); 2,5- dihidroximetilfurano (4); 2-metil,5-hidroximetilfurano (5); 2-metilfurano (6); Álcool furfural (7); 2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano (8); 2,5-dimetiltetrahidrofurano (9); Octanagem (RON).
Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

O primeiro passo de produção de DMF envolve a desidratação ácida da frutose, produzindo HMF em um reator bifásico. O HMF possui alto ponto de ebulição quando comparado a outros combustíveis utilizados no setor de transporte (Figura 3.1), ou seja, ele deve ser processado então a novos produtos. Por meio da fase orgânica presente na Figura 3.2, extrai-se o HMF que em seguida é convertido a DMF por hidrogenólise, utilizando um catalisador de cobre-rutênio (CuRu). Além das reações de desidratação e

hidrogenólise, o processo exige duas etapas de separação, a primeira etapa é apresentada a seguir.

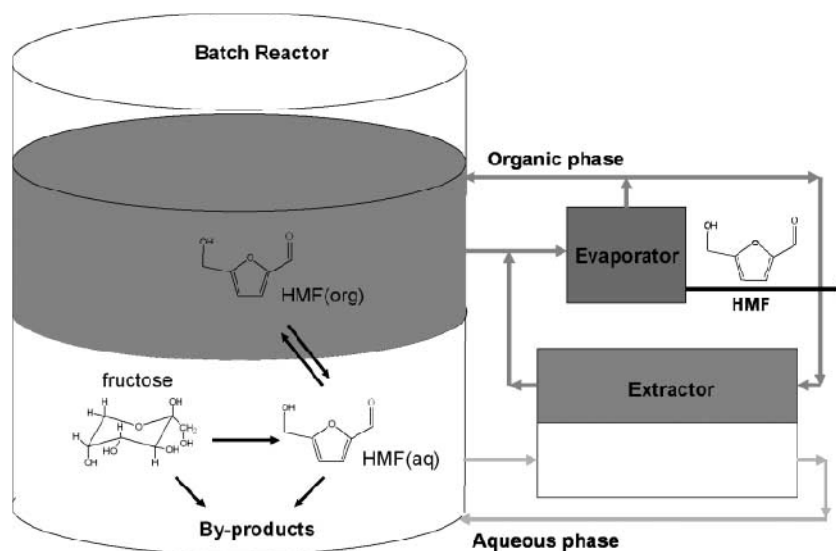


Figura 3.2. Extração e evaporação de HMF pela fase orgânica.
Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2006)

Para aumentar a eficiência do processo, foi desenvolvido um novo sistema catalítico produzindo HMF com altos rendimentos, a partir de soluções concentradas de frutose. Embora muitos dos sistemas catalíticos para a produção de HMF contenham solventes com altos pontos de ebulição, aumentando a quantidade de subprodutos da reação (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2006; BROWN *et al.*, 1982; KUSTER *et al.*, 1990; MOREAU *et al.*, 2004; SZMANT *et al.*, 1981; VAN DAM *et al.*, 1986), tais componentes são prejudiciais para a qualidade final do combustível, e a remoção deles necessita de procedimentos com altos gastos de energia para a purificação. Conclui-se então que HMF pode ser produzido com altos rendimentos pela desidratação da frutose em meio ácido num reator bifásico utilizando solventes com baixo ponto de ebulição, que são excelentes componentes de combustíveis, eliminando assim a necessidade de gastos para a separação líquida final de combustível. A fase aquosa reativa no reator bifásico contém um catalisador ácido e um açúcar, e a fase extratora orgânica contém um solvente parcialmente miscível na fase aquosa (por exemplo, 1-butanol) que continuamente extrai o produto HMF. É muito importante verificar que a adição de um sal à fase aquosa,

melhora a separação de HMF na fase extratora, e aumenta o rendimento de HMF sem o uso de solventes com alto ponto de ebulição (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

A adição de sal para a reação na fase aquosa provoca um aumento de seletividade por meio do efeito *salting-out*, ou seja, os eletrólitos alteram as interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes líquidos, diminuindo a solubilidade tanto nas fases aquosa e orgânica (EISEN *et al.*, 1966; TAN *et al.*, 1999).

Esta seletividade, devido a um solvente específico, depende não só da afinidade do solvente para com HMF, mas também na capacidade do sal em separar ambas as fases. A adição de cloreto de sódio (NaCl) à fase aquosa resultou no maior aumento de seletividade dentre todos os sais testados, além do benefício adicional em permitir valores mais altos de volume na fase orgânica pelo volume na fase aquosa (V_{org}/V_{aq}), aumentando a seletividade de HMF e, mantendo as condições do reator bifásico. A principal função do NaCl é alterar as propriedades do solvente enquanto permanece inerte. Observa-se que a desidratação de frutose na presença de NaCl, mas na ausência de um solvente extrator, leva à mesma seletividade de HMF realizando-se a experiência na ausência de NaCl (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Embora vários solventes extratores possam gerar altas seletividades de HMF, o uso de 1-butanol como um solvente é vantajoso para aplicações de biomassa. Por exemplo, solventes como o 2-butanol são obtidos de produtos derivados do petróleo, pela hidrólise do 2-butenol (NEIER *et al.*, 1982), ao passo que 1-butanol pode ser produzido pela fermentação de carboidratos derivados da biomassa (JONES & WOODS, 1986; RAMEY, 1998).

Também, não como solventes insaturados como tolueno ou metilisobutilcetona (MIBC), o 1-butanol está inerte a reações de adição como a hidrogenólise na reação de desidratação, por ser um composto saturado. Em um experimento proposto, conforme Tabela 3.2, com solução aquosa 30% de frutose, 1-butanol como solvente extrator, fase

aquosa saturada com 35% de NaCl, tem-se uma seletividade de 82% e conversão de 85% a HMF (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Tabela 3.2. Resultados da desidratação ácida de soluções de frutose (30%) e glicose (10%)

Linha	Açúcar	Fase orgânica	Sal (%)	[HCl] (mol.L ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1	Frutose	2-butanol	0 ^a	0,25	58	66
2	Frutose	2-butanol	5	0,25	65	77
3	Frutose	2-butanol	15	0,25	65	85
4	Frutose	2-butanol	25	0,25	75	88
5	Frutose	2-butanol	35	0,25	74	89
6	Frutose	2-butanol	35 ^a	0,25	71	739
7	Frutose	1-butanol	0	0,25	52	71
8	Frutose	1-butanol	35	0,25	85	82
9	Frutose	1-butanol	35	0,12	80	83
10	Frutose	1-butanol	35	0,06	88	82
11	Frutose	1-butanol	35	0,03	77	84
12	Frutose	1-butanol	35	0,01	64	84
13	Frutose	1-hexanol	0	0,25	50	64
14	Frutose	1-hexanol	35	0,25	78	72
15	Frutose	MIBC	0	0,25	50	71
16	Frutose	MIBC	35	0,25	72	77
17	Frutose	Tolueno:2-butanol (5:5)	0	0,25	64	78
18	Frutose	Tolueno:2-butanol (5:5)	35	0,25	74	88
19	Frutose	-	0	0,25	44	55
20	Frutose	-	35	0,25	59	57
21	Glicose	2-butanol	5	0,25	30	36
22	Glicose	2-butanol	35	0,25	56	48

Condições de reação: T=180°C e $(V_{org}/V_{aq})=3,2$. Porcentagem mássica de sal. (a) usado $(V_{org}/V_{aq})=1,6$.

Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

Após o solvente extrair o HMF produzido, segue a etapa de purificação. A evaporação à vácuo em baixas temperaturas (90°C) pode ser usada para separar impurezas voláteis de componentes com volatilidade relativa mais baixa, tal como separar HMF de 1-butanol. Além do mais, a solubilidade de NaCl em solventes como anidridos orgânicos é mais baixa que em água, daí o sal precipitar-se para fora de solução. Assim, a água, o NaCl, a fração de 1-butanol que evapora, e 58% do HCl são recuperados e reciclados ao reator bifásico, ao passo que o líquido purificado contendo

HMF e 1-butanol é enviado para seguinte processamento (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Na seqüência, HMF sofre hidrogenólise sendo convertido a DMF com um catalisador básico de cobre (CuCrO_4). Estudos prévios mostraram que cromato de cobre II seletivamente catalisa a conversão de furfural em álcool furfural e 2-metilfurano, sem hidrogenação excessiva do anel de furano ou decomposição dos produtos (MANLY *et al.*, 1958; RAO *et al.*, 1999; ZHENG *et al.*, 2006), assim, CuCrO_4 deve ser um catalisador eficiente para a hidrogenólise de HMF a DMF. Nestes experimentos, a remessa da fase líquida de hidrogenólise de HMF usando CuCrO_4 mostrou 61% de rendimento (definido como o produto de seletividade e conversão) para DMF e 29% rendimento para 2-metil-5-hidroximetilfurano (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

No entanto, verificou-se que traços de íons cloreto no solvente (introduzidos durante o passo de desidratação e não completamente retirados durante o passo de evaporação) inibem o catalisador CuCrO_4 significativamente. TWIGG *et al.* (2001) explica que a desativação de catalisadores básicos de cobre por concentrações de cloreto é devida a maior reatividade entre os íons cobre (Cu^{2+}) e cloreto (Cl^-) do que entre os íons cobre e cromato (CrO_4^{2-}).

Para diminuir a inibição do catalisador de cobre, desenvolveu-se um catalisador de cobre-rutênio blindado com carbono (CuRu/C) sendo resistente ao cloreto. O estudo inicial feito com este catalisador primeiramente observou-se que o catalisador a base de rutênio e carbono era resistente à desativação na presença de íons cloreto. No entanto, este catalisador convertia HMF principalmente a 2,5-dihidroximetiltetrahydrofurano, que é um sub-produto. Como cobre e rutênio não formam ligas, e cobre tem uma superfície energética menor que rutênio, tem-se um sistema descontínuo (heterogêneo) em que a fase de cobre reveste a superfície do rutênio (HELMS *et al.*, 1978; SINFELT, 1973; SINFELT *et al.*, 1976). Assim, surgiu a hipótese de que um catalisador de CuRu/C pode exibir comportamento semelhante na hidrogenólise com catalisador de cobre combinado

com catalisador de rutênio resistente ao cloreto. Embora o catalisador CuRu/C seja afetado até certo ponto pela presença da espécie cloreto, seu desempenho é notavelmente superior a CuCrO₄ (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Uma alternativa, já que a temperatura máxima deste processo não consegue evaporar o NaCl, poder-se-ia realizar as reações de hidrogenólise em fase vapor utilizando um reator de fluxo, eliminando assim os efeitos dos íons cloreto em CuRu/C. A hidrogenólise em fase vapor usando um 3:2 (Cu:Ru/C) mostra rendimentos entre 76–79% DMF e aproximadamente 5% de intermediários para soluções de HMF com concentrações entre 1,5 e 10% na alimentação. Nenhum dos hidrocarbonetos clorados foram detectados depois de reação.

Tabela 3.3. Rendimento da reação de hidrogenólise na fase vapor em reator de fluxo.

Experimento	Catalisador	Solvente	Pressão (psi) H ₂ (cm ³ /min)*	Alimentação HMF (%)	Rendimento DMF (%)
1	CuCrO ₄	1-Butanol	250,19	1,5	52,0
2	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	1,5	77,0
3	3:2 CuRu/C	1-Butanol	50,19	1,5	62,0
4	3:2 CuRu/C	1-Hexanol	100,42	1,5	78,0
5	3:2 CuRu/C	1-Hexanol	100,42	10,0	78,0
6	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	76,0
7	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	79,0
8	3:2 CuRu/C	1-Butanol	250,19	10,0	76,0
9	3:1 CuRu/C	1-Butanol	250,19	1,5	72,0

*Fluxo de hidrogênio. Fonte: DUMESIC *et al.* (2008)

Assim, mesmo que o processo na fase vapor exija vaporização na alimentação, tal procedimento oferece muitos benefícios quando comparado ao processo na fase líquida, tais como:

- O processo é satisfatório mesmo com o uso de soluções diluídas e também concentradas de HMF;
- O processo em fase vapor, comparado à fase líquida, não gera subprodutos e ainda uma quantidade menor de intermediários é formada;

- os rendimentos obtidos quando usados como solventes 1-butanol ou 1-hexanol também foram alcançados por outro solvente, sem alterar a seletividade;
- embora o catalisador lentamente sofra inibição depois de processar uma certa quantidade de HMF equivalente a 1,7 vezes a massa do catalisador, este pode ser regenerado completamente introduzindo hidrogênio na temperatura da reação (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Outra opção é que DMF pode ser hidrogenado a 2,5-dimetiltetrahydrofurano com um catalisador de rutênio. 2,5-dimetiltetrahydrofurano contém um hidrogênio a mais e o mesmo número de carbonos que DMF, resultando num conteúdo maior de energia. Além disso, 2,5-dimetiltetrahydrofurano pode fornecer estabilidade adicional em armazenamento em períodos de tempo maior porque contém um anel de furano hidrogenado. As propriedades toxicológicas do DMF e 2,5-dimetiltetrahydrofurano não foram completamente estudadas. As informações disponíveis sugerem que DMF não é mais tóxico que conhecidos componentes atuais de combustível, no entanto, estudos em longo prazo devem ser realizados antes destes componentes de furano serem aprovados para uso comercial (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O passo final envolve a separação de DMF do solvente extrator e intermediários produzidos no processo. Os componentes mais voláteis (DMF, 2-metilfurano e água) podem ser separados do solvente e intermediários; a vazão final então pode ser reciclada ao reator de hidrogenólise. Na condensação, os produtos hidrofóbicos DMF e 2-metilfurano separam-se espontaneamente da água. Dependendo das necessidades finais de composição do combustível, um processo de destilação pode ser usado para controlar mais precisamente a distribuição de componentes e também reciclar uma fração do solvente ao reator de desidratação (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Nota-se que a energia necessária para separar DMF de 1-butanol, é de aproximadamente um terço da energia necessária para destilar uma solução aquosa de

etanol produzido por fermentação para aplicações como biocombustível. A eficiência de produção em larga escala de DMF a partir da biomassa aumentaria se houvesse uma quantidade prontamente disponível de glicose. Embora alcancemos rendimentos moderados de HMF diretamente de glicose, a conversão de frutose é mais seletiva (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Neste sentido, processos eficientes já existem produzindo níveis altos de frutose e glicose, tal como isomerização catalisada combinada com processo de separação do bagaço de cana (BROUGHTON & GERHOLD, 1961; HASHIMOTO *et al.*, 1993). Embora permaneçam desafios para a aplicação comercial, esta pesquisa abre um novo caminho para a produção de DMF como um combustível líquido de transporte derivado da biomassa. A Figura 3.3 ilustra o diagrama do processo de conversão de frutose à DMF desenvolvido por ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007).

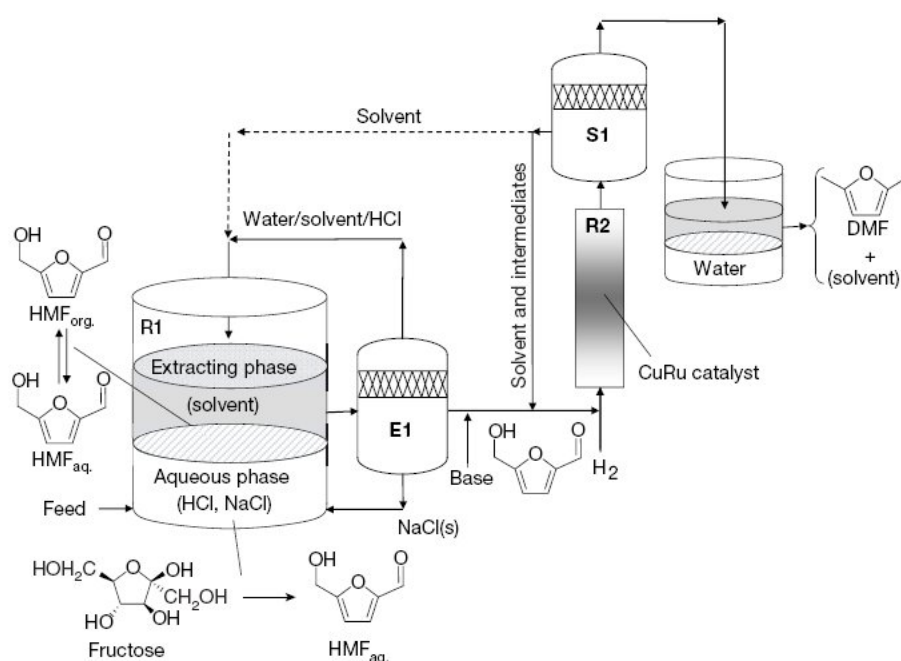


Figura 3.3. Diagrama do processo de conversão de frutose à DMF.
Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

3.3.2. Produção de DMF via isomerização prévia da glicose

O processo de isomerização enzimática da glicose encontra-se largamente empregado no setor industrial (BAKER & CHING, 1980). Os HFCS (*high-fructose corn syrup*) no início da década de 40, século passado, eram definidos como sendo xaropes de milho onde o teor de frutose é de aproximadamente 10% (WARDRIP, 1971). A necessidade de aumentar o teor de frutose levou a tecnologia à produção dos HFS (*high-fructose syrup*) ou EFCS (*enriched-fructose corn syrup*) com teor de frutose entre 50-95% (HASHIMOTO *et al.*, 1983). Apesar disto, alguns autores preferem manter a denominação HFCS mesmo para teores maiores de frutose (MILCENT, 1989).

Entre as inúmeras aplicações dos HFCS, algumas merecem destaque. Pode ser usado em produtos de baixo pH evitando o que ocorreria com a sacarose: uma futura inversão, que alteraria o produto, durante o processamento ou em sua armazenagem (MERMELSTEIN, 1975). Em produtos lácteos e sobremesas congeladas proporciona textura lisa, aumenta o "corpo", permite trabalho a uma temperatura um pouco mais baixa ou a existência de recheios fluidos (efeito crioscópico), dispensa a pasteurização desde que possua alta pureza microbiológica e apresente maior estabilidade nas variações bruscas de temperatura (ROBINSON, 1975). Um de seus maiores consumidores são as indústrias de bebidas refrigerantes, que o utilizam em seus xaropes e concentrados, bem como em seu produto final (WARDRIP, 1971).

A glicose é uma hexose presente na fração celulósica do bagaço de cana-de-açúcar, que poderia adquirir certa preferência na produção de HMF por ser um carboidrato mais abundante quando comparado à frutose, porém, supondo mesmas condições de operação (pH, composição da fase aquosa, solvente extrator, tempo de operação) na desidratação ácida destes carboidratos as conversões e seletividade de frutose são superiores às de glicose quando convertidos a HMF, conforme apresentado na Tabela 3.2 (CHHEDA *et al.*, 2007).

Portanto, é de suma importância quando se utiliza como matéria-prima bagaço de cana-de-açúcar, a conversão de glicose em frutose, a fim de obtermos a matéria prima mais seletiva para a produção de DMF, ou seja, partindo-se da glicose, uma etapa essencial é a *Isomerização Prévia* à frutose seguida da etapa do processo de separação.

A Figura 3.4 apresenta uma alternativa à produção de DMF a partir da glicose presente na fração celulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

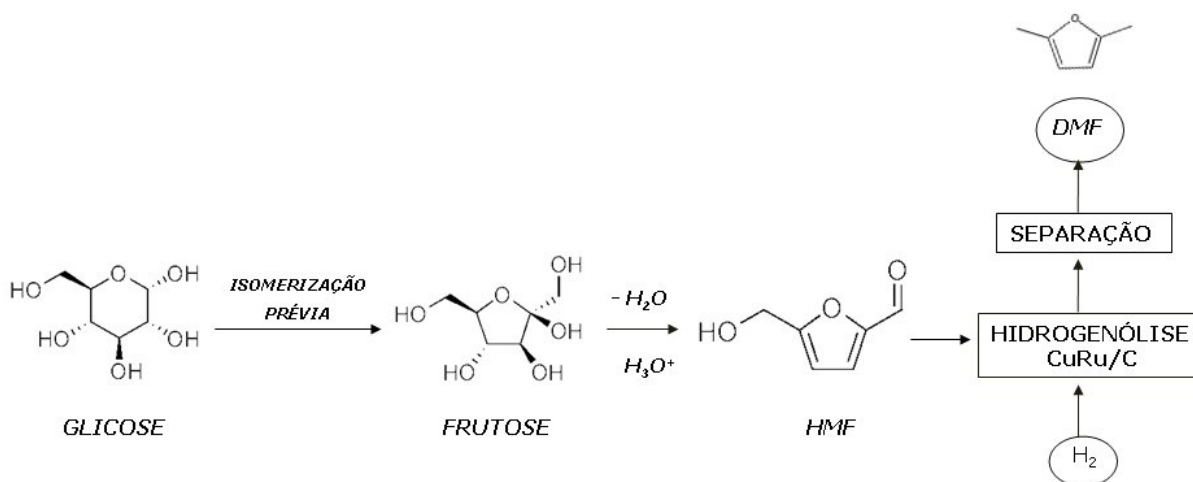


Figura 3.4. Diagrama esquemático do processo de conversão de glicose em DMF.
Fonte: CHHEDA *et al.* (2007)

Glucose isomerase é um catalisador da reação reversível de isomerização de D-glicose a D-frutose (TSUMURA & SATO, 1965). A conversão enzimática de D-glicose a D-frutose é um processo industrial importante, especialmente na produção de xaropes, utilizados na indústria alimentícia, com altos teores em frutose (BHOSALE, RAO, & DESPHANDE, 1996).

Porém, xilose isomerase é uma enzima que não apresenta elevada especificidade isomerizando tanto pentoses como hexoses com rendimentos satisfatórios. Segundo PASTINEN *et al.* (1999) dentre as vantagens na utilização de xilose isomerase, conforme processo descrito na Figura 3.4 destacam-se: a reação ocorre em temperaturas compatíveis a processos industriais; verifica-se formação de produtos mesmo em períodos longos de reação (acima de 1 hora); o meio da reação é ácido (pH 6,8) evitando

a produção espontânea de manose que é favorável em meio alcalino; além do uso de altas concentrações de enzima e pequenas de substrato.

3.3.3. Produção de DMF via hidroximetilação prévia da xilose

Derivados furânicos como o furfural ($C_5H_4O_2$) podem ser produzidos a partir de biomassas como o bagaço de cana-de-açúcar, que contém xilose ($C_5H_{10}O_5$) presente na fração hemicelulósica, por desidratação em meio ácido. Estes compostos têm o potencial em serem substitutos sustentáveis de derivados petroquímicos como plásticos e outros produtos químicos (CHHEDA *et al.*, 2007).

A Tabela 3.4 apresenta alguns valores de eficiência na conversão de xilose a furfural por meio da desidratação ácida em um reator bifásico mediante uso de um solvente orgânico extrator.

Tabela 3.4. Eficiências da desidratação ácida de soluções de xilose (10%)

Açúcar	Composição da fase aquosa (m/m)	Solvente orgânico	pH	Tempo h:min	Rendimento (%)
xilose	5:5 Água:dimetilsulfóxido	7:3 (m/m) MIBC:2-butanol	1,0	0:12	71,0
xilose	5:5 Água:dimetilsulfóxido	7:3 (m/m) MIBC:2-butanol	1,5	0:27	82,0
xilose	5:5 Água:dimetilsulfóxido	7:3 (m/m) MIBC:2-butanol	2,0	0:55	53,0

Condições: HCl como catalisador e temperatura 170°C.

Fonte: CHHEDA *et al.* (2007)

O HMF, intermediário de suma importância na produção de DMF é um composto de seis átomos de carbono, não podendo ser produzido diretamente do furfural processado a partir da xilose presente no bagaço. É possível a conversão de furfural a HMF mediante reação de hidroximetilação usando como reagente excesso de formaldeído (HCOH) na presença de catalisadores como proposto por MOREAU *et al.* (2004). A eficiência desta reação variou de 30% a 50% conforme a utilização ou não de solvente extrator, como o tolueno, na presença de catalisadores ácidos em condições brandas (MOREAU *et al.*, 2004).

A Figura 3.5 apresenta uma alternativa à produção de DMF a partir da xilose presente na fração hemicelulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

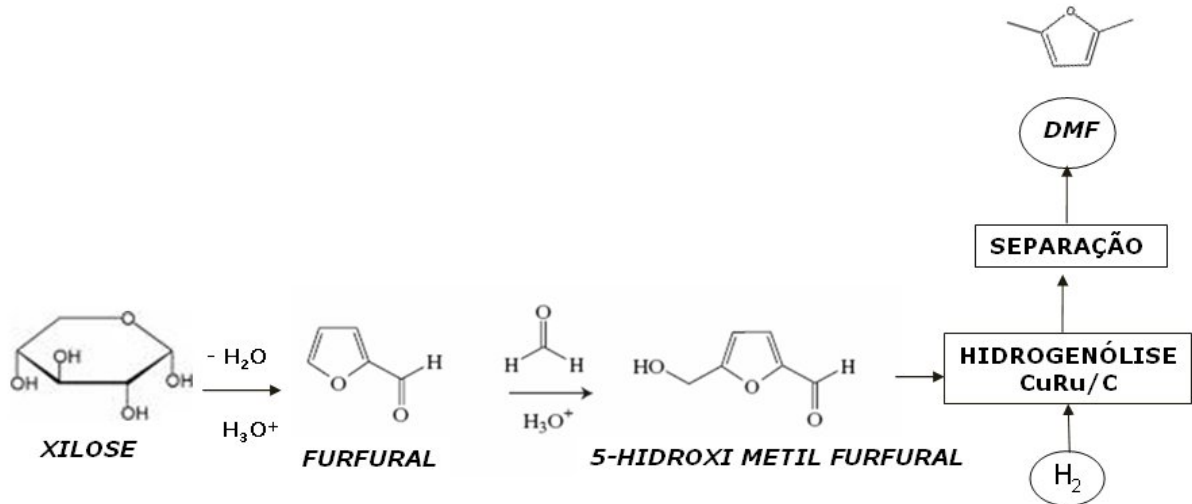


Figura 3.5. Diagrama esquemático do processo de conversão de xilose em DMF.
Fonte: MOREAU *et al.* (2004)

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

4.1. Prospecção Tecnológica

Pensar, debater e modelar o futuro são atividades tão antigas quanto a própria existência do homem. Para se desenhar o futuro é preciso ir além daquilo que é conhecido, permitir a entrada de novas idéias e posicionamentos, compartilhar questões inquietantes e provocativas e, ainda, encontrar linguagem e crença comuns para se estabelecer um padrão mental que permita construir o caminho da mudança (CGEE, 2009).

Os exercícios de prospecção buscam entender as forças que orientam o futuro, além de promover transformações, negociar espaços e dar direção e foco às mudanças. Estes estudos são conduzidos de modo a “construir conhecimento”, buscando agregar

valor às informações do presente, de modo a transformá-las em conhecimento e subsidiar os tomadores de decisão e os formuladores de políticas destacando rumos e oportunidades para os diversos atores sociais (CGEE, 2009).

Um estudo prospectivo envolve o uso de múltiplos métodos ou técnicas, quantitativos e qualitativos, de modo a se obter a complementaridade buscando compensar as possíveis deficiências trazidas pelo uso de técnicas ou métodos isolados. Uma vez que não faz sentido definir uma fórmula pronta para uma metodologia de prospecção, a escolha dos métodos e técnicas e seu uso dependem intrinsecamente de cada situação – considerados aspectos tais como especificidades da área de conhecimento, aplicação das tecnologias no contexto regional ou local, governamental ou empresarial, abrangência do exercício, horizonte temporal, custo, objetivos e condições subjacentes (CGEE, 2009).

4.1.1. Definições

Quando se fala em prospecção, o primeiro ponto a discutir é de natureza terminológica: em inglês, os termos mais empregados são *forecast(ing)*, *foresight(ing)* e *future studies*. Em francês, *Futuribles* e *La Prospective*. Algumas vezes, o termo cenários/*scenarios* tem sido utilizado neste sentido, entretanto, a maioria dos autores o tem classificado como sendo um dos métodos ou técnicas utilizados na realização de estudos prospectivos ou estudos do futuro. *Technology assessment*, ou simplesmente *assessment*, é um termo relacionado aos estudos do futuro, ao *foresight* e ao *forecast* devido ao fato de ser um método pelo qual se procura avaliar os impactos de novos produtos e processos no meio ambiente, nas organizações e na sociedade em geral (CGEE, 2009).

No Brasil vêm sendo utilizados os termos prospecção, prospectiva e estudos do futuro. No entanto, parece ser mais adequado denominar esta atividade como 'prospecção em ciência, tecnologia e inovação' buscando ressaltar a tendência atual de ampliar o alcance deste tipo de estudo, de modo a incorporar elementos sociais,

culturais, estratégicos, fortalecendo o seu caráter abrangente que inclui, necessariamente, as interações entre tecnologia e sociedade (CGEE, 2009).

Neste trabalho a terminologia abordada será o *foresight*, e destacam-se abaixo duas de suas definições clássicas:

Foresight, segundo HORTON (1999), é um "processo de desenvolvimento de visões de possíveis caminhos nos quais o futuro pode ser construído, entendendo que as ações do presente contribuirão com a construção da melhor possibilidade do amanhã".

"Foresight é um processo que se ocupa em, sistematicamente, examinar o futuro de longo prazo da ciência, da tecnologia, da economia e da sociedade, com o objetivo de identificar as áreas de pesquisas estratégicas e as tecnologias emergentes que tenham a propensão de gerar os maiores benefícios econômicos e sociais (MARTIN et al., 1998)."

A reflexão sobre as diferentes abordagens, métodos e técnicas precisam ser vistas como um meio para aperfeiçoar a atividade prospectiva e seus resultados, ou seja, responder adequadamente às indagações quanto ao futuro, em seus diversos níveis e interesses (CGEE, 2009).

4.2. Metodologias para prospectar

Métodos e técnicas tendem a diferir em abordagens e em habilidades requeridas. Podem ser classificados como "*hard*" (quantitativos, empíricos, numéricos) ou "*soft*" (qualitativos, baseados em julgamentos ou refletindo conhecimentos tácitos). Outra classificação possível é avaliar se tais métodos e técnicas tendem a ser "*normativos*" (iniciando o processo com uma nítida percepção da necessidade futura) ou "*exploratórios*" (iniciando o processo a partir da extrapolação das capacidades tecnológicas correntes). Muitos métodos e técnicas atualmente em uso se originam de outros campos do conhecimento tais como modelagens e simulações, e se valem das facilidades aportadas pela tecnologia da informação, possibilitando a coleta e o tratamento de grandes quantidades de dados disponíveis de forma eletrônica de maneira

a permitir a identificação de tendências por meio de processos de “mineração de dados” (CGEE, 2009).

Algumas propostas de classificação dos métodos e técnicas existentes e em uso nas atividades prospectivas foram sugeridas por PORTER *et al.* (1991 e 2004), SKUMANICH & SIBERNAGENAL (1997) e COELHO (2003), dividindo os métodos de prospecção em famílias. A classificação mais recente, proposta por PORTER *et al.* (2004), identifica as seguintes famílias: Criatividade, Métodos Descritivos e Matrizes, Métodos Estatísticos, Opinião de Especialistas, Monitoramento e Sistemas de Inteligência, Modelagem e Simulação, Cenários, Análises de Tendências, e Sistemas de Avaliação e Decisão.

Partindo-se da classificação mais recente de métodos e técnicas em prospectar segundo PORTER *et al.* (2004), a metodologia utilizada neste trabalho enfocará:(1) Monitoramento e sistemas de inteligência; (2) Cenários.

4.2.1. Monitoramento e sistemas de inteligência

Monitoramento e sistemas de inteligência constituem fontes básicas de informação relevante e por isso são comumente utilizados em estudos prospectivos. Monitorar significa observar, checar e atualizar-se em relação aos desenvolvimentos numa área de interesse, definida para uma finalidade bem específica (PORTER *et al.*, 1991). Alguns objetivos possíveis do monitoramento incluem:

- Identificar eventos científicos, técnicos ou socioeconômicos importantes.
- Definir ameaças potenciais, implícitas nesses eventos.
- Identificar oportunidades envolvidas nas mudanças no ambiente.
- Alertar os decisores sobre tendências que estão convergindo, divergindo, ampliando, diminuindo ou interagindo.

Segundo PORTER *et al.* (1991), no seu sentido estrito, o monitoramento não é uma técnica de prospecção. No entanto, é a mais básica e amplamente utilizada porque

provê o pano de fundo necessário no qual a prospecção se baseia e, assim sendo, é fundamental. Pode ser usado para buscar todas as fontes de informação e produzir um rico e variado conjunto de dados. As principais fontes em que se baseia são as de natureza técnica (revistas, patentes, catálogos, artigos científicos etc). Optou-se neste trabalho por abordar a análise de patentes.

4.2.1.1. Análise de patentes

Patentes trazem grandes vantagens para as empresas, pois permitem uma boa visualização do mercado, permitindo um excelente nível de resumo das informações relevantes (tecnologia, mercados, parcerias); são fontes de informação para o acompanhamento do desenvolvimento tecnológico dos países (CANONGIA, 2008).

A análise de patentes é baseada no pressuposto de que o aumento do interesse por novas tecnologias se refletirá no aumento da atividade de P&D e que isso, por sua vez, se refletirá no aumento de depósito de patentes. Assim, presume-se que se podem identificar novas tecnologias pela análise dos padrões de pedidos de patentes em determinados campos. Os resultados são muitas vezes apresentados de forma quantificada, mas seu uso no processo decisório tem por base uma avaliação qualitativa (CGEE, 2009).

4.2.2. Cenários

Cenários representam uma descrição de uma situação futura e do conjunto de eventos que permitirão que se passe da situação original para a situação futura. O futuro é múltiplo e diversos futuros potenciais são possíveis: o caminho que leva a um futuro ou outro não é necessariamente único. A descrição de um futuro potencial e a progressão em direção a ele representa um cenário (GODET & ROUBELAT, 1996).

Existem duas grandes categorias de cenários: exploratórios e antecipatórios. Os cenários exploratórios indicam as tendências passadas e presentes e o desdobramento em tendências futuras; os cenários antecipatórios, também chamados de normativos,

são construídos com base em visões alternativas de futuros, indicando cenários desejáveis e cenários a serem evitados. Esses cenários podem também indicar tendências ao contrapor desenvolvimentos extremos e acontecimentos desejáveis (CGEE, 2009).

A construção do cenário é constituída por três fases (CGEE, 2009):

1. a construção da base, na qual são definidos a formulação de um problema, a identificação do sistema e seu exame por meio de suas principais variáveis, e a análise dos atores e suas estratégias;
2. busca e identificação do conjunto de possibilidades e redução da incerteza, na qual podem ser listadas as possibilidades futuras usando um conjunto de hipóteses que se relacionam com a continuidade ou interrupção de tendências;
3. desenvolvimento de cenários, que podem ser desde concepções embrionárias, dado que podem ainda ser baseados em conjuntos de hipóteses restritas, ou cenários já implementados. Nessa fase devem ser descritas as rotas a serem perseguidas para se atingir os cenários desejados.

A seguir apresentam-se todas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa, incluindo análise do depósito de patentes dos derivados furânicos e a construção de um cenário para a produção de DMF dentro do contexto de biorrefinaria a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar produzido no setor sucro-alcooleiro brasileiro. Para isso, utilizou-se como base o ano de 2013 com o intuito de extrapolar o trabalho de PEREIRA (2006) calculando-se também a estimativa de produção de DMF para os resíduos disponíveis produzidos no cultivo de trigo, milho e arroz.

O levantamento das informações foi realizado através de documentos do Governo, de periódicos contidos no Portal CAPES e no site *Science Direct*, e em páginas da Internet; para a obtenção dos dados referentes à análise de patentes foi utilizada a

plataforma *Derwent Innovation Index*. Foram criadas equações com o objetivo de esquematizar a metodologia para realização das estimativas. Para a configuração de alguns gráficos e figuras foi utilizado o software *STATISTICA 7.0*.

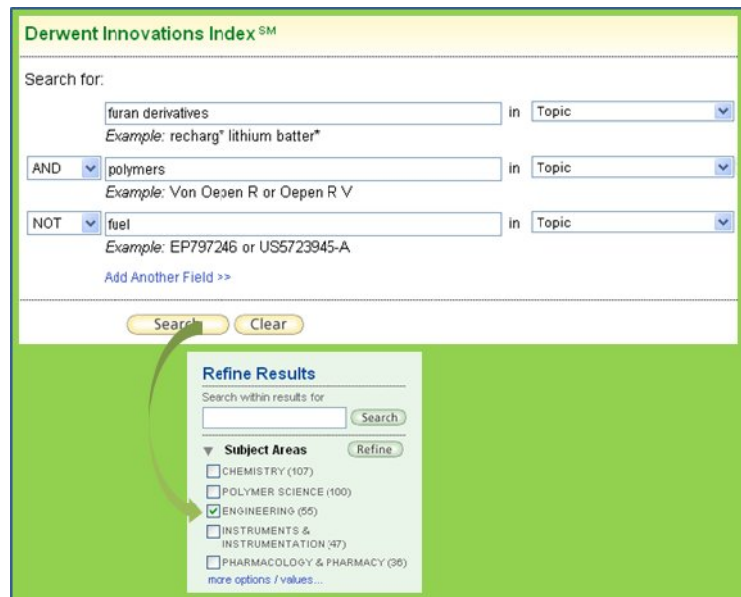
4.3. Metodologia para a análise estratégica de documentos de patente

O *Derwent Innovations Index*, da Thomson Derwent, é uma potente ferramenta de pesquisa de patentes, combinando recursos do *Derwent World Patents Index* e do *Patents Citation Index*. A última versão do *Derwent Innovations Index* também contém o *Derwent Chemistry Resource*, um banco de dados de estruturas químicas que pode ser usado para localizar patentes que contêm informações químicas. O *Derwent Innovations Index* contém mais de 11 milhões de invenções básicas e 22 milhões de patentes, com cobertura desde 1963 até o presente. Cerca de 25.000 novos registros de patentes são adicionados ao banco de dados por semana (DII, 2009). A Figura 4.1 ilustra a página inicial da plataforma DII presente na web.

Figura 4.1. Página inicial da plataforma *Derwent Innovation Index*.
Fonte: DII (2009)

A busca foi realizada mediante três procedimentos; sendo o primeiro a busca por patentes de polímeros furânicos, por meio dos termos: '*uran derivatives*' AND '*polymers*' NOT '*fuel*', presentes no "tópico". Estes tópicos são criados por especialistas em assunto

do *Derwent*, que analisam as especificações das patentes e redigem descrições de 250 a 500 palavras sobre as características e inovação das invenções. Os resumos são redigidos em inglês, independentemente do idioma da patente. Seguindo no exercício de prospectar refinou-se a busca selecionando-se a categoria 'ENGINEERING', conforme ilustra a Figura 4.2.



The image shows the Derwent Innovations Index search interface. The main search area is titled "Derwent Innovations Index SM" and contains a search form with the following fields:

- Search for: furan derivatives in Topic (dropdown menu)
- AND polymers in Topic (dropdown menu)
- NOT fuel in Topic (dropdown menu)

Below the search fields are "Search" and "Clear" buttons. A "Refine Results" panel is visible, showing a search within results for and a list of subject areas:

- Subject Areas
- CHEMISTRY (107)
- POLYMER SCIENCE (100)
- ENGINEERING (55)
- INSTRUMENTS & INSTRUMENTATION (47)
- PHARMACOLOGY & PHARMACY (36)

There are "Search" and "Refine" buttons in the panel, and a link for "more options / values...".

Figura 4.2. Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros furânicos.
Fonte: DII (2009)

O segundo procedimento consiste na busca de patentes de combustíveis furânicos por meio dos termos: 'furan derivatives' NOT 'polymers' AND 'fuel', presentes no "tópico". Em seguida refinou-se a busca selecionando-se a categoria 'ENERGY & FUELS', conforme ilustra a Figura 4.3.

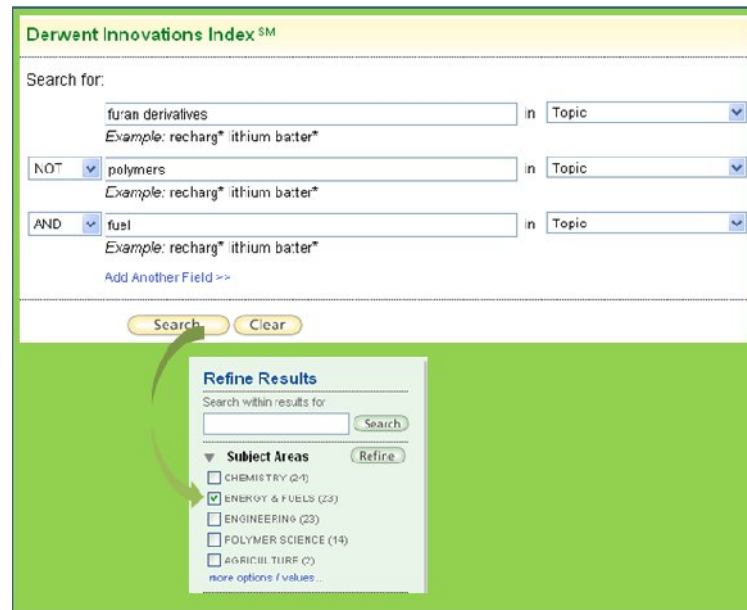


Figura 4.3. Metodologia para prospectar o depósito de patentes de combustíveis furânicos.
 Fonte: DII (2009)

O terceiro procedimento consiste na busca de patentes de polímeros e/ou combustíveis furânicos por meio dos termos: 'furan derivatives' AND 'polymers' AND 'fuel', presentes no "tópico" conforme ilustra a Figura 4.4.

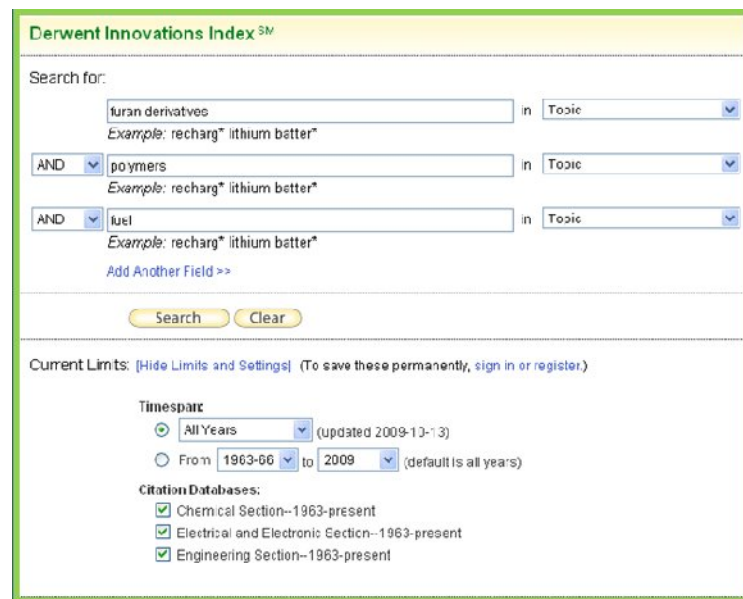


Figura 4.4. Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros e/ou combustíveis furânicos.
 Fonte: DII (2009)

Estes dados foram compilados e encontram-se no APÊNDICE deste trabalho; as figuras oriundas destas buscas foram construídas utilizando-se o software *STATISTICA 7.0* e encontram-se no capítulo seguinte.

4.4. Matéria-prima para a produção de DMF

Neste trabalho a matéria-prima escolhida que será utilizada para a produção de DMF será o excedente de bagaço de cana-de-açúcar produzido no setor sucro-alcooleiro na safra de 2012/13, estimando-se que a produção de cana nesta safra seja de 696 milhões de toneladas (UNICA, 2006; KITAYAMA, 2008). A Figura 4.5 apresenta a evolução da produção de cana-de-açúcar entre as safras de 2008/09 e 2012/13.

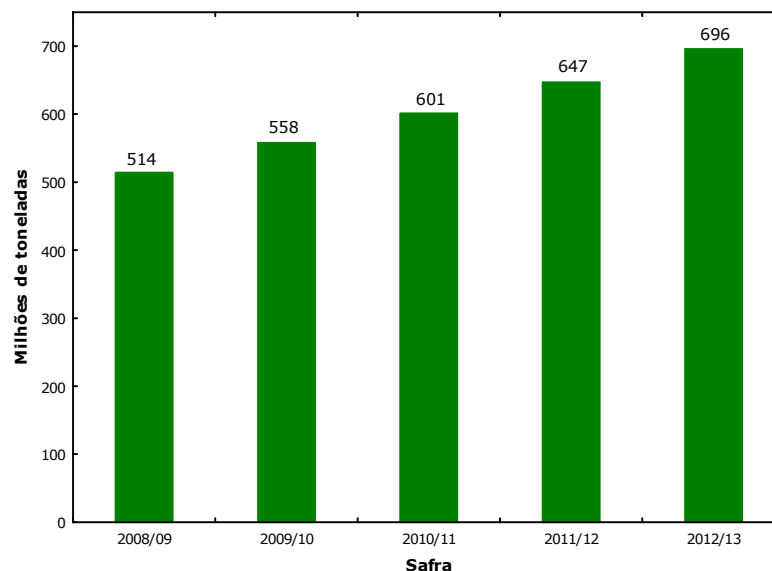


Figura 4.5. Produção nacional de cana-de-açúcar entre as safras de 2008/09 e 2012/2013.

Fonte: UNICA (2008) e KITAYAMA (2008)

Cada tonelada de cana-de-açúcar produz uma quantidade de bagaço por tonelada colhida (relação resíduo/colheita). Cada tonelada de cana produz como resíduo 276kg de bagaço (OLIVERIO, 2007) com umidade de 50% (LEE, 1997), resultando na equação 4.1 abaixo que será utilizada para o cálculo de bagaço seco gerado.

$$BG = CP \times 0,138 \quad (4.1)$$

Onde: *BG* – Quantidade de bagaço seco gerado; *CP* – Produção de cana-de-açúcar

Priorizando-se a co-geração de eletricidade nas usinas, apenas 25% de todo bagaço produzido (KITAYAMA, 2008) poderia ser utilizado na produção de DMF. Vale ressaltar que se consideram estes percentuais baseando-se no atual cenário político (PEREIRA, 2006).

Desta maneira, a quantidade de bagaço seco disponível para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) é calculado pela equação 4.2 abaixo:

$$BD = BG \times 0,25 \quad (4.2)$$

Onde: *BD* – Quantidade de bagaço seco disponível

4.5. Fracionamento do material lignocelulósico do bagaço de cana

Nesta dissertação propõe-se que o pré-tratamento do bagaço ocorra separadamente em duas etapas: sendo a hidrólise da fração hemicelulósica do bagaço a primeira enquanto a segunda etapa consiste na hidrólise da fração celulósica.

A Tabela 4.1 apresenta as estimativas das eficiências de hidrólise ácida para a fração hemicelulósica do bagaço de cana e hidrólise enzimática para a fração celulósica do bagaço de cana.

Tabela 4.1. Eficiências de hidrólise do material lignocelulósico.

Fração	Eficiência de Hidrólise
Hemicelulósica	95% (pré-tratamento ácido)
Celulósica	85% (pré-tratamento enzimático)

Fonte: LADEBIO-EQ/UFRJ (2006)

A Tabela 2.3 presente no capítulo 2 deste trabalho mostra diferentes composições de alguns materiais lignocelulósicos como o bagaço de cana, palha de arroz, palha de trigo e sabugo de milho; dados estes relevantes à metodologia proposta nesta dissertação.

4.5.1. Cálculo da quantidade de xilose resultante do pré-tratamento do bagaço

A quantidade de xilose proveniente do pré-tratamento ácido da fração hemicelulósica do bagaço é calculada pela equação 4.3 proposta abaixo:

$$XIL = BD \times 0,233 \times 0,95 \quad (4.3)$$

Onde: *XIL* – Quantidade de xilose obtida via pré-tratamento do bagaço

4.5.2. Cálculo da quantidade de glicose resultante do pré-tratamento do bagaço

A quantidade de glicose proveniente do pré-tratamento enzimático da fração celulósica do bagaço é calculada pela equação 4.4 proposta abaixo:

$$GLI = BD \times 0,381 \times 0,85 \quad (4.4)$$

Onde: *GLI* – Quantidade de glicose obtida via pré-tratamento do bagaço

4.6. Estimativas de conversão das reações envolvidas na produção de DMF

As reações envolvidas na produção de DMF, mediante rota híbrida proposta neste trabalho, a partir das quantidades de xilose e glicose produzidas mediante pré-tratamento do bagaço de cana são listadas abaixo:

- Desidratação ácida de xilose;
- Hidroximetilação do furfural;
- Isomerização enzimática da glicose;
- Desidratação ácida de xilose;
- Hidrogenólise de HMF em fase vapor.

A Tabela 4.2 apresenta as estimativas de conversão propostas neste trabalho para as reações citadas acima.

Tabela 4.2. Conversões reacionais envolvidas na produção de DMF.

Reação	Rendimento	Referência ¹
Isomerização da glicose	51%	1
Desidratação ácida da xilose	82%	2
Hidroximetilação do furfural	50%	3
Desidratação ácida da frutose	88%	4
Hidrogenólise do HMF em fase vapor	79%	5

Fonte: ¹(1) PASTINEN *et al.* (1999); (2) CHHEDA *et al.* (2007); (3) MOREAU *et al.* (2004); (4) ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007); (5) DUMESIC *et al.* (2008)

4.7. Cálculo da quantidade de furfural produzida mediante desidratação ácida de xilose

A quantidade de furfural obtida mediante desidratação em meio ácido da xilose presente no bagaço de cana, encontrada conforme item 4.5.1. deste capítulo, é calculada pela equação 4.5 proposta a seguir:

$$FURF = XIL \times \frac{96}{150} \times 0,82 \quad (4.5)$$

Onde: *FURF* – Quantidade de furfural obtida via desidratação da xilose

Massas molares: *FURF* = 96 g.mol⁻¹, *XIL* = 150 g.mol⁻¹

4.8. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante hidroximetilação do furfural

A quantidade de 5-hidroximetilfurfural (HMF) obtida mediante hidroximetilação catalítica, com excesso de formaldeído (HCOH), da quantidade de furfural proveniente do item anterior é calculada pela equação 4.6 proposta a seguir:

$$HMF_1 = FURF \times \frac{126}{96} \times 0,50 \quad (4.6)$$

Onde: HMF_1 – Quantidade de HMF obtida via hidroximetilação do furfural

Massa molar: $HMF = 126 \text{ g.mol}^{-1}$

4.9. Cálculo da quantidade de frutose produzida mediante isomerização enzimática de glicose

Xilose isomerase é uma enzima que não apresenta elevada especificidade isomerizando tanto pentoses como hexoses com rendimentos satisfatórios. Propõe-se que a reação ocorra a 60°C com pH 6,8 na presença de 20mM de $MgCl_2$ e 1mM de $CoCl_2$, sob estas condições tem-se no equilíbrio 51% de frutose e 49% de glicose e nenhum sub-produto formado mesmo em reações prolongadas (PASTINEN *et al.*, 1999).

A quantidade de frutose obtida por reação de isomerização enzimática da quantidade de glicose, encontrada conforme item 4.5.2. deste capítulo, é calculada pela equação 4.7 proposta abaixo:

$$FRU = GLI \times 0,51 \quad (4.7)$$

Onde: FRU – Quantidade de frutose obtida via isomerização enzimática da glicose

4.10. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante desidratação ácida de frutose

Inspirados no trabalho de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) propõe-se que a reação de desidratação da frutose ocorra em um reator bifásico operando sob temperatura de 453K. A fase aquosa inicial deve ser constituída de frutose (30% em massa), ácido inorgânico como o ácido clorídrico com pH aproximadamente igual a 1 e presença de um sal como o cloreto de sódio (35% em massa). Utilizando como solvente extrator 1-butanol onde o volume da fase orgânica deve ser 3,2 vezes maior que o volume da fase aquosa.

A quantidade de 5-hidroximetilfurfural (HMF) obtida mediante desidratação em meio ácido da quantidade de frutose proveniente do item anterior é calculada pela equação 4.8 proposta abaixo:

$$HMF_2 = FRU \times \frac{126}{180} \times 0,88 \quad (4.8)$$

Onde: HMF_2 – Quantidade de HMF obtida via desidratação ácida de frutose

Massa molar: $FRU = 180 \text{ g.mol}^{-1}$

4.11. Cálculo da quantidade de DMF produzida mediante hidrogenólise do HMF

A quantidade de 2,5-dimetilfurano (DMF) obtida mediante hidrogenólise em fase vapor da quantidade total de 5-hidroximetilfurfural (HMF), fornecidas nos itens 4.8. e 4.10., é calculada pela equação 4.9 proposta abaixo:

$$DMF = (HMF_1 + HMF_2) \times \frac{96}{126} \times 0,79 \quad (4.9)$$

Onde: DMF – Quantidade de DMF obtida via hidrogenólise em fase vapor do HMF

Massa molar: $DMF = 96 \text{ g.mol}^{-1}$

4.12. Cálculo do volume de DMF produzido

Como a densidade do 2,5-dimetilfurano (DMF) é de aproximadamente $0,9 \text{ g.mL}^{-1}$ (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007), o volume produzido de DMF é calculado pela equação 4.10 proposta abaixo:

$$V_{DMF} = \frac{DMF}{0,9} \quad (4.10)$$

Onde: V_{DMF} – Volume de DMF produzido

Densidade do DMF = $0,9 \text{ g.mL}^{-1}$

4.13. Quantidade de palha de arroz, palha de trigo e resíduos de milho disponíveis para a produção de DMF

Propõe-se também neste trabalho estimar-se a produção de DMF a partir de outras matérias-primas lignocelulósicas, como os resíduos provenientes de alguns dos principais cultivos nacionais como a palha de arroz, palha de trigo e resíduos oriundos do cultivo do milho.

Para tal estimativa, utilizou-se os resultados fornecidos no trabalho de PEREIRA (2006), onde, cada cultivo produz uma quantidade de resíduos por tonelada colhida (relação resíduo/colheita). Estes valores são aproximados, uma vez que os resíduos apresentam grandes variações de propriedades e taxas de decomposição. Ainda, a fim de preservar a fertilidade do solo e prevenir a erosão, o máximo que pode dele ser removido é 40% do total de resíduos gerados, deixando-se no campo 60% (KIM & DALE, 2004).

A Tabela 4.3 resume as estimativas referentes à produção dos resíduos agrícolas estudados bem como a sua disponibilidade para o ano de 2013.

Tabela 4.3. Resumo da produção e disponibilidade de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013.

Resíduo	Produção (milhões de ton)	Relação Resíduo/Colheita (ton resíduo/ton colheita)	Resíduos disponíveis ^(a) (milhões de ton)
Palha de Arroz	19,8	1,4	7,9
Palha de Trigo	9,2	1,3	3,7
Resíduos do Milho	56,3	1,0	22,5

(a) sem umidade

Fonte: Adaptado de KIM & DALE (2004), YEVICH & LOGAN (2002) e de PEREIRA (2006)

Tendo-se a quantidade de resíduos disponíveis para o ano de 2013, pode-se então estimar a produção de DMF se utilizada a mesma metodologia proposta para o total processamento dos açúcares presentes no bagaço de cana. Ou seja, à exceção das diferentes frações em xilose e glicose que cada material lignocelulósico apresenta

(conforme a Tabela 2.3), as eficiências de hidrólise e conversões reacionais são as mesmas propostas nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

4.14. Cálculo da conversão de bagaço de cana em DMF

Conhecendo-se a quantidade de bagaço de cana seco utilizada para a produção de DMF e também seu volume produzido conforme a metodologia proposta neste trabalho, sugerimos uma conversão de bagaço de cana em DMF conforme equação 4.11 proposta abaixo:

$$CDMF = \frac{V_{DMF}}{BD} \quad (4.11)$$

Onde: $CDMF$ – Conversão de bagaço de cana em DMF (L/Kg de biomassa seca)

BD – Bagaço seco disponível em milhões de toneladas

V_{DMF} – Volume de DMF produzido em bilhões de litros

4.15. Estimativa do potencial do DMF, produzido em 2013, como substituto à gasolina

Cada combustível contém uma determinada quantidade de energia por unidade de massa ou volume, tal grandeza é conhecida como densidade energética, sendo a razão da quantidade de energia por unidade de volume de combustível. A Tabela 4.4 apresenta valores de densidade energética para alguns combustíveis.

Tabela 4.4. Densidade energética de alguns combustíveis

Combustível	Densidade energética (kJ.cm ⁻³)
Hidrogênio líquido	10,1
Gás hidrogênio comprimido (49,0psi)	4,7
Gasolina	32,0 – 34,6
Diesel	38,7
Biodiesel	30,5
Butanol	29,2
Metanol	15,6
Etanol	24,0
2,5-dimetilfurano (DMF)	30,0

Fonte: ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

Considerando-se o potencial energético do volume de DMF produzido, pode-se estimar o volume de gasolina potencialmente substituído pelo DMF a partir da equação 4.12 abaixo:

$$V_{GAS} = V_{DMF} \times \frac{30}{32} \quad (4.12)$$

Onde: V_{GAS} – Volume de gasolina potencialmente substituída pelo DMF

Densidade energética do DMF = 30,0 kJ.cm⁻³

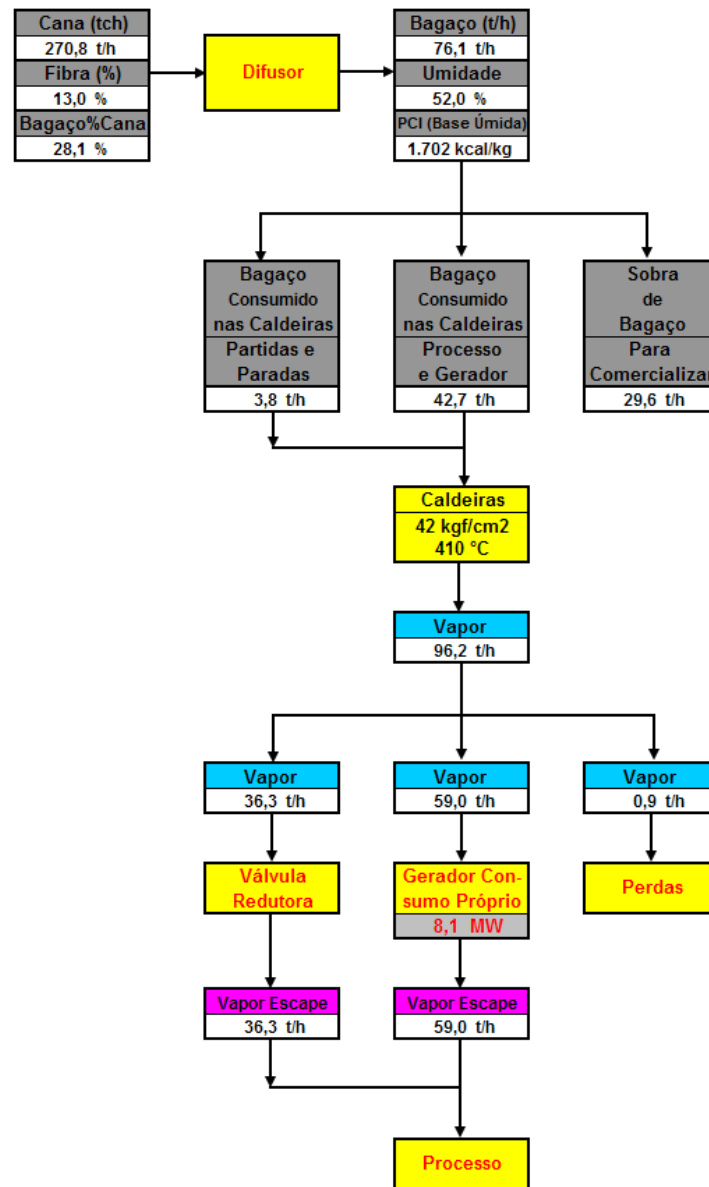
Densidade energética da Gasolina = 32,0 kJ.cm⁻³

4.16. Estimativa de produção de DMF da Usina de Álcool Bioenergética Aroeira Ltda a partir da sobra de bagaço de cana

O empreendimento de nome e Razão Social Bioenergética Aroeira Ltda, CNPJ 08.355.201/0001-13, encontra-se instalado na zona rural do município de Tupaciguara, na Fazenda Saci II, localizado à esquerda da Rodovia BR 452, distante 62km de Uberlândia-MG, no Km 25. Conforme a Deliberação Normativa nº 74/2004, o empreendimento terá como atividade produção e destilação de álcool, com uma capacidade instalada para o processamento de 3000 toneladas diárias de cana-de-açúcar a partir da safra de 2009. O bagaço, subproduto gerado no processamento da cana-de-

açúcar, será queimado na caldeira da própria Usina, sendo convertido em vapor e em energia elétrica pelo processo denominado co-geração (SUPRAM, 2009).

A Figura 4.6 apresenta o balanço de co-geração de eletricidade da usina desenvolvido pelo Engenheiro Décio de Almeida Freitas (CREA-SP: 0400108808), bem como as quantidades de cana de açúcar processada, bagaço disponível e consumido, assim como a sobra deste para a safra de 2012.



Safrá 2.012	
Cana Moída	1.300.000 ton
Bagaço Disponível	365.318 ton
Bagaço Consumido	223.060 ton
Sobra de Bagaço	142.258 ton

Legendas e Considerações	
BIOENERGÉTICA AROEIRA LTDA.	
0.000	Produto Vazão (ton/h)
Dados de Produção	
Moagem	270,8 ton/hora
Álcool Hidratado	562.493 litros/dia
Energia Gerada	8,1 Mw
Bagaço Disponível	76,1 ton/hora
Bagaço Consumido	46,5 ton/hora
Sobra de Bagaço	29,6 ton/hora

Engenheiro Responsável pelo Balanço

Décio de Almeida Freitas
CREASP: 0400108808

Figura 4.6. Diagrama de blocos de co-geração de eletricidade, dados de produção e sobra de bagaço na safra 2012.
Fonte: Bioenergética Aroeira Ltda.

A partir da tecnologia proposta neste trabalho e utilizando como matéria-prima a sobra de bagaço de cana-de-açúcar fornecida na Figura 4.6, propõe-se estimar a quantidade de DMF produzida que poderia ser incorporada à matriz energética da usina Bioenergética Aroeira Ltda no ano de 2012.

No próximo capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho, bem como suas devidas discussões, levando-se em conta os dados previamente reportados pela literatura, em documentos do governo e em páginas eletrônicas da internet.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise estratégica de documentos de patente

Através da Figura 5.1, tem-se um panorama geral relacionado ao número de patentes em função do ano de depósito. Pode-se observar que houve um crescimento expressivo na quantidade de patentes relacionadas aos derivados furânicos como alternativa à produção de polímeros e combustíveis a partir desta última década, em virtude da maior preocupação em matéria ambiental e da legislação presente em alguns países. É importante observar que o interesse pela aplicação de derivados furânicos data de meados do século passado, visto que, praticando o exercício de prospectar utilizando a base de dados "USPTO (*United States Patents Office*)" que não contempla a metodologia proposta neste trabalho, encontrou-se um depósito no ano de 1949 de número US 2.470.070 e título "*Process for the manufacture of 2,5-dimethylfuran and acetonylacetone*", processo químico de produção de DMF a partir do composto orgânico hex-3-en-5-in-2-ol (HEILBRON & JONES, 1949).

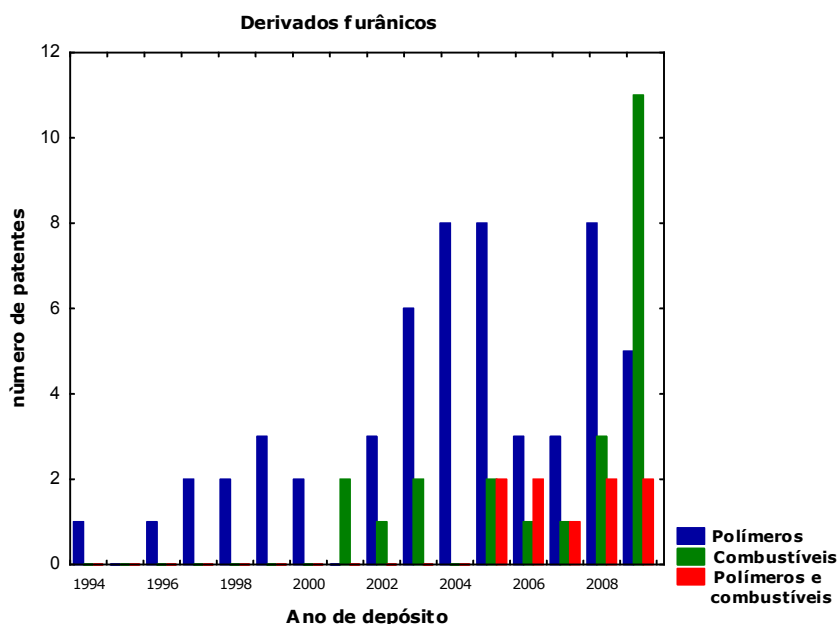


Figura 5.1. Evolução mundial do depósito de patentes de 1994 a 2009.
Fonte: DII (2009)

Em relação ao código de classificação internacional, encontrou-se 19 classificações diferentes, sendo que foram selecionadas as nove com maior número de ocorrências conforme apresentado na Figura 5.2. Ressalta-se que tal figura aparenta ilustrar uma quantidade maior de patentes catalogadas conforme listadas no apêndice deste trabalho, isto se deve em virtude de que muitas destas patentes são depositadas concomitantemente em vários países. Os Estados Unidos detêm o maior número de patentes nesta área, sendo o país com leis muito rígidas em relação aos materiais ambientalmente aceitáveis, apresentando leis de reciclagem, leis que requerem negócios comerciais para separar os recicláveis (NARAYAN, 1994). A Alemanha também incentiva a utilização de produtos ambientalmente corretos juntamente com Estados Unidos e Japão. Isto mostra que os países desenvolvidos se destacam em relação à preocupação ecológica, preferindo pagar um pouco mais por um produto a fim de preservar o meio ambiente (FALCONE *et al.*, 2007). O Brasil possui duas patentes na área de derivados furânicos utilizados em polímeros, depositadas pelas empresas Agriquímica S.A. e Monsanto, de acordo com a pesquisa realizada.

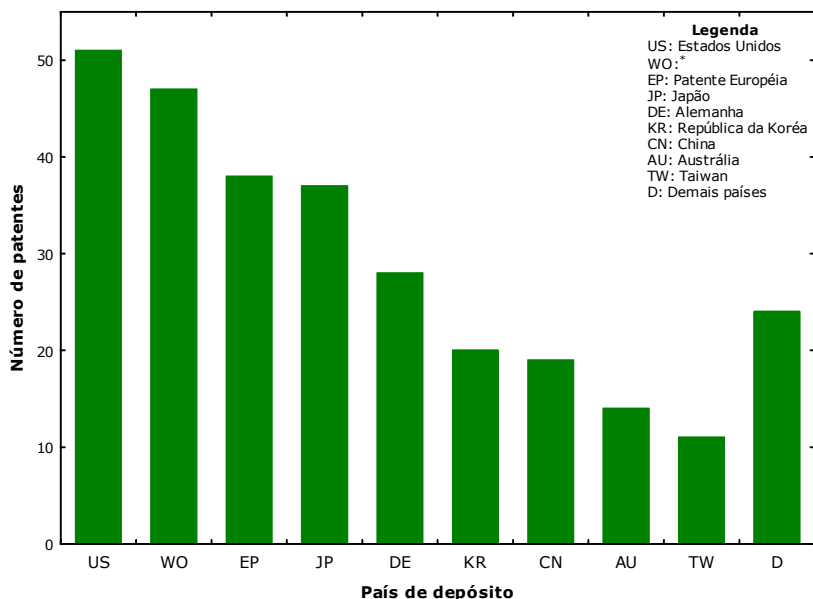


Figura 5.2. Número de patentes x país de depósito no período de 1994 a 2009.
 Fonte: DII (2009)

*(WO): pedido de patentes feito por um mecanismo chamado PCT através do qual o depósito é feito simultaneamente em vários países, sendo que em cada país a patente recebe um número diferente.

Dentre todas as 85 patentes estudadas, 55 destas foram depositadas pelo setor industrial e 30 depositadas pelo setor acadêmico (Figura 5.3), isto mostra que a aplicação de derivados furânicos como matéria-prima de polímeros e combustíveis se encontra em uma realidade industrial.

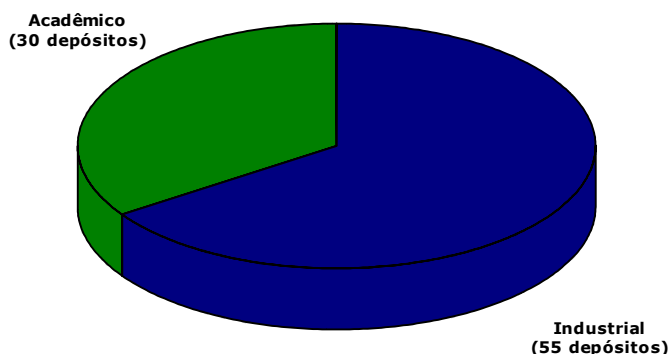


Figura 5.3. Número de patentes depositadas por setor.
 Fonte: DII (2009)

Em relação aos detentores das patentes, encontrou-se 35 diferentes empresas com patentes depositadas das quais se destaca a empresa FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (Holanda) com 08 depósitos no ano de 2009. Verificamos que tal empresa tem dedicado bastante pesquisa acerca da aplicação de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural como potenciais precursores renováveis para a produção de produtos químicos de alto valor agregado.

A busca realizada conforme a metodologia deste trabalho trouxe como resultado apenas 01 (uma) patente destinada à produção de DMF utilizando como matéria-prima carboidratos, depositada pelo setor acadêmico (DUMESIC *et al.*, 2008), o que denota ainda um distanciamento de aplicação industrial deste biocombustível.

Na sequência são apresentados os resultados e discussões da proposta de uma rota tecnológica, inovadora em âmbito nacional, de produção de DMF a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar gerado no setor sucro-alcooleiro nacional.

5.2. Bagaço de cana disponível para a produção de DMF no ano de 2013

Optou-se, neste trabalho, utilizar como matéria-prima para estimar a produção de DMF no ano de 2013 o bagaço de cana-de-açúcar produzido no setor sucro-alcooleiro nacional. O bagaço de cana é um resíduo agro-industrial que já se encontra trabalhado pelas moendas, com disponibilidade no local de uso e em grandes quantidades, apresentando custo mínimo ou quase zero (OLIVERIO, 2007). Comparado à palha de cana que é um resíduo agrícola, a produção de biocombustíveis a partir do bagaço torna-se mais factível por estar disponível dentro da própria usina. Segundo PEREIRA (2006) seria necessário um pequeno investimento em enfardadoras para o transporte da palha de cana do campo para a usina, já que a maioria das plantações estaria próxima a elas.

O atual cenário econômico faz com que a prioridade no processamento do excedente de bagaço de cana seja a co-geração de eletricidade dentro da própria usina (NAE, 2005). Neste trabalho, estima-se que 75% do bagaço gerado no setor

sucroalcooleiro brasileiro sejam destinados à co-geração de energia restando 25% para a produção de DMF, conforme proposto por KITAYAMA (2008) e SILVESTRIN (2009). A Tabela 5.1 apresenta a disponibilidade de bagaço seco disponível, calculada através das equações 4.1 e 4.2, para a produção de DMF entre as safras de 2008/09 e 2012/13.

Tabela 5.1. Quantidade de bagaço de cana disponível à produção de DMF.

Safra	Produção de Cana de açúcar ¹ (milhões de ton)	Bagaço produzido ² (milhões de ton)	Porcentagem de bagaço destinada à produção de DMF ³	Bagaço (seco) disponível (milhões de ton)
2008/09	514	141,9	25%	17,8
2009/10	558	154,0	25%	19,3
2010/11	601	165,9	25%	20,8
2011/12	647	178,6	25%	22,3
2012/13	696	192,1	25%	24,0

Fonte: (1) UNICA (2008); (2) OLIVERIO (2007); (3) KITAYAMA (2008) e SILVESTRIN (2009)

A quantidade de cana-de-açúcar produzida no setor sucro-alcooleiro brasileiro para a safra de 2012/13 será de 696 milhões de toneladas (UNICA, 2008). Como cada tonelada desta matéria-prima gera 276kg de bagaço de cana (OLIVERIO, 2007), onde, 75% destes são destinados à co-geração de eletricidade (KITAYAMA, 2008; SILVESTRIN, 2009), serão disponibilizados 48,0 milhões de toneladas de bagaço (base úmida) para a produção de DMF no ano de 2013.

5.3. Pré-tratamento/Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar

Os açúcares xilose e glicose presentes no bagaço de cana-de-açúcar não se encontram prontamente disponíveis para a produção de DMF, portanto, torna-se imprescindível o pré-tratamento do bagaço visando à desorganização do complexo lignocelulósico.

Sugere-se que o pré-tratamento do bagaço de cana ocorra em duas etapas, em que a primeira consiste em hidrolisar acidamente sob condições moderadas a fração

hemicelulósica do bagaço de cana-de-açúcar por ela apresentar uma baixa resistência ao ataque catalítico, como colocado no referencial teórico do presente trabalho, processo que já vem sendo realizado com sucesso nos Laboratórios de Desenvolvimento de Bioprocessos (LADEBIO) da Escola de Química da UFRJ.

Segundo estudos de BETANCUR (2005), o pré-tratamento do bagaço deve ser realizado com ácido sulfúrico diluído numa relação de uma parte de sólido para duas de líquido. O processo oferece melhores resultados, em termos de rendimento e de geração de tóxicos, quando executado sob condições de 115-125°C e 1 atmosfera de pressão por 30-50 minutos.

Após o pré-tratamento ácido, o hidrolisado hemicelulósico é separado da parte sólida que contém celulose e lignina (celulignina). O hidrolisado da fração hemicelulósica de bagaço de cana é composto de açúcares solúveis, principalmente xilose, uma pentose de fórmula molecular $C_5H_{10}O_5$.

A celulignina, antes de seguir no processo, necessita passar por uma etapa de extração de parte da lignina com NaOH, também chamada de deslignificação, utilizando-se um elevado volume de solução alcalina. Isto será de grande importância na etapa seguinte devido à maior acessibilidade das enzimas celulolíticas à matriz sólida. Posteriormente, realiza-se uma lavagem com ácido diluído para adequar o pH do material, em torno de 6, para o processamento. Enzimas celulasas (endo e exoglucanase, β -glicosidade e celobiohidrolase) são utilizadas na hidrólise da celulose com digestibilidade aumentada (SCHLITTLER, 2006).

Optou-se pela hidrólise enzimática da celulose já que a hidrólise ácida deste polissacarídeo em presença de ácido inorgânico diluído ocorre lentamente sob condições severas de temperaturas, devido à estrutura celulósica apresentar maior resistência ao ataque hidrolítico (PEREIRA JR., 2006). A hidrólise enzimática da fração celulósica do bagaço de cana é um processo menos intensivo em energia, já que ocorre em condições suaves de temperatura apresentando maior especificidade (LADEBIO-EQ/UFRJ, 2008). O

principal açúcar resultante da hidrólise enzimática de celulose é a glicose, uma hexose de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Especificamente para este trabalho, é importante um xarope com altas concentrações em glicose.

5.4. Quantidade de xilose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica de bagaço de cana

A Tabela 5.2 apresenta a quantidade de xilose disponível, calculada através da equação 4.3, a ser utilizada na produção de DMF após pré-tratamento ácido da fração hemicelulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 5.2. Quantidade de xilose disponível no hidrolisado¹ da fração hemicelulósica.

Safra	Bagaço ² (seco) disponível (milhões de ton)	Xilose disponível (milhões de ton)
2008/09	17,8	3,9
2009/10	19,3	4,3
2010/11	20,8	4,6
2011/12	22,3	4,9
2012/13	24,0	5,3

(1) eficiência de hidrólise = 95%; (2) composição de xilose no bagaço = 23,3%.

Fonte: (1) LADEBIO (2006); (2) LEE (1997)

A quantidade de xilose, proveniente do pré-tratamento ácido da fração hemicelulósica do bagaço, disponível para a produção de DMF no ano de 2013 será de 5,3 milhões de toneladas.

Dos açúcares constituintes do bagaço de cana-de-açúcar a xilose apresenta a segunda maior composição (23,3%) sendo menor apenas que o conteúdo em glicose (38,1%), segundo LEE (1997). A xilose é uma pentose, e diferentemente da frutose, sua desidratação ácida não produz 5-hidroximetilfurfural (HMF), o intermediário de suma importância para a produção de DMF. Optou-se neste trabalho por não descartar esta quantidade significativa de xilose presente no bagaço. A alternativa proposta objetiva

também converter xilose a HMF mediante duas etapas: (1) Desidratação da xilose produzindo furfural e (2) Hidroximetilação do furfural produzindo HMF.

5.5. Quantidade de furfural produzido mediante desidratação ácida da xilose

Segundo CHHEDA *et al.* (2007), a desidratação de soluções de xilose (10% em massa) em um reator bifásico, catalisada por HCl (pH=1,5) com dimetilsulfóxido presente na fase aquosa, e uma mistura de metilisobutilcetona (MIBC) com 2-butanol constituintes da fase orgânica extratora, apresenta uma eficiência de 82% de conversão em furfural. A Tabela 5.3 apresenta a estimativa da quantidade de furfural produzido, calculada através da equação 4.5, mediante desidratação ácida de xilose em um reator bifásico a ser utilizada na produção de DMF.

Tabela 5.3. Quantidade de furfural produzido via desidratação¹ ácida de xilose.

Safra	Xilose disponível (milhões de ton)	Furfural (milhões de ton)
2008/09	3,9	2,1
2009/10	4,3	2,1
2010/11	4,6	2,4
2011/12	4,9	2,6
2012/13	5,3	2,8

(1) eficiência de desidratação = 82%.

Fonte: (1) CHHEDA *et al.* (2007)

A quantidade de furfural disponível para a produção de DMF no ano de 2013 será de 2,8 milhões de toneladas. O furfural ($C_5H_4O_2$) é um derivado furânico com cinco átomos de carbono em sua molécula e não pode ser processado diretamente à DMF (C_6H_8O) devendo ser convertido primeiramente à HMF ($C_6H_6O_3$) mediante reação de hidroximetilação.

5.6. Quantidade de HMF produzido mediante hidroximetilação do furfural

O rendimento da reação de hidroximetilação do furfural depende das condições de operação, do solvente orgânico extrator, do catalisador e do reagente em excesso utilizado. Para a reação do furfural com formaldeído (HCOH) em excesso, catalisados em meio ácido e utilizando tolueno como solvente orgânico extrator, propõe-se um rendimento de 50% (MOREAU *et al.*, 2004). A Tabela 5.4 apresenta a estimativa da quantidade de HMF disponível, calculada através da equação 4.6, mediante hidroximetilação de furfural em um reator bifásico a ser utilizada na produção de DMF.

Tabela 5.4. Quantidade de HMF produzido via hidroximetilação¹ de furfural.

Safra	Furfural (milhões de ton)	HMF ₁ (milhões de ton)
2008/09	2,1	1,4
2009/10	2,1	1,5
2010/11	2,4	1,6
2011/12	2,6	1,7
2012/13	2,8	1,8

(1) eficiência de hidroximetilação = 50%.

Fonte: (1) MOREAU *et al.* (2004)

A quantidade de HMF disponível, obtida da hidroximetilação de furfural, para a produção de DMF no ano de 2013 será de 1,8 milhões de toneladas. Esta quantidade de HMF deve ser encaminhada para posterior conversão à DMF, juntamente com o HMF produzido da desidratação ácida de frutose proveniente da reação de isomerização de glicose presente na fração celulósica do bagaço.

5.7. Quantidade de glicose disponível no hidrolisado da fração celulósica de bagaço de cana

A Tabela 5.5 apresenta a quantidade de glicose disponível, calculada através da equação 4.4, a ser utilizada na produção de DMF após pré-tratamento enzimático da fração celulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 5.5. Quantidade de glicose disponível no hidrolisado¹ da fração hemicelulósica.

Safra	Bagaço ² (seco) disponível (milhões de ton)	Glicose disponível (milhões de ton)
2008/09	17,8	5,7
2009/10	19,3	6,2
2010/11	20,8	6,7
2011/12	22,3	7,2
2012/13	24,0	7,8

(1) eficiência de hidrólise = 85%; (2) composição de glicose no bagaço = 38,1%.

Fonte: (1) LADEBIO-EQ/UFRJ (2006); (2) LEE (1997)

A quantidade de glicose, proveniente do pré-tratamento enzimático da fração celulósica do bagaço, disponível para a produção de DMF no ano de 2013 será de 7,8 milhões de toneladas.

5.8. Quantidade de frutose obtida mediante isomerização enzimática de glicose

Optou-se neste trabalho por isomerizar enzimaticamente glicose à frutose por meio de xilose isomerase em virtude de a reação de desidratação ácida de frutose produzindo HMF apresentar maiores conversões e seletividade quando comparadas à desidratação ácida de glicose sob as mesmas condições reacionais (CHHEDA *et al.*, 2007).

Conforme proposto na metodologia deste trabalho a Tabela 5.6 apresenta a quantidade de frutose obtida, calculada através da equação 4.7, mediante reação de isomerização enzimática de glicose disponível no hidrolisado da fração celulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 5.6. Quantidade de frutose obtida via reação de isomerização¹ enzimática de glicose.

Safra	Glicose disponível (milhões de ton)	Frutose (milhões de ton)
2008/09	5,7	2,9
2009/10	6,2	3,2
2010/11	6,7	3,4
2011/12	7,2	3,7
2012/13	7,8	4,0

(1) eficiência de isomerização = 51%.

Fonte: (1) PASTINEN *et al.* (1999)

A quantidade de frutose disponível para a produção de DMF no ano de 2013 será de 4,0 milhões de toneladas. Esta quantidade deve ser encaminhada a um reator bifásico para posterior reação de desidratação produzindo HMF.

5.9. Quantidade de HMF produzido mediante desidratação ácida de frutose

A desidratação ácida da frutose sob condições severas catalisada em meio ácido produz HMF. Algumas condições de operação influenciam diretamente nos valores das conversões de desidratação como: concentração inicial da solução de açúcar, pH da solução, tipo de ácido utilizado e tipo de solvente extrator (CHHEDA *et al.*, 2007). Ressalta-se então o que ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) propôs em seu trabalho:

- altas concentrações de frutose na solução aumentam a eficiência do processo;
- a presença de um catalisador ácido sob condições severas de temperatura favorece a conversão;
- o solvente orgânico extrator deve ser parcialmente miscível na fase aquosa, como o 1-butanol, que tem a função de continuamente extrair o HMF produzido e presente na fase aquosa. Embora vários solventes extratores possam gerar altas seletividades de HMF o uso de 1-butanol como um solvente é vantajoso para aplicações de biomassa já que pode ser produzido por fermentação de carboidratos derivados da biomassa. Além disto, não como solventes

insaturados como tolueno ou metilisobutilcetona (MIBC), o 1-butanol está inerte a reações de adição como a hidrogenólise na reação de desidratação por ser um composto saturado.

- A adição de cloreto de sódio (NaCl) para a reação na fase aquosa provoca um aumento de seletividade por meio do efeito "salting-out", ou seja, os eletrólitos alteram as interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes líquidos, diminuindo a solubilidade tanto nas fases aquosa e orgânica. A adição de sal também permite valores maiores de volume na fase orgânica por volume na fase aquosa aumentando a seletividade de HMF sob as mesmas condições de operação. A principal função do NaCl é alterar as propriedades do solvente enquanto permanece inerte. Observa-se que a desidratação de frutose na presença de NaCl mas na ausência de um solvente extrator leva à mesma seletividade de HMF realizando-se a experiência na ausência de NaCl.

A Tabela 5.7 apresenta a estimativa da quantidade de HMF disponível, calculada através da equação 4.8, mediante desidratação ácida de frutose em um reator bifásico, a ser utilizada na produção de DMF.

Tabela 5.7. Quantidade de HMF produzido via desidratação¹ ácida da frutose.

Safra	Frutose (milhões de ton)	HMF ₂ (milhões de ton)
2008/09	2,9	1,8
2009/10	3,2	2,0
2010/11	3,4	2,1
2011/12	3,7	2,3
2012/13	4,0	2,4

(1) eficiência de desidratação = 88%.

Fonte: (1) ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

A quantidade de HMF disponível, obtida da desidratação ácida de frutose, para a produção de DMF no ano de 2013 será de 2,4 milhões de toneladas. Esta quantidade de HMF deve ser encaminhada para posterior conversão à DMF, juntamente com o HMF

produzido da hidroximetilação de furfural proveniente da reação de hidroximetilação de xilose presente na fração hemicelulósica do bagaço.

5.10. Quantidade total de HMF produzido

A Tabela 5.8 apresenta a estimativa da quantidade total de HMF disponível, mediante hidroximetilação de furfural (Tabela 5.4) e desidratação ácida de frutose (Tabela 5.7), a ser utilizada na produção de DMF.

Tabela 5.8. Quantidade total de HMF disponível.

Safra	HMF (milhões de ton)
2008/09	3,2
2009/10	3,4
2010/11	3,7
2011/12	4,0
2012/13	4,3

A quantidade total de HMF disponível, processada a partir do excedente de bagaço de cana, para a produção de DMF no ano de 2013 será de 4,3 milhões de toneladas.

Conforme apresentado neste trabalho HMF, matéria-prima em potencial para a produção de biopolímeros e biocombustíveis pode ser obtido de frutose e glicose. Pesquisadores recentemente descobriram a capacidade de sintetizar HMF diretamente de celulose, processo este que romperia a maior barreira ao desenvolvimento de uma plataforma sustentável de HMF (ZHANG *et al.*, 2009).

O HMF produzido não pode ser utilizado como combustível de transporte devido ao seu elevado ponto de ebulição (291°C). Provavelmente, como já visto, o HMF será um bloco de construção biologicamente valioso de substâncias químicas para o futuro, mas sua natureza polar (hidrofílico) e seu alto ponto de ebulição exigem cautela antes de considerá-lo como um combustível líquido (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007). Optamos então neste trabalho converter o HMF disponível através de uma reação de hidrogenólise

na presença de catalisadores de cobre-rutênio em 2,5-dimetilfurano (DMF), potencial substituto à gasolina em veículos de transporte.

5.11. Volume de DMF produzido por hidrogenólise do HMF

O HMF produzido presente na fase orgânica (solvente extrator) deve ser separado e purificado do 1-butanol mediante evaporação e encaminhado para a reação de hidrogenólise. Ressalta-se então o que ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) propôs em seu trabalho:

- A reação de hidrogenólise catalisada com íons cobre converte HMF a DMF, porém, para alcançar maiores rendimentos utilizam-se catalisadores de cobre-rutênio blindados com carbono (CuRu/C) minimizando a inibição de traços de íons cloreto provenientes do sal (cloreto de sódio) utilizado na fase aquosa presente no reator bifásico.
- A reação de hidrogenólise em fase vapor apresenta algumas vantagens quando comparada à mesma reação em fase líquida como maior rendimento, pois se pode operar com soluções diluídas e concentradas de HMF e se produz uma quantidade menor de sub-produtos além de alcançar os mesmos rendimentos para solventes diferentes sem alterar significativamente a seletividade.

Propõe-se a conversão de HMF a DMF através de uma reação de hidrogenólise em fase vapor na presença de catalisador de cobre-rutênio-carbono (CuRu/C). Passadas as etapas de separação e purificação do DMF, do solvente extrator e intermediários produzidos, estima-se eficiência de 79% na reação de hidrogenólise em fase vapor.

A Tabela 5.9 apresenta a estimativa da quantidade de DMF produzida mediante hidrogenólise do HMF em fase vapor, calculada através da equação 4.9.

Tabela 5.9. Volume de DMF produzido mediante hidrogenólise¹ do HMF.

Safra	HMF (milhões de ton)	DMF (milhões de ton)	DMF ² (bilhões de L)
2008/09	3,2	1,9	2,1
2009/10	3,4	2,1	2,3
2010/11	3,7	2,2	2,5
2011/12	4,0	2,4	2,7
2012/13	4,3	2,6	2,9

(1) eficiência de hidrogenólise em fase vapor = 79%; (2) densidade = 0,9 g.mL⁻¹.
Fonte: (1) DUMESIC *et al.* (2008); (2) ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007)

Estima-se que a produção de DMF, propondo um cenário “realista” conforme a metodologia abordada neste trabalho, a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar produzido no setor sucro-alcooleiro brasileiro no ano de 2013 seja de aproximadamente 2,9 bilhões de litros. Uma vez que este trabalho não é de caráter experimental e sim uma prospecção, a quantidade de DMF a ser produzido não pode ser estimada com muita precisão, necessitando-se experimentos em bancada que fornecerão resultados mais próximos da realidade.

5.12. Diagrama de blocos que compõe a tecnologia de produção de DMF

Combinar técnicas de diversas áreas é uma estratégia em ciência e engenharia, mas, a tecnologia proposta neste trabalho é um exemplo interdisciplinar que bem pode contribuir para com estudos futuros de conversões da biomassa. O processo sugerido poderá inspirar muitas outras combinações de substâncias químicas e reações biológicas para produção de biocombustíveis. Pretende-se que este trabalho fomente o estudo do potencial de outros sistemas híbridos, tais como os que utilizam catalisadores metálicos para se obter combustíveis a partir de carboidratos, ou então, o uso micro-organismos que convertam gás de síntese em biocombustíveis. Tais tecnologias podem mudar completamente a idéia sobre a produção de biocombustíveis, de modo que a competição entre a rota termodinâmica e meios biológicos tenham um só objetivo, a conversão energética para o bem da humanidade e o ambiente em que nela se instalam.

Após terem sido identificadas as etapas que ocorrem no processo de produção de DMF tornaram-se possível conectá-las. O diagrama de blocos ilustrado na Figura 5.14 apresenta a seqüência ordenada de operações, dando origem à tecnologia a ser desenvolvida. É possível visualizar, qualitativamente, na estrutura de blocos as principais entradas e saídas de material. É a primeira etapa na consolidação da tecnologia proposta de produção de DMF a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar.

5.13. Projeções da quantidade de DMF produzido a partir de outros resíduos agrícolas nacionais

A Tabela 5.10 apresenta o volume de DMF produzido utilizando como matéria-prima resíduos excedentes de outros cultivos nacionais provenientes das colheitas de arroz, trigo e milho no ano de 2013. Para a confecção desta utilizou-se resultados apresentados no trabalho de Pereira (2006) para a produção e disponibilidade de palha de arroz, palha de trigo e resíduos do milho no ano de 2013; o volume de DMF estimado a partir destes foi calculado através da mesma metodologia abordada neste trabalho quando utilizado bagaço de cana. É importante ressaltar que, quando estimado o volume de DMF produzido para resíduos que não sejam o bagaço de cana, os constituintes básicos de cada material lignocelulósico foram considerados (frações de xilose e glicose), assim como as denominações presentes nas equações. Ressalta-se, ainda, que os valores obtidos são aproximados já que é um trabalho de prospecção.

Tabela 5.10. Resumo dos resultados da projeção de produção de DMF a partir de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013.

Resíduo	Produção (milhões de ton)	Resíduos disponíveis ^(a) (milhões de ton)	DMF (bilhões de L)
Palha de Trigo	9,2	3,7 ¹	0,40
Palha de Arroz	19,8	7,9 ¹	0,83
Resíduos do Milho	56,3	22,5 ¹	2,30
Bagaço de Cana	192,1	24,0	2,90
Total	277,3	58,1	6,43

(a) sem umidade

Fonte: (1) PEREIRA (2006)

Observa-se que o excedente de bagaço de cana representa o maior potencial nacional para produção de DMF a partir de resíduos disponíveis. Dentre as vantagens em se utilizar este material lignocelulósico na produção de biocombustíveis poder-se-ia destacar que é um resíduo agro-industrial abundante em vários países (PAL *et al.*, 1995), sendo encontrado prontamente dentro da própria usina e já processado pelas moendas, não incorrendo nenhum custo para o seu transporte (OLIVERIO, 2007).

Já os resíduos agrícolas como aqueles provenientes dos cultivos de arroz, trigo e milho ainda se encontram no campo ocasionando problemas de logísticas no uso destes materiais para a produção de DMF já que seriam necessários gastos com enfardadoras e transporte até o interior da usina (PEREIRA, 2006).

Neste trabalho optou-se por não estimar a quantidade de DMF a partir do excedente de palha de cana mesmo sendo uma quantidade considerável, pois, segundo SILVESTRIN (2009), a palha excedente deve ser encaminhada às usinas para produzir satisfatoriamente eletricidade através da co-geração de energia. Segundo o mesmo autor a eliminação da queimada na colheita implica em um aumento na disponibilidade de biomassa energética, contribuindo para a redução dos gases de efeito estufa e gerando créditos de carbono.

5.14. Conversão de diferentes resíduos em DMF

Semelhante ao trabalho de KIM & DALE (2004) em que foi proposta a conversão de diferentes resíduos em etanol pode-se estimar as conversões dos resíduos estudados em DMF conforme apresentado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Conversão de diferentes resíduos em DMF.

RESÍDUO	CONVERSÃO EM DMF (<i>CDMF</i>) (L/kg de biomassa seca)
Palha de Trigo	0,107
Palha de Arroz	0,106
Resíduos do Milho	0,102
Bagaço de Cana	0,119

Então, para se prever o potencial de produção de DMF no ano de 2013, a partir de resíduos agrícolas, utiliza-se a equação 5.1 proposta abaixo:

$$DMFR = RD \times CDMF \quad (5.1)$$

Onde: *DMFR* – Quantidade de DMF obtido de resíduos disponíveis

RD – Quantidade de resíduos disponíveis sem umidade

CDMF – Conversão de diferentes resíduos em DMF (L/Kg de biomassa seca)

A partir da Tabela 5.11 verifica-se que dentre os resíduos agrícolas nacionais estudados o que oferece maior conversão em DMF, utilizando a metodologia abordada neste trabalho, para uma mesma massa é o bagaço de cana; isto ocorre devido a maior composição em xilose no bagaço quando comparado aos outros resíduos agrícolas, conforme apresentado na Tabela 2.3 deste trabalho.

Contemplando o cenário proposto descrito no presente trabalho e fazendo uma projeção, já que não foi realizada nenhuma prática experimental, estima-se o volume de gasolina que poderia ser substituída em energia pelo volume de DMF encontrado neste trabalho; escolha esta devida ao caráter hidrofóbico do DMF e semelhanças aparentes na octanagem (RON) e densidade energética entre os dois combustíveis.

Considerando-se que a densidade energética da gasolina e do DMF sejam respectivamente de 32,0 kJ.cm⁻³ e 30,0 kJ.cm⁻³ (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007), estimou-se, através da equação 4.12, que o volume de 6,43 bilhões de litros de DMF

poderia substituir parcialmente 6,03 bilhões de litros de gasolina no ano de 2013, suprimindo aproximadamente 30% do mercado nacional já que segundo CORREIA (2005) a demanda de gasolina para este período será de 20,1 bilhões de litros.

5.15. Quantidade de DMF agregado ao balanço energético da usina Bioenergética Aroeira Ltda no ano de 2012.

Conforme diagrama de blocos apresentado na Figura 4.6 deste trabalho, a quantidade de bagaço de cana disponível na safra de 2012 para a Bioenergética Aroeira Ltda será de 365.318 ton, sendo consumidos 223.060 ton na co-geração de energia com excedentes de 142.258 ton de bagaço.

É importante observar que o excedente de bagaço é superior a 25% do bagaço disponível conforme proposto por KITAYAMA (2008) e SILVESTREIN (2009). Supõe-se que tal sobra é maior já que a referida usina produz apenas álcool hidratado, não sendo necessário um maior gasto de energia para a produção de açúcar. Estima-se também um aumento na eficiência das caldeiras responsáveis pela co-geração de energia.

Com este excedente de bagaço (50% de umidade) e sabendo-se que sua conversão em DMF é de 0,119 (L/Kg de biomassa seca), estima-se que a quantidade de DMF que poderia ser agregado à matriz energética da usina Bioenergética Aroeira Ltda seja de aproximadamente 8,5 milhões de litros.

5.16. Considerações finais

A Biomassa representa um recurso abundante de fontes renováveis para a produção de bioenergia e biomateriais, e o aumento do seu uso contemplaria várias necessidades ambientais, econômicas e sociais. A integração de colheitas de agroenergia e as novas tecnologias de fabricação de biomateriais dentro do contexto de biorrefinaria são potenciais para o desenvolvimento de uma bioenergia sustentável levando a um novo paradigma industrial.

Os derivados furânicos (furfural, HMF, DMF) provenientes do processamento de biomassa, mostram-se potenciais na produção de biocombustíveis e polímeros, sendo uma alternativa sustentável aos derivados de petróleo e outras fontes fósseis.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Conclusões

- Identificou-se neste trabalho que o setor industrial tem voltado sua atenção ao uso de derivados furânicos como matéria-prima de polímeros e biocombustíveis, sendo expressivo o aumento do número de patentes depositadas nesta década, comparada à década anterior, acerca deste assunto. Os Estados Unidos é o país com maior número de patentes depositadas em virtude de suas leis muito rígidas em relação aos materiais ambientalmente aceitáveis. Destaca-se ainda a empresa holandesa Furanix Technologies B.V., com um elevado número de depósitos no ano de 2009, utilizando HMF e furfural como potenciais precursores renováveis para a produção de produtos químicos. Enfim, a aplicação dos derivados furânicos com fins renováveis já é uma realidade industrial.

- A quantidade de bagaço de cana excedente, produzida no setor sucro-alcooleiro nacional, prevista no ano de 2013 será de 48,0 milhões de toneladas. Sendo esta quantidade de bagaço destinada à produção de DMF conforme a tecnologia desenvolvida, poder-se-ia agregar à matriz energética nacional 2,9 bilhões de litros deste biocombustível;
- Analogamente também se estimou a quantidade de DMF produzida a partir de resíduos excedentes das colheitas de arroz, trigo e milho no ano de 2013. Com isto, o volume de DMF antes previsto aumentaria para 6,43 bilhões de litros, o equivalente em energia a 30% da demanda de gasolina no mercado nacional para o ano de 2013;
- Propôs-se a conversão dos diferentes resíduos lignocelulósicos, estudados neste trabalho em DMF, sendo o bagaço de cana o mais atraente. Além disto, o bagaço de cana se encontra processado dentro da unidade industrial, não acarretando problemas de logística;
- A usina Bioenergética Aroeira instalada na cidade de Tupaciguara, Triângulo Mineiro, no estado de Minas Gerais, poderá agregar à sua unidade o volume de 8,5 milhões de litros de DMF na safra de 2012.

6.2. Sugestões

No intuito de promover o desenvolvimento progressivo da tecnologia proposta de produção de DMF a partir de bagaço de cana-de-açúcar, e dos demais materiais residuais lignocelulósicos, propõe-se as seguintes sugestões:

- A continuidade deste trabalho segue com o firmamento da tecnologia desenvolvida mediante experimentos em bancada, desenvolvendo plantas pré-piloto, criando uma plataforma sustentável de produção de DMF;

- Concomitante à validação experimental deve-se estimar a viabilidade econômica da tecnologia proposta neste trabalho, identificando possíveis gargalos que possam onerar o processo de produção de DMF;
- Realizar um estudo detalhado de integração do processo, tanto mássica quanto energética, englobando todas as correntes, seja de processo quanto de utilidades. Isto certamente poderá reduzir o aporte energético do processo, favorecendo a relação *input/output* de energia;
- A tecnologia desenvolvida deve ser integrada a uma unidade industrial já existente dentro do contexto de biorrefinaria, estudando os processos de transformação e purificação dos diversos subprodutos e resíduos, sendo necessário mapear todos estes e caracterizá-los economicamente, levantando a demanda de mercado e seus potenciais de consumo;
- Idealizar ou conceber uma etapa de separação de frutose do sistema em equilíbrio frutose \leftrightarrow glicose, objetivando o aumento da conversão da reação de isomerização enzimática.
- Antes que tal tecnologia proposta possa ser comercializada, é de suma importância uma análise ambiental e de toxicidade ocasionada pelas emissões gasosas provenientes da combustão do DMF.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2.ed. Brasília : ANEEL, 2005. 243 p. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em: 14 jun. 2006.

AWAFO, V.A. **Biosynthesis of cellulase-system from *Trichoderma reesei* and its characteristics**. 1997. 255 f. Tese de Doutorado. Departamento de Ciência de Alimentos e Química Agrícola, McGill University, Canadá, 1997.

BARKER, P.E; CHING, C.B. A continuous liquid chromatographic process for the separation of glucose/fructose mixtures. **Int. Conq. Scand. Chem. Eng. (proc)**, p. 357-365, 1980.

BARLOW, M.T.; SMITH, D.J.; STEWARD, D.G. **Fuel composition**. European patent EP0082689, 1983.

BASTOS, V.D. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BETANCUR, G.J.V. **Avanços em biotecnologia de hemicelulose para produção de etanol por *Picchia stipitis***. 2005. 123 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BHOSALE, S.H.; RAO, M. B.; DESPHANDE, V.V. Molecular and industrial aspects of glucose isomerase. **Microbiological Reviews**, v. 60, p. 280–300, 1996.

BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. **Green Chemistry**, v. 5, p. 280, 2003.

BICKER, M.; KAISER, D.; OTT, L.; VOGEL, H. Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. **The Journal of supercritical fluids**, v. 36, p. 118, 2005.

BNDES. **Ampliação da produção de etanol e co-geração de energia elétrica**. Disponível: <www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/alcool_discussao.pdf>. Acesso em: fev. 2006.

BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**/ organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro, 316p, 2008. Disponível em: www.bioetanoldecana.org.

BOZELL J.J. **Renewable feed-stocks for the production of chemicals**. In: Proceedings of the 217th ACS national meeting, vol. 44. Division of Fuel Chemistry, p. 204–9, 1999.

BRIDGEWATER, A.V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **J Anal Appl Pyrolysis**. v. 51, p. 3–22, 1999.

BROUGHTON, D.B.; GERHOLD, C.G. **Continuous sorption process employing fixed beds of sorbent and moving inlets and outlets**. US Patent US2985589 (1961).

BROWN, D.W.; FLOYD, A.J.; KINSMAN, R.G.; ROSHAN-ALI, Y. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 32, p. 920–924, 1982.

CANONGIA, C. A prospecção na gestão de tecnologia e informação: uma vivência resumida de prospecção tecnológica. INMETRO, 25 de maio de 2008.

CARVALHO, F.C. Disponibilidade de resíduos agroindustriais e do beneficiamento de produtos agrícolas. **Informações Econômicas**. v. 22, n. 12, p. 31-46, 1992.

CASTRO, A.M. **Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 2006. 212 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CASTRO, L.R.D. **Energia da Cana "A energia verde"**. In: CONBIEN – CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROBIOENERGIA & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, Center Convention, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2008. CD-ROM.

CGEE. **“Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo”**.

Relatório final, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - Nipe/Unicamp, dezembro de 2005.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **“Parcerias Estratégicas”**. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/prospeccao/>. Acesso em: 26 fev. 2009.

CHHEDA, J.N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J.A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342-350. 17 jan. 2007.

CHISTENSEN, C.H.; RASS-HANSEN, J.; MARDSEN, C.C.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K. The Renewable Chemical Industry. **ChemSusChem.**, v. 1, p. 283, 2008.

COELHO, G.M. **Prospecção tecnológica**: metodologias e experiências nacionais e internacionais. Rio de Janeiro: INT/Finep/ANP Projeto CT-Petro, 2003. (Petro Tendências tecnológicas). Disponível em: <http://www.tendencias.int.gov.br/>. Acesso em: 17/12/2004.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 22 jul. 2006.

CORREIA, C.A; PERVAIZ; M. Biorrefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 01, 2009.

CORREIA, E.L. Perspectivas energéticas do segmento automotivo no Brasil – a visão da Petrobrás. In: SEMINÁRIO SOBRE MATRIZ ENERGÉTICA DO SEGMENTO AUTOMOTIVO. Curitiba: Petrobrás, jun. 2005. Disponível em: <http://www.aea.org.br>. Acesso em: 27 mar. 2006.

COUGHLAN, M. Cellulases: production, properties and applications. **Biochemical Society Transactions**, v. 13, p. 405-406, 1985.

COUTO, L.C.; COUTOS, L; WATZLAWICK, L.F.; CÂMARA, D. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Convers Manage**, v. 42, p. 1357–78, 2001.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Prog. Energy Combust. Science**, v. 33, p. 1–18, 2007.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**; v. 49; p. 2106-2116, 2008.

DII - Derwent Innovations Index. Disponível em: http://apps.isiknowledge.com/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&SID=2BAAFFPKfAgl3Fd1iE&search_mode=GeneralSearch. Acesso em 29 dez. 2009.

DUMESIC, J.A.; ROMAN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.B. **Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor**. US Patent 2008/003188 A1, 04 jun. 2007, 07 feb. 2008.

EIA – Energy Information Administration. Disponível em: <http://www.eia.doe.gov>. Acesso em: 12 mar. 2006.

EISEN, E.O.; JOFFE, J. Salt effects in liquid-liquid equilibria. **J. Chem. Eng. Data**, v. 11, p. 480–484, 1966.

FALCONE, D.M.B.; AGNELLI, J.A.M.; DE FARIA, L.I.L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FALZETTA, D. **Álcool, energia do futuro**. Bayer Report, ed. 2005/2006, p. 15-19, Nov. 2006.

FAOSTAT. Disponível em: www.faostat.fao.org. Acesso em: fev 2006.

FONTES JR., A.O. Agroenergia – **Novas fronteiras da pesquisas nos Biocombustíveis. Coordenador do Programa de Energia Renováveis** – CENPES. Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, 2007.

GENENCOR INTERNATIONAL INC. "Genencor celebrates major progress in the conversion of biomass to ethanol". **Focus on Catalysts**, dez. 2004.

GODET, M.; ROUBELAT, F. Creating the future: the use and misuse of scenarios. **Long Range Planning**, v.29, n.3, 1996.

HAMEL, G.; PRAHALAD, C. K. **Competindo pelo futuro: estratégias inovadoras para obter o controle do seu setor e criar os mercados de amanhã**. (trad. Outras Palavras) Rio de Janeiro: Campus, 1995.

HASHIMOTO, K.; ADACHI, S.; NOUJIMA, H.; MARUYAMA, H. Models for the separation of glucose/fructose mixture using a simulated moving-bed adsorber. **J. Chem. Eng. Jpn.**, Tokio, v. 16, n. 5, p. 400-406, 1983.

HASHIMOTO, K.; ADACHI, S.; SHIRAI, Y. **Preparative and Production Scale Chromatography** (eds Ganestos, G. & Barker, P. E.) 395-417 (CRC Publishing, New York, 1993).

HEILBRON, I.M.; JONES, E.R.H. **Process for the manufacture of 2,5-dimethylfuran and acetylacetone**. US Patent 1949/2470070, 25 Jan 1947, 10 May 1949.

HELMS, C.R.; SINFELT, J.H. Electron spectroscopy (ESCA) studies of ruthenium-copper catalysts. **Surf. Sci.** v. 72, p. 229-242, 1978.

HIGUCHI, T. Biodegradation of lignin: Biochemistry and potential applications. **Experientia**. v. 38, p. 159-166. 1982.

HOAREAU, W. *et al.* Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polymer Degradation and Stability**. v. 86, p. 567-576. 2004.

HOHLBERG, A. I.; AGUILERA, J. M.; AGOSÍN, E.; SAN MARTIN, R. Catalyzed flash pretreatments improve saccharification of pine (*Pinus radiata*) sawdust. **Biomass**, v. 18, p. 81-93, 1989.

HORTON, A. Forefront: a simple guide to successful foresight. **Foresight: the Journal of Future Studies**, v.1, n.1, feb., 1999.

HUBER, G.W.; CHHEDA J.N.; BARRETT. C.J.; Dumesic J.A. Production of liquid alkanes for transportation fuel from biomass-derived carbohydrates. **Science**, 2005, v. 308, p. 1446-1450, 2005.

JONES, D.T.; WOODS, D.R. Acetone-butanol fermentation revisited. **Microbiol. Rev.** v. 50, p. 484-524, 1986.

KIM, S.; DALE, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass & Energy**, v. 26, p. 361-375, 2004.

KIM, S.; HOLTZAPPLE, M. T. Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 778-785, 2006.

KITAYAMA, O. **BIOELETRICIDADE: Co-Geração Através do Bagaço da Cana, Ampliação dos Empreendimentos**. In: CONBIEN – CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROBIOENERGIA & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE BIOCMBUSTÍVEIS, Center Convention, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2008. CD-ROM.

KUSTER, B.M.F. 5-Hydroxymethyl furfural (HMF). A review focussing on its manufacture. **Starch**, v. 42, p. 314-321, 1990.

LAL, R. World crop residues production and implications of its use as a biofuel. **Environment International**, v. 31, p. 575-584, 2005.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1-24. 1997.

MACEDO, I. C. **Sugar cane's energy – Twelve studies on Brazilian sugar cane agribusiness and its sustainability**. São Paulo: Unica, 2005.

MACEDO, I. C. Situação atual e perspectivas do etanol. **Estudos Avançados**, v. 51, n. 59, p. 157-165, 2007.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano nacional de agroenergia**. Brasília: MAPA, 2005. 118 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 24 mar. 2006.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Balanco nacional de cana-de-açúcar e agroenergia**. Brasília: MAPA, 2007. 140 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 16 jun. 2008.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Relação das Unidades Produtoras Cadastradas no Departamento de Cana-de-Açúcar e Agroenergia**. Brasília: MAPA, Posição em 16/03/2010. 07 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 30 mar. 2010.

MANLY, D.G.; DUNLOP, A.P. Catalytic hydrogenation. I. Kinetics and catalyst composition in the preparation of 2-methylfuran. **J. Org. Chem.** v. 23, p. 1093-1095, 1958.

MARTIN, B.R.; ANDERSON, J.; MACLEAN, M. Identifying Research Priorities in Public-Sector Funding Agencies: Mapping Science Outputs onto User Needs. **Technology Analysis and Strategic Management**, v. 10, 1998.

MERMELSTEIN, N.H. Immobilized enzymes produce high-fructose corn syrup. **Food Tech.**, Chicago, v.29, n. 6, p. 20-26, 1975.

MILCENT, P.F. **Contribuição ao estudo da hidrólise contínua da sacarose por catálise heterogênea em leito de resina trocadora de íons**. Curitiba, 1989. 262 p. Tese de mestrado. Universidade Federal do Paraná.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Lançamento do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - PROINFA**. Brasília: MME, 2008. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/proinfa>. Acesso em: 20 jul. 2009.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2009 – Resultados Preliminares – Ano Base 2008**. Brasília: MME, 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_2009_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf. Acesso em: 30 mar. 2010.

MOREAU, C.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 11-30, Feb. 2004.

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

NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Biocombustíveis**. Brasília: NAE, 2005. Cadernos NAE, Processos Estratégicos de Longo Prazo, n. 2. 233 p. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/secom/nae>. Acesso em: 17 jul. 2006.

NARAYAN, R. - **“Impact of Governmental Policies, Regulations, and Standards Activities on an Emerging Biodegradable Plastics Industry”**, in: Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, p. 261, Osaka, nov. 1994.

NEGRO, M. J.; MANZANARES, P.; OLIVA, J. M.; BALLESTROS, I. Changes in various physical/chemical parameters of *Pinus pinaster* wood after steam explosion pretreatment. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 301-308, 2003.

NEIER, W.; WEBERS, W.; RUCKHABER, R.; OSTERBURG, G.; OSTWALD, W. **Continuous production of sec-butanol**. German patent DE3040997, 1982.

NOGUEIRA, L.A.H; LORA, E.E.S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2ª edição. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2003.

NREL – National Renewable Energy Laboratory. "Biomass Research –What is a Biorefinery?" Disponível em: <<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>>. Acesso em: 15.8.2006.

OLIVERIO, J.L. "O Processo Dhr - Dedini Hidrólise Rápida". Seminário: **Produção de álcool a partir do Bagaço**. São Paulo, 14 de maio de 2007.

OLSSON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for Ethanol production. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 18, p. 312-331. 1996.

ONDREY, G. "The path to biorefineries". **Chemical Engineering**, v. 113 (4), 2006.

OTHMER, K. **Encyclopedia of chemical technology**, vol. 11. 3rd ed.; p. 347-60, 1980.

PAL, M.; CALVO, A.M.; TERRÓN, M.C.; GONZÁLEZ, A.E. Solid-state fermentation of sugarcane bagasse with *Flammulina velutipes* and *Trametes versicolor*. **World J. Microbiol. Biotechnol.**, v. 11, p. 541-545, 1995.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. **Bioresource technology**, v. 74, p. 17-24, 1999.

PARIKKA, M. Global biomass fuel resources. **Biomass Bioenergy**, v. 27, p. 613–620, 2004.

PASTINEN, O.; VISURI, K.; SCHOEMAKER, H.E.; LEISOLA, M. Novel reactions of xylose isomerase from *Streptomyces rubiginosus*. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 25, p. 695-700. 1999.

PEREIRA, R.E. **Avaliação do potencial Nacional de Geração de Resíduos Agrícolas para a Produção de Etanol**. 2006. 116 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PEREIRA JR, N. Intensification of D-xylose fermentation process. Ph.D. Thesis. The University of Manchester, UK, 1991.

PEREIRA JR, N. **Biotechnology of Lignocellulosics: Trends & Challenges**. In: VIII SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA. Maringá, 2005.

PEREIRA JR, N. **“Biotecnologia de materiais lignocelulósicos para a produção química”**. EQ/UFRJ, Prêmio Abiquim de Tecnologia 2006.

PEREIRA JR, N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery. **Series on Biotechnology**, v.2, 1ª edition, 2008.

PORTER, A.L. *et al.* **Forecasting and management of technology**. New York: J.Wiley, 1991.

PORTER, A.L. *et al.* Technology futures analysis: towards integration of the field and new methods. **Technological Forecasting and Social Change**, n. 49, 2004.

PUHAN, S.; VEDARAMAN, N.; RAMBRAHAMAN, B.V.; NAGARAJAN, G. Mahua (*Madhuca indica*) seed oil: a source of renewable energy in India. **J Sci Ind Res**; v. 64: p. 890–6, 2005.

PUPPAN, D. Environmental evaluation of biofuels. **Periodica Polytechnica Ser Soc Man Sci**; v. 10: p. 95–116, 2002.

PUTUN, A.E.; OZCAN, A.; GERCEL, H.F.; PUTUN, E. Production of biocrudes from biomass in a fixed bed tubular reactor; product yields and compositions. **Fuel**; n.80, 1371–8, 2001.

RAGAUSKAS, A.J.; WILLIAMS, C.K.; DAVISON, B.H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT C.A.; FREDERICK Jr., W.J.; HALLETT, J.P.; LEAK, D.J.; LIOTTA, C.L.; MIELENZ, J.R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 311, p. 484-489, 2007.

RAMEY, E.D. **Continuous two-stage dual path anaerobic fermentation of butanol and other organic solvents using two different strains of bacteria**. US patent US5753474, 1998.

RAMOS, L.P. **Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais**. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. São Paulo: Cetesb, 2000. 11 p.

RAMOS, L.P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAO, R.S.; BAKER, R.T.; VANNICE, M.A. Furfural hydrogenation over carbon-supported-copper. **Catal. Lett.**, v. 60, p. 51–57, 1999.

ROBINSON, J.W. Will high-fructose corn syrup sweeten your future? **Food. Eng.**, Radnor, v. 47, n. 5, p. 57-61, 1975.

ROMAN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. **Science**. v. 312, p. 1933-1937, 30 jun. 2006.

ROMAN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C.J.; LIU, Z.Y.; DUMESIC, J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**. v. 447, p. 982-986, 21 jun. 2007.

ROMAN-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, p. 297-303, 2009.

ROSSEL, C.E.V. **O setor sucroalcooleiro e a produção de etanol. Transformações após o Protocolo de Kioto**. In: III WORKSHOP BRASIL-JAPÃO EM ENERGIA, MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Campinas: UNICAMP, 2005. Disponível em: <http://www.cori.unicamp.br>. Acesso em: 24 mar. 2006.

RUGGIERO, R. *et al.* Photodegradation of sugarcane bagasse fibers. Influence of acetylation or grafting UV-absorber and/or hindered nitroxide radical on their photostability. **Journal of The Brazilian Chemical Society**. v. 17, n. 4, p. 763-770. 2006.

SAIJONKARI-PAHKALA, K. **Non-woods plants as raw material for pulp and paper**. 2001, 101 f. Tese de doutorado. MTT Agrifood Research Finland, Finland, 2001.

SAXENA, R.C.; ADHIKARI, D.C.; GOYAL, H.B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.13, p. 167-178. 2009.

SCHLITTLER, L.A.F.S. **Engenharia de um Bioprocesso para Produção de Etanol de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2006. 174 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SCHMIDT, L.D.; DAUENHAUER, P.J. Hybrid routes to biofuels, *aput Nature*, v. 447, 21 June 2007.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SEDEROFF, R.R. *et al.* Unexpected variation in lignin. **Current Opinion in Plant Biology**. v. 2, p. 145-152. 1999.

SHEEHAN, J.; CAMBRECO, V.; DUUFIELD, J.; GARBOSKI, M.; SHAPOURI, H. **An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles**. A report by US Department of Agriculture and Energy; p. 1-35, 1998.

SHLESER, R. **Ethanol Production in Hawaii**: Processes, Feedstocks and Current Economic Feasibility of Fuel Grade Ethanol Production in Hawaii, 1994. Disponível www.hawaii.gov/dbedt/info/energy/transportation/ethanol/studies/ethanol94.pdf. Acesso em: nov 2005.

SILVESTRIN, C.R. **BIOELETRICIDADE: Reduzindo Emissões e Agregando Valor ao Sistema Elétrico Nacional**. Ethanol Summit, São Paulo, 02 de junho de 2009. Disponível em: http://www.cogensp.com.br/workshop/2009/Bioeletricidade_Agregando_Vvalor_Matriz_Eletrica_03jun2009.pdf. Acesso em 02 de outubro de 2009.

SINFELT, J.H. Supported bimetallic cluster catalysts. **J. Catal.** V. 29, p. 308–315, 1973.

SINFELT, J.H.; LAM, Y.L.; CUSUMANO, J.A. Nature of ruthenium-copper catalysts. **J. Catal.** V. 42, p. 227–237, 1976.

SKUMANICH, M.; SILBERNAGEL, M. **Foresighting around the world: a review of seven bent-un-kind programs**. Seattle: Battelle, 1997. Disponível em: www.seattle.battelle.org/service/e&s/foresite. Acesso em 27 jan. 2003. (link quebrado 18 set. 2004).

SUN, J.X. *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**. v. 84, p. 331-339. 2004.

SUNNA, A.; ANTRANIKIAN, G. Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. **Critical Review in Biotechnology**. v. 17, n. 1, p. 39-67. 1997.

SUPRAM - Superintendência Regional de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Protocolo N° 219938/2008. Disponível em: http://200.198.22.171/down.asp?x_caminho=reunioes/sistema/arquivos/material/&x_no_me=ITEM_6.1- Bioenerg%E9tica Aroeira Ltda - PU.pdf. Acesso em: 15 out. 2009.

SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 367-375, 1996.

SZENGYEL, Z. **Ethanol from wood**: Cellulase enzyme production. 2000. 61 f. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Lund University, Suécia, 2000.

SZMANT, H.H.; Chundury, D.D. The preparation of 5-hydroxymethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 31, p. 135-145, 1981.

TAN, T.C.; ARAVINTH, S. Liquid-liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system-effects of sodium (potassium) chloride and correlations. **Fluid Phase Equil.**, v. 163, p. 243-257, 1999.

TECHNOLOGY REVIEW. **"Redesigning life to make ethanol"**. Technology Review – an MIT Enterprise. Disponível em: http://www.technologyreview.com/printer_friendly_article.aspx?id=17052. Acesso em: 5.9.2006.

TEYMOURI, F.; LAUREANO-PEREZ, L.; ALIZADEH, H.; DALE, B. E. Optimization of the fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 2014-2018, 2005.

TSUMURA, N.; SATO, T. Enzymatic conversion of D-glucose to D-fructose. I. Properties of the enzyme from *Streptomyces phaeochromogenes*. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 29, 1129-1134, 1965.

TWIGG, M.V.; SPENCER, M.S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Appl. Catal.**, v. 212, p. 161-174, 2001.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: 5 mai. 2006.

VAN DAM, H.E.; KIEBOOM, A.P.G.; VAN BEKKUM, H. The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethylfurfural. **Starch**, v. 38, p. 95–101, 1986.

VIANNA JR., A.L.; VIEIRA, L.S.R. **Aproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais em sistemas termelétricos e de cogeração**. CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, dez. 2002. Disponível em: <http://www.cepel.br>. Acesso em: 21 nov. 2005.

WARDRIP, E.K. High-fructose corn syrup. **Food Techn.**, Chicago, v. 25, n. 5, p. 501-504, 1971.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **“Top Value Added Chemicals From Biomass,”** Technical Report N°. DOE/GO-102004-1992 (National Renewable Energy Lab, Golden, CO, 2004) (available at www.osti.gov/bridge).

WHETTEN, R.; SEDEROFF, R. Lignin biosynthesis. **The Plant Cell**. v. 7, p.1001-1013. 1995.

WHITE L.P; PLASKET L.G. **Biomass as fuel**. Academic Press; 1981.

YEVICH, R.; LOGAN, J.A. **An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world**. Massachusetts : Harvard, 2002.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J.E.; BROWN, H.; ZHANG, Z.C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, p. 1597-1600, 2007.

ZHANG, Y.H.P.; LYND, L.R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 88, n. 7, p. 797-824, 2004.

ZHANG, Z.C.; SU, Y.; BROWN, H.M.; HUANG, X.; ZHOU, X.; AMONETTE, J.E. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. **Applied Catalysis A: General**, v. 36, n. 1, p. 117-122, 2009.

ZHENG, H.Y. *et al.* Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. **J. Mol. Catal. Chem.** v. 246, p. 18-23, 2006.

APÊNDICE

Resultado da busca de patentes conforme metodologia deste trabalho

Título da patente	Nº da patente/ano depositado	País⁽¹⁾ de depósito	Depositante
Extraction of organic pollutants from contaminated soils	EP613735 (1994)	EP, US, JP, DE, HU	WACKER CHEMIE GMBH (DE)
Method for selectively preparing 2,5-furandicarboxaldehyde from 5-hydroxymethyl furan 2-carboxaldehyde	WO9617836 (1996)	WO, EP, FR, AU, BR, MX, DE	AGRICHIMIE S.A. (FR)
Conductive polymers and processes for their preparation	WO9841555 (1997)	WO, EP, GB, AU, KR, JP	BAXENDEN CHEMICALS LIMITED (GB)
Fluorene-based alternating copolymers for electroluminescence element and electroluminescence element using such copolymers as light emitting materials	US5807974 (1997)	US, GB, JP, KR	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (KR)
Preparation of perylene-3,4-dicarboxylic anhydrides	WO9831678 (1998)	WO, EP, DE, AU, US, CZ, CN, KR, JP	CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. (CH)
Crown ether-derivatised perylenes	WO9839333 (1998)	WO, EP, DE, AU, JP	CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. (CH)
Adhesive compositions	EP913444 (1999)	EP, JP, US, DE, ES	CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. (CH)
Method for photo chemical and biological reactions	DE19746343 (1999)	DE	DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Method of rapidly consolidating particulate materials in wells	EP933498 (1999)	EP, NO, CA, US, DE, ES	HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC. (US)
Polymer gel electrode	WO200002949 (2000)	WO, EP, SE, US, DE, ES	FORSKARPATENT I LINKOPING AB (SE)
Arylene ether alcohol polymers	US6117967 (2000)	US, JP	XEROX CORPORATION (US)
Detergent compositions for gasoline-type fuels containing polytetrahydrofuran	EP1076072 (2001)	EP, FR, US, DE	INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE (FR)
Alkoxy disulfides as antimicrobial agents	EP1008296 (2001)	EP, JP	ROHM AND HAAS COMPANY (US)
Structured deposition of conductive polymer on conducting or insulating substrate, useful for microelectronic device e.g. Transistor, involves forming thin, structured adhesion-promoting layer then polymer layer by oxidation of monomer	DE10025522 (2002)	DE	TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (DE)
Electrically conductive microgel and method for preparing the same	WO200192377 (2002)	WO, EP, KR, AU, US, CN, JP, DE	Q-SYS CO., LTDA. (KR)
Stable conjugated polymer electrochromic devices incorporating ionic liquids	WO200253808 (2002)	WO, US, EP, AU, DE	SANTA FE SCIENCE AND TECHNOLOGY INC. (US)
Long-lived conjugated polymer electrochemical devices incorporating ionic liquids	US2002177039 (2002)	WO, US, EP, AU, KR, JP	LU, W. (US); MATTES, B.R. (US); FADEEV, A.G. (US); SANTA FE SCIENCE AND TECHNOLOGY, INC (US)
Novel nonlinear optical compounds and polymers	WO2003007071 (2003)	WO, AU	THE UNIVERSITY OF CHICAGO (US)
Non-contacting radio frequency identification medium using conductive polymer	JP2003044800 (2003)	JP	TOPPAN FORMS CO LTD (JP)
Separation of liquids or condensable gases, e.g. Alcohol from water, involves counter-current extractive rectification or liquid extraction with the aid of hyper-branched polymers as entrainers or solvents	DE10160518 (2003)	DE	ARLT WOLFGANG (DE)
Metal complexes for use in metathesis	WO2003062253 (2003)	WO, EP, AU, US, JP, ZA, DE, IN, ES	UNIVERSITEIT GENT (BE)
Contactless ic media with invisible conductive circuit part	JP2003141478 (2003)	JP	TOPPAN FORMS CO LTD (JP)

Process for synthesizing conductive polymers by gas-phase polymerization and product thereof	US2003045663 (2003)	US	ANYANG-SI (KR) SCONGNAM-SI (KR)
Oxidation catalyst and process	US2004010160 (2003)	US, WO, AU, EP, BR, MX, CN, IN	MONSANTO TECHNOLOGY LLC (US)
Electrode catalyst for fuel cell and fuel cell using the same	US2003175580 (2003)	US, JP KR	OZAKI, J. (JP); OOYA, A. (JP); HAMADA, A. (JP); SANYO ELECTRIC CO. LTD (JP)
Polyelectrolyte complex (e.g. zwitterionic polythiophenes) with a receptor (e.g. polynucleotide, antibody etc.) For biosensor applications	WO2003096016 (2004)	WO, AU, EP, JP, US	INGANAES, OLLE (SE); AASBERG, PETER (SE); NILSSON, PETER (SE)
Fluorene compound, polymers thereof having a polyphenylene group, and EL element comprising the same	US2003099838 (2004)	US, KR	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (KR)
Production of conductive polymer for metallization of covered base material, e.g. With blind holes and micro-vias in horizontal plant, uses ultrasonic treatment during oxidative polymerization of monomer in stabilized acid medium	DE10220684 (2004)	DE	ENTHON INC., WEST HAVEN, CONN. (US)
Insulation material for aluminum and copper metallizations	EP1375563 (2004)	EP, DE, JP, CN, US, KR	INFINEON TECHNOLOGIES AG (DE)
New N-vinylorganyl-perylene-3,4:9,10-tetracarbobisimide dyes and (co)polymers are used e.g. As dye or fluorescent dye, for bulk coloration of polymer or coloring natural material or in coating, ink, material test or semiconductor device	DE10233179 (2004)	DE	LANGHALS, HEINZ (DE)
Method for the production of aryl-aryl coupled compounds	WO2004022626 (2004)	WO, DE, EP, JP, US, CN, KR	COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH (DE)
Display panel	WO2004065845 (2004)	WO, EP, US, TW, JP, KR, CN	TORAY INDUSTRIES INC. (JP)
Cyanopyridone derivatives as liquid crystals	WO2004074253 (2004)	WO, EP, CN, US, KR, JP, TW	MERCK PATENT GMBH (DE)
Substituted anthracenes	WO2005005572 (2005)	WO, EP, KR, CN, US, JP, DE	MERCK PATENT GMBH (DE)
Patterning of electrically conductive layers by ink printing methods	US2005048228 (2005)	US, WO, EP, CN, JP, DE, TW	EASTMAN KODAK COMPANY (US)
Method of patterning an electroconductive layer on a support	US2005048406 (2005)	US, WO, CN, JP, TW	EASTMAN KODAK COMPANY (US)
Conjugated polymers, their preparation and use thereof	WO2005030828 (2005)	WO, DE, EP, CN, KR, JP, US	COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH (DE)
Polymerisable Cinnamates with lateral substitution	EP1524308 (2005)	EP, JP, KR, US, DE, TW	MERCK PATENT GMBH (DE)
Electrolytic capacitors with polymeric outer layer	EP1524678 (2005)	EP, JP, US, DE, CN, MX, TW, ES	H.C. STARCK GMBH (DE)
Patterning method for biosensor applications and devices comprising such patterns	WO2005090975 (2005)	WO, EP, US	BIOCHROMIX AB (SE)
Crosslinked self-doping type electrically conducting polymer, production process thereof, product coated with the polymer and electronic device	WO2005091309 (2005)	WO, JP, EP, CN, KR, US, TW	SHOWA DENKO K.K. (JP)
Side chain type conductive polymer	JP2005008860 (2005)	JP	KANTO CHEM CO INC (JP)
Process of manufacture of conductive shaped parts	EP1524253 (2005)	EP, WO, DE	FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER

			ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (DE); TECNARO GESELLSCHAFT ZUR INDUSTRIELLEN ANWENDUNG (DE)
Ionic conductor, method of manufacturing the same, and electrochemical device	US2006204813 (2005)	US, WO, JP	SONY CORPORATION (JP)
Polymer electrolyte compound having heterocycle, polymer electrolyte membrane, catalyst layer-forming electrolyte membrane using it and electrochemical device using it	JP2005133092 (2005)	JP	HITACHI CHEMICAL CO. LTD (JP)
Methods using self-assembly/aggregation of biomolecules for the construction of electronic devices based on conjugated polymers	WO2006001774 (2006)	WO	INGANAES, O. WERNER (SE); NILSSON, PETER, K.R. (SE); HERLAND, ANNA (SE); HAMMARSTROEM, PER (SE); BJOERK, PER (SE)
Lubricant coating for expandable tubular members	WO2005081803 (2006)	WO	ENVENTURE GLOBAL TECHNOLOGY LLC (US)
Polymers from block copolymerisable monomers and their use e.g. For the preparation of ionic conductors	EP1693390 (2006)	EP	HYDRO-QUEBEC (CA)
Increasing the hydrophilicity of carbon fiber paper by electropolymerization	US2006029855 (2006)	US, WO, DE, CN, JP	GENERAL MOTORS CORPORATION (US)
Carbon composite near-net-shape molded part and method of making	US2006027792 (2006)	US	BUTCHER, J.V. (US); BUTCHER, K.R. (US); CHI, F. (US); FLOYD, D.E.II (US); HAACK, D.P. (US); JANNEY, M.A. (US); PRESSLEY, N.A. (US); TORRE, E.R.JR. (US)
Proton conducting material, and electrode and fuel cell using the same	US2009017356 (2006)	US, JP, WO, CN	MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD (JP)
Compounds comprising 2,6-naphthyl groups	WO2006120220 (2007)	WO, DE, EP, CN, KR, US, JP, TW	BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE)
Organic luminous material and organic light-emitting device	EP1741765 (2007)	EP, DE	FUJITSU LIMITED (JP)
Methods of stimulating liquid-sensitive subterranean formations	US2007151729 (2007)	US, WO	HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC. (US)
Polymer electrolyte for a fuel cell, a method of producing the same, and a fuel cell system comprising the same	US2006292414 (2007)	US, JP, CN, KR	SONG, MIN-KYU (KR)
Reinforced polyelectrolyte, electrode-polyelectrolyte membrane assembly, and fuel cell as well as method of manufacturing them	JP2006338928 (2007)	JP	HITACHI CHEMICAL CO. LTD (JP)
Solvent formulations for solution deposition of organic materials onto low surface energy layers	US2007221885 (2008)	US	GOENAGA, ALBERTO (US); SANT, P.A. (US)
Use of pi-conjugated organoboron polymers in thin-film organic polymer electronic devices	US2007215864 (2008)	US, WO	LUEBBEN, SILVIA D. (US); SAPP, SHAWN A. (US)
Electroluminescent polymers and use thereof	DE102006031991 (2008)	DE, WO, EP, TW, KR, CN, JP, US	MERCK PATENT GMBH (DE)
Electrically conducting polymers	WO2008039151 (2008)	WO	AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY & RESEARCH (SG)
Functionalization of nanoscale articles including nanotubes and fullerenes	US2008221240 (2008)	US, WO, AU, EP, KR, CA	MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY (US)
Novel photoacid generators, resist compositions, and patterning process	US2008085469 (2008)	US, JP, KR, TW	SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD (JP)
Standalone smart disposable diaper, kit and method	US2008262452 (2008)	US	MCGINNIS, WILLIAM J. (US); METRICK, SCOTT A. (US)

Remote monitoring diaper system, kit and method of using	US2008262453 (2008)	US	MCGINNIS, WILLIAM J. (US); METRICK, SCOTT A. (US)
Carbon composite near-net-shape molded part and method of making	US2007267604 (2008)	US	BUTCHER, J.V. (US); BUTCHER, K.R. (US); CHI, F. (US); FLOYD, D.E.II (US); HAACK, D.P. (US); JANNEY, M.A. (US); PRESSLEY, N.A. (US); TORRE, E.R.JR. (US)
Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor	US2008033188 (2008)	US, WO, EP, CA	WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION (US)
Synthesis of liquid fuels and chemicals from oxygenated hydrocarbons	US2008216391 (2008)	US	CORTRIGHT, R.D. (US); BLOMMEL, P.G. (US)
Synthesis of liquid fuels and chemicals from oxygenated hydrocarbons	WO2008109877 (2008)	WO, US, EP, AU, CA	VIRENT ENERGY SYSTEMS INC. (US); CORTRIGHT, R.D. (US); BLOMMEL, P.G. (US)
Diketopyrrolopyrrole-based polymers	EP2033983 (2009)	EP, US, JP, TW	XEROX CORPORATION (US)
Enzymatic oxidation of hmf	WO2009023174 (2009)	WO, US	ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (US)
High polymer content hybrid drag reducers	WO2009055112 (2009)	WO, US	CONOCOPHILLIPS COMPANY (US)
Conversion of carbohydrates to hydroxy-methylfurfural (hmf) and derivatives	WO2009076627 (2009)	WO,	ARCHER DANIELS MIDLAND CO (US)
Processes for producing electrochromic substrates and electrochromic articles made therefrom	AU2008201373 (2009)	AU, WO, EP	VISIOCORP AUSTRALIA PTY LTD.(AU); UNIVERSITY OF SOUTH AUSTRALIA (AU); UNIVERSITY OF WOLLONGONG (AU);
Solid fuel gasification and gas cleaning system	WO2009020442 (2009)	WO	DETES MADEN ENERJI VE CEVRE TEKNOLOJI SISTEMLERI LIMITED SIRKETI (TR); YAMANKARADENIZ, H. (TR); TOLAY, M. (TR)
Mixture of furfural and 5-(alkoxymethyl)furfural derivatives from sugars and alcohols	WO2009030511 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from sugars or hmf and mixed alcohols	WO2009030508 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from sugars and higher alcohols	WO2009030507 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from sugars and olefins	WO2009030504 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from sugars and di- and triols	EP2033958 (2009)	EP	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from sugars or hmf and branched alcohols	WO2009030506 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Hydroxymethylfurfural ethers from hmf and olefins	WO2009030505 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
5-(substituted methyl) 2-methylfuran	WO2009030510 (2009)	WO	FURANIX TECHNOLOGIES B.V. (NL)
Permanent hydrophilic porous coatings onto a substrate and porous membranes thereof	US2009191399 (2009)	US, GB	GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
Method for preparing biodiesel from Xanthoceras sorbifolia Bunge seed oil	CN101503628 (2009)	CN	SHANXI HUADUN INDUSTRY CO. LTD (CN)

Fonte: DII (2009)

⁽¹⁾ Países depositantes: (US) Estados Unidos; (EP) Patente Européia; (JP) Japão; (DE) Alemanha; (AU) Austrália; (HU) Hungria; (BR) Brasil; (FR) França; (MX) México; (GB) Grã-Bretanha; (KR) República da Coreia; (CZ) República Tcheca; (CN) China; (ES) Espanha; (NO) Noruega; (CA) Canadá; (TW) Taiwan; (IN) Índia; (NL) Holanda; (WO): pedido de patentes feito por um mecanismo chamado PCT através do qual o depósito é feito simultaneamente em vários países, sendo que em cada país a patente recebe um número diferente.