**Universidade Federal do Rio de Janeiro**

**Escola de Química**
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

**TESE DE DOUTORADO**

# AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL VISANDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO 2,5-DICARBOXÍLICO FURÂNICO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Bernardo Galvão Siqueira

Rio de Janeiro

Junho, 2013

# Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Escola de Química**
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

## Bernardo Galvão Siqueira


# AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL VISANDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO 2,5-DICARBOXÍLICO FURÂNICO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (*DSc*).

**Orientadores**

Prof. Caetano Moraes, *PhD*

Prof[a].: Mônica Antunes Pereira da Silva, *DSc*

Rio de Janeiro

2013

# AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL VISANDO A PRODUÇÃO DE ÁCIDO 2,5-DICARBOXÍLICO FURÂNICO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS

**Bernardo Galvão Siqueira**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (*DSc*).

Aprovada por:

Caetano Moraes, *PhD* (UFRJ) - Orientador

Mônica Antunes Pereira da Silva, *DSc* (UFRJ) – Orientadora

Mariana de Mattos V. M. Souza, *DSc* (UFRJ)

Luiz Antonio d'Avila, *DSc* (UFRJ)

Alexandre Barros Gaspar, *DSc* (INT)

Claudio Augusto Oller do Nascimento, *DSc* (USP)

Carlos René Klotz Rabello, *DSc* (PETROBRAS)

# FICHA CATALOGRÁFICA

Siqueira, Bernardo Galvão.

Avaliação da obtenção de 5-hidroximetilfurfural visando a produção de ácido 2,5-dicarboxílico furânico a partir de matérias-primas renováveis / Bernardo Galvão Siqueira. – 2013.
xxiv, 194 f. : il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Caetano Moraes.

1. 2,5-FDCA. 2. 5-HMF. 3. Sacarídeos. 4. Bio-óleo. 5. Meio aquoso subcrítico - Teses. I. Silva, Mônica Antunes Pereira da (Orient.); II. Moraes, Caetano (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Antonio e Cristina, meus exemplos profissionais e a quem devo toda minha formação acadêmica e moral, às minhas irmãs, Alice e Luiza, à minha esposa, Olívia, pelo amor e carinho diários mesmo nos momentos mais difíceis e aos meus filhos, Daniel e Felipe, de quem sempre tiro forças para tentar fazer melhor.

# AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores professores Caetano Moraes e Mônica Antunes Pereira da Silva pelo incentivo, sugestões e orientações.

Aos meus companheiros de trabalho e amigos Carlos René Klotz Rabello, Raphael Bezerra de Menezes e Marlito Gomes Júnior pelas sugestões e discussões que tanto contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas das diversas gerências do CENPES como Tecnologia Petroquímica (TP), Hidrotratamento e Processos Especiais (HPE) e Biotecnologia (BIO) que me ajudaram nas diversas etapas deste trabalho.

À Petrobras por me proporcionar as condições e os recursos necessários ao desenvolvimento desta tese e aos meus gerentes Antonio Carlos de Souza Pereira e Oscar René Chamberlain Pravia pelo incentivo e apoio.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia pela realização das valiosas análises dos catalisadores sintetizados neste trabalho.

# RESUMO

SIQUEIRA, Bernardo Galvão, **Avaliação da Obtenção de 5-Hidroximetilfurfural Visando a Produção de Ácido 2,5-Dicarboxílico Furânico a partir de Matérias-Primas Renováveis**, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores:

Prof. Caetano Moraes, PhD

Profa.: Mônica Antunes Pereira da Silva, DSc

O presente trabalho discorre sobre a estruturação de um processo integrado de produção de 2,5-FDCA (ácido 2,5-dicarboxílico furânico) a partir de diferentes sacarídeos fazendo uso da dissociação da água em estado subcrítico para sua utilização como solvente e catalisador. O 2,5-FDCA é um potencial substituto renovável do PTA (ácido tereftálico purificado), utilizado na produção de diversos poliésteres como o PET (politereftalato de etileno). De forma a obter uma maior compreensão das reações envolvidas na síntese do 5-HMF (5-hidroximetilfurfural), intermediário muito reativo e principal desafio da produção de 2,5-FDCA, empregando-se diferentes matérias-primas, foi realizada uma análise da influência de diferentes condições operacionais na síntese deste composto em meio aquoso. Em seguida, foi avaliado também o uso de óxidos metálicos ($TiO_2$, $Nb_2O_5$, $TiO_2$ fosfatado e $Nb_2O_5$ fosfatado) como catalisadores. No entanto, o meio aquoso sem a adição de catalisadores homogêneos ou heterogêneos permaneceu sendo o mais favorável para a síntese do 5-HMF. Tendo em vista a viabilidade técnica da etapa de desidratação em meio aquoso sem o emprego de catalisadores e, sabendo que a etapa de oxidação do 5-HMF a 2,5-FDCA também é realizada no mesmo meio, a concepção inicial do processo teve como base o rendimento máximo de 5-HMF sem separações intermediárias, o que reduz consideravelmente o capital investido. Após a comprovação do teste de conceito do processo operando de forma integrada (desidratação e oxidação), foi realizado um estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE) que apontou uma baixa atratividade econômica em função do rendimento alcançado para 5-HMF (59,4% (mol/mol)) e do preço da matéria-prima inicialmente empregada

(frutose). Por outro lado, o EVTE permitiu o estabelecimento de uma meta de rendimento de 5-HMF de 70% (mol/mol) utilizando sacarose de cana-de-açúcar como matéria-prima com concentração de 10% (m/m), de forma a atingir os índices econômicos estabelecidos. Tendo em vista os novos objetivos do estudo, o processo foi reestruturado objetivando a operação nas condições de seletividade máxima de 5-HMF. De forma a atender a este requisito, foi desenvolvido um sistema de separação de 5-HMF/sacarídeos por adsorção e dessorção com água e em temperatura ambiente sem degradação de produtos e reagentes. Em seguida, foram obtidos os perfis seletividade em função do tempo para diversas temperaturas, sendo possível assim determinar o ponto ótimo de operação da unidade. Após simulações da operação da mesma com reciclo de matéria-prima em estado estacionário e da confirmação dos resultados através de experimentos, foram estimados os rendimentos globais de 5-HMF. Utilizando as premissas adotadas, a operação da unidade com carga de sacarose a 10% (m/m) permite alcançar o rendimento global de 5-HMF de 65% (mol/mol). Caso seja introduzido um reator de isomerização de forma a aumentar a concentração de frutose na corrente de recirculação, estima-se que o rendimento global de 5-HMF aumente para próximo de 70% (mol/mol). Para correntes de alimentação com concentração de 10% (m/m) de glicose, levoglucosan ou frutose os rendimentos globais de 5-HMF estimados após o estado estacionário com recirculação de sacarídeos não reagidos e sem unidade de isomerização são de 70, 67 e 82% (mol/mol), respectivamente.

**Palavras-chave**: 2,5-FDCA; 5-HMF; sacarídeos; bio-óleo; meio aquoso subcrítico.

# ABSTRACT

SIQUEIRA, Bernardo Galvão, **Avaliação da Obtenção de 5-Hidroximetilfurfural Visando a Produção de Ácido 2,5-Dicarboxílico Furânico a partir de Matérias-Primas Renováveis**, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Advisors:

Prof. Caetano Moraes, PhD

Profa.: Mônica Antunes Pereira da Silva, DSc

The present work comprises the development of an integrated process to produce 2,5-FDCA (2,5 furandicarboxylic acid) from different saccharides using subcritical water media as solvent and catalyst. 2,5-FDCA has a potential as a replacement for terephthalic acid, a widely used component in various polyesters, such as polyethylene terephthalate (PET). The influence of different operational conditions was evaluated in order to obtain a better understanding of the reactions involved in the synthesis of 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural), a 2,5-FDCA instable intermediate, from different feedstocks in aqueous media. The use of metal oxides ($TiO_2$, $Nb_2O_5$, phosphated $TiO_2$o and phosphated $Nb_2O_5$) as catalysts was also studied, but the aqueous media without any homogeneous or heterogeneous catalysts remained the most favorable. Considering the technical viability of the aqueous media dehydration step and knowing that the 5-HMF oxidation step to produce 2,5-FDCA is also performed in the same media, the process basic concept was based on the operation at the maximum 5-HMF yield condition, without unreacted saccharides separation and recirculation. After the proof of concept test success under integrated operation (dehydration and oxidation sections) a technical-economical evaluation was performed. This evaluation indicated a low economical feasibility due to the maximum 5-HMF yield reached (59.4% (mol/mol)) and high feedstock (fructose) price. Nevertheless, the same tool was used to determine the 5-HMF yield target of 70% (mol/mol) using 10% (wt/wt) sugar cane sucrose as feedstock in order to achieve adequate economical parameters. Considering the new targets, the process was redesign to operate at the maximum 5-HMF selectivity condition. To achieve this objective

an efficient adsorption 5-HMF/saccharides separation system operating under room temperature and using just water as mobile phase was developed. Being able to recirculate unreacted saccharides to the dehydration reactor, the 5-HMF selectivity profiles were obtained for different temperatures, allowing the unit optimum operation condition determination. After steady state simulations and experimental confirmations, the 5-HMF global yields were estimated. Using 10% (wt/wt) sucrose solution as feedstock it was possible to achieve a 5-HMF global yield of 65% (mol/mol). If the fructose concentration is increased in the recirculation stream through the installation of an isomerization reactor, the 5-HMF global yields would be raised to, approximately, 70% (mol/mol). For 10% (wt/wt) glucose, levoglucosan or fructose solutions as feedstocks, the estimated 5-HMF global yields without isomerization reactor and using the same estimation procedure were 70, 67 and 82% (mol/mol), respectively.

**Keywords:** 2,5-FDCA; 5-HMF; saccharides; biooil; subcritical aqueos media.

# SUMÁRIO

Resumo vii

Abstract ix

Lista de figuras xv

Lista de tabelas xxiii

**Capítulo 1: Introdução 1**

**Capítulo 2: Revisão bibliográfica 7**

2.1. Biomassa 7

2.2. Processos de conversão termoquímica de biomassa lignocelulósica 15

2.2.1. Combustão 17

2.2.2. Gaseificação 18

2.2.3. Liquefação 20

2.2.4. Pirólise 23

2.2.4.1. Mecanismos reacionais de pirólise 25

2.2.4.2. O bio-óleo 29

2.2.4.3. Pós-processamento de bio-óleo 32

2.3. Aproveitamento de bio-óleo para produção de produtos químicos 35

2.3.1. O Levoglucosan 40

2.3.1.1. Maximização da produção de levoglucosan 41

2.3.1.2. Separação e purificação de levoglucosan 44

2.3.1.3. Principais aplicações para levoglucosan 48

2.4. Produção de compostos furânicos a partir de hexoses 50

2.4.1. Síntese de 5-HMF através da desidratação de hexoses 53

2.4.1.1. Rotas aquosas com catalisadores ácidos 56

2.4.1.2. Rotas com solventes polares apróticos 59

2.4.1.3. Rotas com líquidos iônicos 60

2.4.1.4. Rotas bifásicas 62

2.4.1.5. Rotas com funcionalização do 5-HMF gerado 63

2.5. Utilização de água em estado subcrítico como meio catalítico 66

2.5.1. Decomposição de hexoses em meio aquoso sub e supercrítico 68

**Capítulo 3: Materiais e Métodos 75**

3.1. Reagentes 75

3.1.1. Reagentes, padrões e solventes 75

3.1.2. Catalisadores 76

3.2. Preparo de catalisadores 76

3.2.1. Óxidos metálicos 76

3.2.2. Platina suportada em alumina (catalisador de oxidação) 76

3.3. Caracterização de amostras e catalisadores 77

3.3.1. Adsorção de $N_2$ 77

3.3.2. Difração de raios-X 77

3.3.3. Dessorção de $CO_2$ a temperatura programada (TPD $CO_2$) 77

3.3.4. Adsorção de piridina com infravermelho (FTIR de piridina) 78

3.3.5. Análise termogravimétrica (ATG) 78

3.3.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 78

3.3.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 78

3.4. Procedimento experimental para testes em batelada 79

3.5. Procedimento experimental para testes de separação de glicose/5-HMF em resinas de troca iônica 80

3.6. Análise das amostras 81

3.6.1. Cromatografia líquida 81

3.6.2. Cromatografia gasosa 82

3.6.3. Avaliação dos resultados 83

**Capítulo 4: Resultados e Discussão 85**

4.1. Avaliação preliminar da desidratação de diferentes matérias-primas em meio aquoso subcrítico 86

4.1.1 Investigação sobre a síntese de 5-HMF a partir de levoglucosan em meio aquoso 88

4.1.1.1 Natureza do material húmico 88

4.1.1.2. Papel do meio aquoso subcrítico na formação do 5-HMF a partir de levoglucosan 92

4.2. Investigação do processo de produção de 5-HMF a partir de glicose em meio aquoso 97

4.2.1. Efeito da temperatura 98

4.2.2. Efeito do pH inicial do meio reacional 101

4.2.3. Formação de 5-HMF na presença de óxidos metálicos 104

4.2.3.1. Caracterização dos catalisadores 105

4.2.3.2. Desidratação de glicose 111

4.3. Conclusões parciais 115

4.4. Síntese de 2,5-FDCA utilizando reatores tubulares 116

4.4.1. Efeitos da velocidade espacial e temperatura na desidratação de frutose 117

4.4.2. Teste de conceito do processo integrado 119

4.4.3. Estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar (EVTE) 122

4.4.3.1. Simulação de processo em PETROX® 122

4.4.3.2. Avaliação econômica 124

4.5. Nova proposta de processo 129

4.5.1. Avaliação da separação de 5-HMF/glicose em leito de resina de troca iônica 131

4.5.1.1. Separação com resina de troca iônica Amberlyst 36 132

4.5.1.2. Separação com resina de troca iônica Amberlyst 70 134

4.5.2. Determinação da temperatura ótima de reação necessária para obtenção da seletividade máxima de 5-HMF. 137

4.5.2.1. Solução 10% (m/m) de sacarose 137

4.5.2.2. Solução 10% (m/m) de glicose 140

4.5.2.3. Solução 10% (m/m) de levoglucosan 143

4.5.2.4. Solução 10% (m/m) de frutose 146

4.5.3. Estimativa do rendimento global resultante no sistema operando com reciclo no estado estacionário. 149

4.5.3.1. Solução 10% (m/m) de glicose 149

4.5.3.2. Solução 10% (m/m) de levoglucosan 153

4.5.3.3. Solução 10% (m/m) de sacarose 156

4.5.4. Configurações finais para o processo de produção de 2,5- FDCA em meio aquoso com diferentes matérias-primas 164

**Capítulo 5: Conclusões e Sugestões** 170

5.1. Conclusões 170

5.2. Sugestões 172

Anexo 174

Referências Bibliográficas 180

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura do ácido 2,5-dicarboxílico furânico (2,5-FDCA) e do ácido tereftálico 4

Figura 1.2 – Principais reações envolvidas na produção do 2,5-FDCA a partir de hexoses 5

Figura 2.1 – Custo de produção de diferentes fontes de biomassa 9

Figura 2.2 – Estruturas intercelulares de biomassa vegetal 10

Figura 2.3 – Moléculas de glicose com hidroxilas ligadas ao carbono anomérico nas posições α e β. 11

Figura 2.4 – Diferenças estruturais nas conformações do amido (a) e da celulose (b) 12

Figura 2.5 – Estrutura de uma hemicelulose com xilose como monômero principal (xilana) 12

Figura 2.6 – Modelo de fibrilas de celulose ligadas à hemicelulose e pectina 13

Figura 2.7 – Parte de uma molécula de lignina 14

Figura 2.8 – Principais processos de conversão de biomassa a combustíveis, produtos químicos e energia 16

Figura 2.9 – Principais aplicações para o gás de síntese 20

Figura 2.10 – Gráfico da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem de degradação isotérmica de celulose em presença de ar (linha contínua) e em presença de nitrogênio (linha interrompida) 26

Figura 2.11 – Reações envolvidas no processo de pirólise de celulose 28

Figura 2.12 – Composição química de bio-óleos de pirólise rápida 30

Figura 2.13 – Custos de produção de bio-óleo para diferentes capacidades e matérias-primas 36

Figura 2.14 – Moléculas de hidroxiacetaldeído e de levoglucosan 40

Figura 2.15 – Diferenças estruturais entre a glicose e o levoglucosan 41

Figura 2.16 – Esquema da unidade de pirólise de bancada 44

Figura 2.17 – Produção e purificação de levoglucosan a partir de biomassa celulósica 46

Figura 2.18 – Produção e purificação de levoglucosan a partir de biomassa lignocelulósica 47

Figura 2.19 - Polimerização de levoglucosan catalisada por ácidos 48

Figura 2.20 – Estrutura do politereftalato de etileno (PET) e do poliéster de 2,5-FDCA e etilenoglicol 51

Figura 2.21 – Mecanismo de desidratação de hexoses 54

Figura 2.22 – Mecanismo de decomposição térmica de levoglucosan catalisada por ácidos 55

Figura 2.23 – Isomerização de glicose através dos mecanismos de transferência de prótons (A) e de transferência de hidreto (B) 58

Figura 2.24 – Estrutura do 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ([BMIM]Cl) 61

Figura 2.25 – Rendimentos de 5-HMF obtidos pela desidratação de sacarídeos através de diferentes rotas 65

Figura 2.26 – Variação de propriedades da água em função da temperatura a 3.626 psia 66

Figura 2.27 – Mecanismo de desidratação de hexoses através da rota cíclica 69

Figura 2.28 – Diferentes formas tautoméricas de d-frutose em solução 70

Figura 2.29 – Proposta de mecanismo alternativo de formação de furfural a partir de hexoses 71

Figura 2.30 – Modelo cinético para desidratação de hexoses em meio aquoso sub e supercrítico (300-400 $^{o}$C e 3.626-5.800 psia) 72

Figura 2.31 – Modelo cinético para desidratação de hexoses em meio aquoso subcrítico (180-220 $^{o}$C e 1.450 psia) 73

Figura 3.1 – Reator batelada utilizado nos testes experimentais 79

Figura 4.1 – Rendimentos de 5-HMF para diferentes matérias-primas a 200 $^{o}$C, 450 psia $N_2$ e 1% (m/m) de sacarídeo ao em função do tempo de reação 87

Figura 4.2 – Estrutura proposta para o material húmico 88

Figura 4.3 – Análise de termogravimétrica do levoglucosan 89

Figura 4.4 – Análise de DSC de levoglucosan puro e solução aquosa de 1,0% (m/m) de levoglucosan 90

Figura 4.5 – Espectro de IR do sólido gerado na desidratação de levoglucosan 91

Figura 4.6 - Espectros de IR de 5-HMF puro (verde), solução 0,1 M de 5-HMF submetida à 350 $^{o}$C por 371 segundos (preto) e do material sólido gerado (laranja) 91

Figura 4.7 – Desidratação de levoglucosan a levoglucosenona em meio ácido e na ausência de água 93

Figura 4.8 – Desidratação de levoglucosan em DMSO sob vácuo de 7 psia após 140 minutos 94

Figura 4.9 – Evolução da formação de produtos e consumo de levoglucosan para a reação ocorrendo em meio aquoso a 200 $^{o}$C, 450 psia $N_2$ e 1% (m/m) de levoglucosan 95

Figura 4.10 – Esquema reacional proposto para a formação de 5-HMF a partir de levoglucosan em meio aquoso 96

Figura 4.11 – Proposta de processo integrado de produção de 2,5-FDCA a partir de biomassa em meio aquoso 97

Figura 4.12 – Efeito da pressão no produto iônico da água 98

Figura 4.13 – Efeito da temperatura no rendimento de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) de glicose 99

Figura 4.14 – Efeito da temperatura na conversão de glicose para uma solução de 1% (m/m) de glicose 99

Figura 4.15 – Efeito da temperatura na formação de frutose (A) e levoglucosan (B) para uma solução de 1% (m/m) de glicose 101

Figura 4.16 – Efeito do pH inicial no rendimento de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) glicose em função do tempo 102

Figura 4.17 – Efeito do pH inicial na conversão de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) de glicose em função do tempo 102

Figura 4.18 – Efeito do pH inicial do meio reacional na formação de frutose (A) e levoglucosan (B) em função do tempo para uma solução de 1% (m/m) de glicose 104

Figura 4.19 – Difratogramas dos catalisadores calcinados 107

Figura 4.20 – Perfis de TPD de $CO_2$ dos catalisadores calcinados 108

Figura 4.21 – FTIR de piridina dos catalisadores calcinados 110

Figura 4.22 - Rendimento de frutose versus conversão de glicose (A) e rendimento de 5-HMF versus conversão de glicose (B) a 200 °C 114

Figura 4.23 – Síntese de 2,5-FDCA a partir de sacarídeos utilizando reatores tubulares em série 117

Figura 4.24 – Perfis de rendimentos de 5-HMF em função da velocidade espacial (A) e do tempo espacial (B) 118

Figura 4.25 – Oxidação em fluxo contínuo de 1% (m/m) 5-HMF a 100 $^{o}$C e 150 psia em 5% (m/m) Pt/$\gamma$-$Al_2O_3$ com LHSV = 4,5-7,5 $h^{-1}$ e GHSV = 300-600 $h^{-1}$ 120

Figura 4.26 – Resultados da oxidação de 5-HMF para a unidade contínua operando de forma integrada: variação da temperatura de oxidação com GHSV = 600 $h^{-1}$, LHSV = 4,5 $h^{-1}$ e 150 psia 121

Figura 4.27 – Fluxograma da simulação de processo realizada em PETROX® 123

Figura 4.28 – Histórico e previsão de preços para frutose, glicose e sacarose 126

Figura 4.29 – Fluxo de caixa para unidade de produção de 2,5-FDCA utilizando sacarose como matéria-prima e com rendimento de 5-HMF de 68% (mol/mol) 127

Figura 4.30 – Análise de sensibilidade para as principais variáveis consideradas no EVTE 128

Figura 4.31 – Perfis de conversão, rendimento e seletividade de 5-HMF em função do tempo a 200 $^{o}$C e 1% (m/m) de sacarose e concentrações de frutose e glicose 130

Figura 4.32 – Processo de adsorção de solução de glicose e 5-HMF a LHSV = 1 $h^{-1}$ em leito de resina A36 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente 133

Figura 4.33 – Etapa de dessorção de solução de glicose e 5-HMF com água milliQ a LHSV = 1h $^{-1}$ em leito de resina A36 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente 134

Figura 4.34 – Etapa de adsorção de solução de glicose e 5-HMF a LHSV = 1 h $^{-1}$ em leito de resina A70 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente 135

Figura 4.35 – Etapa de dessorção de solução de glicose e 5-HMF com água milliQ a LHSV = 1 h $^{-1}$ em leito de resina A70 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente 136

Figura 4.36 – Seletividade de 5-HMF na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas 139

Figura 4.37 – Rendimento de 5-HMF na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas 139

Figura 4.38 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas 140

Figura 4.39 – Seletividade de 5-HMF para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas 141

Figura 4.40 – Rendimento de 5-HMF para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas 141

Figura 4.41 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas 142

Figura 4.42 – Comparação dos perfis de seletividade de 5-HMF a 190 e 180 $^{o}$C utilizando soluções contendo 10% (m/m) de glicose ou sacarose 143

Figura 4.43 – Seletividade de 5-HMF em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas 145

Figura 4.44 – Rendimento de 5-HMF em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas 145

Figura 4.45 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas 146

Figura 4.46 – Seletividade de 5-HMF em função da temperatura na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas 147

Figura 4.47 – Rendimento de 5-HMF em função da temperatura na desidratação de solução aquosa contendo10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas 147

Figura 4.48 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas 148

Figura 4.49 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose para reações a 190 $^{o}$C e 45 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose e levoglucosan 150

Figura 4.50 – Rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima 151

Figura 4.51 – Resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima 152

Figura 4.52 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 $^{o}$C, 45 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 4,5% de levoglucosan e 95,5% de glicose. 153

Figura 4.53 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose para reações a 190 $^{o}$C e 40 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose e levoglucosan 154

Figura 4.54 – Apresentação dos resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando levoglucosan como matéria-prima 155

Figura 4.55 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 $^{o}$C, 40 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 20% de levoglucosan e 80% de glicose 156

Figura 4.56 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose para reações a 190 $^{o}$C e 25 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose 157

Figura 4.57 – Apresentação dos resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando sacarose como matéria-prima 158

Figura 4.58 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 $^{o}$C, 25 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 20,1% de sacarose, 5,2% de frutose, 71,3% de glicose e 3,4% levoglucosan ((m/m) base seca) 159

Figura 4.59 – Introdução de reator de isomerização na simulação de unidade de desidratação operando de forma contínua com sacarose 10% (m/m) como carga 161

Figura 4.60 – Posicionamento dos resultados de rendimentos globais de 5-HMF alcançados em relação aos obtidos na literatura através de diferentes rotas de desidratação de sacarídeos 163

Figura 4.61 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando sacarose como matéria-prima. 165

Figura 4.62 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de frutose como matéria-prima 166

Figura 4.63 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de glicose como matéria-prima 167

Figura 4.64 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de levoglucosan como matéria-prima 168

Figura I.1 – Cromatograma de diferentes sacarídeos em coluna Zorbax Carbohydrate com fase móvel composta de água (25%) e acetonitrila (75%) 174

Figura I.2 – Calibrações por padronização externa de levoglucosan, frutose, glicose e sacarose 175

Figura I.3 – Cromatograma típico de diferentes sacarídeos em coluna Zorbax Eclipse plus C18 com fase móvel composta de água (75%), acetonitrila (10%) e metanol (15%) 176

Figura I.4 – Calibrações por padronização externa de 5-HMF, 2,5-FDCA, furfural, ácido levulínico e ácido fórmico 177

Figura I.5 – Cromatograma típico de reação de desidratação de levoglucosan 178

Figura I.6 – Calibrações por padronização externa de 5-HMF e levoglucosan em CG 179

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Fontes de biomassa de acordo com seus principais componentes 8

Tabela 2.2 - Composição aproximada de diferentes fontes de biomassa (% (m/m)) 15

Tabela 2.3 - Conteúdos energéticos de diferentes resíduos de biomassa 17

Tabela 2.4 - Composição típica de um gás de síntese produzido a partir de biomassa 19

Tabela 2.5 - Propriedades de bio-óleos típicos obtidos a partir de pirólise rápida e de liquefação de madeira e de óleo combustível 22

Tabela 2.6 - Principais tecnologias de pirólise, suas condições e seus produtos 23

Tabela 2.7 - Rendimentos típicos de gases, sólidos e líquidos de diversas variações do processo de pirólise 25

Tabela 2.8 - Propriedades de combustíveis: diesel e bio-óleo típico 31

Tabela 2.9 - Propriedades de combustíveis: bio-óleo e óleo combustível 32

Tabela 2.10 - Custos de produção de bio-óleo no caso base (500 ton/dia base seca) 35

Tabela 2.11 - Comparação entre o custo de capital e o valor do produto por galão de gasolina equivalente 37

Tabela 2.12 - Energias de ativação aparentes para decomposição de glicose em meio aquoso subcrítico 74

Tabela 4.1 - Áreas específicas dos catalisadores calcinados 105

Tabela 4.2. - Basicidade dos catalisadores determinada por TPD de $CO_2$ 108

Tabela 4.3 - Classificação de sítios ácidos para os catalisadores calcinados 110

Tabela 4.4 - Taxas iniciais de reação para consumo de glicose e formação de frutose e 5-HMF a 200 $^{o}$C 111

Tabela 4.5 – Coeficientes técnicos da simulação do processo em PETROX® 123

Tabela 4.6 - Estimativas dos investimentos em equipamentos e custos fixos indiretos para processo integrado de produção de 2,5-FDCA 124

Tabela 4.7 - Caracterização da resina de troca iônica Amberlyst 36 132

Tabela 4.8 - Caracterização da resina de troca iônica Amberlyst 70 135

Tabela 4.9 – Resumo dos resultados obtidos pelas simulações para diferentes matérias-primas 162

# CAPÍTULO I

## Introdução

O uso de fontes renováveis para produção de combustíveis e produtos químicos vem crescendo rapidamente nos últimos anos impulsionado pela demanda da sociedade por produtos e processos ambientalmente responsáveis.

Em uma primeira etapa, os esforços se concentraram em processos que utilizavam matérias-primas mais facilmente acessíveis e processáveis como óleos vegetais, gorduras animais e açúcares. Os produtos gerados a partir destas fontes de biomassa passaram a ser chamados de produtos de "primeira geração". Atualmente há também uma busca pela utilização de processos denominados de "segunda geração" que consistem no aproveitamento de resíduos de biomassa como palhas, bagaços e restos de madeira para a produção de bicombustíveis e produtos químicos. Neste caso, seria obtida uma significativa melhora no balanço de $CO_2$, evitar-se-ia a competição com alimentos e, ainda, poder-se-ia minimizar problemas de deposição de resíduos. Os grandes desafios dos processos de segunda geração são o desmembramento da estrutura lignocelulósica dos insumos e o processamento dos compostos gerados de forma eficiente, econômica e sustentável.

Os processos de desmembramento da estrutura lignocelulósica de resíduos de biomassa mais promissores até o momento são a gaseificação e a pirólise rápida. Em ambos, a quebra das estruturas presentes na biomassa é realizada de forma puramente térmica, embora já existam esforços no desenvolvimento de sistemas catalíticos que sejam capazes de reduzir o consumo de energia e de aumentar os rendimentos de produtos desejados. Em ambos os casos são gerados produtos gasosos, líquidos e sólidos. A proporção entre eles é definida pelas condições operacionais empregadas, em especial a temperatura. É neste aspecto que reside a principal diferença entre a gaseificação e a pirólise rápida: enquanto que, para o primeiro caso, cujo objetivo é o alto rendimento de gases com a mínima produção de líquidos e sólidos, altas temperaturas e oxigênio em proporções sub-estequiométricas são empregadas, no caso da pirólise rápida onde o objetivo é a maximização de produtos líquidos, são utilizadas temperaturas mais baixas e ausência de oxigênio na reação.

A corrente líquida gerada na pirólise rápida, também chamada de bio-óleo, é uma mistura complexa de compostos oxigenados que pode, potencialmente, ser utilizada como substituto de combustíveis fósseis ou aproveitada para produção de químicos. No primeiro caso, em função dos menores preços dos combustíveis e da necessidade de pós-tratamentos de forma a atingir as especificações dos mesmos, a viabilidade econômica ainda é o maior entrave. No entanto, a conversão de compostos específicos presentes no bio-óleo em produtos químicos de alto valor agregado pode ser uma opção vantajosa.

A alteração de condições operacionais, a introdução de catalisadores ou até mesmo o aumento de substâncias naturais presentes no bio-óleo que funcionam como catalisadores podem permitir o aumento de produção de uma determinada família de compostos de interesse petroquímico, ou até mesmo de um composto específico como o levoglucosan durante o processo de pirólise rápida. Estes compostos podem ser posteriormente separados e processados.

Muito embora a utilização de compostos presentes no bio-óleo para produção de petroquímicos seja promissora, deve-se ressaltar que o Brasil é o maior produtor de cana do mundo (FAO, 2013). Como 15% (m/m base úmida) da cana é composta por sacarídeos (CHENG, 2009), há uma grande disponibilidade de açúcares de primeira geração (sacarose, glicose e frutose) que também se mostram competitivos para a produção de produtos químicos no Brasil.

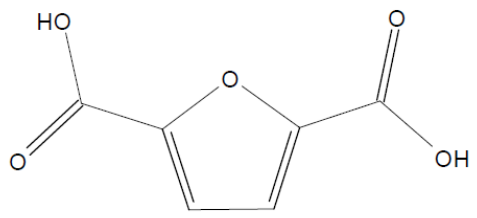
Um dos maiores desafios da indústria petroquímica nos dias de hoje é desenvolver processos produtivos que permitam a substituição dos compostos aromáticos de origem fóssil que são

insumos para a produção de diversos polímeros de grande consumo mundial. Como exemplos, pode-se citar o ácido tereftálico, oriundo do para-xileno e que é utilizado na produção de diversos poliésteres como politereftalato de etileno (PET), o estireno, que tem origem no benzeno e é monômero para a produção do poliestireno, as amidas aromáticas para a produção de poliaramidas e os isocianatos aromáticos para a produção de poliuretanos.

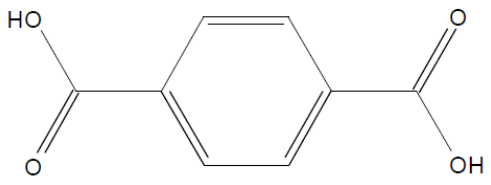
Neste contexto, existem linhas de pesquisa que visam à produção das mesmas moléculas aromáticas que já são produzidas através das rotas convencionais, ou seja, benzeno, tolueno e xilenos, porém, partindo de biomassa, ao invés de petróleo e linhas de pesquisa que buscam a síntese de novas moléculas que dariam origem a polímeros com propriedades semelhantes. A grande vantagem da primeira abordagem, também chamada de *drop in*, é que o polímero final é exatamente o mesmo que o polímero original de fonte fóssil. As unidades e equipamentos para a produção deste polímero também seriam os mesmos e não haveria necessidade de adaptação do parque industrial. A pirólise catalítica ou o pós-tratamento do bio-óleo com catalisadores ácidos são exemplos de esforços neste sentido (SHARMA *et al*., 1991). As desvantagens seriam a perda considerável de rendimento ao se remover o conteúdo de oxigênio do bio-óleo e incertezas ligadas a desativação dos catalisadores. Outro exemplo é a reforma aquosa de açúcares onde moléculas de hexoses são convertidas a hidrocarbonetos aromáticos utilizando hidrogênio gerado *in situ* (CORTRIGHT *et al*., 2012). No entanto, o problema de perda de rendimento em função da remoção de oxigênio também está presente neste caso.

A segunda abordagem, embora gere desconfianças em relação ao desempenho dos polímeros finais, possui um potencial maior do que a primeira. Novas moléculas como aminas, compostos vinílicos e diácidos carboxílicos podem gerar estruturas poliméricas com novas e melhores propriedades como maior barreira a gases, maior resistência mecânica ou até a biodegradabilidade, algo impensável para uma garrafa de PET até alguns anos atrás.

Das muitas moléculas que vêm surgindo com este objetivo, o ácido 2,5-dicarboxílico furânico (2,5-FDCA na sigla em inglês) é apontado como um excelente substituto ao ácido tereftálico (ambos representados na Figura 1.1) e considerado como uma das doze moléculas com maior potencial para geração de novos compostos renováveis pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (PETERSEN *et al*., 2004).




**Ácido 2,5-dicarboxílico furânico**




**Ácido tereftálico**

Figura 1.1 – Estrutura do ácido 2,5-dicarboxílico furânico (2,5-FDCA) e do ácido tereftálico

O 2,5-FDCA é obtido, principalmente, através da oxidação do 5-hidroximetil furfural (5-HMF). Este, por sua vez, é produzido tradicionalmente pela desidratação de hexoses (LEWKOWSKI, 2001). A síntese do 5-HMF constitui a principal dificuldade na produção final do 2,5-FDCA visto que a etapa de oxidação é descrita na literatura com rendimentos na ordem de 94-99% (m/m) utilizando água como solvente (MERAT *et al*., 1991, LILGA *et al*., 2010).

O 5-HMF é muito reativo e, em meio aquoso, pode se reidratar gerando subprodutos ou se condensar, gerando oligômeros chamados de material húmico. A formação deste material ocorre também em meios não aquosos (VAN DAM *et al*.,1986, COTTIER *et al*.,1989, apud TONG *et al*., 2010). Estas reações não desejadas reduzem consideravelmente o rendimento de 5-HMF, impactando negativamente na produção de 2,5-FDCA. As principais reações envolvidas na produção do 2,5-FDCA estão ilustradas na Figura 1.2.

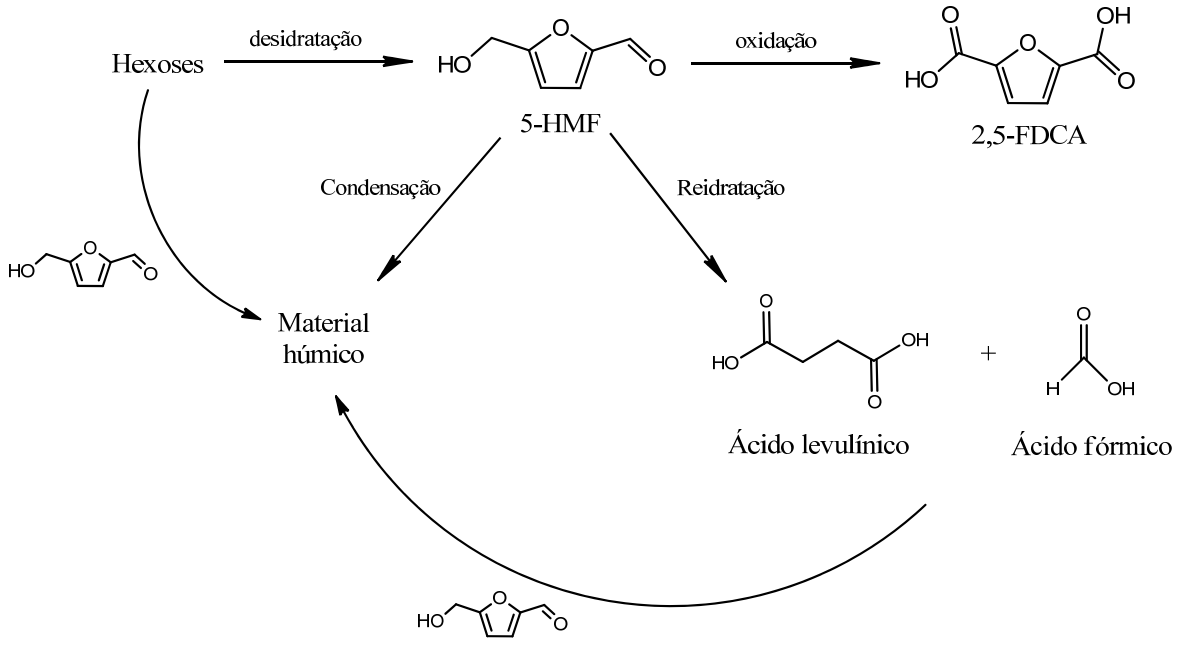



Figura 1.2 – Principais reações envolvidas na produção do 2,5-FDCA a partir de hexoses.

Visando aumentar o rendimento de 5-HMF, diversas alternativas vêm sendo estudadas em todo o mundo. As mais importantes são as que utilizam co-solventes (LESHKOV *et al.*, 2006) para a remoção do 5-HMF gerado no meio aquoso para uma fase orgânica, evitando a reidratação; solventes apróticos (SHIMIZU *et al.*, 2009, BICKER *et al.*, 2003) e líquidos iônicos (ZHAO *et al.*, 2007, WO053284A1, 2008). Há também rotas que visam funcionalizar o reativo 5-HMF através de reações de eterificação com alcoóis (US-0058650A1, 2010) e olefinas (US-0299991A1, 2010) reduzindo assim sua degradação. No entanto, aspectos econômicos ligados, principalmente, a etapa de separação do 5-HMF são recorrentes e impedem o estabelecimento de uma tecnologia consolidada.

Neste contexto, a utilização de água em estado subcrítico como meio reacional pode apresentar vantagens significativas tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. O produto iônico da água, abaixo do seu ponto crítico, é algumas ordens de magnitude maior do que nas condições ambiente. Isso significa que a água aquecida pode funcionar como um catalisador que apresenta caráter ácido/básico nestas condições (KRUSE *et al.*, 2007). Realizando a reação de desidratação de hexoses no meio aquoso subcrítico, não haveria a necessidade de remoção do 5-HMF do meio antes da oxidação. No entanto, para o processo tornar-se interessante do ponto de vista econômico, deve-se alcançar uma relação favorável entre formação de 5-HMF e perda de produto por reidratação.

Como pode ser observado, esforços vêem sendo feitos para a viabilização da produção de um substituinte renovável do ácido tereftálico, precursor do PET. A abordagem deste problema através da síntese do 2,5-FDCA é promissora, porém, ainda não há um processo cuja questão da viabilidade econômica tenha sido equacionada.

Neste sentido, o desenvolvimento de um processo utilizando água subcrítica como solvente e catalisador pode ser uma alternativa promissora. Além disso, a utilização do levoglucosan presente no bio-óleo juntamente com sacarídeos de grande disponibilidade no mercado como a sacarose, glicose e frutose tornaria o processo flexível e permitiria o uso de matérias-primas tanto de primeira quanto de segunda geração.

Levando-se em conta o exposto, este trabalho tem como objetivo o estudo da síntese de 2,5-FDCA em meio aquoso em um processo integrado e a partir de diferentes matérias-primas, tanto de primeira quanto de segunda geração. Para tal, têm-se como objetivos específicos:

1. Compreender o conjunto de reações envolvidas no processo de síntese de 5-HMF em meio aquoso subcrítico empregando-se sacarose, glicose, frutose e levoglucosan como matérias-primas;
2. Avaliar as principais variáveis operacionais do processo de desidratação de sacarídeos (temperatura, pH e uso de catalisadores heterogêneos) e seu impacto na formação de 5-HMF;
3. Realização de teste de conceito do processo operando de forma contínua e integrada (desidratação+oxidação);
4. Realização de estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar.

# CAPÍTULO II

## Revisão Bibliográfica

### 2.1. BIOMASSA

A biomassa, que pode ser definida como massa recente derivada de organismos vivos, o que exclui compostos de origem fóssil como o petróleo, é constituída por diferentes células vivas e mortas com estruturas e composições que variam de espécie para espécie (SHAFIZADEH, 1982). Células vivas convertem, na presença de luz do sol, dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio através da reação de fotossíntese (Reação 2.1).

$$n\ CO_2 + n\ H_2O + \text{luz solar} \rightarrow (CH_2O)n + n\ O_2 \qquad \text{(Reação 2.1)}$$

Os carboidratos formados representam, na maioria dos casos, 75% da massa da planta (base seca) e exercem diferentes funções no organismo (HUBER *et al*., 2006). O armazenamento de energia é feito através da produção de monossacarídeos, dissacarídeos e amido, muito embora alguns vegetais produzam também grandes quantidades de lipídeos com esta finalidade. Já a parte estrutural da biomassa ou biomassa lignocelulósica possui algumas

células vivas, mas é composta na sua grande maioria por estruturas intercelulares formadas por três estruturas poliméricas básicas: celulose, hemicelulose (ambos carboidratos) e lignina.

De forma genérica é possível classificar o tipo de biomassa vegetal através de seus principais componentes, como ilustrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Fontes de biomassa de acordo com seus principais componentes

| Tipo | Principais componentes | | Exemplos |
|---|---|---|---|
| **Culturas de açúcar** | Monossacarídeos | Glicose, frutose | Polpa de frutas |
| | Dissacarídeos | Sacarose | Cana-de-açúcar, beterraba e sorgo doce. |
| **Culturas amiláceas** | Polissacarídeos | Amido | Milho, batata. |
| | | Inulina | Chicória, alho. |
| **Culturas oleaginosas** | Lipídeos e proteínas | | Soja, canola, girasol, mamona. |
| **Biomassa lignocelulósica** | Polissacarídeos e polifenólicos | Celulose, hemicelulose e lignina | Resíduos agroindústriais, madeira. |

Adaptado de MATEOS *et al*., 2007.

Todos os subgrupos apresentados na Tabela 2.1 possuem representantes de grande importância na produção de biocombustíveis, químicos ou energia como a cana-de-açúcar e o milho na produção de etanol, soja e girassol na produção de biodiesel e resíduos lignocelulósicos na produção de energia. Porém, no contexto brasileiro a cana-de-açúcar é, sem dúvida, a mais importante fonte de biomassa.

O Brasil é o maior produtor de cana no mundo (734 milhões de toneladas em 2011) seguido de Índia (342 milhões de toneladas em 2011) e China (115 milhões de toneladas em 2011) (FAO, 2013). Além disso, seu custo de produção em relação a outras fontes de biomassa fermentáveis é extremamente favorável, como pode ser observado na Figura 2.1.

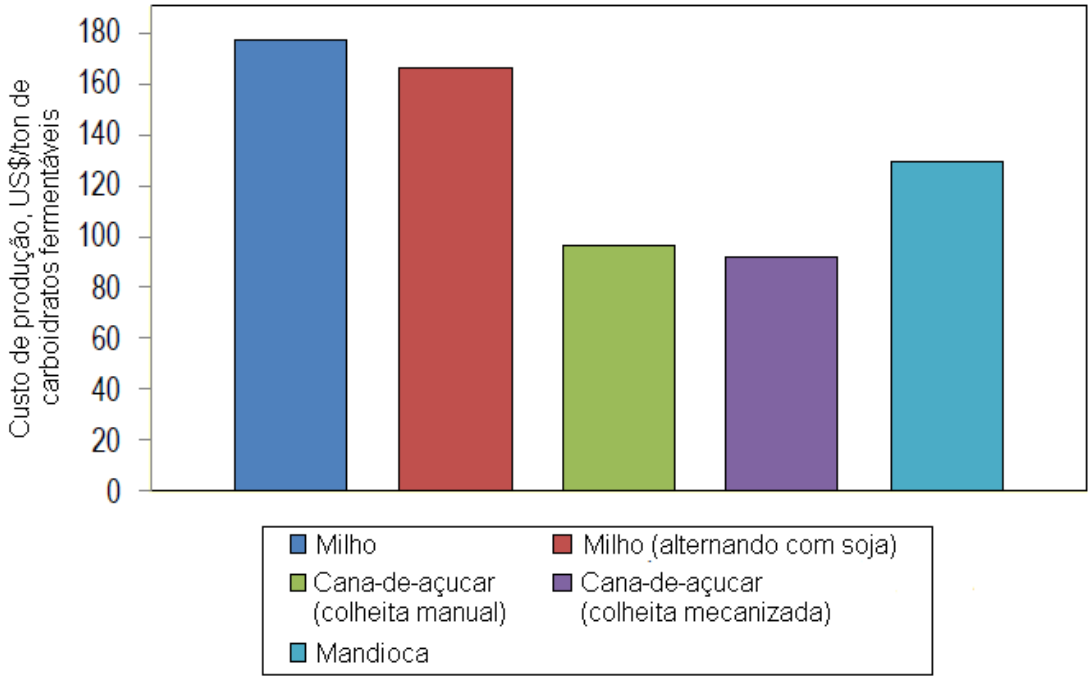



Figura 2.1 – Custo de produção de diferentes fontes de biomassa

Adaptado de CASCONE *et al*., 2011.

A biomassa fermentável a qual se refere a Figura 2.1 diz respeito apenas aos mono e dissacarídeos presentes no talo da cana e que representam 15% da massa da planta (14% de sacarose) (CHENG, 2009). No entanto, o bagaço e a palha de cana apresentam altas concentrações de material lignocelulósico que pode ser aproveitado na produção de biocombustíveis e produtos químicos através de processos fermentativos ou termoquímicos. Este material lignocelulósico é composto, como dito anteriormente, basicamente por três estruturas poliméricas: celulose, hemicelulose e lignina como ilustrado na Figura 2.2.

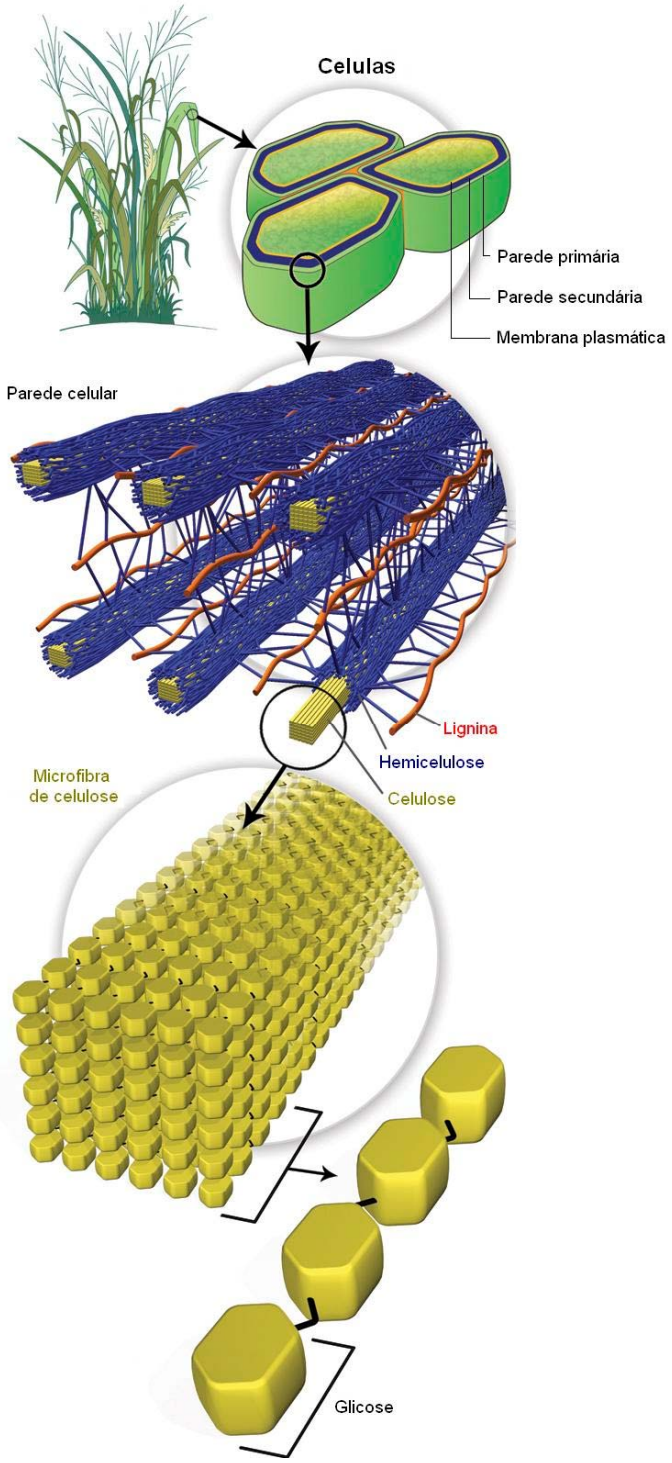



Figura 2.2 – Estruturas intercelulares de biomassa vegetal

Fonte: modificado de USDOE SC-0127, 2010

A celulose, principal componente da biomassa lignocelulósica, é um polissacarídeo linear contendo de 2.000 a 20.000 unidade de glicose condensadas através de ligações β-glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 (DELMER *et al*., 1995). Como pode ser observado na Figura 2.3, a

hidroxila no carbono anomérico da glicose pode estar na posição α ou β. No caso da celulose, hidroxila do carbono anomérico está orientada na posição β, isto é, equatorialmente, permitindo a polimerização das moléculas de glicose de forma linear (Figura 2.4). Além disso, as hidroxilas presentes nas moléculas de celulose fazem ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas. Estas duas características fazem com que as moléculas de celulose se unam firmemente formando fibrilas altamente cristalinas, com grande resistência mecânica, baixa solubilidade em água e bastante inertes e inacessíveis a reagentes químicos, o que torna sua hidrólise ácida e enzimática difícil (SHAFIZADEH, 1982).

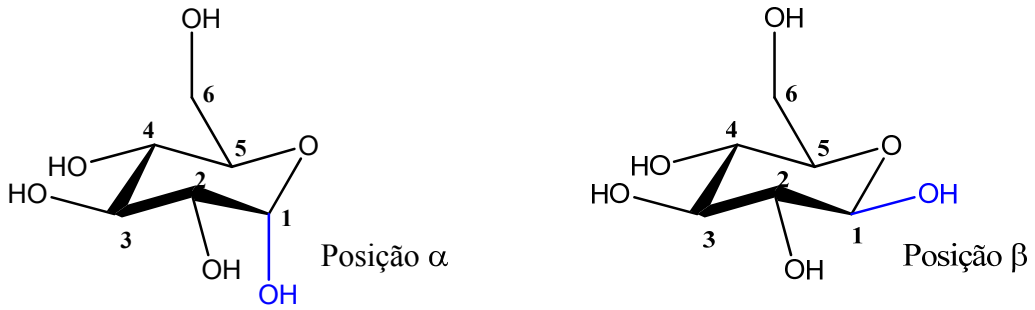



Figura 2.3 – Moléculas de glicose com hidroxilas ligadas ao carbono anomérico nas posições α e β.

As moléculas de amido, assim como as de celulose, são formadas também por moléculas de glicose condensadas através de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4, porém, diferentemente da celulose, no amido as hidroxilas do carbono anomérico estão na posição α, ou seja, na posição axial. Neste caso, há o favorecimento da formação de uma molécula mais trançada, reduzindo assim a sua cristalinidade, o que resulta na perda de propriedades mecânicas e aumento de solubilidade em água, favorecendo sua hidrólise. Desta forma, ao invés de ter a função de fornecer rigidez às plantas, o amido funcionaria como um reservatório de energia.

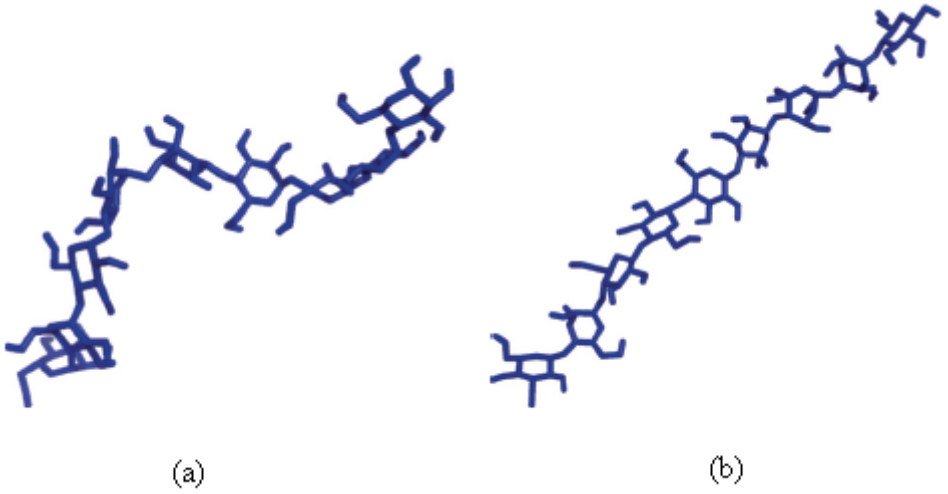



Figura 2.4 – Diferenças estruturais nas conformações do amido (a) e da celulose (b)

Fonte: WINGER *et al*., 2009

A hemicelulose é um polímero formado por diversos monossacarídeos de 5 e 6 átomos de carbonos como xilose, manose, galactose, glicose e arabinose conectados por ligações glicosídicas β 1-4, como na celulose e ácidos urônicos (Figura 2.5). A combinação destes monossacarídeos depende do tipo de organismo e da parede celular. Diferentemente da celulose que, além de só conter unidades de glicose, possui uma cadeia polimérica grande e linear, na ordem de 2.000 a 20.000 unidades, a hemicelulose possui em torno de 100 unidades de monossacarídeos por moléculas e são ligadas de forma ramificada (CORRÊA *et al*., 1978) o que permite sua hidrólise em condições mais brandas (SHAFIZADEH, 1982).

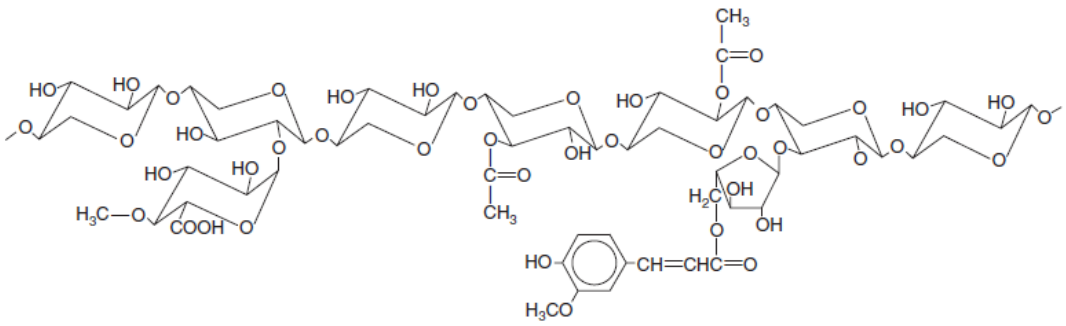



Figura 2.5 – Estrutura de uma hemicelulose com xilose como monômero principal (xilana)

Fonte: SPIRIDON *et al*., 2009

A hemicelulose, juntamente com a pectina, outro polissacarídeo com estrutura química muito variável, formam uma matriz amorfa que atua como ligante, mantendo as fibrilas de celulose unidas através de ligações cruzadas (Figura 2.6).

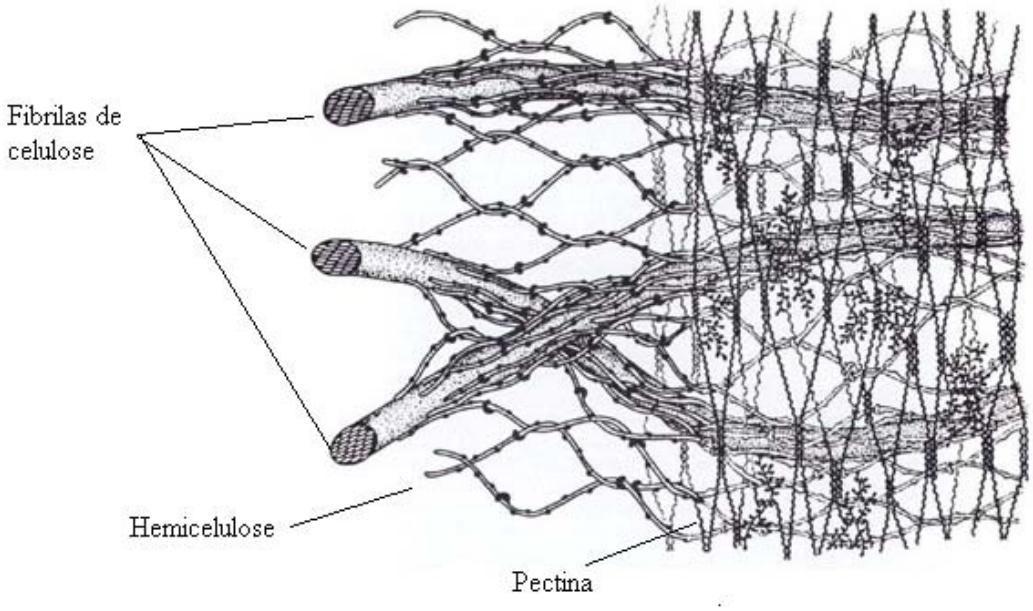



Figura 2.6 – Modelo de fibrilas de celulose ligadas à hemicelulose e pectina

Fonte: adaptado de CARPITA *et al*., 1993

O terceiro componente presente na biomassa estrutural em maior proporção é a lignina. Este é um composto polifenólico complexo, de alto peso molecular e que é mais abundante e polimérico em madeiras macias do que em madeiras duras (SHAFIZADEH, 1982). A Figura 2.7 ilustra uma parte de uma molécula de lignina.

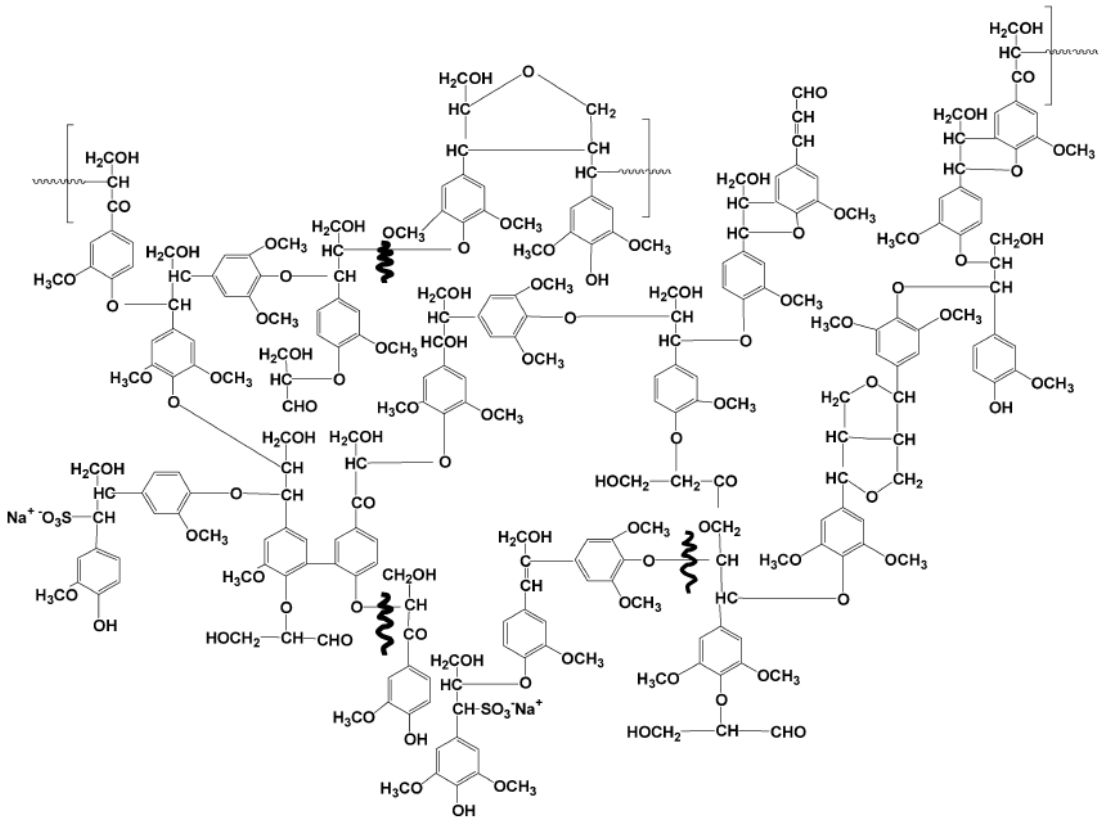


Figura 2.7 – Parte de uma molécula de lignina

Fonte: MOHAN *et al*., 2006.

A lignina desempenha a função celular de preencher os espaços entre a celulose e a hemicelulose com a qual se liga através de ligações covalentes cruzadas conferindo rigidez e proteção contra ataque de microorganismos à estrutura celulósica. Além disso, por apresentar caráter hidrofóbico, ao contrário da hemicelulose à qual está ligada, evita que a parede celular absorva água, permitindo que o sistema vascular da planta a conduza eficientemente.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as composições aproximadas de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica. Em geral, folhas e cascas possuem mais materiais solúveis em solventes orgânicos e menos paredes celulares do que madeiras, palhas e bagaços. Por outro lado, é observado que o teor de cinzas varia muito em função da biomassa: em madeiras é muito baixo, em torno de 0,5% (m/m). Já em palha de trigo este teor já é bem mais alto e chega a quase 7% (m/m) ao passo que em palha de arroz, o teor de cinzas é elevadíssimo (maior do que 15% (m/m)).

Tabela 2.2 – Composição aproximada de diferentes fontes de biomassa (% (m/m))

| Fonte | Cinzas (%) | Solúvel em solv. (%) | Solúvel em água (%) | Lignina (%) | Hemicelulose (%) | Celulose (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Madeira macia** | 0,4 | 2,0 | --- | 27,8 | 24,0 | 41,0 |
| **Madeira dura** | 0,3 | 3,1 | --- | 19,5 | 35,0 | 39,0 |
| **Palha de trigo** | 6,6 | 3,7 | 7,4 | 16,7 | 28,2 | 39,9 |
| **Palha de arroz** | 16,1 | 4,6 | 13,3 | 11,9 | 24,5 | 30,2 |
| **Bagaço de cana** | 1,6 | 0,3 | -- | 20,2 | 38,5 | 38,1 |

Adaptada de SHAFIZADEH, 1982

## 2.2. PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A utilização de biomassa para a geração de produtos de alto valor agregado não é algo recente. A produção de etanol a partir da fermentação de grãos para produção de bebidas alcoólicas, por exemplo, é conhecida da humanidade desde a pré-história. A pirólise lenta de biomassa para produção de carvão vegetal é outro exemplo de processamento de biomassa realizado há mais de mil anos.

Assim como o etanol passou a ser utilizado como combustível automotivo no Brasil na segunda metade do século XX, ésteres de ácidos graxos (biodiesel) produzidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais também são exemplos de como a biomassa pode ser incluída na matriz energética de forma eficiente. Estes compostos, chamados de "produtos de primeira geração", são produzidos a partir da parte mais acessível da biomassa como os triglicerídeos e amido/sacarose e não de resíduos lignocelulósicos.

A nova fronteira tecnológica reside na utilização de resíduos agroindustriais, ou seja, lignina, hemicelulose e celulose, dando origem aos produtos de "segunda geração". Obviamente, o processamento destas estruturas lignocelulósicas é muito mais complexo do que o processamento de carboidratos simples ou triglicerídeos. A Figura 2.8 mostra os principais processos de conversão de biomassa em combustíveis, produtos químicos e energia.

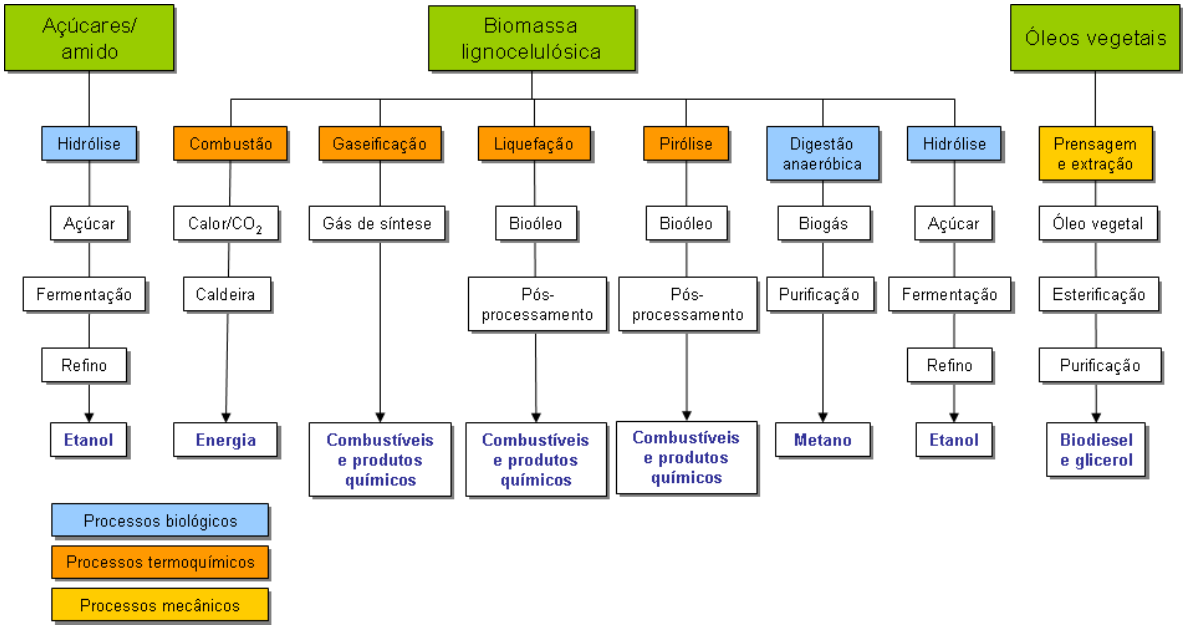



Figura 2.8 – Principais processos de conversão de biomassa a combustíveis, produtos químicos e energia

Adaptado de DEMIRBAS, M, 2009.

Os processos de conversão de biomassa lignocelulósica podem ser subdivididos entre termoquímicos e biológicos. Dentre estes dois subgrupos ainda não há um consenso a respeito da melhor rota tecnológica para produção de biocombustíveis e produtos químicos. Existem barreiras técnicas, logísticas, econômicas e até políticas, características de cada alternativa. Há, neste momento, a necessidade de investimentos consideráveis em pesquisa e desenvolvimento para que o processo mais sustentável e rentável possa ser escolhido (DEMIRBAS, M, 2009).

O processamento termoquímico de biomassa lignocelulósica pode dar origem à produção de gases, líquidos e sólidos. A relação entre estes produtos depende da tecnologia e das condições operacionais empregadas. A seguir serão apresentadas as principais características de cada processo termoquímico de conversão de biomassa lignocelulósica, em especial a pirólise rápida.

### 2.2.1. Combustão

O processo de combustão consiste na queima de biomassa na presença de excesso de oxigênio, dando origem ao dióxido de carbono e água segundo a reação exotérmica 2.2 (MUÇÜK *et al*., 1997). Seu principal objetivo é gerar vapor de alta pressão em caldeiras, para, em seguida, ser convertido em energia elétrica em turbinas.

$$C_{42}H_{60}O_{28} + 43\ O_2 \rightarrow 42\ CO_2 + 30\ H_2O + \text{energia} \qquad \text{(Reação 2.2)}$$

Como o dióxido de carbono e água são os produtos termodinamicamente mais estáveis da reação de combustão, longos tempos de residência e altas temperaturas favorecem a completa combustão da biomassa. A alta turbulência da mistura de ar com os vapores que deixam a biomassa sólida também é de grande importância neste processo, visto que permite uma boa transferência de massa.

A combustão direta de biomassa é utilizada, principalmente, para a geração de energia elétrica. Embora energia elétrica seja uma das formas mais eficientes de se inserir a biomassa na matriz energética, usinas termoelétricas baseadas na combustão de biomassa não possuem escala de produção suficiente para tornarem-se economicamente viáveis. (MUÇÜK *et al*., 1997).

Na Tabela 2.3 são apresentados os conteúdos energéticos de diferentes resíduos de biomassa.

Tabela 2.3 – Conteúdos energéticos de diferentes resíduos de biomassa

| Resíduo | kcal/kg | kg/m$^3$ |
|---|---|---|
| **Papelão** | 3.780 | 107 |
| **Papel (coberto por plástico)** | 4.080 | 80 |
| **Resíduos vegetais (alimentícios)** | 1.000 | 222 |
| **Madeira** | 5.000 | 178 |

Modificado de MUÇÜK *et al*., 1997

### 2.2.2. Gaseificação

A gaseificação de biomassa é o processo térmico onde a mesma é convertida em gases com alto rendimento e pequenas quantidades de carvão (*char*), líquidos (alcatrão ou *tar*) e cinzas. Os rendimentos típicos de um processo de gaseificação de madeira, por exemplo, são de 85% de gases, 5% de líquidos e 10% de carvão em base seca (BRIDGWATER, 2003).

Fundamentalmente, a gaseificação se processa em altas temperaturas e com oxigênio em proporções subestequiométricas, diferentemente da combustão, onde oxigênio é utilizado em excesso, de forma a maximizar a produção de gás. As etapas que constituem este processo são: secagem da biomassa para remoção de umidade; pirólise para obtenção de gases, vapores de alcatrão (*tar*) e carvão e gaseificação ou oxidação parcial do alcatrão e carvão; gerados na etapa anterior (BRIDGWATER, 2003).

O processo pode ser conduzido com oxigênio do ar, ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio puro. Caso ar seja utilizado, a temperatura da câmara de gaseificação varia de 900-1.000 $^{o}$C, enquanto se oxigênio puro for utilizado, temperaturas de 1400 $^{o}$C são atingidas. A primeira opção é normalmente adotada por ter menor custo e por apresentar maior segurança operacional (BRIDGWATER, 1994).

O gás formado no processo, chamado de gás de síntese, é composto basicamente de CO, $H_2$, $CO_2$, $H_2O$, $N_2$ (do ar) e outros hidrocarbonetos. Sua composição é significativamente influenciada pelas condições operacionais e pela composição da matéria-prima (DEMIRBAS, M, 2009). A Tabela 2.4 apresenta a composição típica de um gás de síntese produzido a partir de biomassa.

Tabela 2.4 – Composição típica de um gás de síntese produzido a partir de biomassa

| **Componentes** | **% ((v/v) base seca e sem $N_2$)** |
|---|---|
| Monóxido de carbono (CO) | 28-36 |
| Hidrogênio ($H_2$) | 22-32 |
| Dióxido de carbono ($CO_2$) | 21-30 |
| Metano ($CH_4$) | 8-11 |
| Eteno ($C_2H_4$) | 2-4 |
| Benzeno, tolueno e xilenos (BTX) | 0,84-0,96 |
| Etano ($C_2H_5$) | 0,16-0,22 |
| Alcatrão | 0,15-0,24 |
| Outros ($NH_3$, $H_2S$, cinzas, etc) | <0,021 |

Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, M, 2009.

No que diz respeito ao conteúdo energético do gás de síntese, caso o processo com ar seja utilizado, valores baixos de 4-6 MJ/Nm$^3$ são alcançados devido à alta concentração de nitrogênio no gás (até 60% (v/v)). Quando a opção pelo processo com oxigênio puro é adotada, o gás de síntese produzido apresenta uma maior qualidade com conteúdo energético de 10-15 MJ/Nm$^3$. No entanto, os custos relativos à unidade de separação de ar e os problemas relacionados à segurança operacional devem ser considerados. Um conteúdo energético um pouco mais elevado (em torno de 14-20 MJ/Nm$^3$) pode ser alcançado na gaseificação a vapor que consiste na alimentação de água/vapor em um segundo reator de forma a permitir a combustão do carvão (BRIDGWATER, 1994).

O gás de síntese gerado na gaseificação de biomassa pode ser usado como combustível gasoso (gás combustível), ser convertido a combustíveis líquidos e produtos químicos (hidrocarbonetos) a partir do processo Fischer-Tropsch ou pode ser utilizado para a produção de outros produtos químicos como amônia, metanol, alcoóis superiores e outros (Figura 2.9). O primeiro uso tem como principal problema o teor de alcatrão presente no gás que deve ser removido caso o mesmo venha ser utilizado em turbinas, motores e compressores. A

destruição do alcatrão pode ser feita com o emprego de temperaturas mais elevadas no segundo reator e/ou a utilização de catalisadores. Na presença de catalisadores, além da destruição completa do alcatrão, a composição do gás de síntese é alterada, aumentando assim seu conteúdo energético ou adequando a relação $CO/H_2$ para processos de produção subsequentes (BRIDGWATER, 1994).

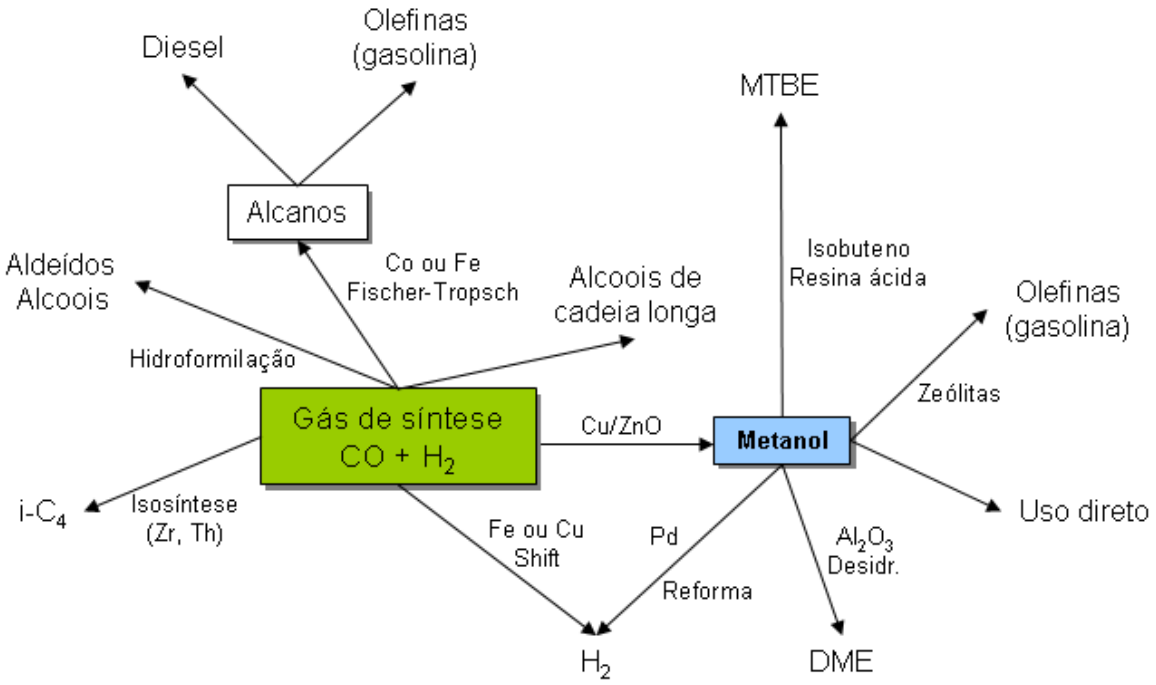



Figura 2.9 – Principais aplicações para o gás de síntese

Fonte: Adaptado de HUBER *et al*.,2006

### 2.2.3. Liquefação

Como mencionado anteriormente, o processamento termoquímico de biomassa pode produzir produtos gasosos, líquidos e sólidos, dependendo das condições operacionais empregadas. Altas temperaturas e elevados tempos de residência permitem uma maior produção de gases enquanto que, longos tempos de residências e baixas temperaturas favorecem a produção de sólidos. A produção de líquidos é realizada em maior rendimento quando condições moderadas de temperatura, altas taxas de aquecimento, altas taxas de resfriamento dos

produtos gerados e pequenos tempos de residência são empregados (BRIDGWATER, 2003). Como os produtos líquidos não são os mais favorecidos termodinamicamente, condições operacionais otimizadas devem ser escolhidas de forma a se obter rendimentos adequados.

Os processos termoquímicos que visam a produção de líquidos a partir de biomassa são a liquefação e a pirólise rápida. Estes dois processos são, algumas vezes, confundidos entre si. Embora ambos objetivem a produção de produtos líquidos, a liquefação, diferentemente da pirólise rápida, é realizada em atmosferas redutoras e em presença de solventes e catalisadores, na tentativa de que sejam obtidos produtos líquidos de maior qualidade.

A liquefação é normalmente realizada sob altas pressões de hidrogênio ou monóxido de carbono (735-2.940 psia) e baixas temperaturas (250-450 $^{o}$C). Os solventes utilizados podem ser água (liquefação hidrotérmica) ou compostos que reagem com a biomassa como alcoóis, fenóis e glicóis (solvólise). Em relação aos sistemas catalíticos, já foram utilizados e avaliados diversos catalisadores básicos, como óxidos alcalinos, carbonatos e bicarbonatos e catalisadores metálicos como zinco, cobre, níquel e rutênio (HUBER *et al*., 2006).

O bio-óleo produzido na liquefação de biomassa tem um teor de oxigênio mais baixo do que o bio-óleo de pirólise rápida, porém, possui uma viscosidade maior. A Tabela 2.5 ilustra as principais diferenças entre o bio-óleo produzido por pirólise rápida e o obtido a partir da liquefação de madeira. A título de comparação, a terceira coluna da Tabela 2.5 apresenta as propriedades de um óleo combustível típico.

Tabela 2.5 – Propriedades de bio-óleos típicos obtidos a partir de pirólise rápida e de liquefação de madeira e de óleo combustível

| **Propriedade** | **Bio-óleo de pirólise** | **Bio-óleo de liquefação** | **Óleo combustível** |
|---|---|---|---|
| Umidade (% (m/m)) | 15-30 | 5,1 | 0,1 |
| pH | 2,5 | | |
| ρ (kg/L) | 1,2 | 1,1 | 0,94 |
| Composição elementar (% (m/m)) | | | |
| Carbono | 54-58 | 73 | 85 |
| Hidrogênio | 5,5-7,0 | 8 | 11 |
| Oxigênio | 35-40 | 16 | 1,0 |
| Nitrogênio | 0-0,2 | | 0,3 |
| Cinzas | 0-0,2 | | 0,1 |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) | 16-19 | 34 | 40 |
| Viscosidade (50 $^{o}$C, cP) | 40-100 | 15000 (61$^{o}$C) | 180 |
| Sólidos (% (m/m)) | 0,2-1 | | 1 |
| Resíduo de destilação (% (m/m)) | Até 50% | | 1 |

Fonte: Adaptado de HUBER *et al*., 2006

O processo de liquefação chamado de HTU (*Hydrothermal Upgrading*) foi desenvolvido pela Shell e converte biomassa em bio-óleo a 300-350°C, 1.740-2.610 psia e com tempos de residência de 5 a 20 minutos. Este processo, embora permita rendimentos de até 45% de bio-óleo de qualidade superior, apresenta como desvantagem o emprego de altas pressões, o que aumenta as dificuldades técnicas e o investimento em unidades industriais (HUBER *et al*., 2006).

### 2.2.4. Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que pode ser genericamente definido como alterações químicas ocorridas em uma determinada matéria-prima quando submetida ao calor na ausência de oxigênio (DEMIRBAS, M, 2009). Portanto, pode-se dizer que a pirólise é a etapa inicial dos processos de combustão e de gaseificação, seguida da oxidação total e parcial dos compostos primários gerados, respectivamente (BRIDGWATER, 2003).

Existem diversas tecnologias do processo de pirólise dependendo dos objetivos e das condições operacionais utilizadas (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Principais tecnologias de pirólise, suas condições e seus produtos

| **Método** | **Tempo de residência** | **Temp. ($^oC$)** | **Taxa de aquecimento** | **Produtos** |
|---|---|---|---|---|
| Carbonização | Dias | 400 | Muito lenta | Carvão |
| Convencional | 5-30 min | 600 | Lenta | Carvão, bio-óleo e gases |
| Lenta | 20-200 min | 625 | Alta | Carvão, bio-óleo e gases |
| Rápida | 0,5-5 s | < 625 | Muito alta | Bio-óleo |
| Flash (líquidos) | <1 s | < 625 | Alta | Bio-óleo |
| Flash (gases) | <1 s | < 625 | Alta | Produtos químicos e gases |
| Hidropirólise | <10 s | < 500 | Alta | Bio-óleo |
| Metanopirólise | <10 s | > 700 | Alta | Produtos químicos |
| Ultrapirólise | <0,5 s | 1000 | Muito alta | Produtos químicos e gases |
| Á vácuo | 2-30 s | 400 | Média | Bio-óleo |

Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, A, 2009.

A carbonização ocorre com taxas de aquecimento muito lentas, chegando a dias. Este processo é usado a milhares de anos com o objetivo de se produzir carvão a partir de madeira. No inicio do século XX, foi adaptado industrialmente para a produção também de gás combustível e produtos líquidos como ácido acético, etanol e metanol a partir de madeira (HUBER *et al*., 2006). Este processo é denominado pirólise convencional ou simplesmente pirólise. Os rendimentos em massa típicos para o carvão, gás combustível e líquidos ficam em torno de 35%, 35% e 30% (em base seca), respectivamente (BRIDGWATER, 2003).

O aumento da taxa de aquecimento da biomassa aliada à redução do tempo de residência e ao resfriamento rápido dos produtos gerados leva a um aumento considerável do rendimento de produtos líquidos, chegando a mais de 75% em base seca (DEMIRBAS, A, 2009) (Tabela 2.7). A essa derivação do processo de pirólise dá-se o nome de pirólise rápida. É possível ainda encontrar subdivisões do processo de pirólise rápida associados a uma redução ainda maior dos tempos de residência como a "*flash pyrolysis*" e a pirólise ultra-rápida.

Tabela 2.7 – Rendimentos típicos de gases, sólidos e líquidos de diversas variações do processo de pirólise

| Degradação Térmica | Tempo de Residência (s) | Temperatura Máxima ($^{o}$C) | Sólido | Líquido | Gás |
|---|---|---|---|---|---|
| Pirólise Convencional | 1800 | 195 | 85-91 | 7-12 | 2-5 |
| | 1200 | 225 | 58-65 | 17-24 | 8-14 |
| | 900 | 275 | 44-49 | 26-30 | 16-22 |
| | 600 | 325 | 36-42 | 27-31 | 23-29 |
| | 600 | 375 | 32-38 | 28-33 | 27-34 |
| | 600 | 575 | 27-33 | 20-26 | 36-41 |
| | 450 | 675 | 25-31 | 12-17 | 48-54 |
| Pirólise lenta | 200 | 325 | 32-38 | 28-32 | 25-29 |
| | 180 | 375 | 30-35 | 29-34 | 27-32 |
| | 120 | 425 | 29-33 | 30-35 | 32-36 |
| | 90 | 475 | 26-32 | 27-34 | 33-37 |
| | 60 | 575 | 24-30 | 26-32 | 35-43 |
| | 30 | 675 | 22-28 | 23-29 | 40-48 |
| Pirólise rápida | 5 | 375 | 29-34 | 46-53 | 11-15 |
| | 5 | 425 | 22-27 | 53-59 | 12-16 |
| | 4 | 475 | 17-23 | 58-64 | 13-18 |
| | 3 | 525 | 14-19 | 65-72 | 14-20 |
| | 2 | 575 | 11-17 | 68-76 | 15-21 |
| | 1 | 675 | 9-13 | 64-71 | 17-24 |
| Gaseificação | 1800 | 975 | 7-11 | 4-7 | 82-89 |

Fonte: DEMIRBAS, A, 2009.

#### 2.2.4.1. *Mecanismos Reacionais de Pirólise*

Os componentes presentes na biomassa dão origem a diferentes compostos quando submetidos a ação do calor. Portanto, embora haja interação entre os diferentes compostos formados, as reações envolvidas na pirólise da celulose, hemicelulose e lignina serão tratadas separadamente.

Na molécula de celulose, exceto pelas ligações de hidrogênio secundárias e pelas forças de van der Waals, as ligações que conectam as moléculas de glicose formadoras da celulose,

também chamadas de ligações glicosídicas, são as mais fracas. Portanto, é de se esperar que ocorra a despolimerização da celulose através da quebras destas ligações. No entanto, este fenômeno só ocorre em temperaturas elevadas. Segundo Shafizadeh, (SHAFIZADEH, 1982), o gráfico da equação de Arrhenius para a perda de massa da celulose em presença de ar e em presença de nitrogênio (Figura 2.10) apresenta uma transição em torno de 310 $^{o}$C. Esta transição é mais evidente na atmosfera de oxidante e sugere a presença de dois mecanismos reacionais distintos.

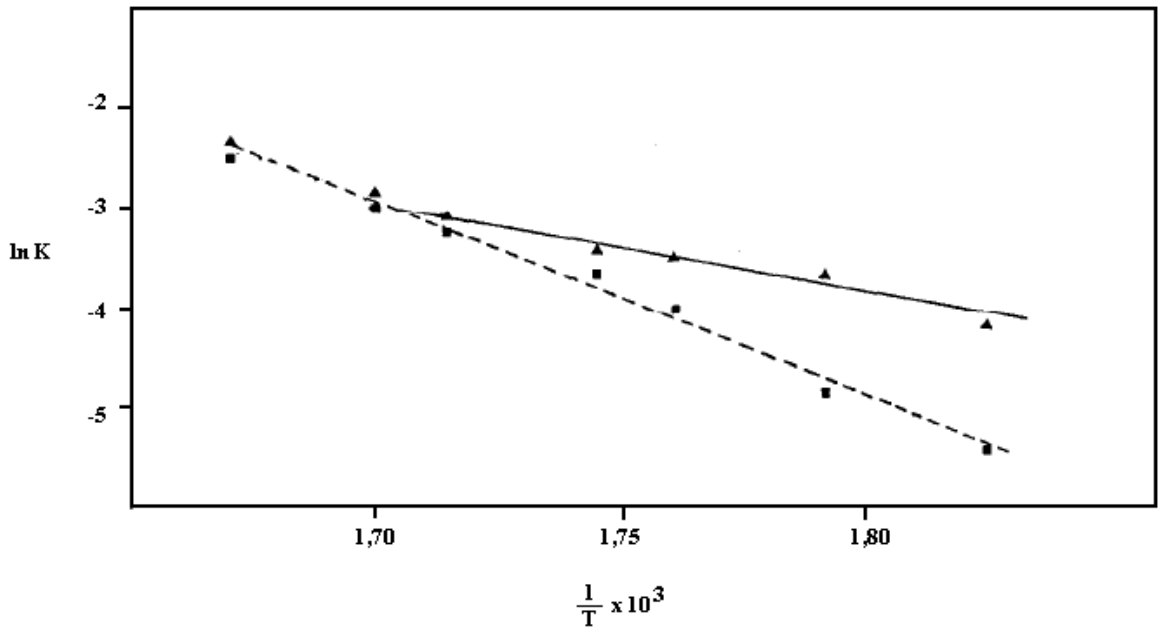



Figura 2.10 – Gráfico da equação de Arrhenius para a reação de primeira ordem de degradação isotérmica de celulose em presença de ar (linha contínua) e em presença de nitrogênio (linha interrompida)

Fonte: SHAFIZADEH, 1982.

Em temperaturas inferiores a 310 $^{o}$C, as principais reações envolvidas são desidratação, redução de peso molecular por clivagem homolítica e formação de grupos carbonil, carboxil e hidroperóxidos (principalmente na presença de ar). O mecanismo reacional consiste na formação inicial de radicais livres (principalmente na presença de ar ou impurezas inorgânicas) e reações subsequentes destes radicais livres que levam à quebra de ligações, oxidação e decomposição das moléculas, formando monóxido e dióxido de carbono, água e resíduos carbonáceos (SHAFIZADEH, 1982).

Para temperaturas superiores a 310 $^{o}$C, ocorre efetivamente a despolimerização da celulose através do mecanismo heterocíclico de transglicolisação seguido de desidratação, desproporcionamento e fissão, dando origem a anidridos, oligossacarídeos, compostos furânicos e outros.

Na transglicolisação, as ligações glicosídicas da celulose são intramolecularmente substituídas por hidroxilas livres, dando origem ao monômero característico da despolimerização da celulose, o levoglucosan (1,6-anidro-β-D-glucoforanose) e outros anidridos menos abundantes. A contínua aplicação de calor leva estes compostos à reações secundárias na fase vapor como repolimerização em compostos mais pesados e estáveis, desidratação, formando compostos furânicos como o 5-hidroximetil furfural (5-hidroximetil-2-furfuraldeído), furfural (2-furfuraldeído), levoglucosenona (1,6 anidro-3,4-dioxi-β-D-glicero-hex-3-enopiranose) e o 3-deoxi-D-hexosulose, reações de fissão, desproporcionamento, novas desidratações, rearranjos, descarboxilação e descarbonilação, permitindo assim a produção de uma enorme variedade de compostos além de água, monóxido e dióxido de carbono e resíduo carbonáceo. A Figura 2.11 ilustra o processo de pirólise de celulose.

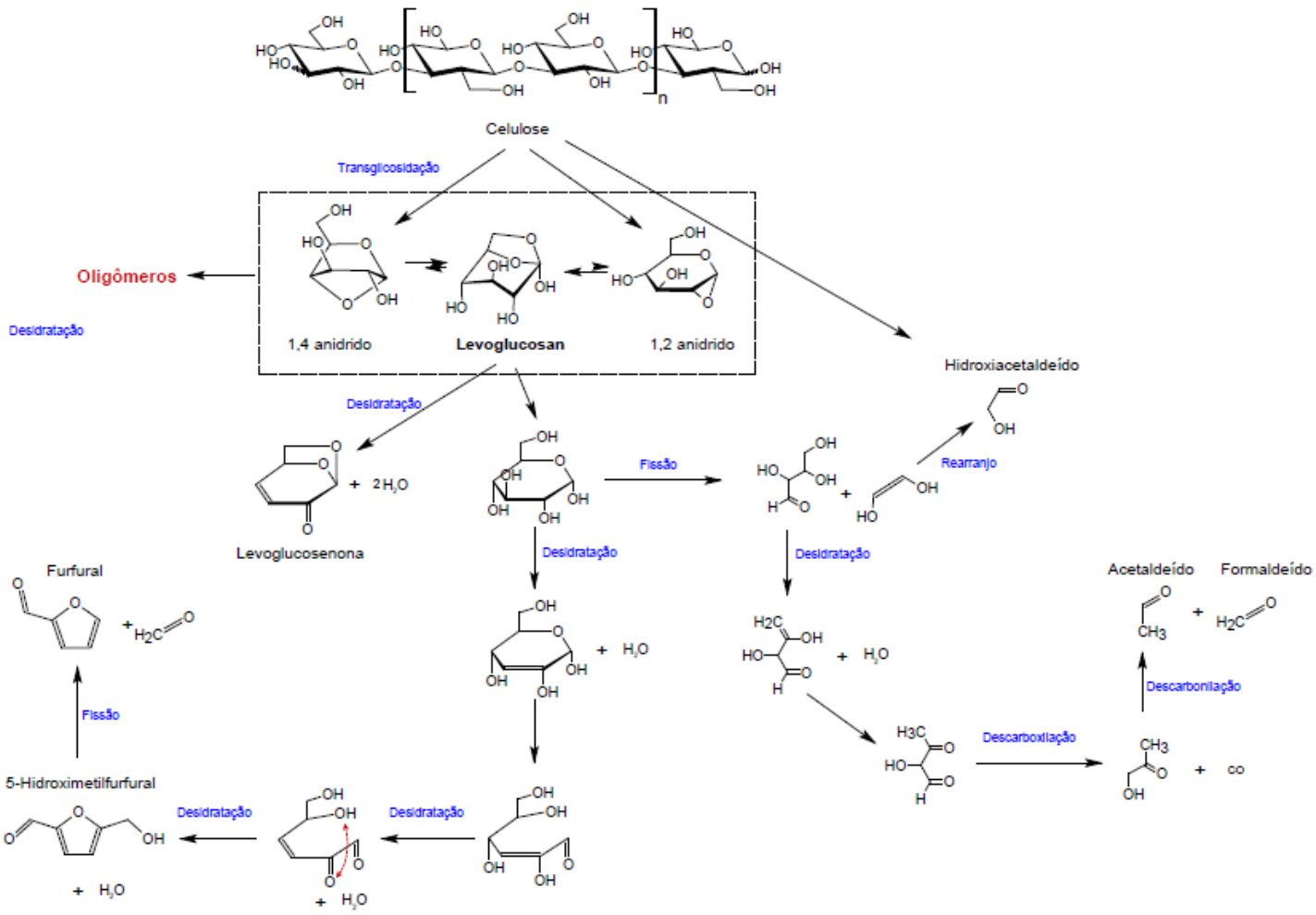



Figura 2.11 – Reações envolvidas no processo de pirólise de celulose

Fonte: Adaptado de SHAFIDAZEH, 1982.

A hemicelulose é o mais reativo dos três componentes da biomassa. Sua pirólise tem comportamento semelhante ao da celulose, mas, como é formada basicamente por pentoses, assume-se que seu intermediário característico (análogo ao levoglucosan no caso da celulose) seja um composto furânico. Devido a sua grande instabilidade, este composto ainda não foi isolado e identificado com precisão. Os produtos das reações secundárias da hemicelulose são similares aos da celulose, mas destaca-se aqui a formação mais elevada de ácidos orgânicos (KAMM *et al*., 2006).

A lignina é mais estável termicamente do que a celulose e a hemicelulose e, sob as mesmas condições reacionais, tende a formar mais compostos aromáticos e resíduos carbonáceos. Acredita-se que, em uma primeira etapa, ocorra a quebra das cadeias carbônicas lineares. Os monômeros aromáticos formados dão origem, em uma segunda etapa, a fenóis, xilenóis, cresóis, catecóis e finalmente, resíduos carbonáceos. Os monômeros alifáticos são convertidos a ácidos orgânicos, monóxido e dióxido de carbono e, também, a resíduos carbonáceos (BERGOUGNOU *et al*., 1984).

#### 2.2.4.2. *O Bio-óleo*

O bio-óleo é a mistura líquida complexa de compostos oxigenados oriunda da pirólise de biomassa lignocelulósica. Como mencionado anteriormente, no processo de pirólise de celulose, hemicelulose e de lignina existem diversos mecanismos reacionais que levam a produção de uma enorme gama de produtos como fenóis, cresóis, ácidos aromáticos e aldeídos, oriundos da fração de lignina e ácidos orgânicos, compostos furânicos, anidridos de açúcares e aldeídos derivados da fração celulósica da biomassa (Figura 2.12). As condições de temperatura, taxa de aquecimento, pressão, taxa de resfriamento, presença de impurezas inorgânicas de caráter ácido ou básico (no caso da utilização de matéria-prima não deionizada) ou de catalisadores (no caso da pirólise catalítica), afetam significativamente a distribuição destes produtos no bio-óleo formado. Obviamente, o tipo de matéria-prima lignocelulósica utilizada também tem uma importante influência na composição do bio-óleo, visto que os teores de celulose, hemicelulose e de lignina variam conforme a matéria-prima.

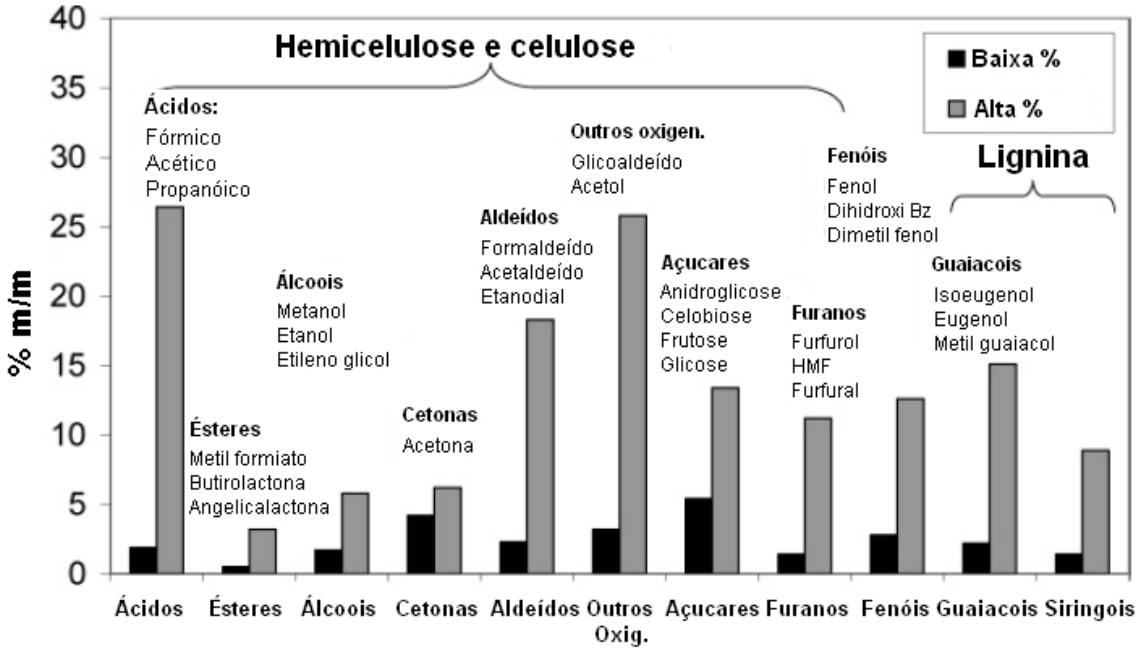



Figura 2.12 – Composição química de bio-óleos de pirólise rápida

Fonte: Adaptado de HUBER *et al*., 2006.

De uma maneira geral, o bio-óleo é um líquido escuro, de baixa viscosidade, com poder calorífico superior variando entre 17 MJ/kg e 20 MJ/kg e contendo de 15 a 20% de água em massa. Embora o teor de água seja elevado, não há separação de fase apreciável em um bio-óleo típico, porém, caso um volume de água igual ao de bio-óleo seja adicionado, compostos aromáticos mais pesados tendem a precipitar, dando origem ao que é conhecida por "lignina pirolítica" em referência à porção de biomassa a qual estes compostos tiveram origem.

Atualmente, o foco dos estudos relacionados à produção de bio-óleo é a sua utilização como componente de combustíveis fósseis vislumbrando, no futuro, uma substituição parcial desses combustíveis. No entanto, o bio-óleo possui características indesejadas que dificultam sua utilização para este fim.

O pH do bio-óleo é baixo devido à presença dos ácidos orgânicos tornando-o demasiadamente corrosivo. Há, também, a grande presença de carboidratos não voláteis e oligômeros de compostos fenólicos, que impedem a destilação completa do bio-óleo. É importante ressaltar, também, que a natureza dos compostos oxigenados que constituem o bio-óleo é instável, pois estes possuem muitas vezes grupos carbonilas, carboxilas e insaturações. Esta característica,

aliada à presença de partículas finas de material carbonáceo, que promovem a polimerização, tornam o bio-óleo instável (KAMM *et al*., 2006).

A miscibilidade do bio-óleo também é um problema. Ele é miscível em solventes polares como metanol e acetona, mas é totalmente imiscível em combustíveis fósseis (DEMIRBAS, A, 2009). O teor de cinzas presente no bio-óleo pode ser um problema dependendo de sua aplicação. Em motores tradicionais, as cinzas podem causar erosão e entupimento de válvulas. O problema é agravado quando as cinzas são ricas em metais alcalinos. Sódio e potássio são responsáveis pela corrosão em altas temperaturas, ao passo que cálcio gera depósitos de alta dureza (Qi *et al*., 2007). Finalmente, o poder calorífico superior de bio-óleos (17-20MJ/kg) é bem inferior ao dos combustíveis derivados de petróleo (42-45MJ/kg). As Tabelas 2.8 e 2.9 ilustram a comparação entre as propriedades de um bio-óleo típico com diesel e óleo combustível, respectivamente (DEMIRBAS, A, 2009).

Tabela 2.8 – Propriedades de combustíveis: diesel e bio-óleo típicos

| **Propriedade** | **Método do Teste** | **ASTM D975 (diesel)** | **Óleo de pirólise (bio-óleo)** |
|---|---|---|---|
| Ponto de Fulgor | D93 | 325 K mín | - |
| Água e Sedimentos | D2709 | 0,05% vol. máx. | 0,01-0,04 |
| Visc. cinemática (313 K) | D445 | 1,3-4,1 mm²/s | 25-1000 |
| Cinza sulfatada | D874 | - | - |
| Cinza | D482 | 0,01% massa máx. | 0,05-0,01% massa |
| Enxofre | D5453 | 0,05% massa máx | - |
| Enxofre | D2622/129 | - | 0,001-0,02% massa |
| Lâmina de cobre (corrosão) | D130 | Nº. 3 máx | - |
| Número de cetano | D613 | 40 mín | - |
| Aromaticidade | D1319 | - | - |
| Resíduo de carbono | D4530 | - | 0,001-0,02% massa |
| Resíduo de carbono | D524 | 0,35% massa máx | - |
| Temperatura destilação T90 | D1160 | 555 K -611 K | - |

Fonte: DEMIRBAS, A, 2009.

Tabela 2.9– Propriedades de combustíveis: bio-óleo e óleo combustível

| Propriedade física | Bio-óleo | Óleo combustível pesado |
|---|---|---|
| Umidade (%) | 15 - 30 | 0,1 |
| pH | 2,5 | - |
| Densidade | 1,2 | 0,94 |
| Composição elementar (% massa): | | |
| C | 54 - 58 | 85 |
| H | 5,5 – 7,0 | 11 |
| O | 35 - 40 | 1,0 |
| N | 0 – 0,2 | 0,3 |
| Cinzas | 0 – 0,2 | 0,1 |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) | 16 - 19 | 40 |
| Viscosidade a 50ºC (cP) | 40 - 100 | 180 |
| Sólidos (% massa) | 0,2 - 1 | 1 |
| Resíduo de destilação (% massa) | Até 50 | 1 |

Fonte: QI *et al*., 2007

Portanto, pode-se concluir que a utilização de bio-óleo gerado no processo de pirólise rápida como combustível requer processamentos adicionais de forma a enquadrá-lo nas especificações dos combustíveis atuais.

#### 2.2.4.3. *Pós-processamento de Bio-óleo*

***Craqueamento catalítico e pirólise catalítica***

Dentre as opções de pós-processamento ou "*upgrading*" de bio-óleo, uma das mais estudadas é o craqueamento catalítico dos vapores gerados no reator de pirólise. Este craqueamento pode ocorrer dentro do próprio reator de pirólise, com a utilização de catalisadores ácidos em leito fixo, ou em um reator secundário, processando os vapores gerados no primeiro. No primeiro caso, chamado também de "pirólise catalítica" ou "*in situ upgrading*", a degradação do bio-óleo através de reações secundárias é minimizada, pois o catalisador encontra-se no local onde as reações de despolimerização ocorrem. Em ambos os casos, o objetivo é a produção de hidrocarbonetos e a remoção do oxigênio presente no bio-óleo, através da produção de $H_2O$, $CO_2$ ou CO. Para tal, diversos catalisadores foram avaliados como ZnO, aluminas, óxidos de titânio e peneiras moleculares como mordenitas, zeólitas Y, ZSM-5 e silicoaluminofosfatos (SAPO).

Adjaye e colaboradores (1994) testaram diversos catalisadores na pirólise catalítica de bio-óleo. O melhor resultado foi alcançado com a zeólita ZSM-5 a 370 $^{o}$C e 14,7 psia. Nestas condições, foi produzida uma corrente de hidrocarbonetos na faixa da gasolina com rendimento de 39,8% em massa do bio-óleo alimentado. Lu e colaboradores (2010) estudaram o pós-processamento de vapores de pirólise em reator de leito fixo utilizando óxidos de titânio e de zircônio. O catalisador $ZrO_2/TiO_2$ apresentou a maior formação de hidrocarbonetos, chegando a 13,1% da massa inicial de bio-óleo.

Como se pode observar, o baixo rendimento e a qualidade da corrente de hidrocarbonetos gerada no craqueamento catalítico de bio-óleo aliada à alta desativação dos catalisadores por coqueamento (8-25% (m/m)) tornam esta tecnologia ainda pouco atrativa (QI *et al*., 2007).

***Hidrodesoxigenação***

A hidrodesoxigenação é outra alternativa de pós-processamento de bio-óleo baseada no processo de hidrodesoxigenação utilizado tradicionalmente em indústrias de petróleo. Na hidrodesoxigenação o oxigênio presente no bio-óleo é removido através da produção de $H_2O$ e $CO_2$ na presença de catalisadores de Ni-Mo ou Co-Mo suportados em alumina. Este processo opera em elevadas pressões de hidrogênio e em temperaturas moderadas.

No trabalho de Baldauf e colaboradores (1994), um bio-óleo típico foi hidrotratado com catalisadores CoMo e NiMo sulfetados. O processo foi realizado a 350-370 $^{o}$C e sob pressões de até 300 bar de hidrogênio. Os melhores rendimentos de hidrocarbonetos alcançados foram de 30 a 35% em relação à massa de bio-óleo alimentada, o que significa uma desoxigenação de 88 a 99,9%. Porém, algumas frações desta corrente, como a nafta, não alcançaram as especificações necessárias para sua utilização como combustível. Além disso, uma rápida desativação dos catalisadores foi observada.

Com o intuido de se aumentar a eficiência do processo de hidrodesoxigenação de bio-óleo, foi desenvolvido um processo em dois estágios (HUBER *et al*., 2006). No primeiro, a uma pressão de hidrogênio de 2.000 psia e temperatura 270 $^{o}$C, é realizada a hidrogenação de compostos instáveis presentes no bio-óleo. No segundo estágio, a 400 $^{o}$C e sob mesma pressão, a hidrodesoxigenação é realizada. A corrente de hidrocarbonetos formada contém de 0 a 0,7% (m/m) de oxigênio, poder calorífico superior de 42,3 MJ/kg a 45,3MJ/kg e número de octano (RON) igual a 77.

Assim como no caso da pirólise catalítica, a hidrodesoxigenação produz uma corrente de hidrocarbonetos com baixo rendimento em função do elevado teor de oxigênio presente no bio-óleo. Este processamento, embora produza uma corrente de hidrocarbonetos de melhor qualidade do que a gerada na pirólise catalítica, exige o uso de elevadas pressões de hidrogênio, o que impacta, significativamente, no custo de capital da unidade.

***Reforma a vapor de bio-óleo***

A reforma a vapor de bio-óleos também é uma alternativa tecnológica interessante na medida em que o teor de hidrogênio presente no bio-óleo é considerável. Este processo foi extensivamente estudado em reatores de leito fixo pela NREL (*National Renewable Energy Laboratory, USA*) que concluiu que a fração de lignina não era apropriada para a reforma a vapor em reatores convencionais devido à formação de depósitos na camada superior do leito catalítico. A fase celulósica do bio-óleo foi utilizada no processo de reforma a vapor em leito fluidizado empregando catalisador de níquel comercial, demonstrando uma boa produção de hidrogênio, na faixa de 6 kg de $H_2$ por 100 kg de madeira utilizada na pirólise. O catalisador utilizado apresentou boa atividade e capacidade de regeneração, mas sua perda de massa por atrito no leito fluidizado (5% ao dia) é uma preocupação (Qi *et al*., 2007).

Além do níquel, a reforma a vapor de bio-óleo também é realizada na presença de catalisadores de metais nobres como Ru, Pt e Rh e, para estes casos , foi observada uma formação de coque menos extensa (DOMINE *et al*., 2008 *apud* SARKAR *et al*., 2010).

Muito embora diversos estudos relativos à reforma a vapor de bio-óleos já tenham sido publicados, a produção contínua de hidrogênio a partir desta matéria-prima ainda não foi demonstrada com sucesso. Além disso, os custos de produção do hidrogênio de reforma a vapor de bio-óleo ainda são substancialmente maiores do que o do hidrogênio fóssil (SARKAR *et al*., 2010).

Como se pode perceber, a opção por pós-processar o bio-óleo para utilizá-lo como combustível vem sendo estudada extensivamente ao longo dos últimos anos. No entanto, cada tecnologia proposta apresenta desvantagens que não permitem sua difusão na indústria. De uma maneira geral, o baixo rendimento da corrente de hidrocarbonetos gerada, devido ao alto teor de oxigênio, presente no bio-óleo antes do pós-tratamento (35-40% em massa, como apresentado na Tabela 2.9), a desativação por formação de coque nos catalisadores e, no caso da hidrodesoxigenação, as altas pressões exigidas, são os maiores problemas. Obviamente,

estes problemas têm um impacto significativo no custo final do combustível e tornam sua competição com os combustíveis fósseis muito difícil.

### 2.3. APROVEITAMENTO DE BIO-ÓLEO PARA PRODUÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS

No trabalho de Sarkar e colaboradores (2010) foi realizado um levantamento dos custos de produção de bio-óleo para diferentes matérias-primas. Para uma unidade de pirólise rápida de biomassa de 500 toneladas/dia (base seca), o custo de produção do bio-óleo seria 0,20 US$/kg utilizando a árvore inteira como matéria-prima, 0,35 US$/kg para resíduos florestais e 0,61 US$/kg para palha (Tabela 2.10). Para esta capacidade, os maiores impactos nos custos de produção são causados pelos custos de capital e de logística de matéria-prima.

Tabela 2.10 – Custos de produção de bio-óleo no caso base (500 ton/dia base seca)

| **Componente do custo** | **Árvore inteira (% do custo total)** | **Resíduos florestais (% do custo total)** | **Palha (% do custo total)** |
|---|---|---|---|
| Capital | 38 | 36 | 25 |
| Operacional | 4 | 4 | 4 |
| Manutenção | 6 | 6 | 4 |
| Administrativo | 22 | 25 | 16 |
| Colheita | 9 | 11 | 15 |
| Transporte | 7 | 12 | 12 |
| Estocagem | 1 | 1 | 2 |
| Infraestrutura | 7 | 0 | 0 |
| Silvicultura | 2 | 0 | 0 |
| Reposição de nutrientes | 0 | 0 | 18 |
| Royalties | 4 | 4 | 3 |
| Disposição de cinzas | 0 | 1 | 1 |
| **Custo total de produção ($/kg bio-óleo)** | **0,20** | **0,35** | **0,61** |

Fonte: SARKAR *et al.*, 2010

À medida que a escala da unidade industrial aumenta, há um aumento da contribuição do custo de logística de entrega de matéria-prima devido ao aumento da distância entre as fontes produtoras e as unidades de pirólise. Por outro lado, há o benefício da economia de escala no custo de capital que compensa e até ultrapassa o aumento do custo de logística. A Figura 2.13 ilustra a redução do custo de produção de bio-óleo com o aumento da capacidade para diferentes matérias-primas.

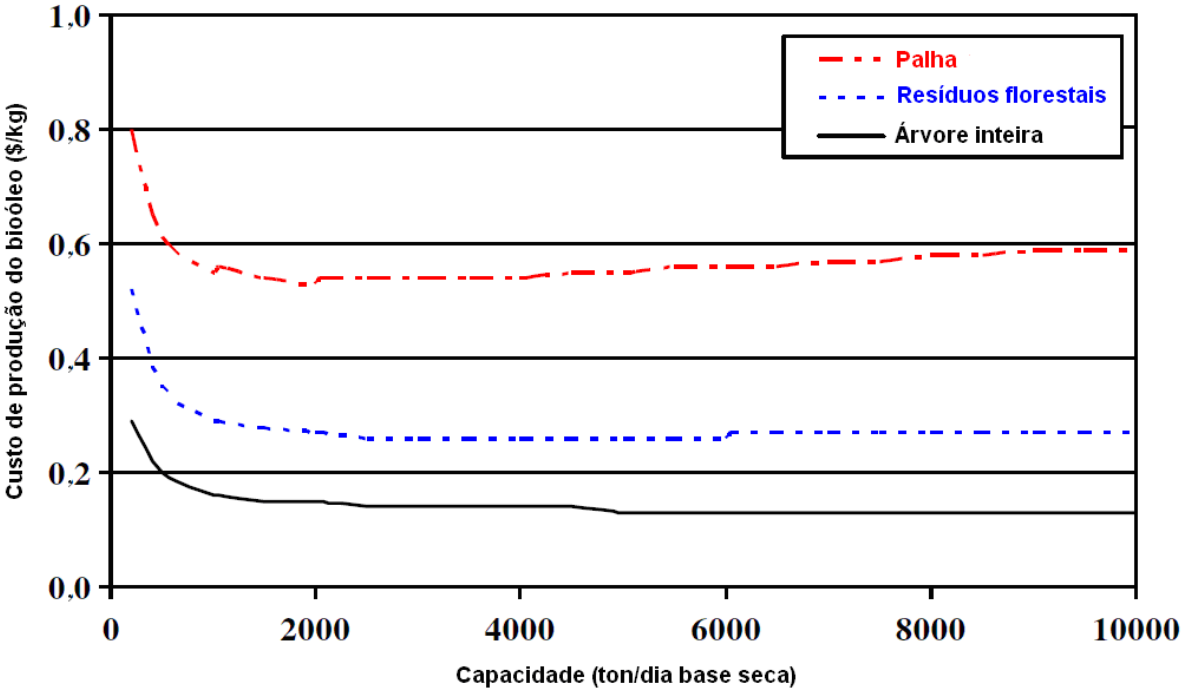



Figura 2.13 – Custos de produção de bio-óleo para diferentes capacidades e matérias-primas.

Fonte: Adaptado de SARKAR *et al*., 2010.

Adotando o custo de produção do bio-óleo mais baixo, ou seja, utilizando a árvore inteira como matéria-prima e admitindo uma unidade com capacidade acima de 2.000 toneladas/dia, tem-se um valor de, aproximadamente, 150 US$/ton bio-óleo.

De acordo com o Anuário da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis de 2011 (ANP, 2012), o preço médio da gasolina C no Brasil em 2011 foi de R$ 2,731/litro. Assumindo que a produtora do combustível responde por 30% deste valor (já incluindo aqui sua margem) (FECOMBUSTÍVEIS, 2012), tem-se um valor médio de 0,46 US$/litro (adotando 1,8 R$/US$ para este ano) livre de impostos, o que equivale a, aproximadamente,

570 US$/ton. Considerando-se a necessidade de pós-tratamentos para tornar o bio-óleo apto a ser utilizado como combustível e seus custos e investimentos associados, a margem de lucro para a utilização de bio-óleo com custo de produção de 150 US$/ton como matéria-prima para produção de gasolina a 570 US$/ton torna-se muito pequena, senão negativa.

Anex e colaboradores (2010) realizaram uma comparação dos custos de capital e de operação de diferentes rotas para produção de biocombustíveis: bioquímica, pirolítica e de gaseificação de biomassa. Nesta avaliação, foi utilizada como premissa uma capacidade de 2.000 toneladas por dia de palha de milho ao custo de 75 US$/ton (base seca) e uma taxa de retorno sobre o investimento (ROI) de 10%. Os resultados (Tabela 2.11) são expressos em dólares por galão de gasolina equivalente ($/GGE) e demonstram os preços dos combustíveis para os quais os valores presentes líquidos (VPL) dos projetos são iguais a zero utilizando a taxa de retorno escolhida, ou seja, o preço mínimo a ser vendido o combustível de cada tecnologia de forma que o investimento na unidade seja lucrativo considerando a taxa de retorno escolhida.

Tabela 2.11 – Comparação entre o custo de capital e o valor do produto por galão de gasolina equivalente

| Processo | Investimento total (MM$) | Valor do produto ($/GGE) |
|---|---|---|
| **Bioquímico** | | |
| Ácido diluído (base) | 380 | 5,00 |
| Ácido diluído (muitos sólidos) | 390 | 5,50 |
| **Gaseificação** | | |
| Alta temperatura | 610 | 4,50 |
| Baixa temperatura | 500 | 5,00 |
| **Pirólise** | | |
| Produção de $H_2$ "*in situ*" | 280 | 3,00 |
| Compra de $H_2$ externo | 200 | 2,00 |

Fonte: Modificado de ANEX *et al*., 2010

É observado que tanto o custo de capital quanto o valor para o combustível são menores no caso da pirólise, especialmente na opção com hidrodesoxigenação utilizando hidrogênio externo à unidade (a outra opção seria realizar uma reforma a vapor de parte do bio-óleo para gerar $H_2$). Neste caso, tem-se um valor de 2,0 $/GGE, que equivale a 0,53 US$/litro ou 660 US$/ton de gasolina equivalente, aproximadamente 16% acima do preço médio da gasolina (570 US$/ton) fóssil que saiu das refinarias no Brasil em 2011.

Neste estudo também foi considerado o fato das tecnologias apresentadas ainda não serem totalmente consolidadas. Espera-se, por tanto, um maior custo de capital e menor eficiência do que em tecnologias maduras. Sendo assim, levando-se em conta o pioneirismo tecnológico, a pirólise de biomassa seguida de hidrodesoxigenação utilizando hidrogênio externo à unidade geraria, em um cenário mais provável, combustível com preço mínimo de 3,5 US$/GGE ou 1.155 US$/ton, mais de duas vezes o preço da gasolina apresentado acima.

Desta forma, outras aplicações para o bio-óleo começam a ganhar importância. A produção de produtos químicos de maior valor agregado a partir do bio-óleo tornaria a viabilização econômica de uma unidade de pirólise mais fácil e ampliaria a utilização de compostos renováveis na sociedade. A produção destes compostos pode ser realizada através do pós-processamento de bio-óleo em condições específicas para o objetivo petroquímico ou através da maximização, extração e conversão de compostos específicos presentes no bio-óleo. Em ambos os casos, grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento ainda devem ser feitos.

Um dos maiores desafios da indústria petroquímica nos dias de hoje é desenvolver processos produtivos que permitam a substituição dos compostos aromáticos de origem fóssil, precursores de diversos polímeros de grande consumo mundial. Como exemplos, podem ser citados o ácido tereftálico, oriundo do para-xileno e que é utilizado na produção de diversos poliésteres como politereftalato de etileno (PET), estireno, que tem origem no benzeno e é monômero para a produção do poliestireno, aramidas para a produção de poliaramidas e isocianatos aromáticos para a produção de poliuretanos.

Aliado ao fato de haver um apelo pela produção de produtos aromáticos de origem renovável, em comparação aos combustíveis, estes compostos possuem um valor de mercado muito mais elevado. O preço médio de contrato do para-xileno nos Estados Unidos no primeiro semestre de 2010, por exemplo, foi de 1.143 US$/ton (SAADE *et al.*, 2010). Já o benzeno foi vendido a US$ 1.119/ton em média em 2008 (DAVIS, 2009).

Neste cenário de oportunidade, existem linhas de pesquisa que visam a produção das mesmas moléculas aromáticas que são produzidas através das rotas convencionais, ou seja, benzeno, tolueno e xilenos, porém, partindo de biomassa ao invés de petróleo e linhas de pesquisa que buscam a síntese de novas moléculas que dariam origem a polímeros com propriedades semelhantes. A grande vantagem da primeira abordagem, também chamada de *drop-in*, é que o polímero final é exatamente o mesmo que o polímero original de fonte fóssil. As instalações industriais para a produção deste polímero também seriam as mesmas e não haveria necessidade de adaptação do parque industrial. A pirólise catalítica ou o pós-tratamento do bio-óleo como o craqueamento catalítico realizados sob condições operacionais específicas (SHARMA *et al.*, 1991) são exemplos de esforços neste sentido. As desvantagens, como já citadas anteriormente, seriam a perda considerável de rendimento ao se remover o conteúdo de oxigênio do bio-óleo e incertezas ligadas à desativação dos catalisadores.

A segunda abordagem, embora gere desconfianças em relação à semelhança do desempenho dos polímeros finais em relação aos tradicionais, possui um potencial maior do que a primeira. As novas estruturas poliméricas que seriam geradas por estas novas moléculas podem conferir diferentes e melhores propriedades tais como maior barreira a gases, maior resistência mecânica ou até biodegradabilidade, algo impensável para uma garrafa de PET até a alguns anos atrás.

Como dito anteriormente, o bio-óleo é uma mistura complexa de diversos compostos oxigenados como fenóis, ácidos orgânicos, levoglucosan, hidroxiacetaldeído, 1-hidroxi-2-propanona, metanol, furfural, dentre outros. Muitos deles já são utilizados pela indústria e possuem elevado valor de mercado como no caso dos fenóis, utilizados na fabricação de resinas e os ácidos fórmico e acético, importados pelo Brasil. Outros compostos ainda não possuem mercados bem estabelecidos, mas possuem características que os tornam potenciais precursores de monômeros para a produção de polímeros em substituição aos compostos aromáticos fósseis tradicionais. Em ambos os casos, estes compostos podem ser removidos do bio-óleo por processos físicos e/ou químicos e, em seguida, submetidos a processos catalíticos para aumentar sua pureza ou para gerar outros produtos de valor agregado ainda maior.

### 2.3.1. O Levoglucosan

Dentre os compostos que são gerados na pirólise de biomassa, levoglucosan e hidroxiacetaldeído (Figura 2.14) são os que podem ser obtidos com maior rendimento (BRIDGWATER, 1996). Diversos fatores influenciam a produção destes compostos como a natureza da biomassa e as condições operacionais da pirólise e de seu pré-tratamento.

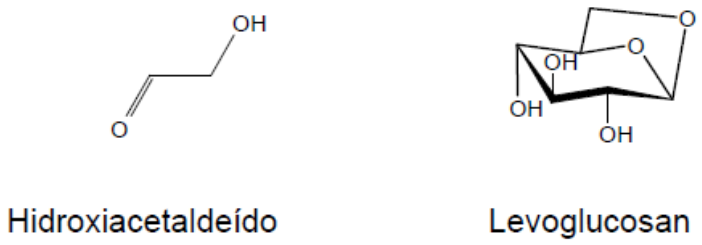



Figura 2.14 – Moléculas de hidroxiacetaldeído e de levoglucosan

Embora soluções aquosas de hidroxiacetaldeído tenham aplicações na indústria alimentícia para o escurecimento de produtos comestíveis e para produção de aromatizantes após reação com amônia ou aminas (US 005252188A, 1993), a molécula de levoglucosan apresenta características que a torna mais promissora para a produção de monômeros concorrentes aos compostos aromáticos fósseis.

O levoglucosan foi isolado pela primeira vez em 1894 por Tanret (TANRET, 1894 *apud* McGILL *et al*., 2008) após tratamento de glicosídeos fenólicos naturais com hidróxido de bário. Nesta ocasião, este material cristalino foi descrito como "anidrido de glicose", muitas vezes abreviado por "glucosan". O prefixo "levo" se deu devido a sua significativa rotação óptica negativa.

Embora descrito corretamente por Tanret como anidrido de glicose, a estrutura do levoglucosan permaneceu desconhecida até 1918 quando Pictet e colaboradores (PICTET *et al*., 1918 *apud* McGILL *et al*., 2008) propuseram a existência de uma ponte anidro entre os carbonos 1 e 6 da molécula. Como resultado desta ligação química, a molécula de levoglucosan adota uma conformação 1C4 na qual os grupos hidroxila estão dispostos de forma axial, diferentemente do que ocorre na conformação 4C1 tradicionalmente observada na molécula de glicose. A ponte anidro presente no levoglucosan também confere uma

rigidez maior à molécula, permitindo reações químicas mais seletivas com as três hidroxilas livres do que no caso da glicose (Figura 2.15) (McGILL *et al*., 2008).

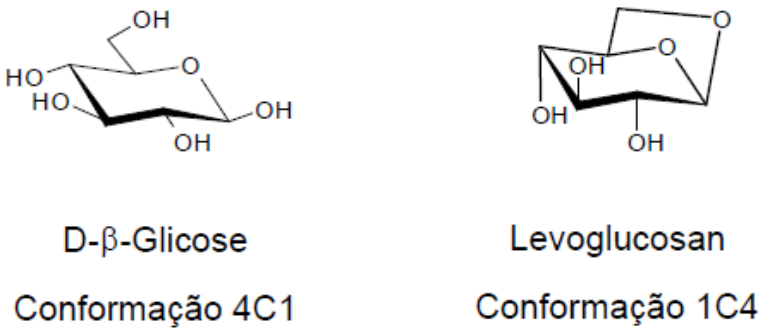



Figura 2.15 – Diferenças estruturais entre a glicose e o levoglucosan

Fonte: Adaptado de McGILL *et al*., 2008.

Em relação às suas propriedades químicas, o levoglucosan possui pressão de vapor detectável (SUUBERG *et al*., 1996), estabilidade ao ataque alcalino, é hidrolisado em meio ácido e possui atividade óptica, tornando-o um composto interessante para utilização na indústria farmacêutica (McGILL *et al*., 2008, FU *et al*., 2008). O levoglucosan forma oligômeros e polímeros na presença de catalisadores e calor, éteres e triacetanos cristalinos, assim como tribenzoatos. É solúvel em água, parcialmente solúvel em metanol e insolúvel em dietil éter (LAKSHMANAN *et al*., 1969).

#### 2.3.1.1. *Maximização da Produção de Levoglucosan*

Os primeiros estudos relacionados aos mecanismos de formação e as propriedades do levoglucosan foram realizados entre 1960 e 1980 (SASAKI *et al*., 2008). Embora o levoglucosan possa ser sintetizado a partir da glicose, sua produção utilizando esta hexose como matéria-prima requer inúmeras etapas e várias substâncias como grupos protetores, grupos de saída, catalisadores ácidos e básicos (SASAKI *et al*., 2008). A pirólise rápida de materiais celulósicos, por possibilitar a obtenção de bons rendimentos e por ser uma técnica relativamente simples, passou a ser o processo tradicional de produção do levoglucosan.

Porém, o rendimento deste composto depende de diversos fatores como a composição e a estrutura química da matéria-prima, grau de polimerização da celulose, pré-tratamentos ácidos e condições operacionais da pirólise (DOBELE *et al*., 2003).

No que diz respeito à composição química da matéria-prima, estudos demonstraram que a remoção de hemicelulose presente na biomassa através de hidrólise em condições brandas aumenta o rendimento de levoglucosan na pirólise rápida (PISKOEZ *et al*., 1989). A lignina, por sua vez, desempenha um papel de estabilização da molécula de celulose contra a desidratação e a oxidação térmica. Presume-se que a lignina reaja com radicais livres, formando radicais fenólicos e mantendo a celulose íntegra. Esta estabilização reduz a formação de produtos de desidratação e oxidação, aumentando o rendimento de levoglucosan (DOBELE *et al*., 2003).

Embora os materiais celulósicos sejam as principais matérias-primas para a produção de levoglucosan na pirólise rápida, hexoses também podem ser utilizadas neste processo. Recentemente, levoglucosan foi produzido com rendimento de 40%, em reator contínuo, a partir de uma solução aquosa de glicose (0,9% (m/m)) submetida à temperatura de 360 $^{o}$C por 0,2 segundo a uma vazão de 0,5 mL/min (SASAKI *et al*., 2008).

A remoção de metais alcalinos presentes naturalmente na biomassa através de pré-tratamentos ácidos também possui um papel fundamental no rendimento de levoglucosan. Há grande evidência de que metais alcalinos catalisem a formação de hidroxiacetaldeído a partir do levoglucosan (BRIDGWATER, 1996, PISKORZ *et al*., 2000). Piskorz e colaboradores (1989) avaliaram o pré-tratamento ácido de diferentes celuloses na produção destes dois compostos no processo de pirólise rápida. O teor de hidroxiacetaldeído no bio-óleo diminuiu de 15,3% na celulose não tratada para 6,2% na tratada, enquanto o teor de levoglucosan aumentou de 7,0% (m/m) para 31,8% (m/m).

Ácido fosfórico foi utilizado no pré-tratamento de diferentes fontes de celulose e as condições operacionais deste pré-tratamento foram avaliadas em relação à produção de levoglucosan e levoglucosenona. Foi observado que as produções destes compostos podem ser otimizadas em função da concentração de ácido utilizada no pré-tratamento. Um excesso de ácido aumenta a produção de levoglucosenona devido à desidratação do levoglucosan (DOBELE *et al*., 2003, FU *et al*., 2008). Foi observado também que o efeito de estabilização da celulose promovido pela lignina aumenta o rendimento de levoglucosan devido à supressão da reação de desidratação (DOBELE *et al*., 2003).

Assim, como a natureza da matéria-prima e a remoção de metais alcalinos da biomassa têm papel preponderante na produção de bio-óleo com alto teor de levoglucosan, as condições operacionais da pirólise desempenham uma função ainda mais crítica neste sentido.

Como já mencionado, no mecanismo reacional da pirólise rápida de celulose, levoglucosan é o principal intermediário. Sua produção, em altos rendimentos, está diretamente associada à interrupção das reações pirolíticas secundárias, ou seja, as reações que promovem sua decomposição. Muitos estudos reportaram rendimentos de levoglucosan de 30 a 60% (m/m) a partir de celulose pura (KWON *et al*., 2007). Uma eficiente conversão de celulose a levoglucosan (36%) também foi obtida através da pirólise de celulose empregando-se sulfolane como tentativa de reduzir a sua polimerização (KAWAMOTO *et al*., 2003).

No trabalho de Kwon e colaboradores (2007) foi projetada uma unidade de pirólise de biomassa em escala de bancada visando a redução das reações secundárias de pirólise através da diminuição do tempo de residência e do rápido resfriamento dos vapores gerados.

Na unidade ilustrada na Figura 2.16, a biomassa (celulose microcristalina e amido de milho) é alimentada a uma vazão de 2,5g/h por um dispositivo dotado de um orifício regulável para o tamanho de partícula desejado e um vibrador. A esteira inferior transporta a biomassa até o aquecedor sendo a taxa de aquecimento regulada pela velocidade da esteira.

Os vapores gerados na esteira inferior são rapidamente condensados na esteira superior que funciona como um condensador. A distância entre as esteiras é minimizada de forma a reduzir ao máximo as reações secundárias no vapor gerado. Após condensado, o vapor é recolhido por lâminas na esteira superior. A câmara onde o processo ocorre encontra-se sob vácuo reduzido com nitrogênio.

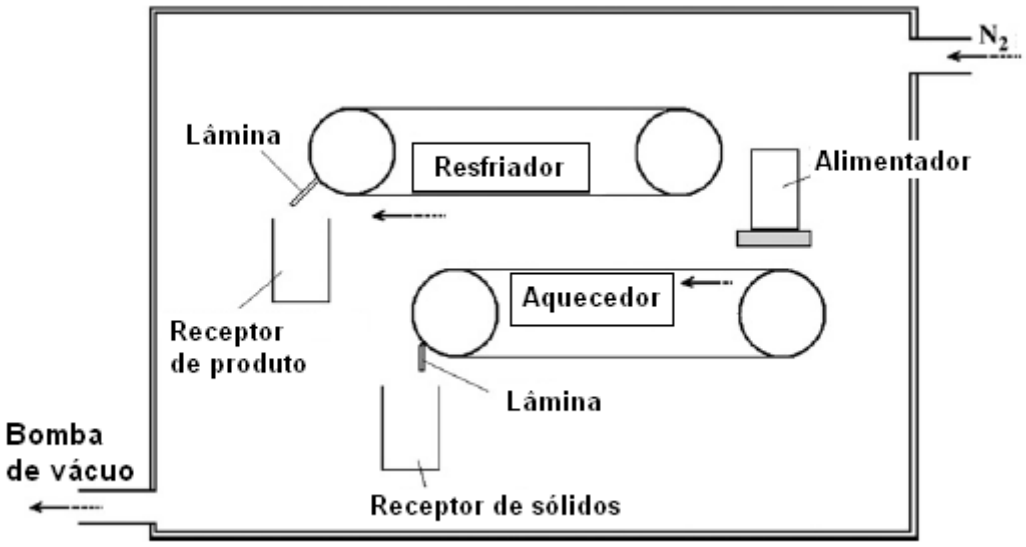



Figura 2.16 – Esquema da unidade de pirólise de bancada

Fonte: Adaptado de KWON *et al*., 2007

Foi possível observar que tanto o rendimento de bio-óleo quanto o de levoglucosan foram maiores quando celulose microcristalina foi utilizada. A 430 $^{o}$C e 0,73 psia foi obtido o rendimento de 88% de bio-óleo contendo 80% de levoglucosan, ou seja, rendimento de levoglucosan de 70,1% (m/m).

#### 2.3.1.2. *Separação e purificação de levoglucosan*

Embora existam diversas técnicas para separação e purificação de levoglucosan, o desenvolvimento de um processo confiável e economicamente viável é fundamental para viabilizar sua utilização como matéria-prima.

Processos de separação como extração por solvente, extração hidrofílica, adsorção e utilização de carvão ativado já foram avaliados (KAMM *et al*., 2006). Embora técnicas mais sofisticadas como a cromatografia seguida de cristalização já tenham sido descritas (EP0327920A2, 1989), os processos envolvendo extração por solventes parecem ser os mais promissores. Clorofórmio e acetona são eficientes solventes para este fim (US3235541, 1966), porém, o processo que alia a utilização de carvão ativado e extração com alcoóis se mostra mais atraente (US005395455, 1995).

A tecnologia de separação e purificação de levoglucosan descrita nesta patente divide as matérias-primas que dão origem ao bio-óleo em celulósicas e lignocelulósicas.

No primeiro caso (Figura 2.17), onde não há lignina na matéria-prima, é realizado um pré-tratamento ácido da biomassa de forma a remover os metais alcalinos sem dissolver significativamente a celulose e a hemicelulose. Como citado anteriormente, sais alcalinos catalisam a formação de hidroxiacetaldeído em detrimento da formação de levoglucosan na pirólise rápida. A biomassa em estado sólido é separada da solução ácida e submetida ao processo de pirólise, gerando um bio-óleo rico em levoglucosan.

Caso uma solução de levoglucosan seja desejada, o bio-óleo proveniente da pirólise é apenas filtrado e tratado com carvão ativo. Neste caso um xarope (90% (m/m) de rendimento em relação à biomassa) contendo aproximadamente 35% (m/m) de levoglucosan é obtido. Se o objetivo for a produção de cristais de levoglucosan com alta pureza, então o xarope é evaporado para remover a maior parte da água gerada. O teor de água final não deve ultrapassar 5% (m/m), caso contrário, a cristalização do levoglucosan será dificultada. O xarope é então misturado com álcool aquecido (metanol, etanol ou propanol) em uma razão mássica álcool/xarope de 0,5 a 2,0 e atravessa um leito de carvão ativo para remoção de qualquer contaminante aromático gerado na pirólise.

A solução incolor é então parcialmente evaporada até que uma concentração de levoglucosan alcance 25% (m/m) (no caso do etanol). Neste momento, a solução é resfriada, permitindo a cristalização do levoglucosan. Estes cristais, após a etapa de separação, são lavados com álcool a frio, produzindo assim cristais de levoglucosan com alta pureza. A recuperação de levoglucosan neste processo é de 90% (m/m).

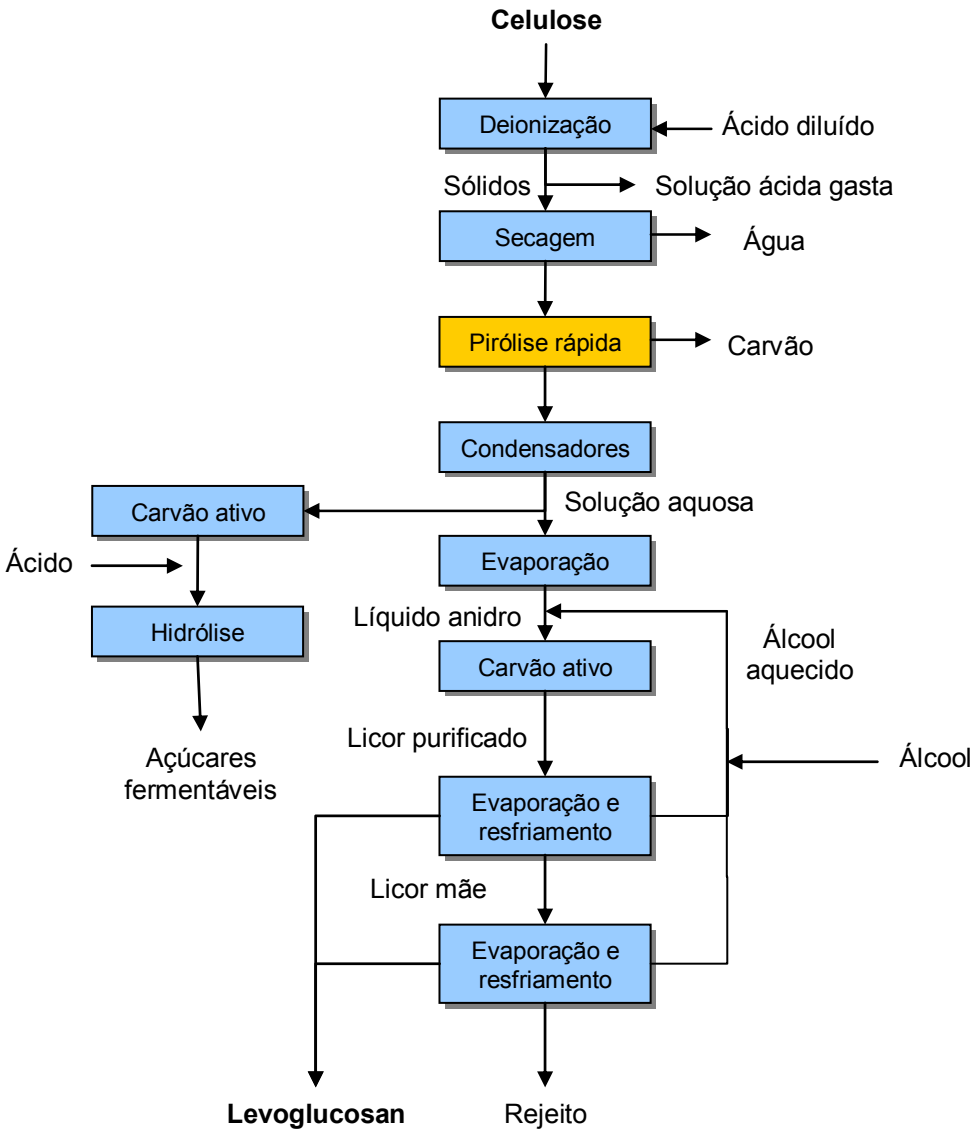



Figura 2.17 – Produção e purificação de levoglucosan a partir de biomassa celulósica.

Fonte: Adaptado de US005395455, 1995

Caso uma matéria-prima lignocelulósica seja utilizada, a complexidade do processo aumenta (Figura 2.18). A lignina, quando submetida ao processo de pirólise rápida, gera um grande número de compostos que dificultam separação de levoglucosan. Portanto, algumas alterações no processo anteriormente descrito são necessárias para permitir uma recuperação adequada de levoglucosan.

A matéria-prima lignocelulósica é inicialmente tratada com uma solução ácida (1 a 10% (m/m) de ácido mineral) de forma a dissolver a fração de hemicelulose e remover todos os sais alcalinos presentes. Neste processo, a celulose e a lignina permanecem no estado sólido e são filtradas para serem enviadas ao reator de pirólise. A pirólise rápida, neste caso, é

realizada sob uma atmosfera oxidante. Segundo os autores, quando a biomassa lignocelulósica é deionizada, a oxidação seletiva da lignina pode ser realizada sem que as reações de despolimerização da celulose sejam afetadas significativamente. A remoção total dos cátions alcalinos presentes na biomassa é fundamental, visto que estes íons promovem reações de oxidação não seletivas, influenciando, neste caso, todas as frações da biomassa.

Os produtos gerados na oxidação seletiva da lignina são, basicamente, $CO_2$, CO e água. Produtos condensáveis e solúveis em água são gerados em pequena quantidade e apresentam um caráter aromático, o que permite sua remoção no leito de carvão ativo. As etapas subsequentes são as mesmas do processo que utiliza celulose como matéria-prima. A recuperação de levoglucosan neste processo é de 63% (m/m).

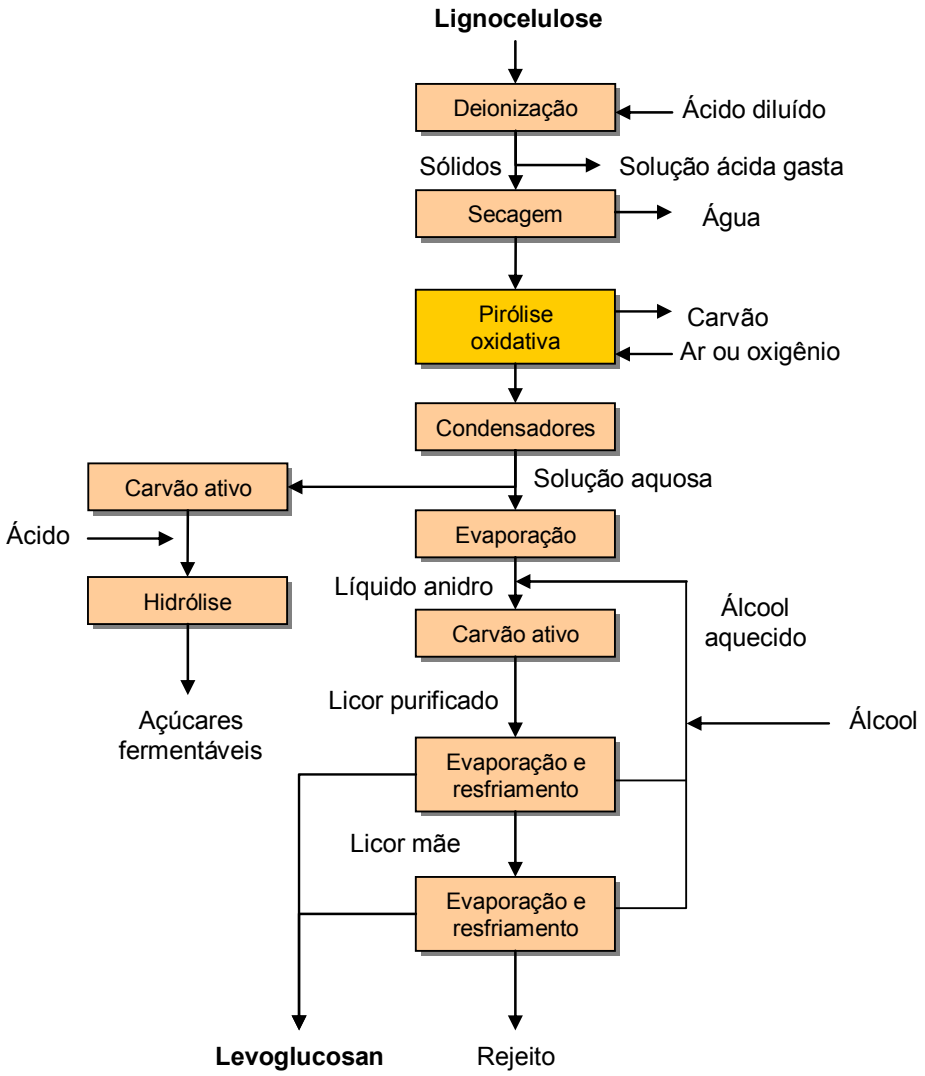



Figura 2.18 – Produção e purificação de levoglucosan a partir de biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de US005395455, 1995

### 2.3.1.3. *Principais aplicações para levoglucosan*

***Polimerização do levoglucosan a partir da ponte anidro***

As propriedades químicas advindas da existência da ponte anidro na molécula de levoglucosan a tornam uma molécula muito atrativa para a síntese de diversos compostos. As primeiras aplicações para o levoglucosan datam do início do século passado quando Pictet e colaboradores (PICTET *et al*., 1918 *apud* McGILL *et al*., 2008) realizaram a reação de levoglucosan com $ZnCl_2$ e outros catalisadores ácidos obtendo um material polimérico altamente ramificado e que continhas anéis piranose e furanose. A polimerização por adição de anidridos de hexoses deve ser realizada após a proteção das hidroxilas para evitar que elas participem da reação de polimerização após a ruptura da ligação 1-6 e deixem a estrutura desorganizada.

O primeiro sucesso na síntese de polímeros regulares de levoglucosan ocorreu após proteção das hidroxilas com grupos metila. O polímero formado possuía alto peso molecular e estereoregularidade. No caso da polimerização do levoglucosan, o catalisador, normalmente um ácido de Lewis como $PF_5$, forma um complexo com a molécula de levoglucosan ou a protona (dependendo do ácido) causando o aumento da eletrofilicidade do carbono 1 do anel anidro. Este aumento faz com que o carbono 1 ataque o oxigênio do anel 1,6 anidro de uma outra molécula de levoglucosan, quebrando esta ligação e formando um oxiânion. Este, por sua vez, é atacado pelo C1 de outra molécula de levoglucosan e assim por diante (Figura 2.19). A reação ocorre a baixas temperaturas (-60 $^{o}$C), pois, caso a temperatura seja mais alta, polimerizações não estereoregulares passam a ocorrer (KOCHETKOV *et al*.,1987 *apud* McGILL *et al*., 2008).

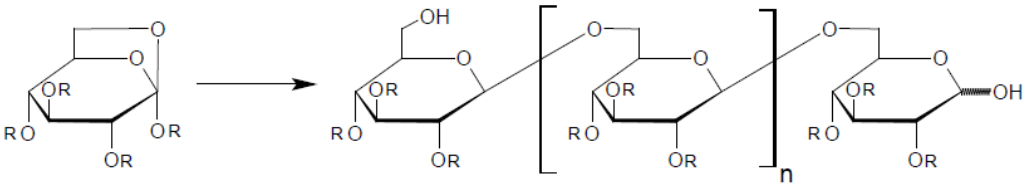



Figura 2.19 - Polimerização de levoglucosan catalisada por ácidos

Fonte: Adaptado de KOCHETKOV *et al*.,1987 *apud* McGILL *et al*., 2008

A proteção das hidroxilas de levoglucosan também foi realizada com os grupos nitro, tosil, mesil, acil e metil. Em seguida foram testadas as reações de polimerização destas moléculas com diferentes catalisadores, condições operacionais e iniciadores polifuncionais, porém, foi observada degradação e/ou recuperação integral do monômero (MIAN *et al*., 1962). A não reatividade destas moléculas é, segundo os autores, devida ao impedimento estérico e ao fato dos grupos inseridos estarem competindo pelo próton para a ativação.

***Polimerização do levoglucosan a partir de grupos funcionais***

Além da síntese de polímeros de levoglucosan através da quebra da ponte anidro, tentativas de polimerização de levoglucosan funcionalizado já foram realizadas. A vinilação do levoglucosan com acetileno foi realizada a 170-180 $^{o}$C e 880-1.175 psia por duas horas, produzindo uma mistura de éteres vinílicos (SHTILMAN, 1993). Embora não tenham sido observados trabalhos que descrevam a síntese de polímeros a partir desta mistura de éteres vinílicos, a polimerização iônica de monossacarídeos vinilados já foi descrita (WHISTLER *et al*., 1962 *apud* SHTILMAN, 1993). A polimerização de éteres de levoglucosan produzidos através da introdução de derivativos insaturados como cloretos acrílicos foi realizada na presença de iniciadores ou radiação, formando polímeros ramificados com alta resistência ao calor, alta dureza e módulo de elasticidade (SHTILMAN, 1993).

***Outras aplicações***

Embora o maior número de estudos relacionados à utilização do levoglucosan como intermediário químico resida na área de polímeros, outras aplicações começam a ganhar destaque. Surfactantes biodegradáveis são exemplos destas novas aplicações. Ésteres formados pela reação de cloretos de octila e de hexadecila com levoglucosan são boas opções para a produção de surfactantes não iônicos (WARD *et al*., 1982). Levoglucosan também foi acilado com bons rendimentos utilizando ácidos carboxílicos e ésteres vinílicos empregando solventes e líquidos iônicos. Os produtos gerados se mostraram bons emulsificantes solúveis em óleos (GALLETTI *et al*., 2007).

A hidrólise de levoglucosan em meio ácido para a produção de glicose também foi avaliada (HELLE *et al*., 2007) visando a disponibilização de sacarídeos para subsequente fermentação e produção de etanol. No entanto, este processo apresenta limitações quanto à remoção de produtos de pirólise que inibem a atividade enzimática na etapa de fermentação.

Vários outros estudos relacionados à produção de compostos específicos para a indústria farmacêutica têm o levoglucosan como matéria-prima potencial (WITCZAK, 1994, RADLEIN *et al*., 2002, PERNIKIS, 1976). Porém, como nenhuma aplicação de maior escala surgiu até o momento, a produção e a separação deste composto ainda é feita de forma pouco eficiente e, portanto, não econômica. Em função disto, atualmente o levoglucosan é vendido como substância de química fina a um custo elevado (30 US$/g ou mais) (MOENS, 2002).

## 2.4. PRODUÇÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS A PARTIR DE HEXOSES

Alguns compostos furânicos são considerados potenciais substitutos para substâncias aromáticas na produção de diversos polímeros de grande consumo mundial. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (PETERSEN *et al*., 2004), o ácido 2,5-dicarboxílico furânico (2,5-FDCA na sigla em inglês) (Figura 1.1) é apontado como um excelente substituto ao ácido tereftálico e considerado como uma das doze moléculas com maior potencial para geração de novos compostos renováveis.

O 2,5-FDCA é uma molécula bastante estável, embora seja capaz de realizar a maioria das reações comuns a ácidos carboxílicos como halogenação, formação de ésteres e aminas. Algumas de suas propriedades físicas como insolubilidade na maioria dos solventes (é solúvel apenas em DMSO) e seu alto ponto de fusão (342 $^{o}$C) indicam que as moléculas de 2,5-FDCA realizam ligações de hidrogênio entre si (LEWKOWSKI, 2001).

Atualmente, o 2,5-FDCA tem aplicações restritas. Basicamente, é utilizado na fabricação de espumas para combate a incêndio e para a produção de medicamentos utilizados para tratamento de cálculo renal (BOISEN *et al*., 2009). Seu éster dietílico tem propriedades anestésicas similares às da cocaína, ao passo que 2,5-furandicarboxilato de cálcio inibe o crescimento de algumas bactérias (LEWKOWSKI, 2001). No entanto, o foco da maioria dos trabalhos que utiliza 2,5-FDCA como matéria-prima é seu uso em reações de polimerização.

A preparação de poliaminas com propriedades físicas e mecânicas interessantes foi descrita por diversos autores (MALYSHEVSKAYA *et al*., 1966, KRIEGER, 1961). Reações de policondensação de 2,5-FDCA com aminas aromáticas resultam em poliaramidas com rendimentos superiores a 90% (SARZHEVSKAYA, 1969 *apud* LEWKOWSKI, 2001). Poliamidas contendo somente anéis furânicos também foram sintetizadas e apresentaram excelente resistência térmica (MITIAKOUDIS, 1985 *apud* LEWKOWSKI, 2001).

A utilização de 2,5-FDCA na síntese de poliésteres é onde reside a maioria dos estudos em desenvolvimento atualmente, principalmente na sua policondensação com etileno glicol para a produção de um polímero de estrutura similar ao PET (Figura 2.20). Este material foi descrito como sendo um polímero incolor e com boas propriedades térmicas e mecânicas (LEWKOWSKI, 2001).

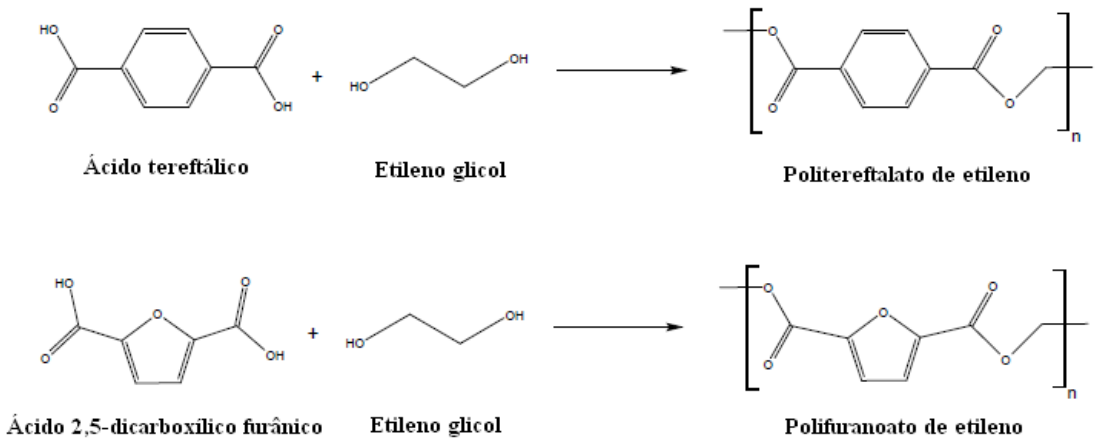



Figura 2.20 – Estrutura do politereftalato de etileno (PET) e do poliéster de 2,5-FDCA e etileno glicol

A busca por alternativas renováveis ao politereftalato de etileno (PET) que, atualmente, é gerado a partir de monômeros de origem fóssil vem sendo realizada há alguns anos. A produção de etileno glicol é feita tradicionalmente a partir do eteno. Neste processo, esta olefina, que é produzida basicamente por unidades de pirólise a vapor e por unidades de craqueamento catalítico de gasóleos, é oxidada seletivamente para produzir um epóxido, o óxido de etileno. Este composto é então hidrolisado para produzir o etileno glicol.

A desidratação de etanol para a produção de eteno, tecnologia conhecida há mais de um século, torna viável a produção de etileno glicol com carbono renovável. A Braskem, por exemplo, iniciou em 2009 a operação de uma planta 200.000 tolenadas/ano de eteno de álcool etílico.

O uso do "eteno verde" para síntese de etileno glicol e sua posterior utilização na produção de um PET parcialmente renovável com o ácido tereftálico fóssil já foi patenteada pela Coca-cola (US2009 0246430 A1) e amplamente divulgada na mídia com o nome de "*Plant Bottle*".

Porém, a produção do ácido tereftálico de origem renovável ou de outro monômero similar como o 2,5-FDCA, também de origem renovável, ainda é o grande desafio na produção do "PET totalmente verde".

A literatura descreve três métodos de produção de 2,5-FDCA: baseados na desidratação de derivados de hexoses, na conversão catalítica de derivados furânicos e na oxidação de compostos furânicos funcionalizados nas posições 2 e 5 (LEWKOWSKI, 2001).

O primeiro método consiste em promover a tripla desidratação de ácidos aldáricos (derivados de hexoses) na presença de catalisadores ácidos. Este tipo de reação é, de forma geral, pouco seletiva e requer tempos de reação muito altos, em torno de 20 horas. Porém, como a separação do 2,5-FDCA gerado é razoavelmente fácil, esta técnica torna-se atrativa para uma escala preparativa (g/dia) de laboratório (LEWKOWSKI, 2001).

Em um segundo método, compostos furânicos como o furfural e o metil-furfural são utilizados como matéria-prima. O primeiro, após ser oxidado e, em seguida esterificado com potássio, forma o 2-furoato de potássio. Este composto sofre reação de desproporcionamento quando submetido a 300 $^{o}$C, na presença de ácidos de Lewis, produzindo o 2,5-FDCA e o furano (MITIAKOUDIS, 1985 *apud* LEWKOWSKI, 2001). Já o metil-furfural pode ser oxidado a FDCA em fase líquida a 147-735 psia e a 110-150 $^{o}$C com óxidos metálicos como $Ag_2O$, CuO, $Al_2O_3$ ou $Cr_2O_3$ (LEWKOWSKI, 2001).

O último método de preparação de 2,5-FDCA consiste na oxidação de compostos furânicos funcionalizados nas posições 2 e 5. Diversos são os compostos que podem ser utilizados neste método como o metil 5-clorometilfuroato de potássio, 5-(1-propenil)-2-furonitrila, ácido 5-metil-2-furóico, ácido 5-[(N-benzill)aminometil]-2-furóico e o 5-hidroximetil furfural (5-HMF) (LEWKOWSKI, 2001).

De todos os métodos descritos acima, o que vem despertando maior atenção da comunidade científica é, sem dúvida, a oxidação do 5-HMF. Isto ocorre, basicamente, devido aos altos rendimentos de 2,5-FDCA obtidos ao se oxidar o 5-HMF. Platina com chumbo em suporte de carvão já foi utilizada com este objetivo em meio básico e a 25 $^{o}$C. O rendimento de 2,5-FDCA alcançado foi de 100% (m/m), com recuperação de 94% (m/m) (FR 2669634, 1990). Por outro lado, outros catalisadores tradicionalmente utilizados em processos de oxidação não se mostram tão eficientes. A oxidação de 5-HMF com catalisadores do tipo VPO ($VOPO_4.2\ H_2O$) em meio de DMF a 100 $^{o}$C, permitiu a produção de 2,5-FDCA com seletividade de 95% (m/m), porém com baixas conversões (CARLINI *et al*., 2005).

Tentativas de se realizar a desidratação da hexose para a produção do 5-HMF, seguida de oxidação com catalisadores bifuncionais já foram descritas (KROGER *et al*., 2000), mas esbarram na dificuldade de se encontrar condições operacionais que atendam de forma eficiente às duas reações envolvidas no processo.

### 2.4.1. Síntese de 5-HMF através da desidratação de hexoses

Visto que a oxidação do 5-HMF a 2,5-FDCA é realizada com altos rendimentos, a síntese de 5-HMF torna-se a etapa mais desafiadora neste processo (LEWKOWSKI, 2001). Tradicionalmente, o 5-HMF é produzido pela desidratação tripla de hexoses (principalmente glicose e frutose) catalisada por ácidos, embora oligo e polissacarídeos, assim como resíduos industriais também possam ser utilizados como matérias-primas (LEWKOWSKI, 2001). A desidratação ácida de hexoses, além de produzir 5-HMF, leva a formação de subprodutos como ácido levulínico, ácido fórmico, polímeros solúveis de cor marrom e insolúveis de cor negra chamados de material húmico (Figura 1.2).

O mecanismo de desidratação de hexoses já foi estudado por inúmeros pesquisadores (CORMA *et al*., 2007, KUSTER, 1990). A Figura 2.21 apresenta as etapas deste mecanismo.

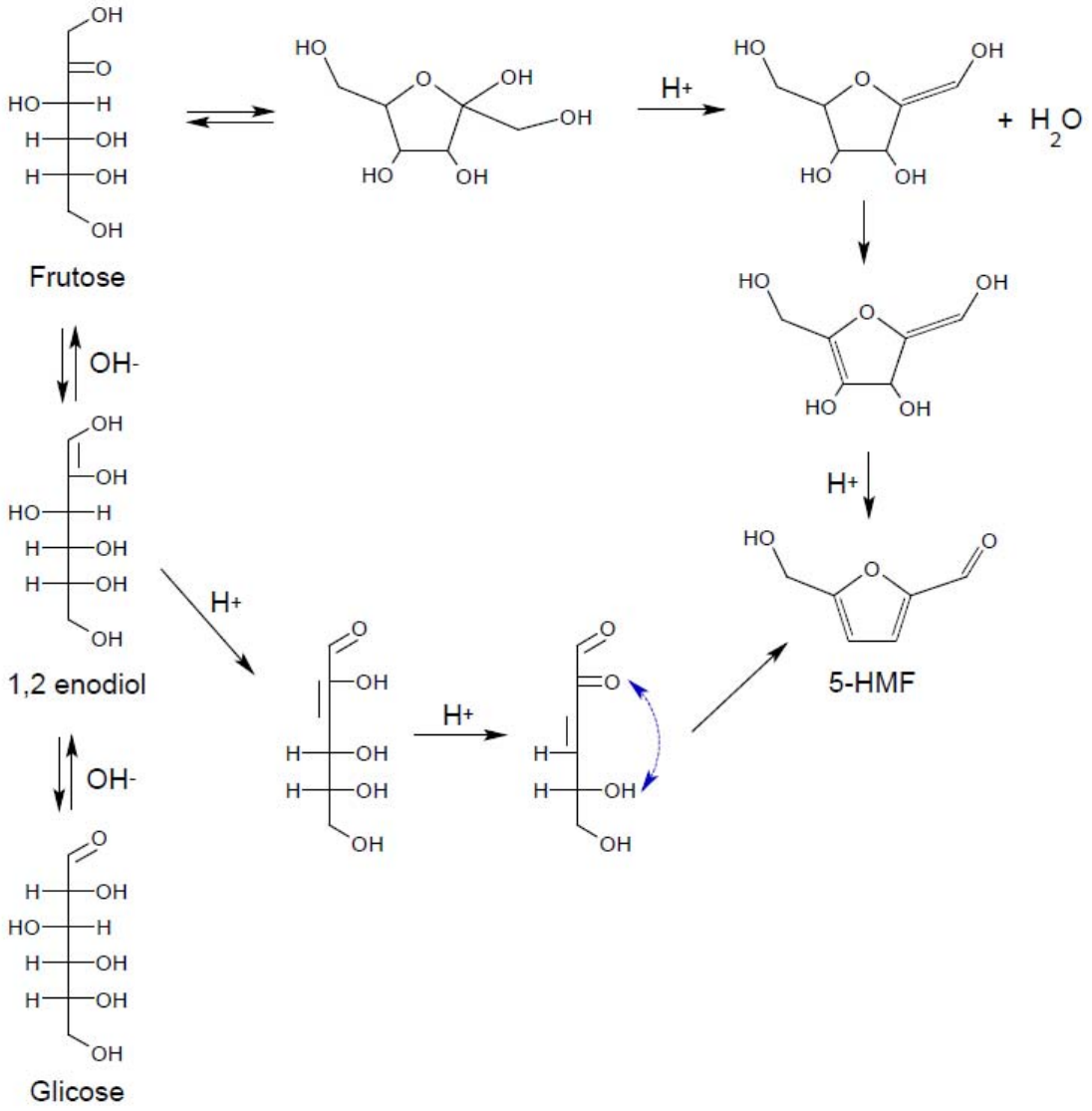



Figura 2.21 – Mecanismo de desidratação de hexoses

Fonte: Adaptado de KUSTER, 1990

O mecanismo proposto pode ser dividido em duas rotas: acíclica e cíclica. Em ambos os casos nota-se que existem, além das reações de desidratação, reações de isomerização, fragmentação e condensação levando a formação de diversos produtos. Muito embora este mecanismo seja bem aceito na comunidade científica, ainda faltam comprovações em função da instabilidade dos intermediários formados (KUSTER, 1990).

A desidratação ácida de hexoses para produção de 5-HMF é mais seletiva quando se utiliza ceto-hexoses como a frutose ao invés de Aldo-hexoses, como a glicose. Isto se deve ao fato das Aldo-hexoses serem mais estáveis e, consequentemente, sofrerem enolização muito

lentamente. Esta etapa, como pode ser observado na Figura 2.21, é fundamental no mecanismo de produção de 5-HMF a partir de glicose (LEWKOWSKI, 2001).

No entanto, embora a utilização de glicose ofereça dificuldades técnicas para a produção de 5-HMF, seu baixo custo frente a frutose permite que ela seja a principal matéria-prima utilizada pela indústria para a produção de 5-HMF (CORMA *et al*., 2007).

Como o levoglucosan é um anidrido de glicose ele é, portanto, um potencial candidato a matéria-prima para produção de 5-HMF. Embora não haja informação na literatura que descreva seu uso para este fim, estudos de degradação térmica do levoglucosan, catalisada e não catalisada por ácidos, relatam a formação do 5-HMF como intermediário da produção de compostos furânicos (SHAFIZADEH *et al*., 1972). (Figura 2.22).

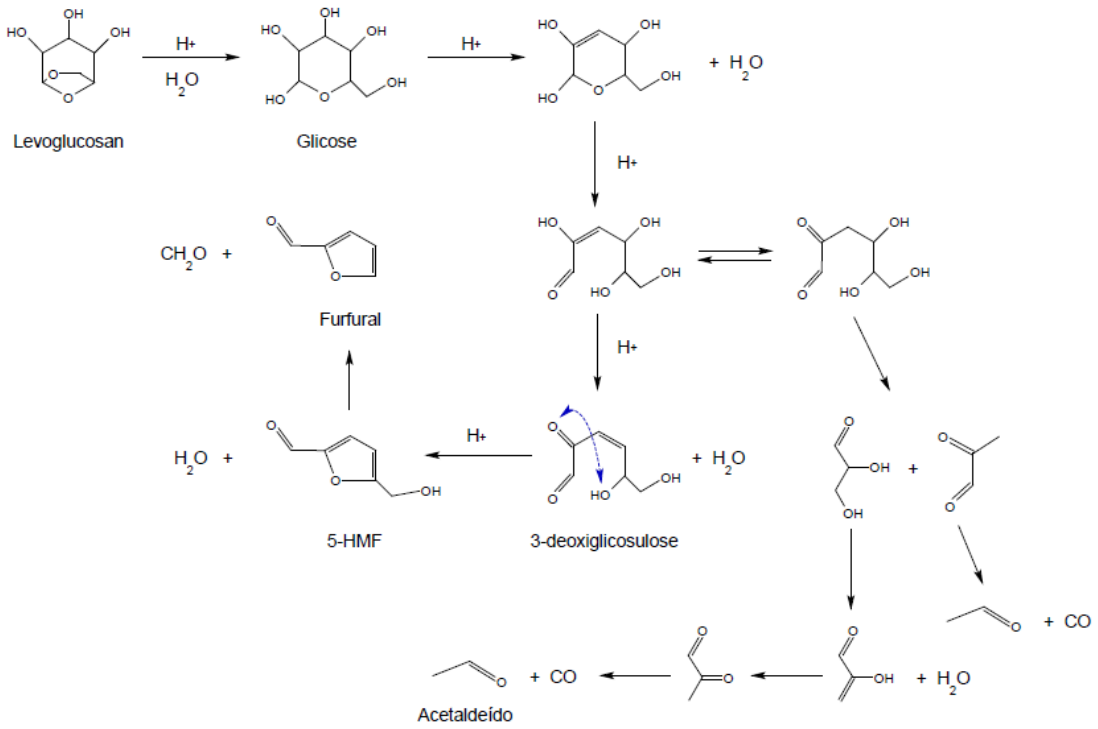



Figura 2.22 – Mecanismo de decomposição térmica de levoglucosan catalisada por ácidos.

Fonte: Adaptado de SHAFIZADEH *et al*., 1972

Portanto, a desidratação de levoglucosan catalisada por ácidos ou sua hidrólise à glicose, seguida de desidratação a 5-HMF podem surgir como novas alternativas para a síntese de 2,5-FDCA.

No que diz respeito aos catalisadores utilizados na desidratação de hexoses para produção de 5-HMF, muitos já foram avaliados. No trabalho desenvolvido por Cottier (COTTIER, 1991 *apud* CORMA *et al*., 2007), estes catalisadores foram divididos em 5 grupos: ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos de Lewis e outros como resinas de troca iônicas e zeólitas. Cottier também dividiu os métodos de preparação de 5-HMF em 5 grupos: processos em meio aquoso e em temperaturas abaixo de 200 $^{o}$C, meio aquoso e em temperaturas acima de 200 $^{o}$C, meios não aquosos, solventes mistos e sem solventes/assistidos por microondas.

#### 2.4.1.1. *Rotas aquosas com catalisadores ácidos*

Os processos que utilizam meios aquosos são, sem dúvida, mais interessantes do ponto de vista ambiental. Porém, neste meio, as reações de reidratação de 5-HMF que levam a formação dos ácidos levulínico e fórmico são favorecidas, reduzindo assim o rendimento do produto final (CORMA *et al*., 2007).

A desidratação de frutose com ácido sulfúrico em água foi realizada em unidade contínua a 250 $^{o}$C, 34,5 MPa e 32 segundos de tempo de residência com rendimento de 55% (mol/mol) de 5-HMF (ANTAL *et al*., 1990). Esta reação também foi conduzida na presença de ácido clorídrico. Neste caso, foi utilizada temperatura de 180 $^{o}$C, 246 psia e tempo de residência de 1 minuto, alcançando rendimento de 5-HMF de 54% (mol/mol) e conversão de frutose de 71% (mol/mol) (TUERCKE *et al*., 2009).

A utilização de glicose como matéria-prima, como dito anteriormente, leva a produção de 5-HMF com menor rendimento. Apenas 15,5% (mol/mol) foram obtidos quando glicose foi desidratada em meio aquoso com catalisador $H_3PO_4$ a 190 $^{o}$C (STONE *et al*., 1950 *apud* TONG *et al*., 2010). Na ausência de catalisadores, a desidratação aquosa de glicose tem um rendimento ainda menor de 5-HMF, apenas 6% (mol/mol) (SZMANT *et al*., 1981 *apud* TONG *et al*., 2010).

Embora centenas de diferentes ácidos orgânicos e inorgânicos possam ser utilizados na desidratação de hexoses (FAN *et al*., 2011), questões relacionadas a sua toxidade, dificuldades de separação e necessidade de materiais especiais na construção dos reatores em função de problemas de corrosão aumentam o interesse no uso de catalisadores heterogêneos como zeólitas, heteropoliácidos, resinas, óxidos e outros. No entanto, a adsorção de água e a

consequente redução da atividade catalítica ainda é o principal problema na utilização de sólidos ácidos em sistemas aquosos.

Zeólitas hidrofóbicas com alto teor de sílica são opções neste contexto (LOUVARNIJ *et al.*, 1993). Heteropoliácidos são normalmente solúveis em água, porém, quando seus prótons são substituídos por cátions grandes como o $Cs^+$, por exemplo, tornam-se insolúveis e apresentam altas áreas superficiais e atividade catalítica (OKUHARA, 2002). No entanto, em ambos os casos, baixos rendimentos de 5-HMF ainda são encontrados.

Óxidos e fosfatos também são utilizados em um grande número de reações que necessitam de alta acidez como hidratação, esterificação, eterificação, desidratação e outras. Ácido nióbico (óxido de nióbio hidratado - $Nb_2O_5.nH_2O$) é conhecido por ser um catalisador com alta tolerância a água (OKUHARA, 2002) e, portanto, passa a ser uma alternativa na desidratação de hexoses a 5-HMF. Este óxido já foi avaliado na desidratação de frutose a 100 $^oC$ em um reator contínuo (CARTINI *et al.*, 2011), permitindo a produção de 5-HMF sem que houvesse a reidratação do mesmo a ácido levulínico. Fosfato de nióbio ($NbOPO_4$) também já foi avaliado para esta reação (CARNITI *et al.*, 2006). Em um reator contínuo operando a 90-110 $^oC$, foi observada uma atividade inicial mais elevada, mas também uma desativação mais rápida quando comparada com a do óxido de nióbio. Segundo os autores, a alta atividade inicial e a maior desativação estão relacionadas a maior área superficial do fostado de nióbio. O melhor resultado encontrado neste trabalho foi uma conversão de frutose de 65% (mol/mol) a 100 $^oC$ com uma seletividade de 5-HMF de 35% (mol/mol) para o fosfato de nióbio.

Estudos em batelada com catalisadores de nióbio também foram conduzidos visando a produção de 5-HMF a partir de frutose (ARMAROLI *et al.*, 2000). Seletividades acima de 90% foram reportadas quando ácido nióbico tratado com $H_3PO_4$ foi utilizado como catalisador a 100 $^oC$. Nestas condições, a conversão de frutose foi de 31,2% (mol/mol). Quando o fosfato de nióbio foi utilizado nas mesmas condições, seletividade de 5-HMF foi de 100% (mol/mol) com conversão de frutose de 28,8% (mol/mol). Não houve produção de ácidos levulínico e fórmico com estes catalisadores, diferentemente do que ocorre com zeólitas, ácidos minerais, e resinas ácidas.

A função de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis em $Nb_2O_5$ e no $Nb_2O_5$ fosfatado foi investigada na desidratação de glicose a 5-HMF em meio aquoso (NAKAJIMA *et al.*, 2011). Neste trabalho os autores descobriram que os sítios de Brönsted possuem grande habilidade em hidratar o 5-HMF formado no meio aquoso, reduzindo assim seu rendimento final. Por

outro lado, sítios de Lewis são capazes de desidratar seletivamente a glicose em 5-HMF e também de promover a isomerização de glicose à frutose.

De fato, a isomerização de glicose a frutose pode ocorrer tanto via mecanismo de transferência de hidreto (reação catalisada por sítios ácidos de Lewis) quanto via mecanismo de transferência de prótons (reação catalisada por bases) (LESHKOV *et al.*, 2010) (Figura 2.23), a qual é bem conhecida na literatura (Souza *et al.*, 2012).

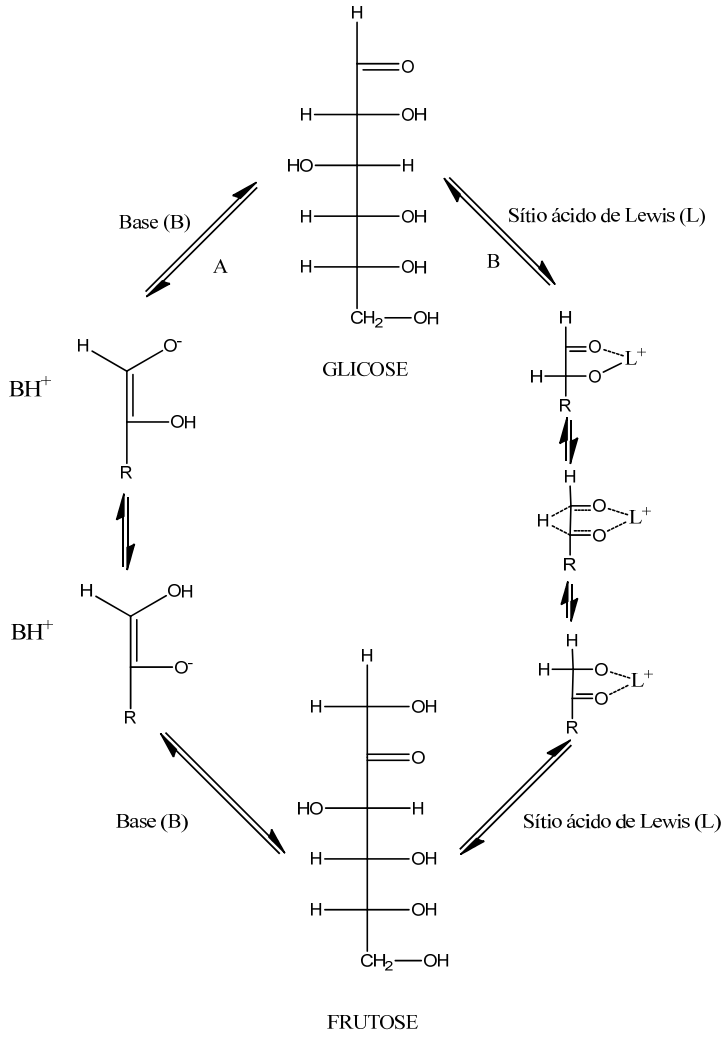



Figura 2.23 – Isomerização de glicose através dos mecanismos de transferência de prótons (A) e de transferência de hidreto (B)

Fonte: Adaptado de LESHKOV *et al.*, 2010.

Alguns óxidos metálicos como $TiO_2$ e $ZrO_2$ funcionam como catalisadores ácidos e básicos na reação de formação do 5-HMF a partir de hexoses (WATANABE *et al.*, 2005A). A função básica permite a isomerização da menos reativa glicose em frutose enquanto a função ácida é

responsável por desidratar as hexoses em 5-HMF. A capacidade do catalisador em gerar frutose a partir de glicose permite um significativo aumento de rendimento de 5-HMF.

No trabalho realizado por Watanabe e colaboradores (2005B), as reações de desidratação de frutose e de glicose em água aquecida e na presença de $TiO_2$ (anatase e rutila) e $ZrO_2$ (mistura monoclínica/tetragonal) foram correlacionadas às propriedades ácidas e básicas dos catalisadores através de análises de TPD. Dentre os três catalisadores, o $TiO_2$ anatase apresentou a maior densidade de sítios ácidos e básicos ao passo que o $ZrO_2$ apresentou a maior quantidade de sítios ácidos e básicos. O catalisador $TiO_2$ rutila não apresentou nenhuma atividade catalítica na desidratação de glicose.

Como o rendimento de 5-HMF a partir de glicose com $TiO_2$ anatase foi o maior e como a formação de frutose com o $ZrO_2$ foi a maior, os autores sugerem que a quantidade de sítios básicos é fator chave para a produção de frutose a partir de glicose enquanto a densidade de sítios ácidos é fundamental para a formação de 5-HMF.

#### 2.4.1.2. *Rotas com solventes polares apróticos*

A utilização de meios não aquosos na desidratação de hexoses permite uma melhora significativa nos rendimentos de 5-HMF. Isto se deve fundamentalmente à redução das reações de reidratação de 5-HMF, embora não evite condensações e formações de polímeros (VAN DAM *et al*.,1986, COTTIER *et al*.,1989 *apud* TONG *et al*., 2010). Os dois grandes problemas da utilização de solventes polares não aquosos como o DMSO, THF, DMF e acetona são o baixo poder de solubilização de hexoses, fazendo com que o processo seja realizado com soluções muito diluídas e as possíveis dificuldades no processo de separação e purificação do produto final. O uso de misturas de solventes e água minimiza o primeiro problema em detrimento a uma eventual redução de rendimento de 5-HMF.

A desidratação de frutose utilizando DMSO e vácuo é um interessante método para a produção de 5-HMF com alto rendimento. O uso do vácuo permite a remoção contínua da água gerada no processo de desidratação, reduzindo assim a formação de produtos oriundos da reidratação de 5-HMF. DMSO é um dos poucos solventes aplicáveis a este método devido ao seu alto ponto de ebulição, o que permite um aquecimento do sistema sob vácuo sem que o solvente evapore. Rendimentos de 100% (m/m) de 5-HMF são reportados empregando-se resina ácida Amberlyst 15, pressão de 14 psia e 120 $^{o}$C (SHIMIZU *et al*., 2009). Glicose

também foi desidratada em meio de DMSO, apresentando rendimento de 5-HMF de 42% (mol/mol) (SZMANT *et al*., 1981 *apud* TONG *et al*., 2010).

Na patente US-4590283 uma corrente contendo frutose dissolvida em DMSO (10-50% (m/m)) atravessa um leito contendo resina ácida Lewatit SP 108 a 70-80$^{o}$C em contracorrente com um solvente orgânico extrator como o MIBK. A velocidade espacial de solução de frutose em DMSO pode variar de 0,03 a 0,3 volumes de resina/hora ao passo que a velocidade espacial de solvente extrator pode variar de 0,5 a 15 volumes de resina/hora. O 5-HMF gerado é extraído pelo MIBK e, ao final do processo, são obtidos rendimentos da ordem de 97% (mol/mol).

Embora altos rendimentos de 5-HMF possam ser obtidos com este tipo de rota, a dificuldade de separação do 5-HMF e DMSO, assim como a formação de compostos tóxicos oriundos decomposição deste solvente diminuem a atratividade deste processo (CORMA *et al*., 2007). Caso um solvente de menor ponto de ebulição do que o DMSO seja utilizado para a extração, como é o caso da patente US-4590283, há a necessidade de grandes volumes de solvente para que o processo extrativo seja eficiente.

Soluções de acetona-água (90:10 (v/v)) já foram utilizadas na desidratações de frutose, glicose, sacarose e inulina com ácido sulfúrico. A 180 $^{o}$C e 2.900 psia foi possível alcançar uma seletividade de 77% (mol/mol) de 5-HMF, a uma conversão de frutose de, aproximadamente, 90% (mol/mol). No caso da glicose, sacarose e inulina, as seletividades foram de 48% (mol/mol), 56% (mol/mol), 78% (mol/mol), respectivamente (BICKER *et al*., 2003).

#### 2.4.1.3. *Rotas com líquidos iônicos*

Uma alternativa aos solventes apróticos são os líquidos iônicos, sais em estado líquido que possuem alta polaridade e alto ponto de ebulição. Este tipo de líquido permite a dissolução do sacarídeo na ausência de água, geralmente não são tóxicos e, ainda, podem sofrer alterações em suas estruturas de forma que também sejam capazes de catalisar reações de desidratação. A Figura 2.24 ilustra o 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, líquido iônico muito usado na desidratação de hexoses.

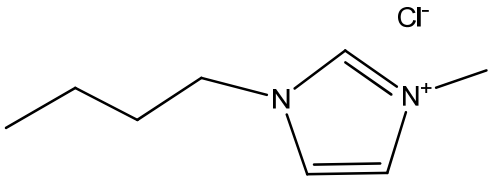



Figura 2.24 – Estrutura do 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ([BMIM]Cl)

As primeiras tentativas de se utilizar líquidos iônicos na desidratação de frutose a 5-HMF foram feitas por Lansalot-Matras (LANSALOT-MATRAS *et al*., 2003). Neste trabalho, 1-butil 3-metilimidazólio tetrafluorofosfato foi utilizado em conjunto com DMSO e resina ácida Amberlyst 15 possibilitanto alcançar rendimentos de 5-HMF de 80% (mol/mol) após 24 horas de reação.

A desidratação de frutose em sistemas de líquidos iônicos sem co-solvente, apresentando rendimentos de 5-HMF na ordem de 83% (mol/mol) quando Amberlyst 15 foi utilizada como catalisador no meio de 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ([BMIM]Cl) a 80 $^{o}$C em apenas 10 minutos de reação (Qi *et al*., 2009).

Zhao e colaboradores (2007) avaliaram o uso de haletos metálicos em 1-alquil-3-metilimidazólio cloreto, principalmente o cloreto de cromo (II) na desidratação de glicose ao invés da frutose. Neste sistema foi reportado um rendimento de 70% (mol/mol) de 5-HMF. Foi proposto neste trabalho, um mecanismo em que $CrCl_3^-$ facilita a mutarrotação da glicose no meio de líquido iônico, promovendo a transferência de hidreto. Desta forma, há uma maior isomerização de glicose a frutose e, consequentemente, são atingidos rendimentos de 5-HMF mais elevados.

Foram avaliados também complexos metálicos de carbenos N-heterocíclicos (NHC) como catalisadores em sistemas com [BMIM]Cl na desidratação de glicose e frutose. Este tipo de catalisador permite a ajustes de sua atividade catalítica através de alterações das suas propriedades estéreo e eletrônicas. Com Ipr-$CrCl_2$ foi possível alcançar rendimentos de 96 e 81% (mol/mol) com frutose e glicose, respectivamente (ZHANG *et al*., 2010).

Sacarose também foi avaliada como matéria-prima. Jadhav e colaboradores (2012) realizaram a desidratação de frutose e sacarose com diversos líquidos iônicos dicatiônicos. Com o dimesilato de tretraetilenoglico-bis (3-metilimidazólio) foi possível alcançar rendimentos de 92,3 e 67,2% (mol/mol) de frutose e sacarose, respectivamente, a 120 $^{o}$C.

Embora apresentem bons rendimentos tanto para monossacarídeos como para dissacarídeos, a utilização de meios de líquidos iônicos implica na necessidade de se remover o 5-HMF do meio com um solvente extrator. Portanto, como desvantagens deste tipo de rota há, novamente, a necessidade de grandes volumes de solventes para extração do 5-HMF além dos altos custos associados ao emprego de líquidos iônicos.

#### 2.4.1.4. *Rotas bifásicas*

Rotas bifásicas também foram amplamente estudadas para a produção do 5-HMF (LESHKOV *et al*., 2006, LESHKOV *et al*., 2010, CHHEDA *et al*., 2007, US-7572925, 2009). Neste caso, o sacarídeo dissolvido em água é mantido em contato com um catalisador ácido e um solvente extrator orgânico, como o MIBK. Conforme a desidratação do sacarídeo ocorre no meio aquoso, o 5-HMF formado se difunde para a fase orgânica, minimizando assim sua reidratação (LESHKOV *et al*., 2006). Na patente US-7572925 (2009) os autores utilizam modificadores tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica de forma a otimizar a extração do 5-HMF. Utilizando uma fase aquosa modificada com DMSO ($H_2O$:DMSO 4:6) com 10% de glicose (m/m) e pH = 1,0 (HCl como catalisador), uma fase orgânica composta de MIBK:2-butanol 7:3 e 170 $^oC$, foi possível obter uma conversão de glicose de 43% (mol/mol) e seletividade de 5-HMF de 53% (mol/mol).

Com sacarose, utilizando as mesmas condições, foi possível alcançar uma conversão de 65% (mol/mol) e uma seletividade para 5-HMF de 77% (mol/mol) após 5 minutos de reação.

Quando se utiliza frutose como matéria-prima há um aumento considerável do rendimento de 5-HMF. Na mesma patente, a fase aquosa modificada com DMSO ($H_2O$:DMSO 5:5) com 10% de frutose (m/m) e pH 1,0 (HCl), uma fase orgânica composta de MIBK e 2-butanol (MIBK:2B 7:3) e 180 $^oC$ chegou-se a uma conversão de 95% (mol/mol) e seletividade de 89% (mol/mol) de 5-HMF após 4 minutos de reação.

A utilização de sistemas catalíticos bifuncionais para a isomerização de glicose a frutose e desidratação a 5-HMF em meios bifásicos também já foi avaliada. Rendimentos de 5-HMF de 63% (mol/mol) (HUANG *et al*., 2010) foram alcançados com glicose utilizando uma combinação de glicose isomerase e HCl em sistema bifásico de água e 2-butanol. O uso de zeólita beta com estanho também se mostrou eficiente para este fim (NIKOLLA *et al*., 2011). Segundo os autores, a capacidade deste catalisador em isomerizar glicose a frutose mesmo em

meios com alta acidez permitiu alcançar seletividades para 5-HMF na ordem de 70% (mol/mol) em um sistema bifásico contendo glicose em meio aquoso a pH = 1 e THF.

No entanto, no artigo publicado por Kazi e colaboradores (2011), uma avaliação técnico-econômica da rota bifásica descrita na patente US-7572925 (2009) foi realizada apontando como seções mais impactantes no capital a ser investido as referentes aos processos de separação (extração líquido-líquido e destilações). Além disso, com as premissas adotadas pelos autores, o valor mínimo a ser vendido o 5-HMF seria 1,07 US$/kg utilizando esta rota com frutose como matéria-prima. Considerando que este produto ainda deve ser oxidado para produção do 2,5-FDCA, seu custo seria muito alto para competir com o PTA (ácido tereftálico purificado), vendido a 0,80 US$/kg em 2011.

#### 2.4.1.5. *Rotas com funcionalização do 5-HMF gerado*

Alternativamente às rotas de produção de 5-HMF apresentadas até aqui, foi desenvolvido por pesquisadores holandeses um processo que visa funcionalizar o 5-HMF logo após sua formação, reduzindo assim sua instabilidade e, consequentemente, aumentando seu rendimento. Esta funcionalização é, normalmente, uma eterificação com alcoóis ou olefinas catalisada pelo mesmo ácido utilizado na desidratação do sacarídeo. Na patente US-0058650A1 (2010) são utilizadas misturas de alcoóis como agentes eterificantes, na US-0218416A1 (2010) são utilizados alcoóis ramificados, na US-0218415A1 (2010), alcoóis superiores e na US-0299991A1 (2010) são utilizadas olefinas.

Em todas as patentes apresentadas acima, os autores não entram no mérito da separação dos produtos e é apenas citado que a oxidação dos éteres de 5-HMF gerados para produção de 2,5-FDCA pode ser realizada com sistemas catalíticos utilizados na oxidação do para-xileno, ou seja, NHPI/$Co(OAc)_2$/$MnOAc_2$ em meio de ácido acético e que a oxidação do 5-HMF pode ser realizada com catalisadores de Pt/C em meio aquoso. Sendo assim, embora não explicitado, há também a necessidade de separação dos éteres de 5-HMF, 5-HMF e alcoóis ou olefinas não reagidos antes do processo de oxidação.

Portanto, nota-se que em todas as rotas não aquosas apresentadas, a separação do 5-HMF gerado para posterior oxidação é uma dificuldade recorrente. Como a oxidação do 5-HMF a 2,5-FDCA ocorre normalmente em meio aquoso, o solvente mais adequado para um processo integrado seria a água.

A água permite uma alta solubilidade de sacarídeos, o que permitiria a utilização de soluções mais concentradas, possui baixo custo e ausência de problemas relacionados ao meio ambiente e a saúde humana. No entanto, como dito anteriormente, baixos rendimentos de 5-HMF e problemas ligados a corrosão da unidade e toxidez, quando ácidos orgânicos ou minerais são utilizados, ou desativação por material húmico e adsorção de água quando catalisadores heterogêneos são empregados neste meio, dificultam sua aplicação industrial.

A Figura 2.25 apresenta, em uma forma resumida, os rendimentos de 5-HMF obtidos pela desidratação de sacarídeos através das diferentes rotas abordadas neste capítulo.

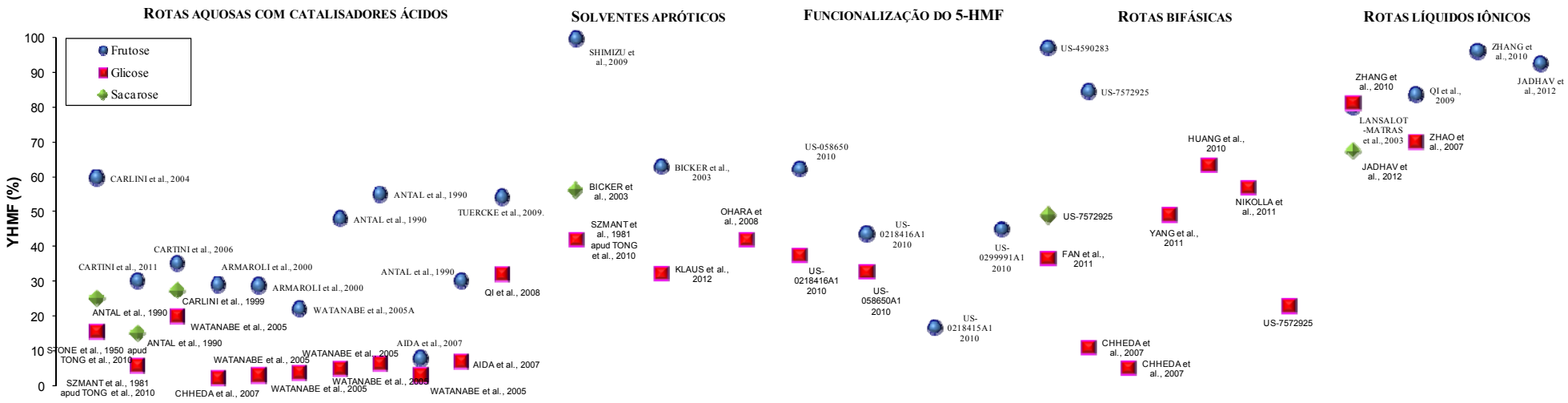



Figura 2.25 – Rendimentos de 5-HMF obtidos pela desidratação de sacarídeos através de diferentes rotas

## 2.5. UTILIZAÇÃO DE ÁGUA EM ESTADO SUBCRÍTICO COMO MEIO CATALÍTICO

Água aquecida em temperaturas elevadas é um interessante meio para reações químicas. Algumas de suas propriedades como constante dielétrica, densidade e produto iônico variam bastante com a temperatura e a pressão. Abaixo do pronto crítico e a altas pressões, o produto iônico da água é algumas ordens de magnitude maior do que nas condições ambiente. Isso significa que a água aquecida pode funcionar como um catalisador ácido ou básico nestas condições (KRUSE *et al*., 2007A). A desidratação de carboidratos e alcoóis, assim como reações de clivagem aldólica e rearranjos são favorecidas em meio aquoso em condições subcríticas (KRUSE *et al*., 2007B). Extrações de óleo essenciais (KHAJENOORI *et al*., 2009), bem como a hidrólise de dissacarídeos (OOMORI *et al*., 2004) e de material celulósico (MATSUNAGA *et al*., 2008) com água subcrítica também já foram reportadas.

A Figura 2.26 apresenta a variação do produto iônico, constante dielétrica e massa molar da água em função da temperatura a 3.626 psia.

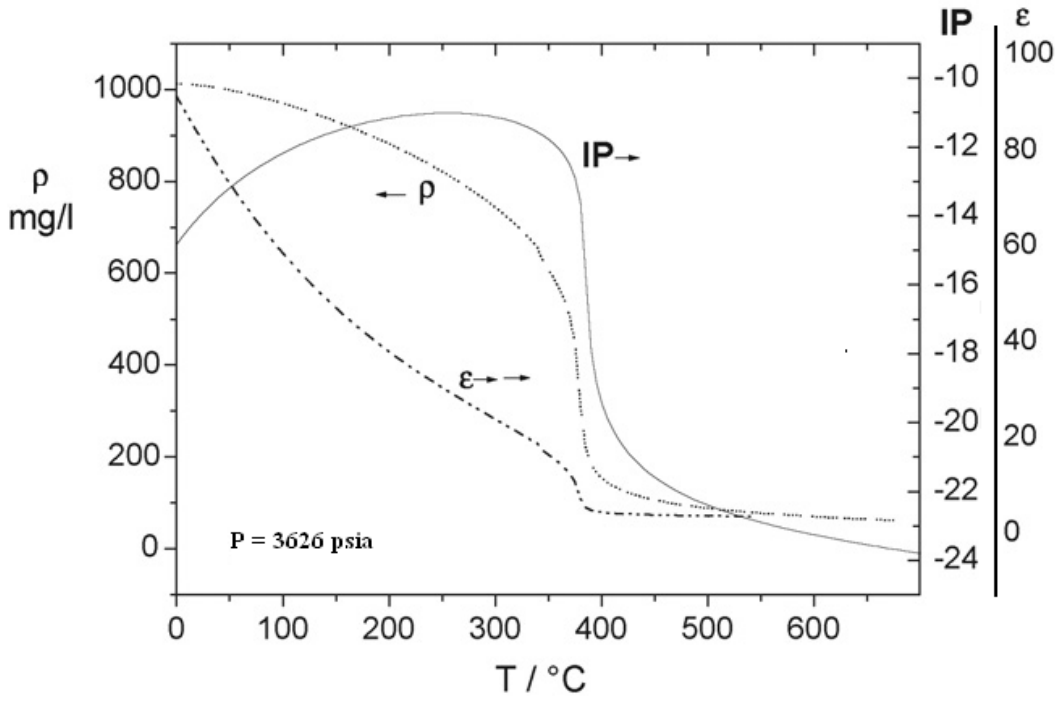



Figura 2.26 – Variação de propriedades da água em função da temperatura a 3.626 psia.

IP, ε e ρ são o produto iônico, constante dielétrica e massa específica, respectivamente.

Fonte: KRUSE *et al*., 2007A

Pela Figura 2.26 é possível observar que o produto iônico da água (IP ou Kw), expresso pela equação 2.2, tem valor aproximado de $1{,}00 \times 10^{-14}$ $mol^2/dm^6$a 25 $^oC$.

$$Kw = [H_3O^+]\,[OH^-] \qquad \text{Equação 2.2}$$

Admitindo-se o equilíbrio entre as espécies $H_3O^+$ (íon hidrônio) e $OH^-$ (íon hidroxila), pode-se dizer que a concentração da espécie $H_3O^+$ a 25 $^oC$ é igual a da espécie $OH^-$, que é de $1{,}00 \times 10^{-7}$ $mol/dm^3$. Portanto, o pH do meio será: $pH = -\log [H_3O^+] = 7{,}0$.

A elevação da temperatura aumenta o grau de dissociação da água até seu ponto crítico. Em temperaturas mais elevadas, a massa molar e a constante dielétrica da água passam a ser muito baixas, reduzindo, assim, o poder de solvatação e de estabilização das espécies iônicas, reduzindo, consequentemente, o produto iônico da água (KRUSE *et al.*, 2007A).

A 200 $^oC$, por exemplo, o Kw da água é de, aproximadamente, $1{,}00 \times 10^{-11}$ $mol^2/dm^6$. Isso significa um pH de 5,5, o que viabilizaria reações de mecanismo ácido. Porém, é importante ressaltar que o fato do pH ser menor do que 7,0 não significa que o meio é ácido. A acidez é caracterizada pelo excesso de íons hidrônio em relação aos íons hidroxila. No caso avaliado, não há excesso de nenhum dos dois, mas sim concentrações mais elevadas dos dois com o aumento da temperatura, permitindo a realização de reações com mecanismos ácido e básico.

Portanto, a utilização de água aquecida em estado subcrítico pode ser uma boa alternativa aos meios aquosos ácidos tradicionais, pois soluciona os problemas relacionados aos catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos citados anteriormente.

### 2.5.1. Decomposição de hexoses em meio aquoso sub e supercrítico

Alguns pesquisadores estudaram os mecanismos reacionais das decomposições de hexoses em água sub e supercrítica. A desidratação de frutose foi estudada por Aida e colaboradores (2007) em reator contínuo variando a temperatura de 350 a 400 $^{o}$C, a pressão de 5.800 a 14.500 psia e tempo de residência de 0,14 a 0,75 segundos (AIDA *et al*., 2007A). Os autores concluíram que altas temperaturas (400 $^{o}$C) e pressões moderadas (5.800 psia) favorecem os rendimentos de produtos gerados por reações retro-aldólicas como gliceraldeído, di-hidroxiacetona e piruvaldeído. Altas temperaturas e pressões favorecem as reações de hidrólise e desidratação. Neste trabalho, o melhor resultado encontrado para rendimento de 5-HMF foi de 7,7% (mol/mol) a 350 $^{o}$C, 14.500 psia, e tempo de residência de 0,59 s com uma conversão de frutose de 67% (mol/mol) (seletividade de 5-HMF de 11,5% (mol/mol)).

Os mesmos autores avaliaram as reações envolvidas quando glicose é utilizada como matéria-prima (AIDA *et al*., 2007B). Neste caso, foi confirmado que as reações de desidratação e hidrólise são favorecidas por altas pressões e temperaturas, mas verificou-se também que a decomposição do 5-HMF era favorecida em altas temperaturas. O maior rendimento de 5-HMF encontrado neste estudo foi de 7,0 % (mol/mol) obtido a 350 $^{o}$C, 11.600 psia, e tempo de residência de 1,6 segundos. Nestas condições, a conversão de glicose foi de 84,3% (mol/mol) o a seletividade de 5-HMF de 8,3% (mol/mol).

Diferentemente do mecanismo com rotas cíclica e acílica tradicionalmente proposto para a formação de 5-HMF através da desidratação de hexoses (CORMA *et al*., 2007, KUSTER, 1990) e ilustrado na Figura 2.21, Aida e colaboradores (2007) acreditam que a formação de 5-HMF a partir de glicose obedece, apenas, a rota cíclica devendo, portanto, passar necessariamente pela molécula de frutose, como pode ser observado na Figura 2.27.

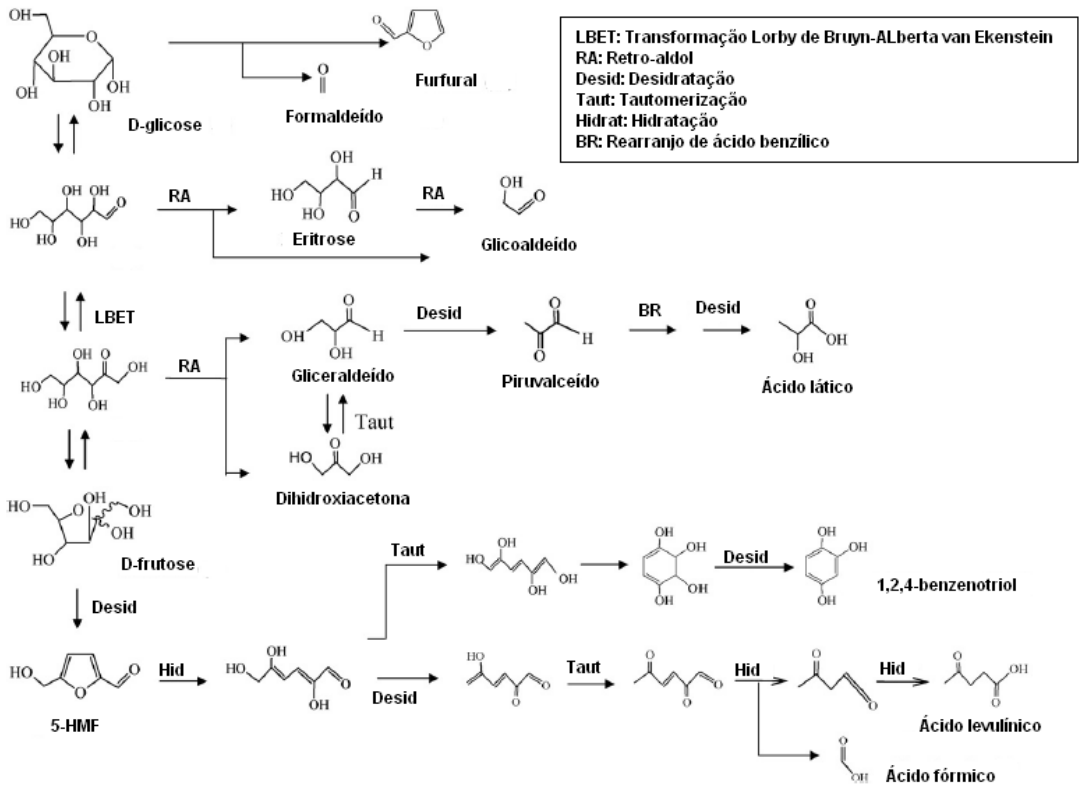



Figura 2.27 – Mecanismo de desidratação de hexoses através da rota cíclica

Fonte: Adaptado de AIDA *et al*., 2007A.

Em solução, a frutose pode apresentar diferentes formas tautoméricas, como ilustrado na Figura 2.28. De acordo com o reportado por Bicker e colaboradores (2005), em meio aquoso a 25 $^{o}$C, a maior parte da frutose encontra-se em suas formas piranose e não furanose (a forma aberta é insignificante). Segundo Aida e colaboradores, isto sugere que, caso este fenômeno ocorra nas condições reacionais utilizadas, o baixo rendimento de 5-HMF poderia ser correlacionado às formas tautoméricas de frutose menos favoráveis no meio aquoso (AIDA *et al*., 2007).

No entanto, muito embora a redução de pH provocada pela formação de ácidos orgânicos não afete significativamente a distribuição dos tautômeros de frutose em solução (MEGA *et al*., 1990, YAYLAYAN *et al*., 1993), o aumento de temperatura tem um efeito bem mais pronunciado. A 20 $^{o}$C e em água pura a pH neutro, as proporções de β-piranose, β-furanose, α-piranose, α-furanose, e cadeia aberta são de 68,23%, 22,35%, 2,67%, 6,24 e 0,5% (m/m), respectivamente (BARCLAY *et al*., 2012), ou seja, 28,59% da frutose está em suas formas

furanoses. No entanto, a 50 °C, o mesmo autor verificou que esta proporção aumentou para, aproximadamente, 40% (m/m). Portanto, espera-se que a proporção de tautômeros furanoses em temperaturas mais elevadas aumente, favorecendo assim a formação de 5-HMF.

Já no caso da glicose as formas piranoses são sempre predominantes. A 27 °C o equilíbrio tautomérico entre as formas β-piranose, β-furanose, α-piranose, α-furanose, e cadeia aberta é de 60,9%, 0,15%, 38,8%, 0,14% e 0,0045% (m/m), respectivamente. Portanto, nesta temperatura as formas furanoses respresentam apenas 0,29% (m/m) de toda a glicose em solução (MAPLE *et al*., 1987). A 82 °C esta proporção aumenta para 1,29% (m/m), porém, continua pouco significativa quando comparada às formas piranoses.

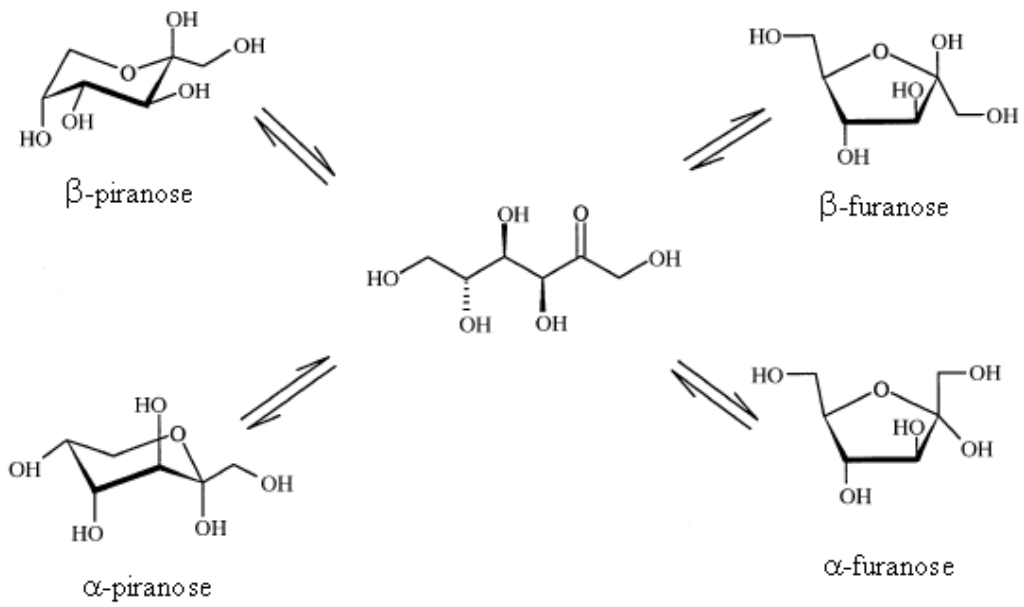



Figura 2.28 – Diferentes formas tautoméricas de d-frutose em solução.

Fonte: BICKER *et al*., 2005

Outra contribuição importante dos trabalhos de Aida e coloboradores diz respeito ao mecanismo de formação de furfural (AIDA *et al*., 2007A). A produção deste composto a partir de 5-HMF já era conhecida na literatura (LUIJKX *et al*., 1993 *apud* AIDA *et al*., 2007), no entanto foi proposta também a formação de furfural a partir de reações de tautomerizações sucessivas de glicose, seguida de reação retro-aldólica até a formação da arabinose. Este carboidrato de 5 carbonos é então desidratado a furfural. A Figura 2.29 ilustra o mecanismo proposto.

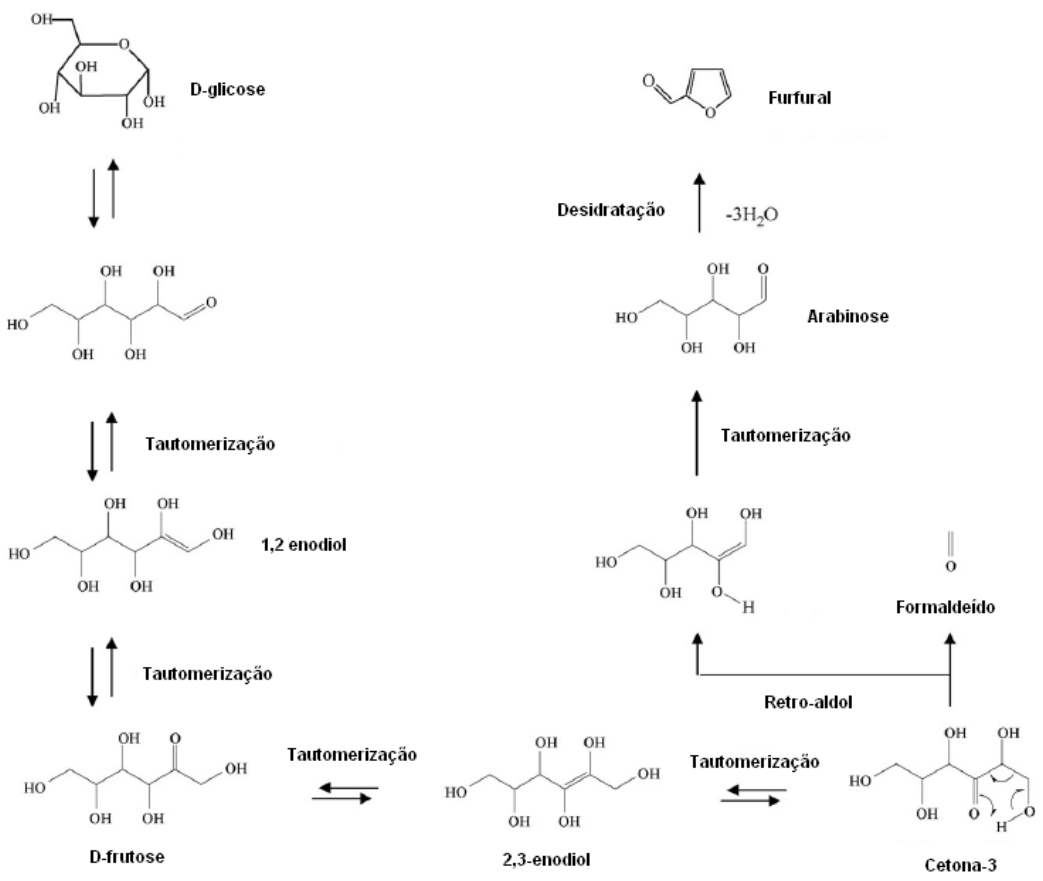
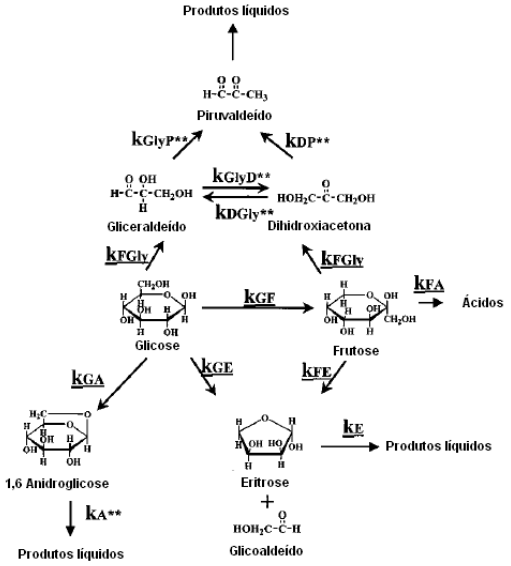



Figura 2.29 – Proposta de mecanismo alternativo de formação de furfural a partir de hexoses

Fonte: AIDA *et al*., 2007

O mecanismo apenas com a rota cíclica também foi utilizado para a determinação do modelo cinético para desidratação de glicose, frutose e levoglucosan em meio aquoso sub e supercrítico com temperatura variando de 300 a 400 $^{o}$C, pressão de 3.625 a 5.800 psia e tempos de residência de 0,2 a 2 segundos (KABYEMELA *et al*., 1997, KABYEMELA *et al*., 1999). A Figura 2.30 apresenta o modelo cinético proposto e suas constantes de velocidade.




| Constante de velocidade ($s^{-1}$) | Condições | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 300 °C, 25 MPa | 350 °C, 25 MPa | 400 °C, 30 MPa | 400 °C, 40 MPa |
| $k_{GA}$ | 0.010 ± 0.001 | 0.020 ± 0.001 | 0.080 ± 0.007 | 0.500 ± 0.045 |
| $k_{E}$ | 0.100 ± 0.004 | 0.550 ± 0.022 | 5.000 ± 0.450 | 4.000 ± 0.360 |
| $k_{A}$ | 0.010 ± 0.001 | 0.040 ± 0.002 | 0.310 ± 0.028 | 1.440 ± 0.130 |
| $k_{FGLY}$ | 0.100 ± 0.004 | 0.600 ± 0.024 | 6.500 ± 0.585 | 5.000 ± 0.45 |
| $k_{FACID}$ | 0.180 ± 0.007 | 0.700 ± 0.028 | 10.400 ± 0.936 | 4.800 ± 0.432 |
| $k_{FE}$ | 0.100 ± 0.004 | 0.800 ± 0.032 | 8.000 ± 0.720 | 6.000 ± 0.540 |
| $k_{GE}$ | 0.210 ± 0.008 | 0.950 ± 0.038 | 18.100 ± 1.629 | 12.000 ± 1.080 |
| $k_{GGLY}$ | 0.050 ± 0.002 | 0.200 ± 0.008 | 1.000 ± 0.090 | 2.500 ± 0.225 |
| $k_{GF}$ | 0.200 ± 0.008 | 0.640 ± 0.026 | 7.000 ± 0.630 | 6.000 ± 0.540 |
| $k_{GLYD}$ | 0.400 ± 0.016 | 1.380 ± 0.052 | 7.150 ± 0.644 | 15.700 ± 1.413 |
| $k_{GLYP}$ | 0.190 ± 0.008 | 0.940 ± 0.038 | 4.600 ± 0.414 | 7.420 ± 0.668 |
| $k_{DGLY}$ | 0.030 ± 0.001 | 0.200 ± 0.008 | 1.040 ± 0.094 | 2.450 ± 0.794 |
| $k_{DP}$ | 0.170 ± 0.007 | 0.560 ± 0.022 | 1.200 ± 0.108 | 2.550 ± 0.230 |

Figura 2.30 – Modelo cinético para desidratação de hexoses em meio aquoso sub e supercrítico (300-400 $^{o}$C e 3.626-5.800 psia).

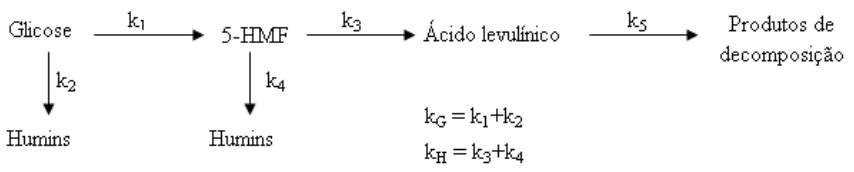
Fonte: KABYEMELA *et al*., 1997 e KABYEMELA *et al*., 1999

É possível observar neste modelo que não há constantes de velocidade de formação de 5-HMF, visto que sua produção nas condições empregadas foi desprezível. Os autores observaram também que, embora seja esperada a isomerização entre glicose e frutose, nas condições avaliadas, a formação de frutose a partir da glicose é favorecida.

O levoglucosan (1,6-anidroglicose) foi formado apenas a partir da glicose e sua decomposição nas condições avaliadas levou somente a produção de ácidos acético e fórmico ("produtos líquidos" na Figura 2.30) (KABYEMELA *et al*., 1999).

Condições operacionais mais brandas (180 a 220 $^{o}$C a 1.450 psia) também foram avaliadas para a modelagem cinética das reações envolvidas na desidratação de glicose em meio aquoso subcrítico (Qi *et al*., 2008B). Diferentemente do observado em temperaturas mais elevadas como as utilizadas nos trabalhos de Kabyemela e colaboradores (1999), os principais produtos

da decomposição da glicose foram o 5-HMF e ácido levulínico. Foi possível alcançar rendimento máximo de 5-HMF de 32% (mol/mol) após 30 minutos de reação a 220 °C. O modelo cinético proposto e suas constantes de velocidade são apresentados na Figura 2.31.




| T (°C) | $k_1$/min$^{-1}$ | $k_2$/min$^{-1}$ | $k_G$/min$^{-1}$ | $k_H$/min$^{-1}$ | $k_3$/min$^{-1}$ | $k_4$/min$^{-1}$ | $k_5$/min$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 180 | 0,0017800 | 0,0008200 | 0,0026000 | 0,0010000 | --- | 0,0010000 | --- |
| 190 | 0,0035500 | 0,0022500 | 0,0058000 | --- | 0,0002300 | 0,0018700 | 0,0000090 |
| 200 | 0,0056200 | 0,0061800 | 0,0118000 | 0,0039000 | 0,0003200 | 0,0035800 | 0,0000107 |
| 210 | 0,0098200 | 0,0080800 | 0,0179000 | --- | 0,0005900 | 0,0052700 | 0,0000126 |
| 220 | 0,0196000 | 0,0165000 | 0,0361000 | 0,0120000 | 0,0009100 | 0,0112000 | 0,0000148 |

Figura 2.31 – Modelo cinético para desidratação de hexoses em meio aquoso subcrítico (180-220 °C e 1.450 psia)

Fonte: QI *et al*., 2008B

Utilizando a equação de Arrhenius foi possível calcular as energias de ativação aparentes de cada reação, como ilustrado na Tabela 2.12. Analisando os valores das energias de ativação é possível observar que, como $E_2$ é maior do que $E_1$, temperaturas mais baixas favorecem a formação de 5-HMF em detrimento a produção de material húmico. No entanto, $E_3$ é menor do que $E_1$, o que significa que caso o sistema esteja operando em temperaturas mais baixas, haverá um favorecimento a reidratação de 5-HMF formado a ácido levulínico. Portanto, a seletividade máxima de 5-HMF deve ser encontrada em uma condição intermediária.

Tabela 2.12 – Energias de ativação aparente para decomposição de glicose em meio aquoso subcrítico

| | **E/kJ mol$^{-1}$** | **A/min$^{-1}$** | **$R^2$** |
|---|---|---|---|
| $E_G$ | 118,85 | $1,40x10^{11}$ | 0,993 |
| $E_1$ | 108,03 | $5,06x10^{9}$ | 0,994 |
| $E_2$ | 135,71 | $4,29x10^{12}$ | 0,970 |
| $E_H$ | 95,40 | $1,21x10^{8}$ | 0,983 |
| $E_3$ | 89,28 | $2,62x10^{6}$ | 0,986 |
| $E_4$ | 108,91 | $3,57x10^{9}$ | 0,993 |
| $E_5$ | 31,29 | 0,031 | 0,991 |

Fonte: QI *et al*., 2008B

# CAPÍTULO III

## Materiais e métodos

### 3.1. REAGENTES

#### 3.1.1. Reagentes, padrões e solventes

Os reagentes utilizados foram levoglucosan 99% (m/m) (Sigma-Aldrich), d-glicose (>99,5% m/m) (Sigma-Aldrich), d-frutose (>99,5% m/m) (VETEC química fina), sacarose (>99,5% m/m) (Isofar Ltda.), 5-HMF >99% (m/m) (Sigma-Aldrich) e 2,5-FDCA (fornecido pela Braskem). NaOH 97% (m/m) (Grupo Química) e foi utilizado para correção de pH e $H_3PO_4$ (85% m/m) (VETEC) foi utilizado para ajuste de pH e fosfatação de óxidos metálicos. Etanol p.a 99,8% (m/m) (VETEC) e dimetilsulfóxido (DMSO) 99,9% (m/m) (VETEC) foram utilizados como solventes e $CaCl_2.2H_2O$ (99,9% m/m) (VETEC) foi utilizado no processo de troca iônica. Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Nitrogênio utilizado possuía pureza de 99,99% (v/v) (White Martins Gases industriais S.A.).

### 3.1.2. Catalisadores

$TiO_2$ anatase (99,8% m/m) (Sigma-Aldrich) e $Nb_2O_5.nH_2O$ (CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foram utilizados como catalisadores após calcinação sem e com tratamento de ácido fosfórico. Resinas de troca iônica Amberlyst® 35 e Amberlyst® 70 (Rohm and Haas) foram utilizadas no processo de adsorção de 5-HMF/sacarídeos.

Para o preparo do catalisador de oxidação foi utilizado o $Pt(NH_3)_4(NO_3)_3$ 99,9% m/m e γ-alumina (ambos Sigma–Aldrich).

## 3.2. PREPARO DE CATALISADORES

### 3.2.1. Óxidos metálicos

O catalisador de nióbio fosfatado ($Nb_2O_5$-P) foi preparado seguindo o procedimento descrito na literatura (YANG *et al.*, 2011) através da mistura de 10g de $Nb_2O_5.nH_2O$ em 135mL de solução 1M $H_3PO_4$ e agitação por 52 horas em temperatura ambiente. Após este processo, a mistura foi então deixada em repouso por 8 horas. O precipitado foi então filtrado e lavado com água deionizada por diversas vezes até pH neutro. Em seguida, o sólido foi colocado em estufa a vácuo a 60 $^oC$ por 18 horas e finalmente calcinado em mufla a 300 $^oC$ por 3 horas com taxa de aquecimento de 5 $^oC$/min.

O catalisador de titânio fosfatado ($TiO_2$-P) foi preparado com o mesmo procedimento. $TiO_2$ e $Nb_2O_5.nH_2O$ puros foram secos e calcinados nas mesmas condições.

### 3.2.2. Platina suportada em alumina (catalisador de oxidação)

O catalisador de oxidação foi preparado por impregnação seca dissolvendo-se 2,09 g de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_3$ em 9 mL de água deionizada (pH da solução = 5,3) seguido da adição desta solução em 20 g de γ-alumina com granulometria Mesh Tyler +28 -35 (diâmetro de partícula 0,42mm e ρ=0,6998 g/mL e volume de poros de 0,45 mL/g). Após homogeneização da mistura, o catalisador foi seco em estufa a 110 $^oC$ durante 8 horas e calcinado a 300 $^oC$ por 1 hora.

## 3.3. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS E CATALISADORES

### 3.3.1. Adsorção de $N_2$

As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas através da técnica de fisiossorção de $N_2$ a -196 $^oC$ utilizando-se o método BET na faixa de pressão relativa entre 0,06 a 0,20. O método BJH aplicado aos dados das isotermas de adsorção foi utilizado para determinar a área e o volume de mesoporos, enquanto o método t (t-plot) foi utilizado para calcular o volume e a área de microporos. Para tal utilizou-se o equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. As amostras foram tratadas sob vácuo a 300 ºC por 2 horas antes da realização das análises.

### 3.3.2. Difração de raios-X

A caracterização cristalográfica dos catalisadores foi realizada através de difração de raios-X em um difratômetro PANanalytical modelo X'Pert PRO, equipado com um tubo de cobre CuKα (λ = 1,54056 Å) e operando a 30 kV 15 mA. As amostras foram moídas, compactadas no porta-amostras e analisadas na faixa de varredura de 6-70$^o$, passo de 0,05º e tempo de passo de 20 segundos.

### 3.3.3. Dessorção de $CO_2$ a temperatura programada (TPD $CO_2$)

As concentrações e forças de sítios básicos foram determinadas por dessorção de $CO_2$ a temperatura programada em um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers Omnistar QMS200.

As amostras de catalisadores (~500mg) foram introduzidas na célula de fluxo e secas a 400 $^oC$ por 30 minutos com fluxo de 50 mL/min de hélio. Após resfriamento até temperatura ambiente sob fluxo de hélio, foi realizada a adsorção de $CO_2$ por 1 hora a temperatura ambiente com um fluxo de 12,5 mL/min. Após purga do excesso de $CO_2$ com hélio por 1 hora na mesma temperatura, a adsorção foi realizada com fluxo de 50 mL/min do mesmo gás até 800 $^oC$ a uma taxa de 10 $^oC$/min.

### 3.3.4. Adsorção de piridina com infravermelho (FTIR de piridina)

Os tipos e força dos sítios ácidos foram determinados pela técnica de infravermelho utilizando piridina como molécula sonda.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet Magna 560 (4.000 – 400cm$^{-1}$ com resolução de 4cm$^{-1}$). As amostras (~30mg) foram pré-tratadas em alto vácuo a 400 $^{o}$C por 1 hora seguido de 5 pulsos de ar a 400 $^{o}$C. Logo depois as amostras foram submetidas a alto vácuo por mais 30 minutos. Em seguida a piridina foi adsorvida por 30 minutos a 25 $^{o}$C e 2 torr sendo, após este processo, dessorvida sob vácuo a 25 $^{o}$C por 30 minutos, 150 $^{o}$C por 30 minutos, 250 $^{o}$C por 30 minutos e 350 $^{o}$C por 30 minutos.

### 3.3.5. Análise termogravimétrica (ATG)

O comportamento térmico do levoglucosan foi investigado em equipamento TA Instruments, modelo Q500 com rampa de aquecimento de 30 a 900 $^{o}$C em $N_2$ com taxa de 10 $^{o}$C/min e isoterma de 30 min.

### 3.3.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A observação de transformações endotérmica e exotérmicas associadas a transições fisico-químicas nas amostras foi avaliada pela técnica de DSC. Para tal foi utilizado um equipamento da marca Perkim Elmer, modelo DSC-7 com rampa de aquecimento de 50 a 300ºC e taxa de 10ºC/min em nitrogênio.

### 3.3.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para investigar as espécies presentes nas amostras de material húmico. O equipamento utilizado foi um FTIR-2000 do fabricante Perkin Elmer. Para o preparo das amostras foi utilizada a técnica de dispersão em KBr.

## 3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES EM BATELADA

A avaliação dos catalisadores foi realizada em um reator batelada de 300 mL da marca Parr®, modelo 4566, com agitação mecânica, controlador de temperatura e pressão (modelo 4843). Seus limites operacionais são 3.000 psia e temperatura de 350 $^{o}$C limitada pelo anel de vedação de PTFE.

Este equipamento é dotado de tubo tipo pescador que permite a coleta de amostras durante a reação. Duas linhas para alimentação do sistema permitem a purga e a introdução de reagentes após uma eventual ativação do catalisador *in situ* (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Reator batelada utilizado nos testes experimentais

O procedimento experimental utilizado consistiu das seguintes etapas:

- Água milliQ foi desaerada em ultrasom a temperatura ambiente por 20 minutos;
- No reator foi colocada a água desaerada, sacarídeos e catalisador nas proporções desejadas. O reator foi então fechado;
- Através do tubo pescador foi passado um fluxo de nitrogênio por 30 minutos de forma a remover qualquer resquício de oxigênio dissolvido;

- O reator foi então purgado 3 vezes com nitrogênio e pressurizado a 300 psia com o mesmo gás;
- O aquecimento foi então ligado e, ao atingir a temperatura de reação, a agitação de 700 rpm foi acionada e a reação é iniciada (tempo = 0).
- Logo em seguida ao inicio da reação, a pressão do sistema foi ajustada para o valor desejado;
- Após intervalos estabelecidos, coletas foram realizadas tendo drenagens prévias de 1 mL sido realizadas de forma a limpar o tubo pescador.
- Após as coletas, as amostra foram filtradas em filtros-seringa, diluídas com água e injetadas em cromatógrafo em duplicata.

## 3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE SEPARAÇÃO DE GLICOSE/5-HMF EM RESINAS DE TROCA IÔNICA

Para realização dos testes de separação de glicose e 5-HMF por adsorção, 30 mL de resina de troca iônica foram lavados com 500 mL de água milliQ para remoção de acidez residual até pH neutro. Ao final desta etapa, 400 mL de solução 5% (m/m) de $CaCl_2$ foram percolados com vazão de 1 mL/min para a realização da troca iônica. Em seguida, mais 500 mL de água milliQ foram percolados no leito de resina.

Após o pré-tratamento da resina, foram realizados testes de adsorção/dessorção com o seguinte procedimento:

- Injeção de solução contendo glicose e 5-HMF de forma ascendente no leito de resina com velocidade espacial de 1,0 $h^{-1}$;
- Realização de coletas periódicas e análises de HPLC até saturação do leito de resina;
- Injeção de água milliQ também de forma ascendente e com velocidade espacial de 1,0 $h^{-1}$;

- Realização de coletas periódicas e análises de HPLC até que nenhum dos compostos fosse mais detectado;
- Injeção de acetona com velocidade espacial de 2,0 $h^{-1}$ de forma ascendente visando a possível dessorção de glicose e/ou 5-HMF ainda adsorvidos na resina de troca iônica mesmo após processo de dessorção com água;
- Coletas periódicas e análises em HPLC.

## 3.6. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

### 3.6.1. Cromatografia líquida

A determinação e o acompanhamento dos produtos formados nas reações de síntese deste trabalho foram realizados através de um cromatográfico líquido de alto desempenho (HPLC) acoplado a um espectrômetro de massas da marca Agilent modelo Single Quad 1260 com fonte múltipla ESI/APCI e detectores de conjunto de fotodiodos (DAD) e de espalhamento de luz (ELSD). Este equipamento possui também o modo preparativo de separação de produtos com capacidade de 10 mL/min.

O consumo e geração de sacarídeos foi determinado através da injeção de 7 μL de amostra em coluna Zorbax Carbohydrate (4,6mm x 250mm x 5 microns) utilizando fase móvel composta por água (25%) e acetonitrila (75%) com fluxo de 1,4 mL/min a 30 $^{o}$C. O detector utilizado neste método foi o ELSD operando a 30 $^{o}$C e com ganho de 7 e filtro 6s. A determinação quantitativa dos sacarídeos foi realizada através de procedimento de padronização externa com análise em triplicata dos padrões. Foram escolhidas diluições dos padrões de forma que a curvas fossem ajustadas a funções lineares. O anexo I apresenta um cromatograma típico deste método assim como uma calibração típica dos sacarídeos.

Em função do volume de amostras analisadas e da perda de capacidade da fase estacionária, antes da realização das análises de uma determinada reação, um padrão era injetado e sua concentração era comparada com o valor obtido na análise. Caso o erro fosse maior do que 5%, nova calibração era realizada.

As formações de 5-HMF, 2,5-FDCA, furfural, ácido levulínico e fórmico foram acompanhadas através da injeção de 10 μL de amostra em coluna Zorbax Eclipse plus C18 (4,6mm x 100mm x 3,5 microns) utilizando fase móvel composta de água (75%), acetonitrila (10%) e metanol (15%) com fluxo de 0,7 mL/min a 25 $^{o}$C. O detector utilizado neste método foi o DAD com acompanhamento dos comprimentos de onda de 210 nm (para 5-HMF, 2,5-FDCA, furfural e ácido fórmico) e 280 nm (para ácido levulínico). A determinação quantitativa destes compostos foi realizada segundo o método de padronização externa com análise em triplicata dos padrões. Foram escolhidas diluições dos padrões de forma que a curvas fossem ajustadas a funções lineares. No anexo I é apresentado um cromatograma típico com os tempos de residência dos compostos analisados por este método assim como uma calibração típica dos mesmos.

A intensidade de sinal do HPLC para o ácido fórmico é muito menor do que para os compostos furânicos para uma mesma concentração. No caso do ácido levulínico, este comportamento é ainda mais significativo e, mesmo usando um comprimento de onda onde o sinal é maior (280 nm), sua intensidade é extremante baixa em relação aos demais compostos.

Baixos sinais aliados a tempos de residência similares a de compostos não identificados tornaram a quantificação dos ácidos levulínico e fórmico muito difícil neste método. Sendo assim, estes compostos foram avaliados apenas de forma qualitativa.

No entanto, no que diz respeito aos demais compostos, diferentemente do método de detecção e quantificação de carboidratos, a coluna se manteve estável durante todos os testes com erro menor do que 5%, não necessitando, portanto, de recalibrações periódicas.

Em função da baixa solubilidade do 2,5-FDCA em meio aquoso, este composto foi dissolvido em solução alcalina de $Na_2CO_3$ com pH = 10 antes de ser injetado no HPLC.

### 3.6.2. Cromatografia gasosa

Nesta etapa inicial do trabalho, o HPLC ainda não se encontrava disponível, portanto, um cromatógrafo a gás Agilent modelo 7890A também acoplado a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5975C foi utilizado para identificação de compostos. Este equipamento possui um divisor de fluxo na saída da coluna, permitindo que uma parte da corrente seja analisada no espectrômetro de massas e outra seja analisada no detector de ionização de chama (FID), permitindo a identificação de compostos simultaneamente à determinação de suas concentrações na amostra.

No entanto, diferentemente do HPLC, não é possível observar sacarídeos com a técnica de cromatografia gasosa (exceto o levoglucosan) em função da degradação destes compostos no injetor. Não foi possível também observar ácidos orgânicos com esta técnica. O método de análise dos compostos utilizou uma coluna Supelcowax 10 (60m x 250μm x 0,25μm) operando a pressão constante de 6,78 psia e com aquecimento de 50 $^{o}$C até 250 $^{o}$C com taxa de 10 $^{o}$C/min, mantendo a temperatura de 250 $^{o}$C por 5 minutos. A razão de split foi de 100:1 e o detector FID operou a 250 $^{o}$C com vazão de ar de 300 mL/min e $H_2$ de 30 mL/min.

A quantificação do 5-HMF e do levoglucosan foi realizada através de método de padronização externa com análises em triplicata. No anexo I é apresentado um cromatograma típico com os tempos de residência do levoglucosan e do 5-HMF para este método assim como as calibrações realizadas para estes compostos.

### 3.6.3. Avaliação dos resultados

As conversões de sacarídeos e os rendimentos e seletividades de 5-HMF foram calculados de acordo com as equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$X_{sacarídeo} = \frac{(n_{sacarídeo})_{entrada} - (n_{sacarídeo})_{saída}}{(n_{sacarídeo})_{entrada}} \times 100 \qquad \text{Equação 3.1}$$

$$Y_{HMF} = \frac{a \times (n_{HMF})_{saída}}{(n_{sacarídeo})_{entrada}} \times 100 \qquad \text{Equação 3.2}$$

$$S_{HMF} = \frac{Y_{HMF}}{X_{sacarídeo}} \times 100 \qquad \text{Equação 3.3}$$

Onde n é o número de moles e α = 2 quando sacarose é utilizada como matéria-prima e 1 para os demais sacarídeos.

Ao se utilizar a recirculação de sacarídeos não reagidos, foi utilizado o conceito de conversão global, onde todos os sacarídeos presentes no meio são levados em consideração no cálculo. As conversões globais para a utilização de sacarose, glicose, levoglucosan e frutose como matérias-primas foram determinadas pelas equações 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente. O

cálculo do rendimento de 5-HMF permaneceu sendo realizado segundo a equação 3.2 e a seletividade de 5-HMF passou a ser calculada pela equação 3.8.

$$X_{global} = \frac{(2 \times n_{sacarose})_{entrada} - (n_{glicose} + n_{frutose} + n_{levoglucosan} + 2 \times n_{sacarose})_{saída}}{(2 \times n_{sacarose})_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

$$X_{global} = \frac{(n_{glicose})_{entrada} - (n_{glicose} + n_{frutose} + n_{levoglucosan})_{saída}}{(n_{glicose})_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 3.5}$$

$$X_{global} = \frac{(n_{levoglucosan})_{entrada} - (n_{glicose} + n_{frutose} + n_{levoglucosan})_{saída}}{(n_{levoglucosan})_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

$$X_{global} = \frac{(n_{frutose})_{entrada} - (n_{glicose} + n_{frutose} + n_{levoglucosan})_{saída}}{(n_{frutose})_{entrada}} \times 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

$$S_{HMF} = \frac{Y_{HMF}}{X_{Global}} \times 100 \quad \text{Equação 3.8}$$

# CAPÍTULO IV

## Resultados e discussão

Como mencionado no capítulo II, pode-se afirmar que a síntese do 5-HMF através da desidratação de hexoses constitui a principal dificuldade na produção do 2,5-FDCA. Diferentes rotas com meios bifásicos, líquidos iônicos, solventes apróticos e outros vêm sendo estudadas com intuito de se obter o 5-HMF de forma eficiente, porém, aspectos econômicos ligados principalmente às etapas de separação do 5-HMF são recorrentes em todas as propostas.

Os processos que utilizam meio aquoso são, sem dúvida, mais interessantes do ponto de vista ambiental. No entanto, baixos rendimentos de 5-HMF em função de reações de condensação (formação de material húmico) e reidratação com formação de ácidos orgânicos ainda tornam a reação em meio aquoso pouco atraente. Além disso, há a necessidade do emprego de materiais especiais quando ácidos minerais são utilizados como catalisadores e do controle do processo de desativação quando são utilizados catalisadores heterogêneos.

Neste contexto, a utilização de água aquecida em estado subcrítico como solvente e também como agente catalítico pode ser uma boa alternativa aos meios aquosos ácidos tradicionais. Além de solucionar os problemas relacionados à corrosão e desativação de catalisadores e ser ambientalmente favorável, o meio aquoso subcrítico pode permitir o desenvolvimento de um

processo integrado de produção de 2,5-FDCA, visto que a oxidação de 5-HMF a 2,5-FDCA ocorre, preferencialmente, em meio aquoso.

## 4.1. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA DESIDRATAÇÃO DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS EM MEIO AQUOSO SUBCRÍTICO

Como exposto anteriormente, a cana-de-açúcar é a fonte de biomassa mais importante do Brasil. A cana possui em sua composição mássica aproximadamente 71% de água, 15% de mono e dissacarídeos (sendo 14% sacarose), 12% de material lignocelulósico e 0,5% de cinzas (CHENG, 2009). A sacarose pode, após processo de inversão, ser convertida a glicose e frutose, matérias-primas típicas para a produção de 5-HMF.

Além disso, em base seca, o material lignocelulósico presente na cana corresponde a 42% de sua massa total. Deste montante, aproximadamente 75% (m/m) é formado por celulose e hemicelulose (SHAFIZADEH, 1982), material que, após pirólise rápida em condições específicas leva a produção de levoglucosan com altos rendimentos como discutido no capítulo II. Portanto, visando a produção de 5-HMF, em 1 tonelada de cana-de-açúcar (base seca), tem-se 517 kg de sacarídeos (483 kg sacarose) e 315 kg de celulose e hemicelulose que podem ser convertidos a levoglucosan. Sendo assim, em última análise, a cana-de-açúcar fornece quatro matérias-primas básicas para a produção de 5-HMF: sacarose, glicose, frutose e levoglucosan.

Desta forma, inicialmente foram realizados testes de desidratação em meio aquoso a 200 $^{o}$C em reator batelada com as quatro matérias-primas de forma a observar o rendimento de 5-HMF com cada uma delas. Os resultados dos rendimentos versus tempo para as reações realizadas com concentrações iniciais de 1% (m/m) de sacarídeos, na ausência de catalisadores e sob pressão de 450 psia de $N_2$, são apresentados na Figura 4.1.

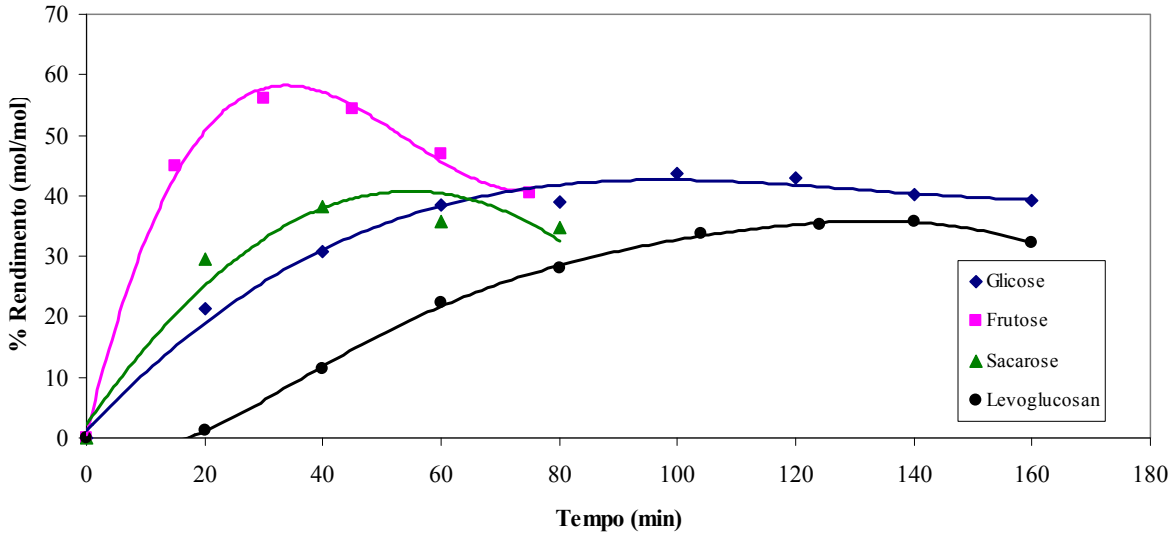



Figura 4.1 – Rendimentos de 5-HMF para diferentes matérias-primas a 200 $^{o}$C, 450 psia $N_2$ e 1% (m/m) de sacarídeo ao em função do tempo de reação.

Na Figura 4.1 é possível observar que todos os perfis de rendimento de 5-HMF apresentam formato de sino passando por um máximo e, em seguida, diminuindo com o tempo, o que é compatível com o sistema de reações em série discutido anteriormente e ilustrado na Figura 1.2.

Como esperado, a reação de desidratação de frutose é a que apresenta o maior rendimento em 5-HMF, chegando a um máximo de 56,2% (mol/mol) após 30 minutos de reação. A sacarose sofre inversão no próprio meio e leva a um rendimento similar ao alcançado com a glicose. Já a reação de desidratação do levoglucosan apresenta um rendimento em 5-HMF um pouco menor do que os três sacarídeos anteriores e apresenta, ainda, um *lag* inicial. Este *lag* pode estar associado à sua hidratação a glicose antes da desidratação tripla para formação de 5-HMF. Sendo assim, uma melhor avaliação sobre a formação do 5-HMF a partir de levoglucosan em meio aquoso será apresentada a seguir.

### 4.1.1 Investigação sobre a síntese de 5-HMF a partir de levoglucosan em meio aquoso

#### 4.1.1.1 *Natureza do material húmico*

Em todas as reações com diferentes sacarídeos foi observada a formação de um material escuro de coloração marrom que é descrito na literatura como "humins" ou material húmico (CHUNTANAPUM *et al*., 2009). Este material é formado pela reação dos dois grupos funcionais do 5-HMF com os demais compostos presentes no meio, entre eles, sacarídeos e ácidos orgânicos, dando origem a oligômeros amorfos como sugerido por Chuntanapum e colaboradores (2009) e ilustrado na Figura 4.2.

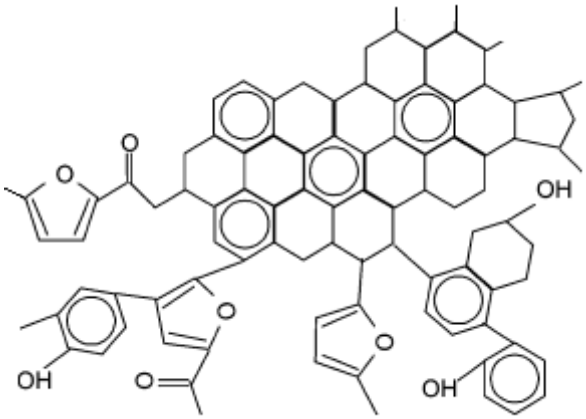



Figura 4.2 – Estrutura proposta para o material húmico

FONTE: CHUNTANAPUM *et al*., 2009

Muito embora a formação de material húmico durante a desidratação de glicose, sacarose e frutose em meio aquoso já tenha sido descrita na literatura (QI *et al*., 2008b, QI *et al*., 2009, TONG *et al*., 2010, JADHAV *et al*., 2012), o mesmo não pode ser dito para a desidratação de levoglucosan. É possível que este composto, além de estar participando da formação de material húmico pela reação de condensação com o 5-HMF gerado, possa também estar sofrendo polimerização térmica, ou seja, formando oligômeros entre si. Sendo assim, para investigar esta hipótese, o comportamento térmico do levoglucosan foi avaliado através de análise de termogravimétrica (ATG) (Figura 4.3).

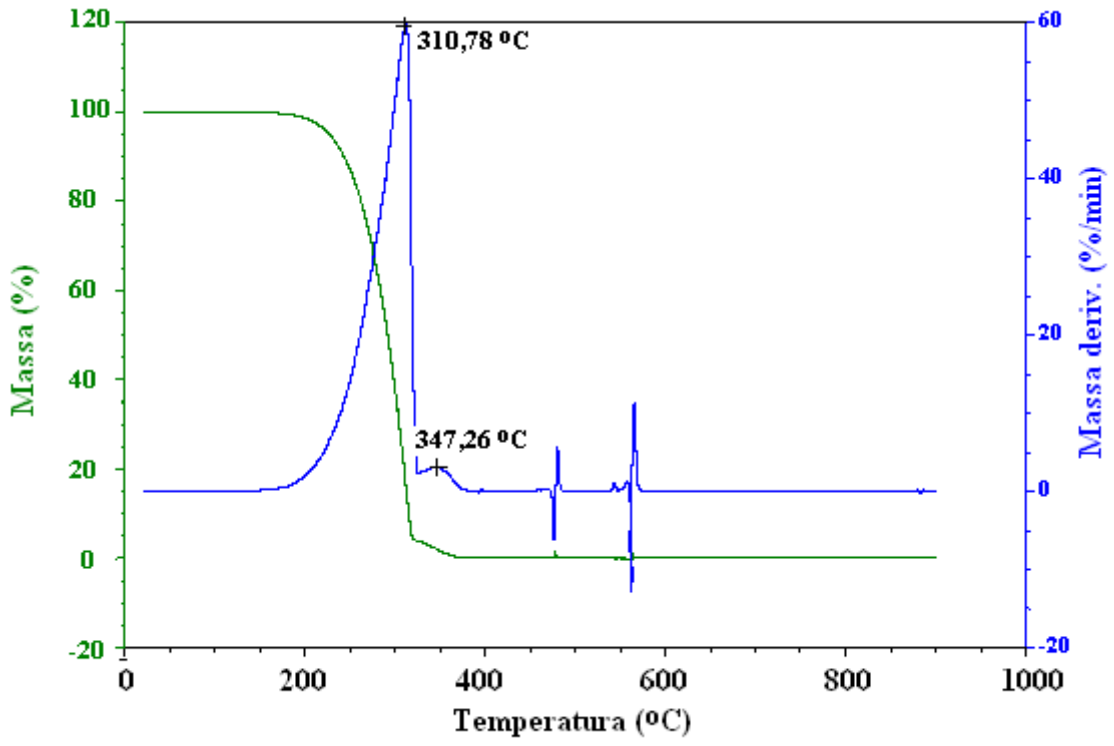



Figura 4.3 – Análise de termogravimétrica do levoglucosan

Pode-se observar que o levoglucosan começa a perder massa a 180 $^{o}$C. Segundo a literatura (SHAFIDAZEH *et al*., 1971), o levoglucosan perde massa na faixa de temperatura de 180 $^{o}$C a 350 $^{o}$C sendo que, no início da faixa há vaporização e, no final, inicia-se o processo de polimerização térmica.

Para uma maior compreensão a respeito dos fenômenos que ocorrem durante o aquecimento de levoglucosan, foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do composto puro e de uma solução de 1,0% (m/m) de levoglucosan em água, empregada na reação. Os resultados da análise são apresentados na Figura 4.4 e comparados com os encontrados na literatura (SHAFIDAZEH *et al*., 1971).

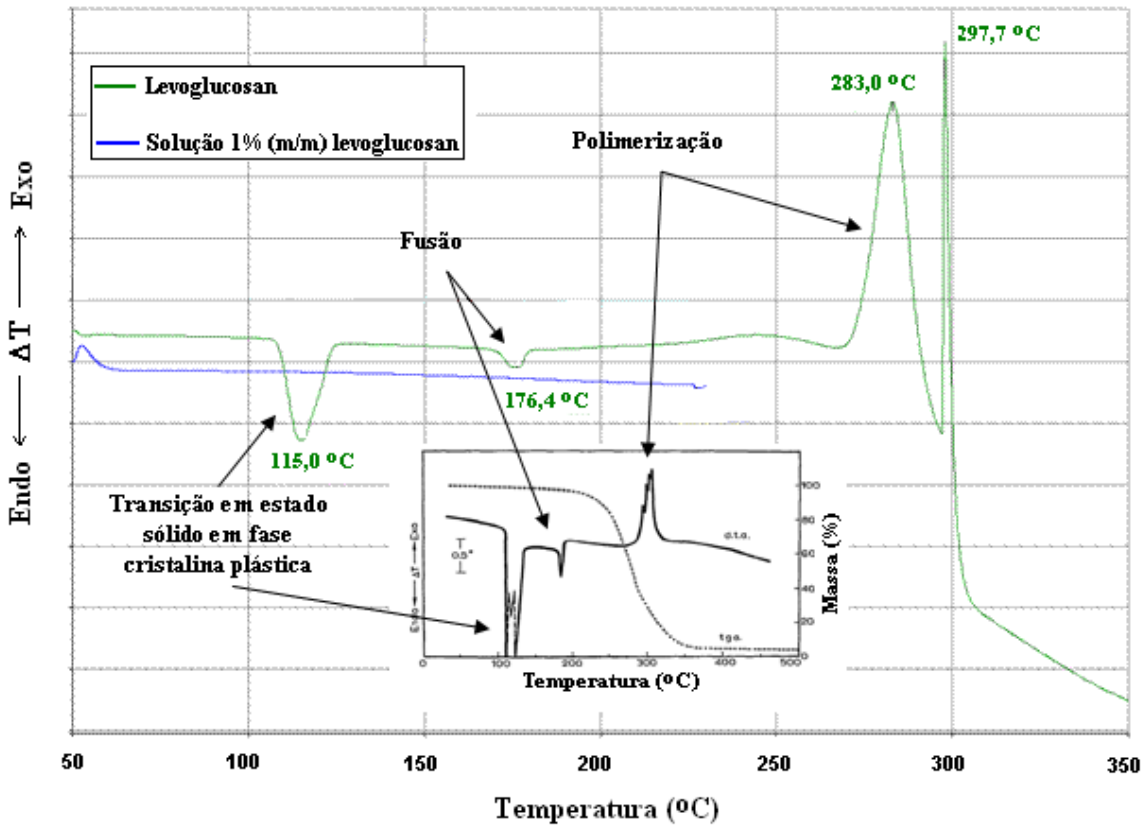



Figura 4.4 – Análise de DSC de levoglucosan puro e solução aquosa de 1,0% (m/m) de levoglucosan.

Os resultados de DSC confirmaram os fenômenos já descritos na literatura. A polimerização térmica do levoglucosan só ocorre em temperaturas acima de 250 °C. O levoglucosan em solução também não apresentou polimerização na temperatura utilizada na reação (200 °C). Portanto, a formação de material húmico no caso do levoglucosan também ocorre, possivelmente, por intermédio de condensações com o 5-HMF.

Com o intuito de se avaliar esta hipótese, o produto final da reação foi filtrado e seco em estufa a 60 °C sob vácuo por 24 horas. O material resultante foi analisado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). O resultado esta apresentado na Figura 4.5 e comparado aos espectros de 5-HMF puro, solução de 0,1 M de 5-HMF submetida à 350 °C por 371 segundos e do material sólido gerado nestas condições (CHUNTANAPUM *et al.*, 2009) (Figura 4.6).

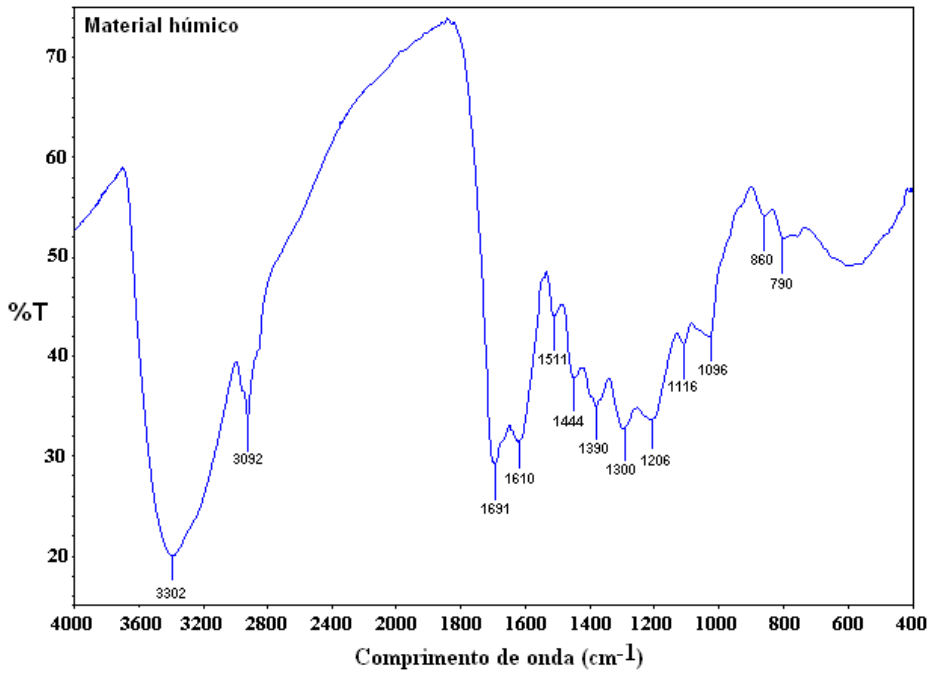



Figura 4.5 – Espectro de IR do sólido gerado na desidratação de levoglucosan

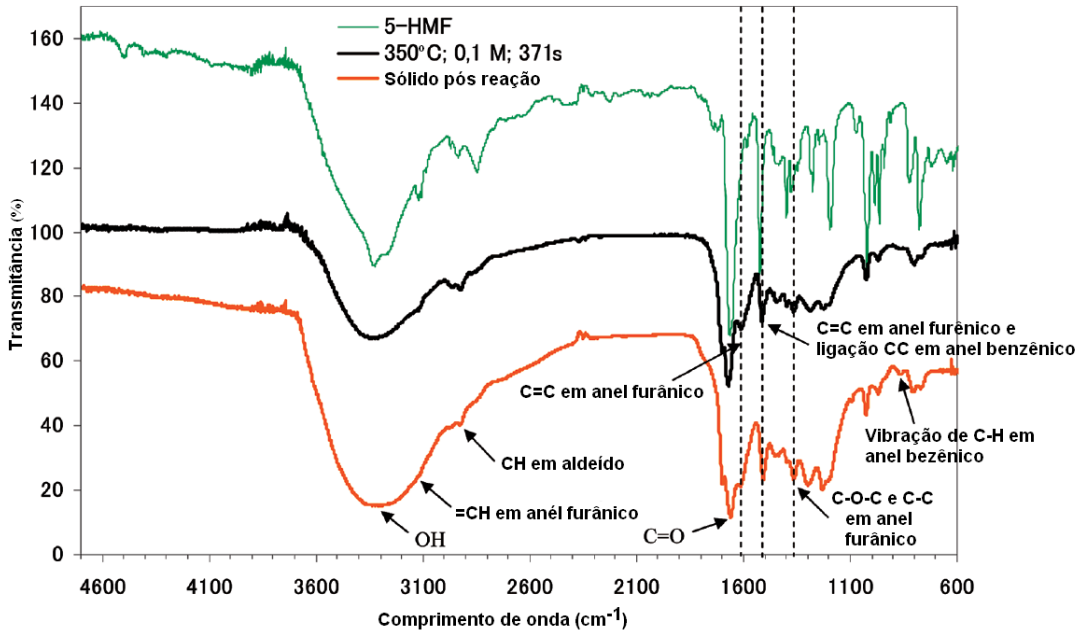



Figura 4.6 - Espectros de IR de 5-HMF puro (verde), solução 0,1 M de 5-HMF submetida a 350 °C por 371 segundos (preto) e do material sólido gerado (laranja)

É possível observar que o sólido gerado na reação de desidratação de levoglucosan possui as mesmas bandas encontradas no trabalho de Chuntanapum e colaboradores (2009). As bandas atribuídas às hidroxilas e às ligações C-H em aldeídos são bem pronunciadas. Bandas correspondentes a C=O e C=C de anel furânico também podem ser identificadas, evidenciando que o 5-HMF pertence à cadeia. Demais bandas com comprimentos de onda menores do que 1500 $cm^{-1}$ são mais difíceis de serem confirmadas. Portanto, há um grande indicativo de que o 5-HMF gerado na reação esteja formando oligômeros com outras moléculas de 5-HMF, moléculas de levoglucosan e demais produtos com insaturações, grupos carbonilas e hidroxilas que também estão sendo produzidos no meio reacional.

#### 4.1.1.2. *Papel do meio aquoso subcrítico na formação do 5-HMF a partir de levoglucosan*

Muito embora o efeito da dissociação da água aquecida na desidratação de moléculas, como as de glicose e frutose, já tenha sido discutido na literatura (AIDA *et al*., 2007, AIDA *et al*., 2007b, KABYEMELA *et al*., 1997 e KABYEMELA *et al*., 1999 e QI *et al*., 2008B) a influência do meio reacional na formação de 5-HMF a partir de levoglucosan ainda não foi avaliado de acordo com a literatura. A síntese do 5-HMF partindo de levoglucosan pode ocorrer através da hidrólise seguida de desidratação catalisadas pelos íons hidrônio da água ou através de uma decomposição térmica (SHAFIZADEH *et al*., 1971).

Com o intuito de se avaliar o efeito da água neste processo, foi realizada uma reação onde a mesma foi substituída por etanol P.A A concentração de levoglucosan permaneceu 1% (m/m), assim como a temperatura de 200 $^{o}$C. Porém, como a pressão de saturação do etanol nesta temperatura é de 450 psia, a reação foi realizada a 500 psia de forma a garantir a permanência do solvente na fase líquida.

Após 200 minutos de reação, as amostras coletadas permaneciam transparentes e a conversão era nula. A temperatura do reator foi então elevada para 220 $^{o}$C e a pressão para 700 psia. Após 20 horas de reação continuou não havendo nenhuma conversão de levoglucosan.

Portanto, pode-se concluir que, na ausência de água e/ou catalisadores ácidos, o levoglucosan permanece estável mesmo a 220 $^{o}$C, evidenciando a ausência de mecanismos puramente térmicos na conversão de levoglucosan a 5-HMF nestas condições.

Porém, um mecanismo apenas de desidratação direta de levoglucosan, sem a reação prévia de hidrólise a glicose, não deveria levar a produção do 5-HMF e sim da levoglucosenona (1,6-anidro-3,4-di-deoxi-β-D-glicero-hex-enopirano-2-ulose) (Figura 4.7) que, por sua vez, não foi identificada em nenhum experimento. Este fato sugere que a síntese de 5-HMF neste sistema não deve ocorrer apenas pela reação de desidratação, mas sim pelas reações de hidrólise e desidratação em conjunto.

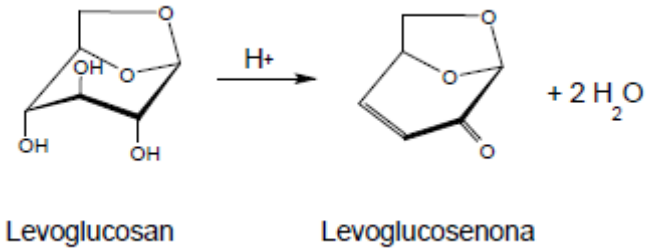



Figura 4.7 – Desidratação de levoglucosan a levoglucosenona em meio ácido e na ausência de água.

Para se comprovar a hipótese de que a glicose é um intermediário na síntese do 5-HMF a partir do levoglucosan, foi realizada uma reação a 120 $^{o}$C utilizando DMSO seco como solvente e um catalisador ácido, a resina de troca iônica Amberlyst 35. Em função do limite de estabilidade térmica do catalisador, a temperatura foi reduzida de 200 para 150 $^{o}$C. Para assegurar que não haveria água no meio, mesmo durante a reação de desidratação que gera água, optou-se por realizar a reação sob vácuo (7 psia). Desta forma, o etanol foi substituído pelo DMSO para evitar a vaporização do solvente. Além de possuir baixa pressão de vapor, o DMSO atua como solvente inerte na presença do catalisador ácido, diferentemente do etanol que participaria de reações de eterificação nestas condições. Como cuidado adicional para evitar a presença de água no meio, o catalisador foi lavado com etanol P.A. e seco em estufa à vácuo por 4 horas a 80 $^{o}$C.

A reação de hidrólise de levoglucosan não ocorreria na ausência de água e, portanto, era esperada apenas a reação de desidratação de levoglucosan formando levoglucosenona.

A Figura 4.8 apresenta o cromatograma (cromatografia gasosa) da amostra coletada após 140 minutos. De fato, a reação de levoglucosan em DMSO leva a formação somente de levoglucosenona. Não foi observada a formação de 5-HMF na ausência de água.

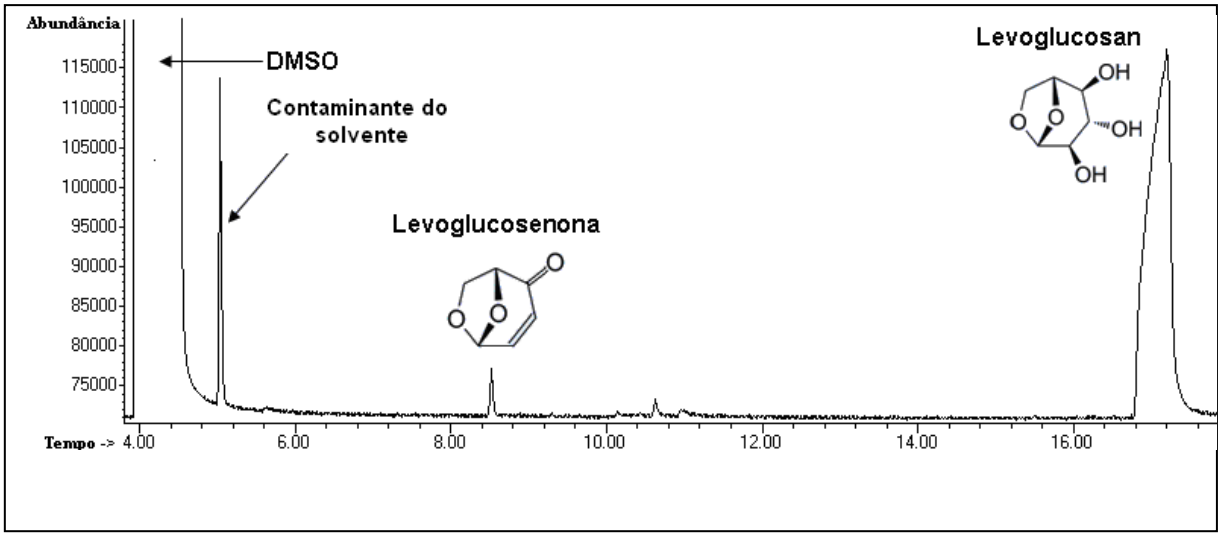



Figura 4.8 – Desidratação de levoglucosan em DMSO sob vácuo de 7 psia após 140 minutos.

A síntese de 5-HMF a partir do levoglucosan deve, então, realmente contemplar reações de hidratação e desidratação.

A reação de hidrólise de levoglucosan para formação de glicose é uma alternativa utilizada para se gerar mais carboidratos fermentáveis no processo de pirólise. Helle e colaboradores (2007) avaliaram um modelo cinético de lei de potência para a hidrólise de levoglucosan em meio ácido. A 110 $^{o}$C e com concentração de ácido sulfúrico de 500 mmol/L, uma solução contendo 9,5 g/L de levoglucosan foi convertida a uma solução de 10,5 g/L de glicose em 60 minutos. Portanto, é de se esperar que a presença do íon hidrônio favoreça a formação de glicose em meio aquoso a partir de levoglucosan.

A reação com levoglucosan em meio aquoso foi então realizada novamente e as amostras foram submetidas a análise em HPLC de forma a observar a formação de glicose no meio. As condições reacionais foram mantidas, ou seja, 200 $^{o}$C, 450 psia $N_2$ e 1% (m/m) levoglucosan. Os perfis dos produtos em função do tempo estão apresentados na Figura 4.9. É importante ressaltar que não foi possível realizar um balanço de massa nesta reação em função da dificuldade em se medir a formação de material húmico e dos pequenos volumes envolvidos.

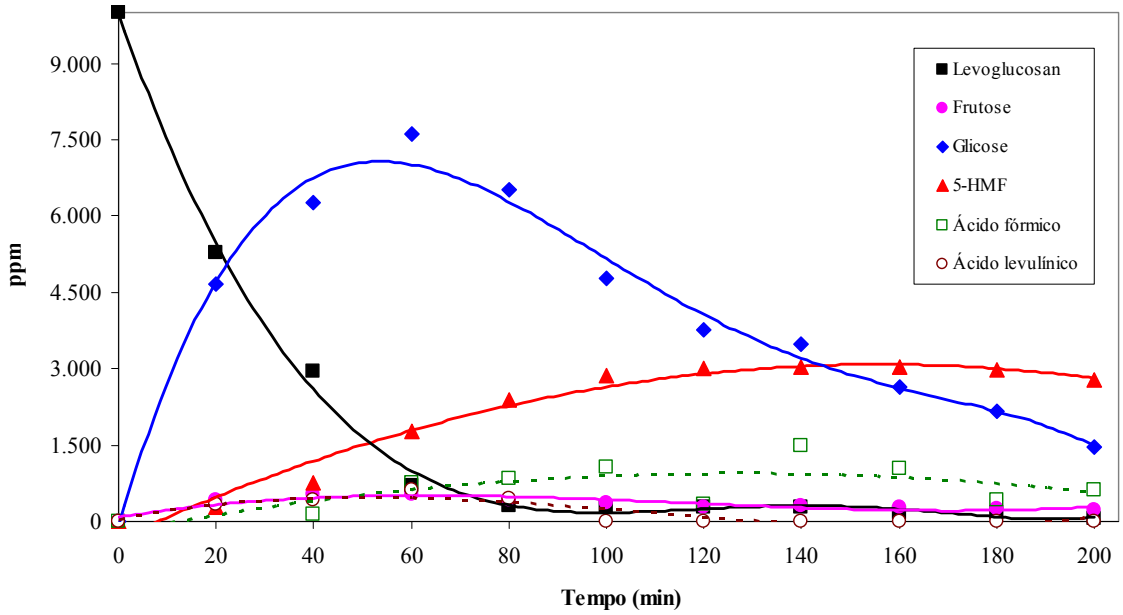



Figura 4.9 – Evolução da formação de produtos e consumo de levoglucosan para a reação ocorrendo em meio aquoso a 200 $^{o}$C, 450 psia $N_2$ e 1% (m/m) de levoglucosan.

Observa-se claramente na Figura 4.9 que o levoglucosan é hidratado a glicose em meio aquoso subcrítico. O *lag* na formação de 5-HMF, novamente presente, está aparentemente associado à formação de glicose como produto intermediário. Houve também a formação e ácidos fórmico e levulínico, a partir da reidratação do 5-HMF gerado. Há também uma pequena formação de frutose neste meio. Conforme citado no capítulo II, a isomerização de glicose a frutose pode ser realizada na presença de ácidos de Lewis ou de catalisadores básicos. Como na dissociação da água, a altas temperaturas, são formados os íons hidrônio e hidroxila, este último deve ser o responsável pela ação catalítica de isomerização da glicose.

Portanto, a água em estado subcrítico desempenha um papel fundamental na formação de 5-HMF a partir de levoglucosan. Os íons hidrônio são responsáveis por catalisar as reações de hidrólise do levoglucosan a glicose e de desidratação deste último a 5-HMF, mas também catalisam a reidratação de 5-HMF a ácido fórmico e levulínico. Estes, por sua vez, reduzem o pH do meio e aceleram as reações de hidrólise e desidratação, mas também a formação de subprodutos. Neste meio reacional, os íons hidroxila, também formados no processo de dissociação da água, devem ser os responsáveis pela isomerização de glicose a frutose, completando assim todas as etapas necessárias para que o 5-HMF seja produzido a partir do levoglucosan. O esquema reacional proposto está ilustrado na Figura 4.10.

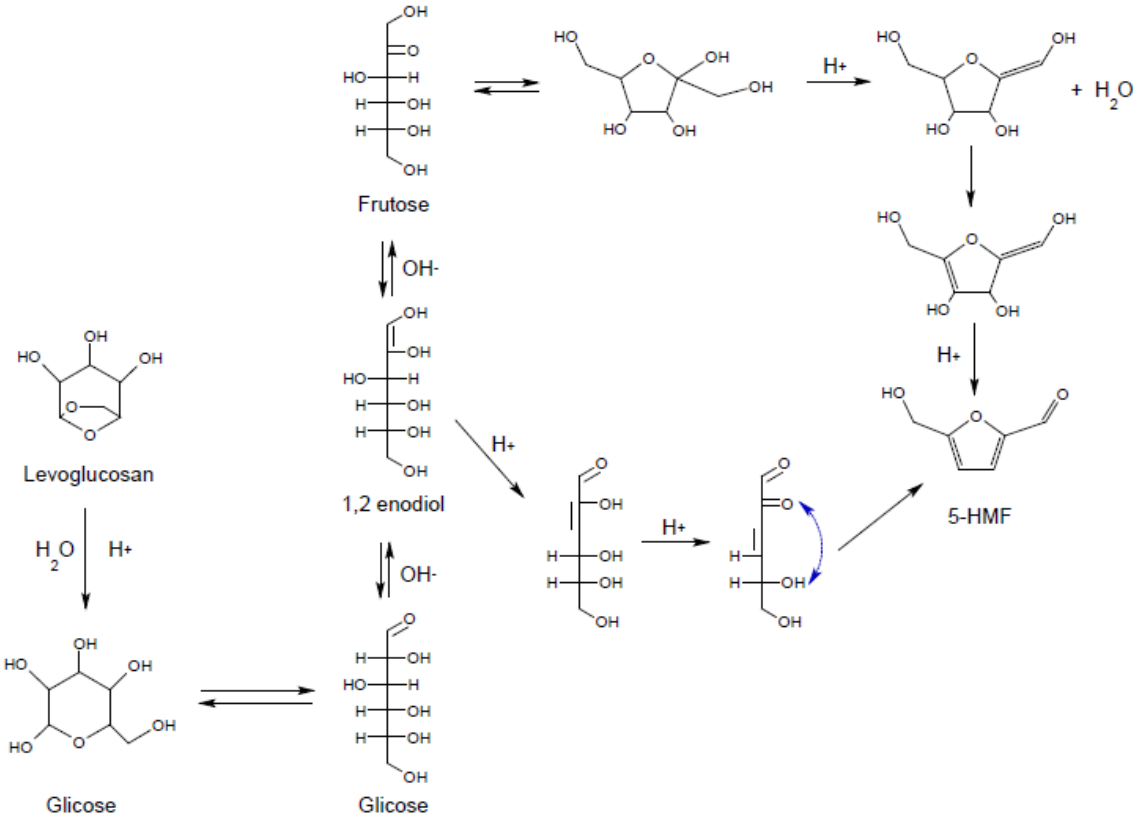



Figura 4.10 – Esquema reacional proposto para a formação de 5-HMF a partir de levoglucosan em meio aquoso

Fonte: adaptado de KUSTER, 1990.

Conclui-se, portanto, que a água em estado subcrítico é um meio viável e conveniente para a produção de 5-HMF a partir de frutose, glicose, levoglucosan e sacarose. Por não necessitar de uma seção de separação para que seja removido o 5-HMF gerado de solventes ou líquidos iônicos, é possível propor um processo com investimento consideravelmente reduzido, visto que as operações unitárias envolvidas na seção de separação têm um impacto significativo no mesmo (KAZI *et al*., 2011).

A Figura 4.11 apresenta a proposta de processo de produção de 2,5-FDCA a partir de biomassa. Uma solução aquosa contendo a matéria-prima (sacarose, glicose, frutose ou levoglucosan) é alimentada em um reator de desidratação onde o 5-HMF é sintetizado. O efluente deste reator é filtrado para remoção do material húmico e tem seu pH ajustado para retirada dos ácidos orgânicos formados. A solução aquosa de 5-HMF é então enviada a um

segundo reator onde o 5-HMF é oxidado a 2,5-FDCA conforme descrito na literatura (DAVIS *et al*. ,2010, MERAT *et al*., 1991, LEUPOLD, *et al*., 1989, LILGA *et al*., 2010).

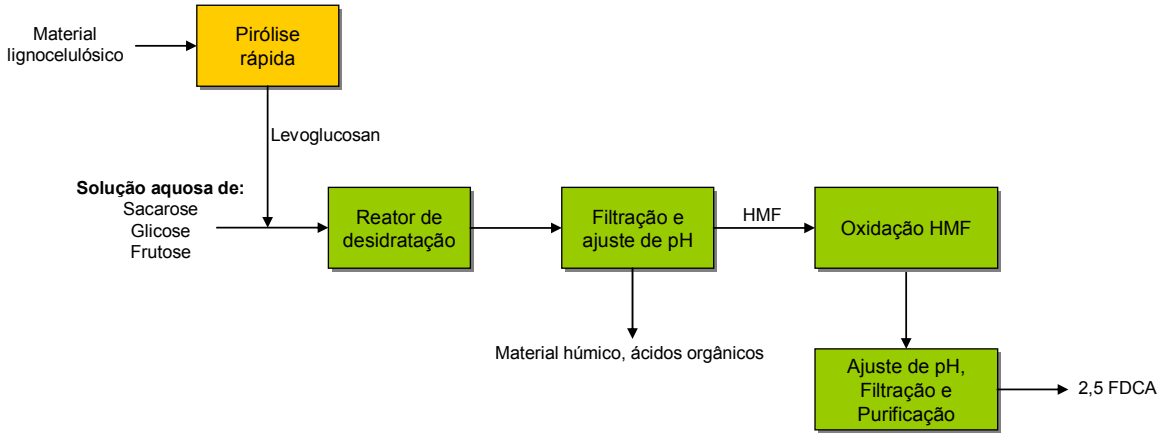



Figura 4.11 – Proposta de processo integrado de produção de 2,5-FDCA a partir de biomassa em meio aquoso.

A concepção do processo descrito acima prevê a realização da reação de desidratação no ponto de máximo rendimento de 5-HMF sem que haja separação e recirculação de matéria-prima. As hexoses não convertidas seriam degradadas na etapa de oxidação.

Sendo assim, uma investigação mais profunda dos fatores que influenciam a formação do 5-HMF foi realizada objetivando alcançar o máximo rendimento de 5-HMF com o mínimo de perda de matéria-prima.

## 4.2. INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HMF A PARTIR DE GLICOSE EM MEIO AQUOSO

Na seção anterior foi possível observar que a hidrólise do levoglucosan a glicose ocorre com relativa facilidade (Figura 4.9). A frutose, por sua vez, é convertida a 5-HMF pelo mecanismo mais simples das quatro matérias-primas avaliadas, a desidratação direta. A sacarose pode ser entendida como uma mistura equimolar de glicose e frutose. Portanto, o entendimento das reações envolvidas e da influência das condições operacionais na formação de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima permite uma compreensão mais ampla do processo em questão.

### 4.2.1. Efeito da temperatura

As concentrações de íons hidrônio e hidroxila, provenientes da dissociação da água estão diretamente relacionados à temperatura e à pressão do sistema. No entanto, o efeito da pressão é menos importante do que o da temperatura abaixo de 300 $^{o}$C, principalmente nas condições de temperatura em torno dos 200 $^{o}$C, como pode ser observado na Figura 4.12.

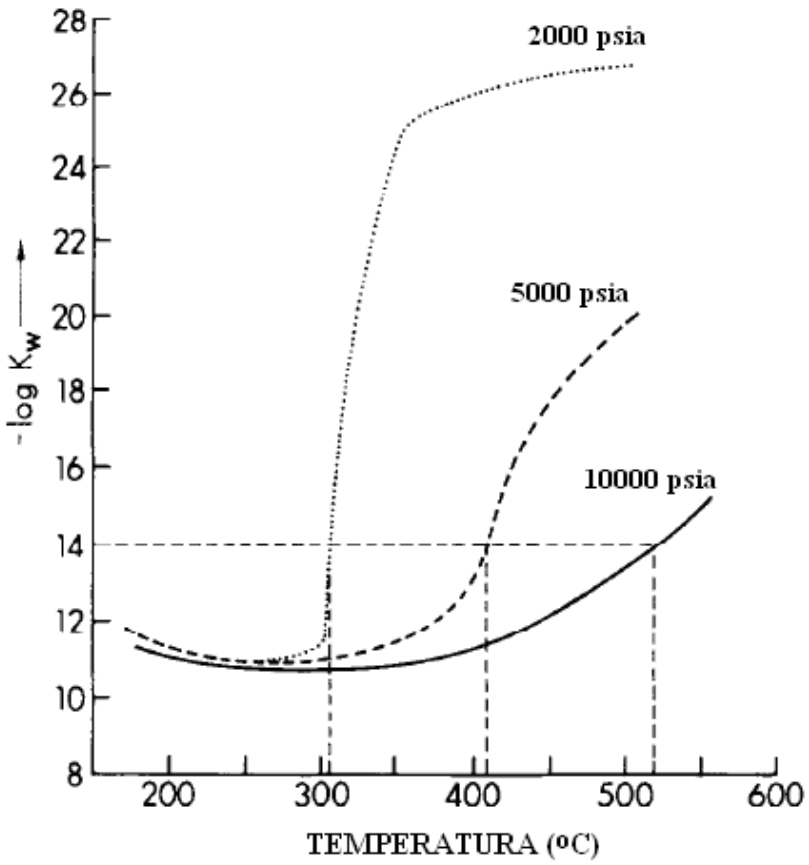



Figura 4.12 – Efeito da pressão no produto iônico da água

Fonte: Adaptado de RAMAYYA *et al.*, 1987.

Desta forma, foi avaliado o efeito da variação da temperatura na desidratação de glicose a pressão constante de 550 psia. Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentados os perfis de rendimento de 5-HMF e conversão de glicose, respectivamente, em diferentes temperaturas de reação, para concentrações iniciais de 1% (m/m) de glicose.

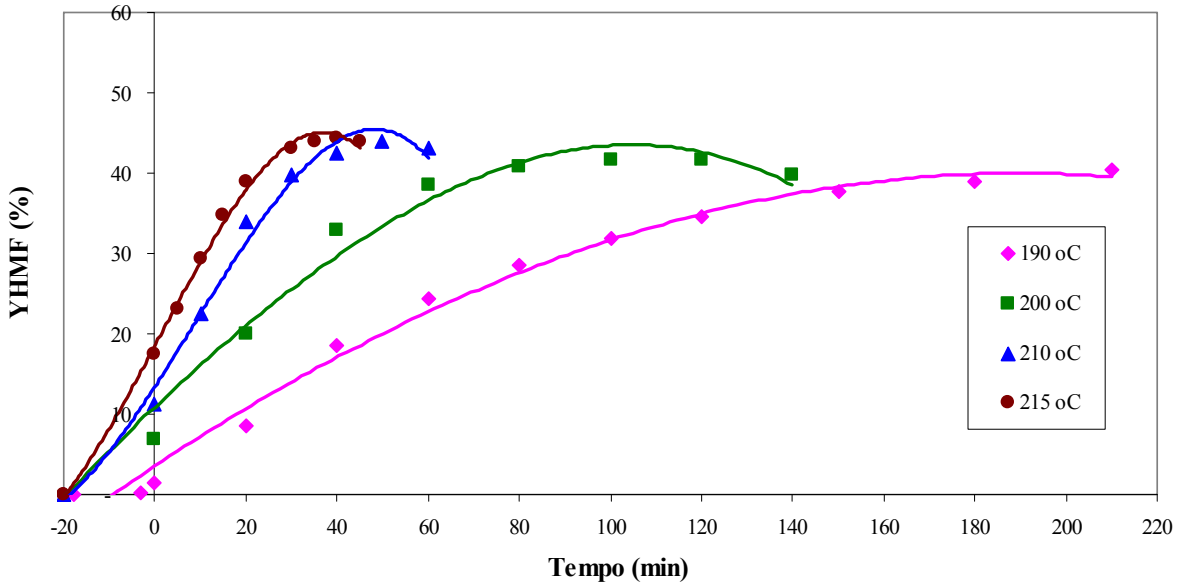



Figura 4.13 – Efeito da temperatura no rendimento de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) de glicose.

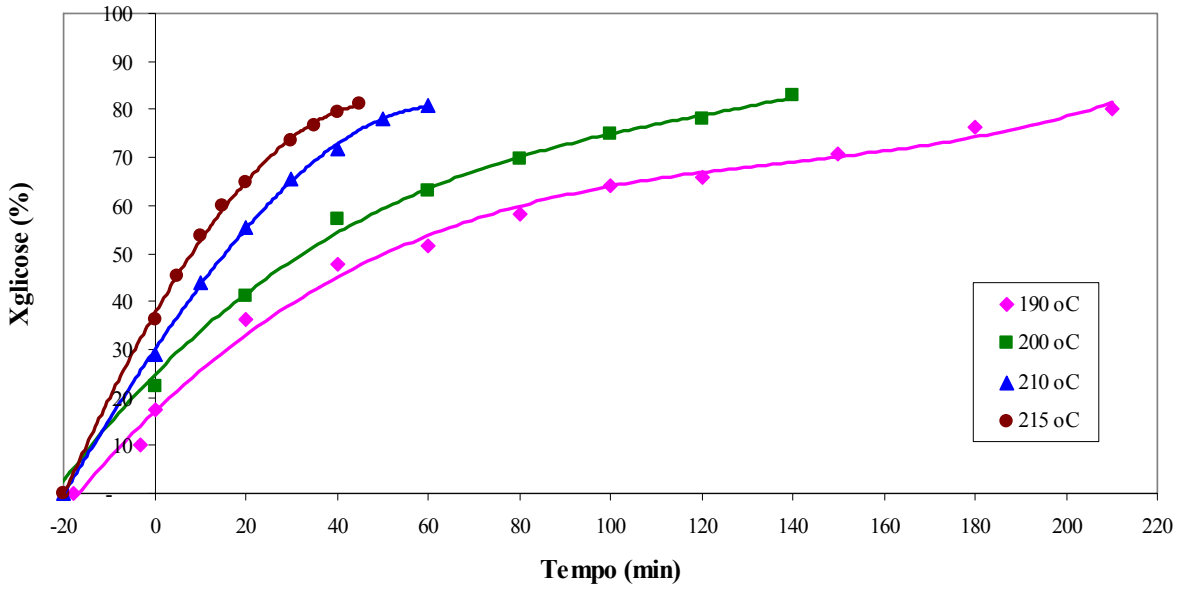



Figura 4.14 – Efeito da temperatura na conversão de glicose para uma solução de 1% (m/m) de glicose.

Em função do procedimento experimental adotado (descrito na seção 3.4), durante o período de aquecimento da solução contendo o sacarídeo até a obtenção da temperatura de reação

(onde o tempo = 0), foi possível observar consumo de glicose e formação de produtos. Desta forma, optou-se por indicar a fase de aquecimento nas figuras com seus respectivos tempos negativos.

Na Figura 4.13 é possível observar que há uma leve tendência de aumento do rendimento máximo de 5-HMF com o aumento da temperatura. Esta tendência, no entanto, torna-se ainda mais suave a partir dos 210 $^{o}$C. Já as curvas de conversão de glicose apresentam um comportamento esperado, ou seja, maiores conversões para temperaturas mais altas.

O rendimento máximo de 5-HMF alcançado foi de 44% (mol/mol) para uma conversão de glicose de 78% (mol/mol) a 210 $^{o}$C e 50 minutos de reação.

No que diz respeito à formação de frutose por isomerização (Figura 4.15A) é possível notar que, exceto pela curva obtida a 190 $^{o}$C, não há uma variação significativa na quantidade máxima de frutose nas diferentes temperaturas. O que fica evidente é que para temperaturas mais altas, a frutose é gerada e consumida mais rapidamente.

Em relação ao levoglucosan produzido pela desidratação parcial da glicose (Figura 4.15B), não foi possível observar uma variação importante em sua formação em função da temperatura. Nota-se apenas que o máximo é atingido em tempos maiores para temperaturas menores.

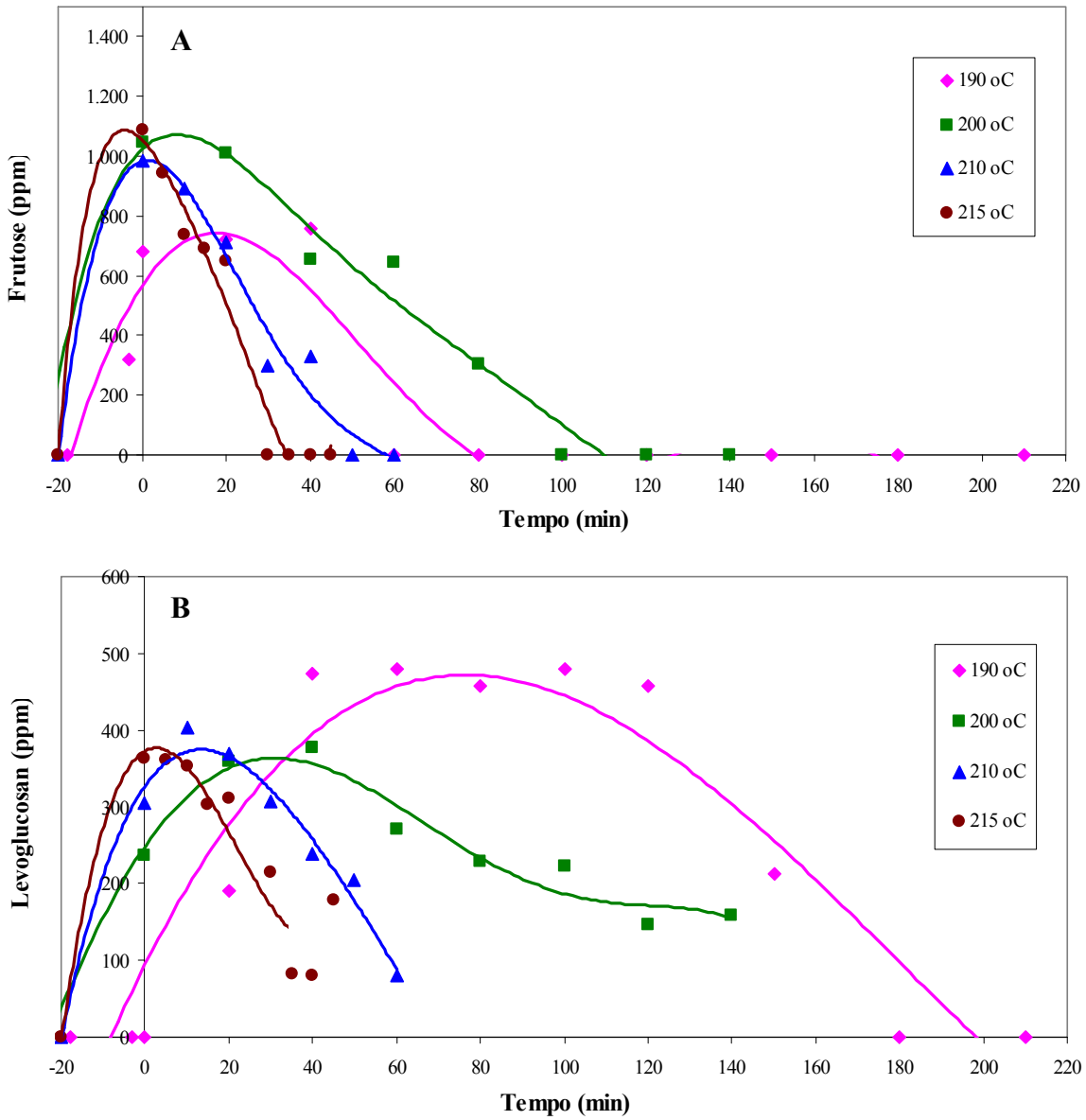



Figura 4.15 – Efeito da temperatura na formação de frutose (A) e levoglucosan (B) para uma solução de 1% (m/m) de glicose.

### 4.2.2. Efeito do pH inicial do meio reacional

O efeito do pH inicial na desidratação de glicose foi avaliado adicionando-se ácido fosfórico ao meio reacional. As condições operacionais utilizadas foram a concentração inicial de glicose de 1% (m/m), 550 psia e 200 $^{o}$C. As Figuras 4.16 e 4.17 demonstram o efeito do pH inicial no rendimento de 5-HMF e na conversão de glicose, respectivamente.

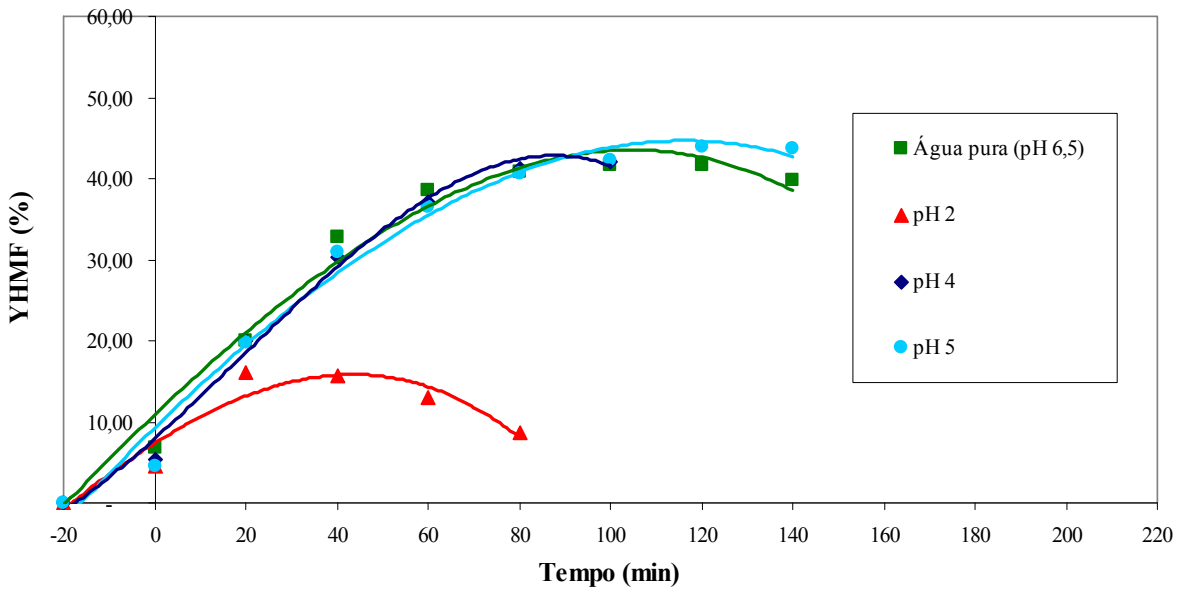



Figura 4.16 – Efeito do pH inicial no rendimento de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) glicose em função do tempo.

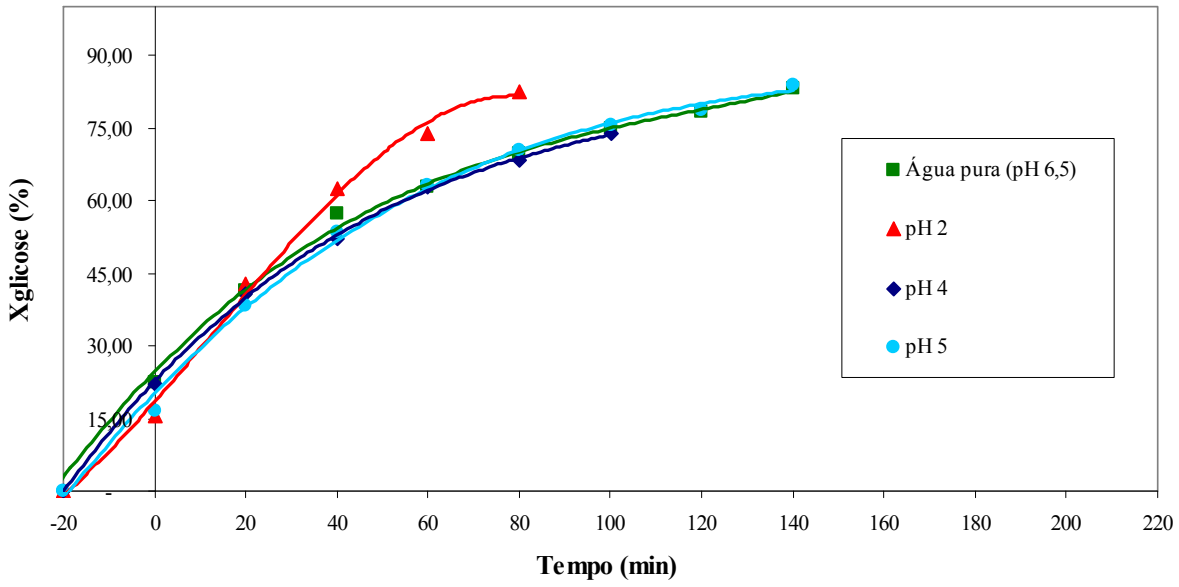



Figura 4.17 – Efeito do pH inicial na conversão de 5-HMF para uma solução de 1% (m/m) de glicose em função do tempo.

Pela Figura 4.16 observa-se que o rendimento de 5-HMF é similar para pHs iniciais de 4, 5 e para água pura (pH 6.5), porém, há uma diminuição significativa do rendimento do 5-HMF quando o pH inicial é igual a 2. Os resultados sugerem que há uma faixa de pH em que a formação de 5-HMF é favorecida. Altas concentrações de $H^+$ no meio aceleram tanto a formação quanto a degradação do 5-HMF resultando em rendimentos mais baixos.

Conforme citado no capítulo II, em meio aquoso, além da desidratação do sacarídeo com formação de 5-HMF, há a reidratação deste último a ácidos levulínico e fórmico. Estes ácidos orgânicos reduzem o pH do meio acelerando as reações de desidratação e de formação de subprodutos. Na reação com água pura a 200 $^{o}$C o pH do meio variou de 6,5 à, aproximadamente, 3. Portanto, ao longo da reação com água pura, o meio permaneceu dentro da faixa ótima de pH para a formação do 5-HMF.

As curvas apresentadas na Figura 4.17 também mostram que na faixa de pH inicial entre 4 a 6,5, as conversões de glicose são similares. No entanto, altas concentrações de $H^+$, como para um valor de pH em torno de 2, levam a um consumo mais acelerado da glicose.

O maior rendimento de 5-HMF entre de pHs iniciais de 4 a 6,5 pode estar associado à uma maior formação de frutose nesta faixa (Figura 4.18A). Como esperado, quando menos ácido (sítios ácidos de Brönsted, no caso) o meio, maior é o favorecimento a reação de isomerização. Com pH 2, por exemplo, não foi detectada frutose no meio. Já a formação de levoglucosan (Figura 4.18B), por ser uma reação catalisada por ácidos, segue a lógica inversa, ou seja, quanto menor o pH, maior a sua formação.

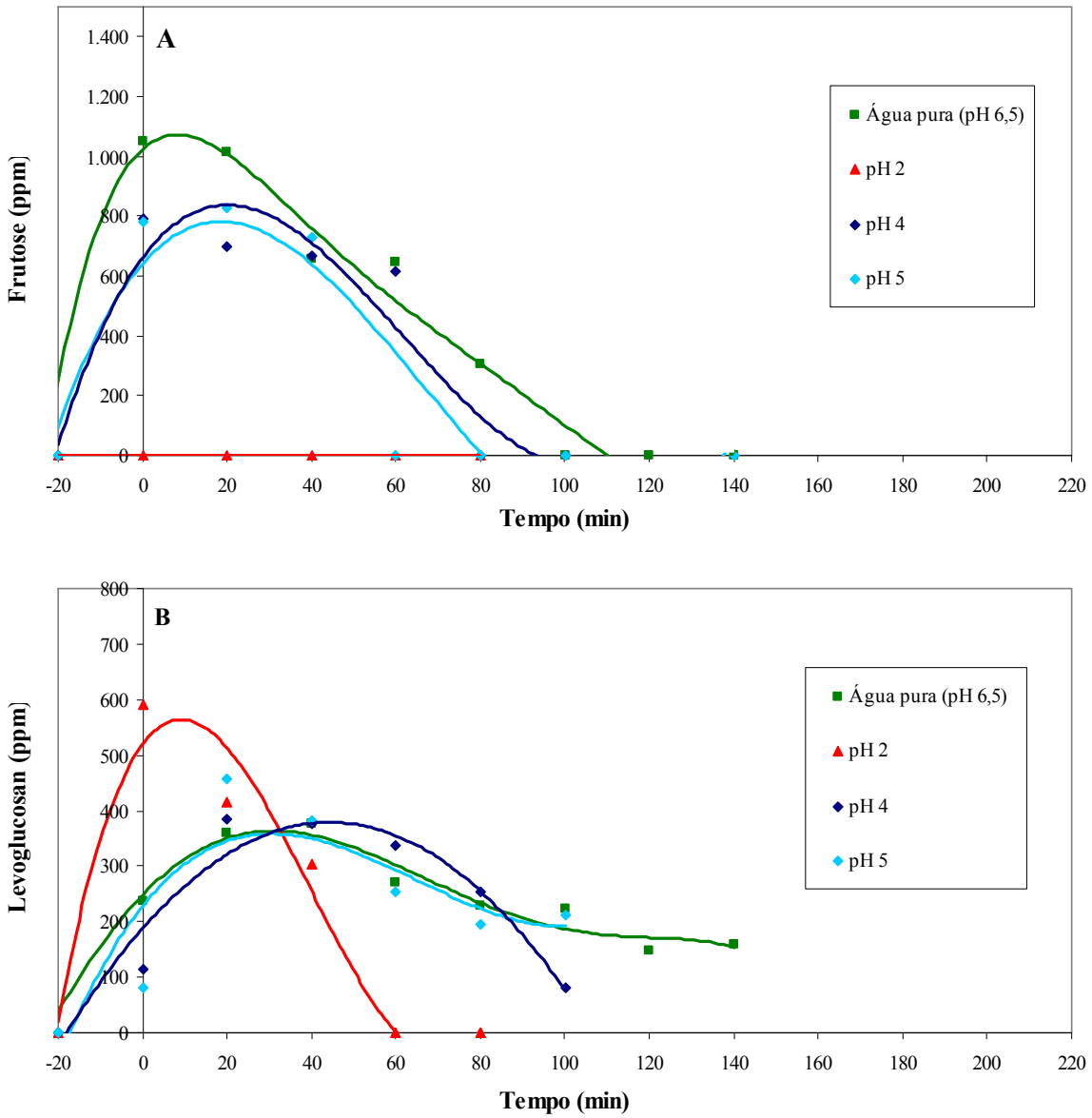



Figura 4.18 – Efeito do pH inicial do meio reacional na formação de frutose (A) e levoglucosan (B) em função do tempo para uma solução de 1% (m/m) de glicose.

### 4.2.3. Formação de 5-HMF na presença de óxidos metálicos

Como mencionado no capítulo II, óxidos e fosfatos são catalisadores utilizados em um grande número de reações que requerem alta acidez. Na desidratação de hexoses, especificamente, os óxidos de titânio e de nióbio são considerados catalisadores promissores. O primeiro apresenta, na sua forma anatase, caráter ácido e básico, o que é vantajoso ao se utilizar glicose

como matéria-prima visto que sua isomerização a frutose via mecanismo de transferência de prótons é favorecida, aumentando, consequentemente, a formação de 5-HMF (WATANABE *et al*., 2005A, WATANABE *et al*., 2005B). Já o óxido de nióbio, conhecido por se um catalisador com alta tolerância a água (OKUHARA, 2002), o que é de grande importância no sistema estudado, apresenta, além dos sítios ácidos de Brönsted, sítios ácidos de Lewis que podem favorecer a formação de frutose pelo mecanismo de transferência interna de hidreto (NAKAJIMA *et al*., 2011) quando a glicose é utilizada como matéria-prima.

Como reportado por diversos autores, a fosfatação de óxidos metálicos leva a um aumento da densidade e da força de seus sítios ácidos (OKAZAKI *et al*., 1987, TANG *et al*., 2010, YANG *et al*., 2011). Esta estratégia já foi avaliada com óxido de nióbio na reação de desidratação de frutose (ARMAROLI *et al*., 2000, CARNITI *et al*., 2006) e de glicose (NAKAJIMA *et al*., 2011) visando a produção de 5-HMF em meio aquoso. No entanto, o emprego de óxido de titânio fosfatado visando a formação de 5-HMF em meio aquoso utilizando a glicose como matéria-prima ainda não foi observado na literatura.

Desta forma, o efeito da fosfatação nos óxidos de nióbio ($Nb_2O_5$-P) e de titânio (anatase) ($TiO_2$-P) segundo o procedimento descrito por Armaroli e colaboradores (ARMAROLI *et al*., 2000) foi investigado na desidratação de glicose em meio aquoso e comparado com os resultados obtidos com o emprego dos catalisadores sem tratamento ($Nb_2O_5$ e $TiO_2$). Em todos os casos a temperatura de reação foi de 200 $^oC$, pressão de 550 psia, relação mássica catalisador/glicose de 10% e concentração inicial de glicose de 1% (m/m).

#### 4.2.3.1. *Caracterização dos catalisadores*

**- Área específica**

As áreas específicas dos óxidos metálicos com e sem tratamento de $H_3PO_4$ encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Áreas específicas dos catalisadores calcinados.

| Catalisador | Área BET ($m^2/g$) |
|---|---|
| **$TiO_2$** | 5 |
| **$TiO_2$-P** | 4 |
| **$Nb_2O_5$** | 91 |
| **$Nb_2O_5$-P** | 71 |

O catalisador $Nb_2O_5$-P teve sua área específica reduzida quando comparado com o $Nb_2O_5$, o que está de acordo com a literatura (OKAZAKI *et al*., 1987; Tang *et al*., 2010). O tratamento com $H_3PO_4$ leva a formação de uma camada amorfa de fosfato de nióbio no $Nb_2O_5$ (TANG *et al*., 2010) que pode entupir poros e, consequentemente, reduzir a área específica. Esta redução de área específica após tratamento com ácido fosfórico também foi observa com os catalisadores de titânio.

**- Difração de raios X (DRX)**

Os padrões de DRX para todos os catalisadores de titânio e nióbio avaliados estão ilustrados na Figura 4.19. Como reportado na literatura, os catalisadores $Nb_2O_5$ e $Nb_2O_5$-P calcinados a 300 $^oC$ são amorfos (ARMAROLI *et al*., 2000, TANG *et al*., 2010). Em relação ao espectro do $TiO_2$, o pico a 25,5 º de maior intensidade relacionado a fase cristalina anatase (JCPDS, No. 21-1272 ) (MANRÍQUEZ *et al*., 2004) foi observado, no entanto, nenhum pico a 27,45 $^o$ associado à fase rutila foi observado neste catalisador.

No que diz respeito ao catalisador $TiO_2$-P não há evidências de picos de fosfato de titânio a 27,5 $^o$ no espectro de difração de raios-x. (FAN *et al*., 2008). De acordo com a literatura, quando calcinado a 1073 $^oC$, dois picos a 22,55 º e 27,65 º associados a fase cristalina $TiP_2O_7$ (JCPDS, No. 38-1468) são observados. Em temperaturas de calcinação mais baixas como 400 e 600 $^oC$, nenhum pico correspondente ao fosfato de titânio é observado, sugerindo que o fósforo encontra-se como fosfato amorfo (FAN *et al*., 2008). Neste trabalho, a temperatura de calcinação foi de 300 $^oC$ e, portanto, nenhum pico de fosfato de titânio é esperado no padrão de DRX.

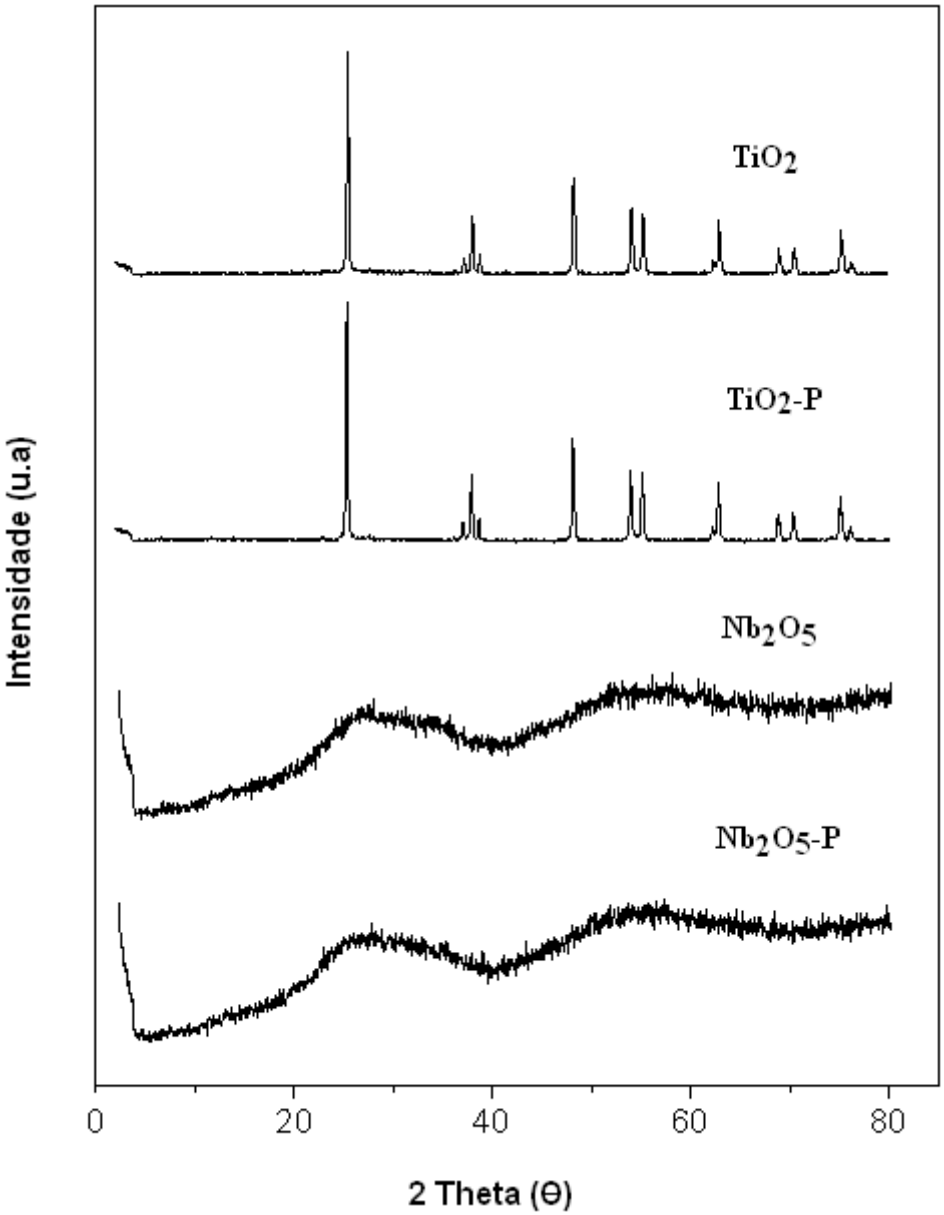



Figura 4.19 – Difratogramas dos catalisadores calcinados.

**- Dessorção de $CO_2$ por temperatura programada (TPD $CO_2$)**

Os perfis de TPD de $CO_2$ dos catalisadores calcinados são mostrados na Figura 4.20.

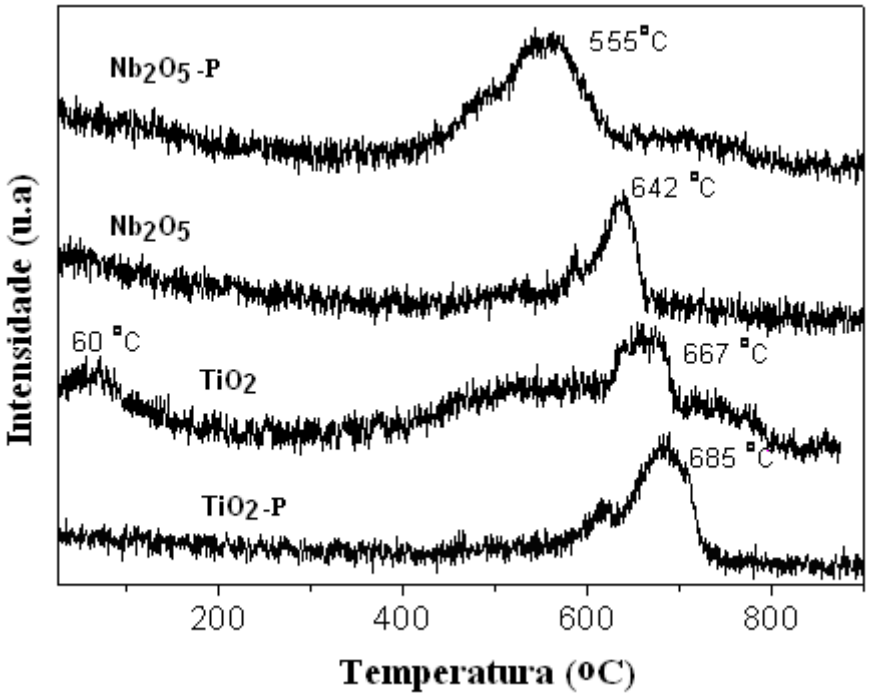



Figura 4.20 – Perfis de TPD de $CO_2$ dos catalisadores calcinados.

Baseado nas áreas abaixo das curvas de dessorção, a quantidade total de $CO_2$ dessorvido por unidade de massa (quantidade de sítios básicos) e a densidade de sítios básicos para cada catalisador foi calculada. Os resultados são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2. - Basicidade dos catalisadores determinada por TPD de $CO_2$.

| Catalisador | Quantidade de sítios básicos ($\mu$mol $CO_2$/g) | Densidade de sítios básicos ($\mu$mol $CO_2/m^2$) |
|---|---|---|
| **$TiO_2$** | 2,6 | 0,33 |
| **$TiO_2$-P** | 6,3 | 0,74 |
| **$Nb_2O_5$** | 3,8 | 0,05 |
| **$Nb_2O_5$-P** | 5,5 | 0,08 |

Comparando os catalisadores de nióbio, observa-se que o $Nb_2O_5$ apresentou o pico de dessorção estreito a 642 $^oC$. O tratamento com ácido fosfórico causou um aumento da densidade/quantidade de sítios básicos e uma redução de sua força, indicadas por um pico mais largo e com uma temperatura de dessorção de $CO_2$ menor. De acordo com a literatura, o tratamento de óxidos metálicos com ácido fosfórico reduz a capacidade de doação de elétrons, resultando em uma redução de sua força básica (SAMANTARAY *et al*., 2001). No entanto, os catalisadores de titânio apresentaram um comportamento oposto. O $TiO_2$-P apresentou uma temperatura de dessorção de $CO_2$ mais alta, sugerindo que este catalisador possui sítios básicos mais fortes do que o catalisador não tratado.

O aumento da basicidade em óxidos metálicos é usualmente relacionado a elétrons presos em defeitos, o que aumenta a capacidade de doação de elétrons do catalisador (SAMANTARAY *et al*., 2001). Embora este fenômeno seja observado normalmente em temperaturas mais altas, ele pode ser uma explicação para o comportamento anômalo do $TiO_2$-P.

**- Adsorção de piridina com infravermelho (FTIR de piridina)**

A natureza e a força dos sítios ácidos foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho utilizando piridina como molécula sonda. Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 4.21. A presença de sítios de Lewis, evidenciados por bandas a 1444 $cm^{-1}$, 1490 $cm^{-1}$ e 1600 $cm^{-1}$ (MANRÍQUEZ *et al*., 2004), foi observada em todos os catalisadores. Nenhuma banda a 1540 $cm^{-1}$ associada à adsorção de piridina em sítios de Bronsted foi claramente observada.

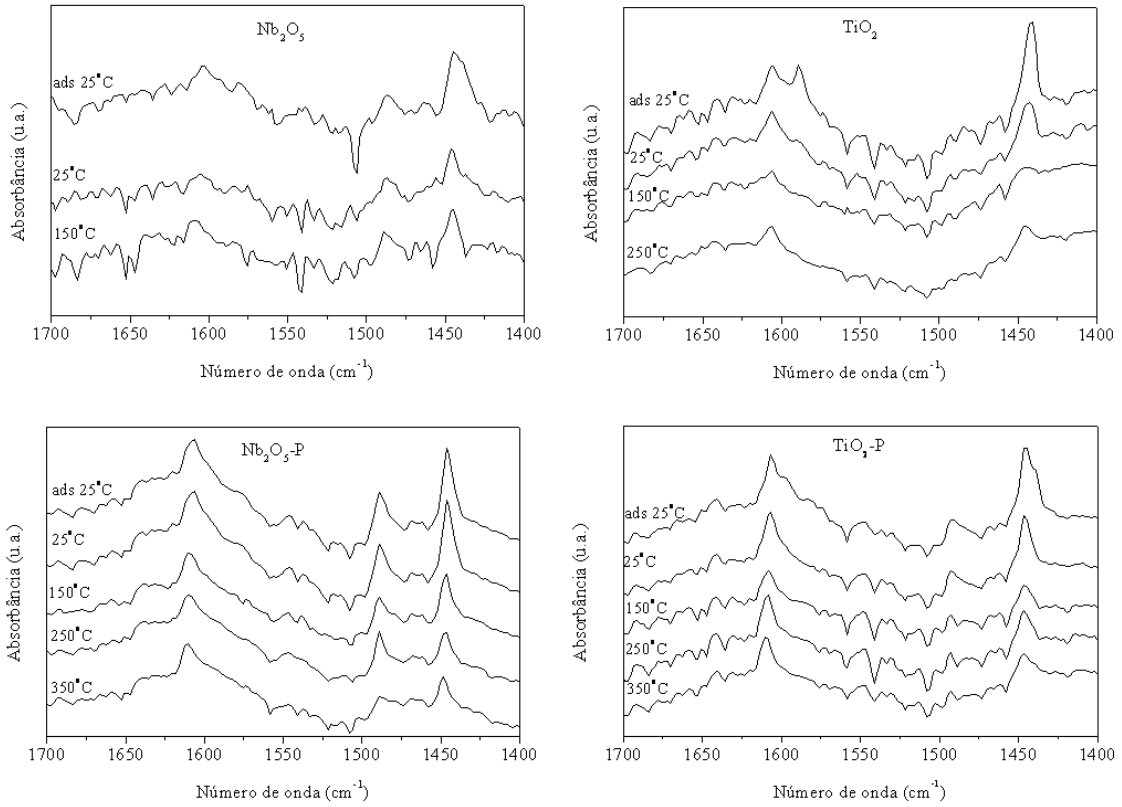



Figura 4.21 – FTIR de piridina dos catalisadores calcinados.

Os espectros de FTIR mostram também que a piridina não estava completamente dessorvida a 350 $^{o}$C para $TiO_2$-P e $Nb_2O_5$-P, indicando a existência de sítios de Lewis mais fortes nestes catalisadores quando comparados aos catalisadores não fosfatados.

A tabela 4.3 mostra a quantidade e a densidade de sítios ácidos e uma classificação de sítios fracos, moderados e fortes baseada na fração de sítios ácidos ocupados pela piridina após dessorção até 150 $^{o}$C, entre 150 e 250 $^{o}$C e 350 $^{o}$C, respectivamente.

Tabela 4.3 – Classificação de sítios ácidos para os catalisadores calcinados.

| Catalisador | Quantidade de sítios ácidos ($\mu mol_{piridina}/g$) | Densidade de sítios ácidos ($\mu mol_{piridina}/m^2$) | Sítios ácidos fracos (%) | Sítios ácidos moderados (%) | Sítios ácidos fortes (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **$TiO_2$** | 16 | 2,0 | 77,0 | 23,0 | 0,0 |
| **$TiO_2$-P** | 90 | 10,6 | 91,0 | 0,8 | 8,2 |
| **$Nb_2O_5$** | 65 | 0,78 | 57,5 | 42,5 | 0,0 |
| **$Nb_2O_5$-P** | 49 | 0,67 | 39,6 | 27,0 | 33,4 |

A quantidade de sítios ácidos no catalisador de titânio teve um significativo aumento após tratamento com ácido fosfórico como esperado. Segundo a literatura, após o tratamento com ácido fosfórico é formada uma camada não volátil de polifosfato sobre a superfície do catalisador e que é tida como a responsável pelo aumento da quantidade de sítios ácidos (OKAZAKY *et al*., 1987). No entanto, o catalisador de nióbio apresentou uma redução da quantidade de sítios ácidos após o tratamento com $H_3PO_4$. Esta redução já havia sido reportada por Okasaky e colaboradores (1990). Segundo os autores, a redução da quantidade de sítios ácidos é atribuída ao tamanho da molécula de piridina que é excessivamente grande para penetrar nos microporos da camada superficial formada após tratamento com $H_3PO_4$.

Embora o aumento na quantidade de sítios ácidos, após tratamento com ácido fosfórico, não tenha sido observado no catalisador de nióbio, o efeito pronunciado deste tratamento na fração de sítios moderados e fortes, levando a um aumento de 42,5 para 60,4% após tratamento para este catalisador, confirma a efetividade do uso do ácido fosfórico na promoção do aumento da força ácida em catalisadores.

Este efeito também foi observado por Tang e colaboradores (2010). Neste trabalho, os autores atribuíram o aumento da força ácida à formação de sítios ácidos POH, mais fortes dos que os sítios NbOH anteriormente existentes, na superfície do catalisador.

#### 4.2.3.2. *Desidratação de glicose*

A tabela 4.4 apresenta as taxas iniciais de reação para o consumo da glicose e formação de frutose e de 5-HMF a 200 $^oC$.

Tabela 4.4 - Taxas iniciais de reação para consumo de glicose e formação de frutose e 5-HMF a 200 $^oC$

| Catalisador | Taxas iniciais de reação ($\mu mol.min^{-1}.m^{-2}$) | | |
|---|---|---|---|
| | Glicose | Frutose | 5-HMF |
| $TiO_2$ | 37,4 | 19,2 | 17,4 |
| $TiO_2$-P | 46,9 | 13,1 | 18,2 |
| $Nb_2O_5$ | 11,7 | 2,1 | 5,3 |
| $Nb_2O_5$-P | 8,9 | 3,2 | 5,0 |

Em relação ao consumo de glicose e à formação de 5-HMF, há uma relação direta entre a densidade de sítios ácidos e as taxas iniciais de reação. No entanto, é interessante notar que,

no caso dos catalisadores de titânio, onde as taxas iniciais de consumo de glicose e de formação de 5-HMF são mais expressivas, embora o $TiO_2$-P apresente uma densidade de sítios ácidos 5,6 vezes maior do que o $TiO_2$ (tabela 4.3), as taxas iniciais de consumo de glicose e de formação de 5-HMF são apenas 1,3 e 1,1 vezes maiores do que as do catalisador $TiO_2$, respectivamente. Estes resultados sugerem que a relação entre densidade de sítios ácidos moderados/fortes e fracos, maior para o catalisador $TiO_2$, é mais apropriada para o consumo e para a formação de 5-HMF.

Como mencionado anteriormente, a formação de frutose via isomerização de glicose pode ser promovida tanto pelo mecanismo de transferência de prótons, uma reação catalisada por bases, quanto por transferência de hidreto catalisada por sítios ácidos de Lewis. No entanto, grandes quantidades de catalisadores com sítios de Lewis são requeridas para que a isomerização de glicose seja efetiva (NAKAJIMA *et al.*, 2011). Como a relação mássica catalisador/glicose de apenas 0,10 foi utilizada neste trabalho, não se espera que a isomerização de glicose pelo mecanismo de transferência de hidreto seja tão importante quanto a realizada pelo mecanismo de transferência de prótons.

Na tabela 4.4 pode ser observado que, com catalisadores de titânio, as taxas iniciais de formação de frutose são, aproximadamente, de 5 a 10 vezes maiores dos que as obtidas empregando-se catalisadores de nióbio. No entanto, os catalisadores de titânio também apresentam densidades de sítios básicos muito maiores do que os catalisadores de nióbio (tabela 4.2), o que pode explicar as significativas diferenças nas taxas iniciais de formação de frutose.

Embora o catalisador $TiO_2$ tenha apresentado maior taxa inicial de formação de frutose em relação ao $TiO_2$-P, o primeiro possui quase a metade da densidade de sítios básicos do que a apresentada pelo catalisador $TiO_2$-P. No entanto, segundo a análise de TPD-$CO_2$, o catalisador $TiO_2$ apresenta sítios básicos mais fracos quando comparado ao $TiO_2$-P, sugerindo que sítios básicos fracos são mais importantes do que sítios básicos fortes para a formação de frutose através da isomerização de glicose, o que está de acordo com a literatura (WATANABE *et al.*, 2005B). Comparando os catalisadores $Nb_2O_5$ e $Nb_2O_5$-P, uma maior taxa inicial de formação de frutose é observada com o $Nb_2O_5$-P, o qual também possui uma maior densidade de sítios com menor força básica do que o $Nb_2O_5$.

Para todos os testes catalíticos, a formação de material húmico aumentou com o tempo de reação. Para períodos de reação mais longos, a formação deste material oligomérico causou desativação severa dos catalisadores, cobrindo toda a superfície dos mesmos e conferindo um aspecto de lama ao meio reacional.

A Figura 4.22 apresenta as curvas de rendimento de frutose e de 5-HMF versus conversão de glicose para cada catalisador avaliado. Em conversões menores de glicose (abaixo de 60% (mol/mol)) é observado que catalisadores com sítios básicos mais fracos apresentaram maiores rendimentos de frutose, corroborando com o que foi observado na análise de taxas iniciais. No entanto, provavelmente em função da maior quantidade de sítios ácidos moderados/fortes, um rápido consumo de glicose foi observado para os catalisadores de nióbio, o que levou a uma abrupta redução no rendimento de frutose. Embora os catalisadores de titânio tenham apresentado menores rendimentos de frutose para conversões baixas de glicose, suas quantidades de sítios moderados/fortes consideravelmente menores dos que as apresentadas pelos catalisadores de nióbio permitiram um consumo gradual da frutose gerada.
Em conversões mais altas de glicose (acima de 70% (mol/mol)), a desativação dos catalisadores por formação de material húmico é mais severa, os catalisadores de nióbio apresentaram menores rendimentos de 5-HMF do que os catalisadores de titânio. Estes resultados podem estar associados à maior disponibilidade de frutose em condições de alta conversão de glicose para os catalisadores de titânio e com a consideravelmente maior quantidade de sítios ácidos moderados/fortes presentes quando catalisadores de nióbio são empregados. Embora estes sítios ácidos moderados/fortes promovam o consumo de glicose e frutose e a formação de 5-HMF, eles também favorecem a decomposição de 5-HMF em ácidos orgânicos e material húmico.
Dentre todos os óxidos avaliados, o $TiO_2$-P apresentou o maior rendimento de 5-HMF em elevadas conversões de glicose. A alta densidade de sítios básicos, gerada após o tratamento com ácido fosfórico associada à fraca força ácida deste catalisador provavelmente permitiu que este sólido mantivesse sua atividade por períodos mais longos e que fosse mais seletivo do que os demais catalisadores. No entanto, o resultado de rendimento máximo de 5-HMF obtido com este catalisador (46% para conversão de glicose de 78%) é similar ao alcançado ao se utilizar água sem o emprego de catalisadores (42% para uma conversão de glicose de 78%). Estes resultados, aliados ao processo de desativação dos catalisadores for formação de material húmico não justificam seu uso neste processo.

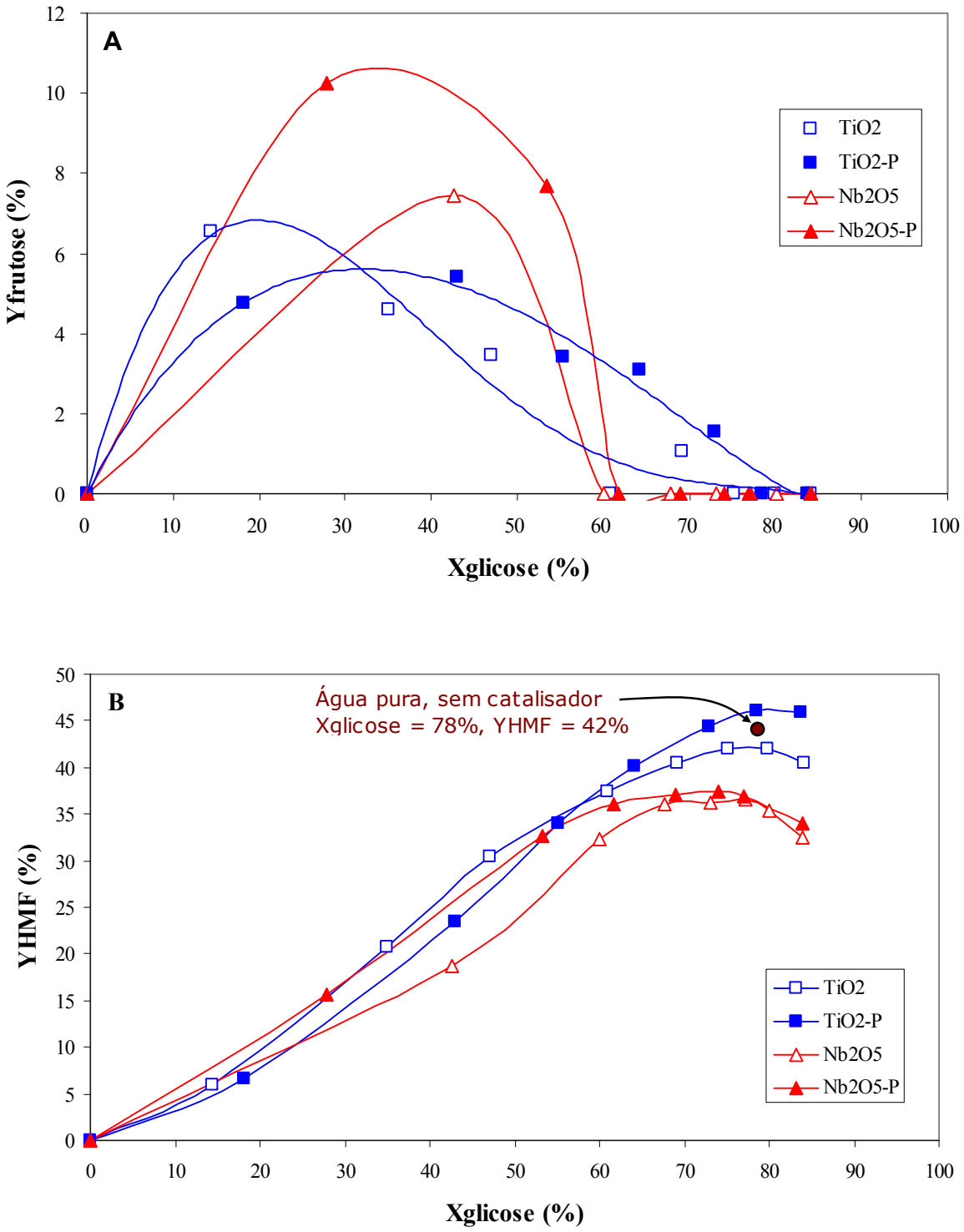



Figura 4.22 - Rendimento de frutose versus conversão de glicose (A) e rendimento de 5-HMF versus conversão de glicose (B) a 200 °C

### 4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Após avaliações iniciais sobre síntese de 5-HMF a partir de diferentes sacarídeos em meio aquoso aquecido é possível concluir que:

1. Frutose, glicose, levoglucosan e sacarose são matérias-primas viáveis para a produção de 5-HMF em meio aquoso;
2. O levoglucosan é hidratado a glicose de forma relativamente simples, não necessitando de um reator exclusivo para esta reação;
3. O esquema reacional da síntese de 5-HMF a partir do levoglucosan consiste de um sistema de reações em série onde a glicose é um dos intermediários;
4. Os íons hidrônio provenientes da água dissociada em altas temperaturas são capazes de iniciar o processo de hidratação/desidratação, sendo estes acelerados pela formação de ácidos orgânicos;
5. O material húmico formado é composto de oligômeros contendo 5-HMF e outras moléculas, muito provavelmente os próprios sacarídeos e ácidos orgânicos;
6. Quando glicose é empregada como matéria-prima, há uma leve tendência de aumento de rendimento de 5-HMF com o aumento da temperatura de reação para o intervalo de 190 a 215 $^{o}$C. Este aumento, no entanto, torna-se insignificante a partir de 200 $^{o}$C.
7. Para um pH inicial do meio reacional entre 4,0 a 6,5 a formação do 5-HMF é favorecida. Excesso de acidez resulta na diminuição do rendimento de 5-HMF. Portanto, água pura (pH 6,5) torna-se o meio reacional mais adequado e de menor custo.

Analisando o emprego de catalisadores de titânio e nióbio antes e depois do tratamento com $H_3PO_4$ na desidratação de glicose em meio aquoso, conclui-se que:

8. Sítios básicos fracos favorecem a isomerização de glicose em frutose ao passo que sítios ácidos moderados e fortes promovem não somente o consumo de glicose e frutose e a formação de 5-HMF, como também a decomposição de 5-HMF em ácidos orgânicos e material húmico.

9. O aumento de rendimento de 5-HMF no sistema reacional avaliado passa por um comprometimento entre acidez moderada, força básica fraca e alta densidade de sítios básicos;
10. O catalisador de óxido de titânio fosfatado apresentou os melhores resultados dentre os óxidos avaliados, no entanto, o processo de desativação severa por formação de material húmico ao longo da reação e os resultados similares de rendimento de 5-HMF (para as mesmas conversões) obtidos apenas na presença de água aquecida, não justificam a utilização de catalisadores heterogêneos neste processo;

### 4.4. SÍNTESE DE 2,5-FDCA UTILIZANDO REATORES TUBULARES

Após um melhor entendimento sobre a síntese de 5-HMF a partir de sacarídeos em meio aquoso subcrítico e chegando a conclusão de que o meio reacional aquoso, na ausência de catalisadores sólidos é a melhor alternativa em função dos resultados de rendimento de 5-HMF alcançados, foi montada uma unidade contínua de forma que fosse possível, através de otimizações de temperatura e velocidade espacial, determinar qual seria o rendimento máximo de 5-HMF. Esta unidade contínua também teve a finalidade de comprovar o conceito de processo integrado avaliando também a oxidação do 5-HMF gerado.

A unidade contínua, ilustrada na Figura 4.23 consiste de uma bomba de HPLC de alta precisão responsável pelo transporte da solução de sacarídeo com concentração e velocidade espacial determinadas através de um reator tubular vazio. Este reator, onde ocorrem as reações de inversão, hidratação, isomerização e desidratação, possui aquecimento por radiação, controle de temperatura interna e monitoramento de temperatura de parede. Sua pressão é controlada por uma válvula de alívio (PSV) posicionada na linha a jusante do reator.

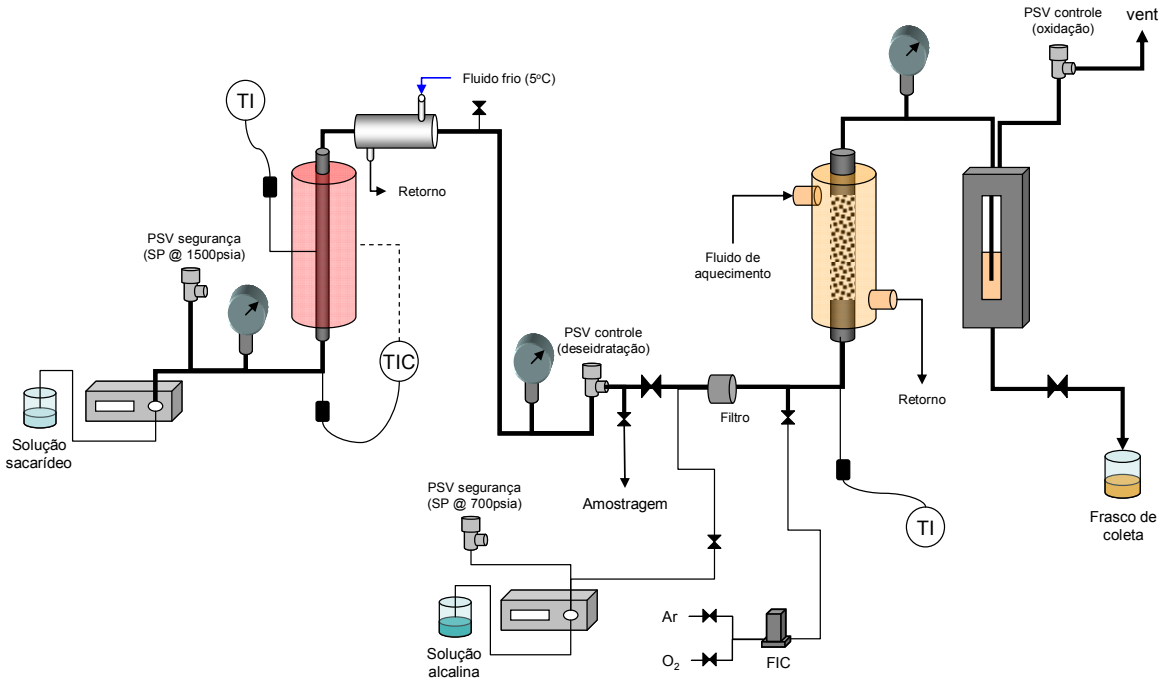



Figura 4.23 – Síntese de 2,5-FDCA a partir de sacarídeos utilizando reatores tubulares em série.

Na saída do reator de desidratação há um rápido resfriamento do efluente através de um trocador de calor operando com fluido de resfriamento a 5 $^{o}$C. Em seguida, a corrente é filtrada e tem seu pH ajustado pelo bombeamento de uma solução alcalina. A corrente aquosa alcalina de 5-HMF é então misturada com ar através de um controlador de fluxo e enviada a um segundo reator de leito fixo contendo catalisador de platina (5% (m/m)) suportado em γ-alumina onde ocorre a oxidação do 5-HMF a 2,5-FDCA. Este segundo reator, por trabalhar em temperaturas mais baixas, opera com fluido de aquecimento ao invés de radiação.

O efluente do reator de oxidação segue então para um vaso de separação. O controle de pressão deste reator é feito através de uma válvula de alívio (PSV) na fase gasosa.

### 4.4.1. Efeitos da velocidade espacial e temperatura na desidratação de frutose

Como um dos objetivos dos testes contínuos é determinar o máximo de rendimento de 5-HMF utilizando apenas meio aquoso subcrítico, foi escolhida frutose como matéria-prima. O reator de oxidação foi isolado através de uma válvula de bloqueio e todo efluente do reator de desidratação foi recolhido em uma linha de amostragem situada antes do filtro.

Para cada temperatura testada foram avaliadas diferentes velocidades espaciais de forma a encontrar a rendimento máximo de 5-HMF. Após o inicio de cada teste, esperou-se a estabilização da temperatura e, a partir deste momento, realizou-se coletas de 20 em 20 minutos para análise do 5-HMF por cromatografia gasosa. O resultado de cada teste é uma média dos resultados de rendimento destas coletas e estão apresentados na Figura 4.24A. Em todos os casos foi utilizada solução de frutose 1% (m/m) e a pressão do sistema foi escolhida como sendo 30% acima da pressão de saturação da água na temperatura de reação. De forma a obter um paralelo com os tempos de residência dos testes em batelada, o mesmo gráfico 4.24A foi redefinido para tempos espaciais conforme a Figura 4.24B.

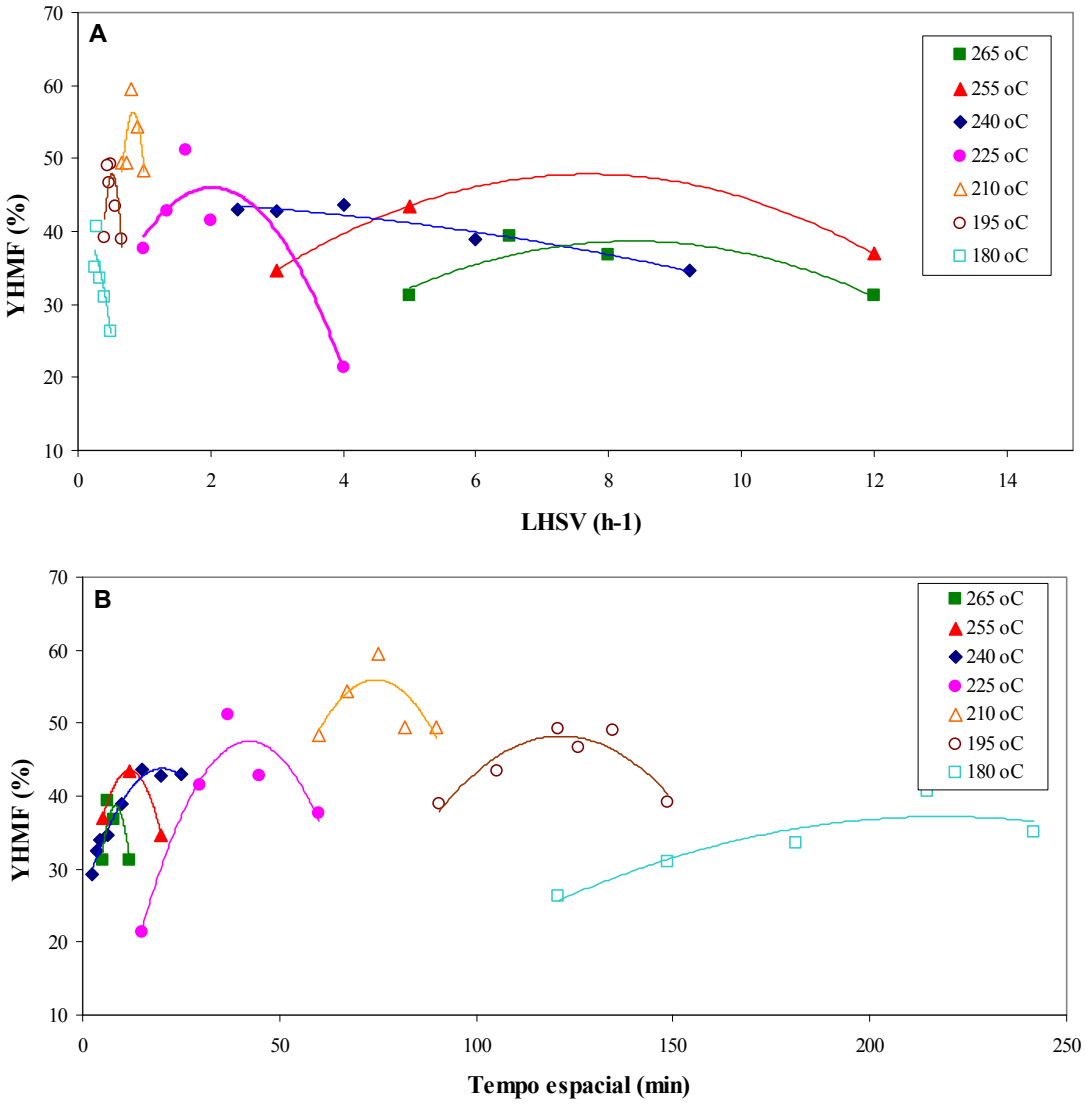



Figura 4.24 – Perfis de rendimentos de 5-HMF em função da velocidade espacial (A) e do tempo espacial (B).

Todos os perfis de rendimento de 5-HMF apresentam um máximo em função da velocidade espacial ou do tempo de reação. O maior rendimento de 5-HMF obtido foi 59% (mol/mol) a 210 $^{o}$C e com velocidade espacial de 0,8 $h^{-1}$ (ou tempo espacial de 75 minutos). De forma a avaliar a conversão de frutose, foi realizada a análise do efluente por cromatografia líquida, obtendo-se um rendimento de 5-HMF de 56% (mol/mol) para uma conversão de frutose de 89% (mol/mol).

### 4.4.2. Teste de conceito do processo integrado

Com a determinação da condição operacional onde o rendimento de 5-HMF é máximo, iniciou-se a realização de testes para comprovação do conceito de processo integrado. Para tal, foi utilizado um catalisador com 5% (m/m) Pt suportada em $\gamma$-$Al_2O_3$, sintetizado segundo método descrito no capítulo III. Este catalisador foi escolhido por já ter sido utilizado com sucesso no trabalho de oxidação de 5-HMF em unidade contínua realizado por de Lilga e colaboradores (2010).

Após inserção de um leito catalítico de 2 mL disposto entre leitos inertes de carbeto de silício, iniciou-se a etapa de redução do catalisador segundo procedimento adotado por Lilga e colaboradores (LILGA *et al*., 2010) com passagem de $H_2$ com GHSV de 210 $h^{-1}$ a 150 psia e temperatura ambiente por 30 minutos.

Após a redução, o reator foi despressurizado e iniciou-se o bombeamento de água pura a uma vazão correspondente a uma LHSV de 4,5 $h^{-1}$. Neste momento, iniciou-se também o aquecimento do reator até a temperatura de reação (100 $^{o}$C) para uma alimentação de ar com GHSV de 600 $h^{-1}$, mantendo-se a pressão de operação em 150 psia.

Paralelamente, o bombeamento de solução alcalina de 10% (m/m) de $Na_2CO_3$ foi ajustado de forma que o pH do efluente do reator de desidratação fosse elevado de 3,0 para 10,0. A partir deste momento, o bombeamento de água foi interrompido e imediatamente o efluente da desidratação, com pH corrigido, foi alinhado para oxidação.

Segundo Lilga e colaboradores (2010) é possível alcançar rendimentos de 2,5-FDCA próximos a 100% (mol/mol) utilizando um sistema contínuo com 5-HMF como matéria-prima. A Figura 4.25 ilustra os principais resultados obtidos por estes autores operando em condições similares às deste trabalho. É possível observar que nas condições de 100 $^{o}$C,

LSHV de 4,5 $h^{-1}$ e GHSV de 600 $h^{-1}$ foi possível alcançar os melhores rendimentos de 2,5-FDCA.

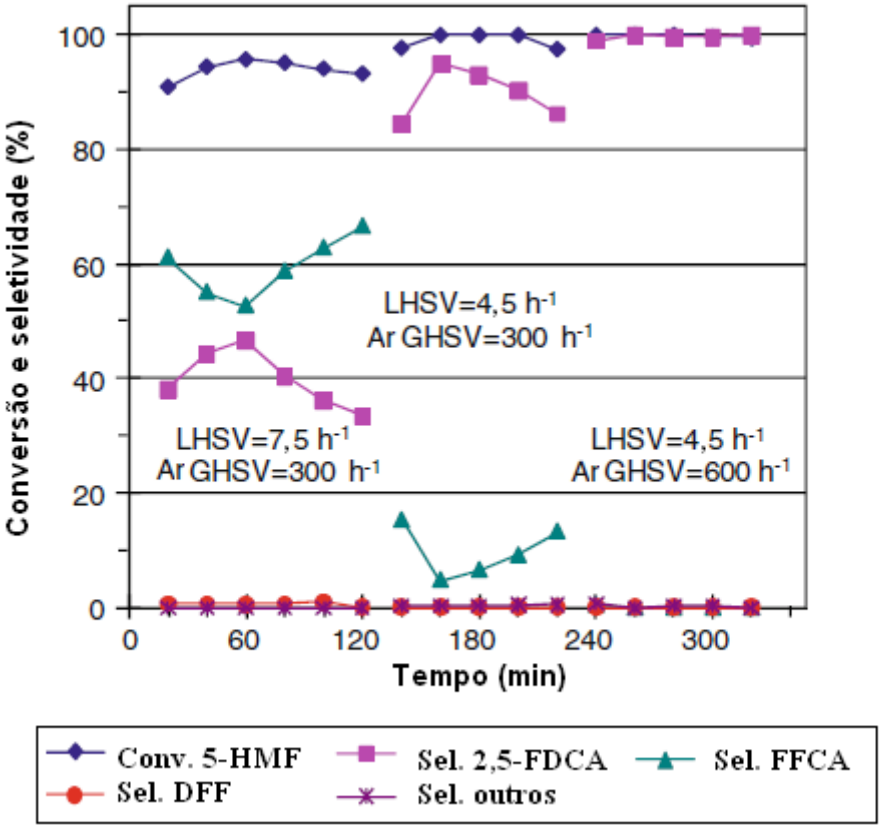



Figura 4.25 – Oxidação em fluxo contínuo de 1% (m/m) 5-HMF a 100 °C e 150 psia em 5% (m/m) Pt/γ-$Al_2O_3$ com LHSV = 4,5-7,5 $h^{-1}$ e GHSV = 300-600 $h^{-1}$.

DFF e FFCA são 2,5-diformilfurano e ácido 2-formil-5-furancarboxílico, respectivamente.

Fonte: Adaptado de LILGA *et al.*, 2010.

A Figura 4.26 mostra os resultados obtidos neste trabalho variando-se a temperatura de oxidação com o processo operando de forma integrada. A seção de desidratação estava operando no seu ponto ótimo, ou seja, velocidade espacial de 0,8 $h^{-1}$ e 210 °C.

O único produto de oxidação identificado foi o 2,5-FDCA, conforme observado por Liga e colaboradores (2010) para as condições operacionais empregadas (100 °C, LHSV = 4,5 $h^{-1}$ e GHSV = 600 $h^{-1}$).

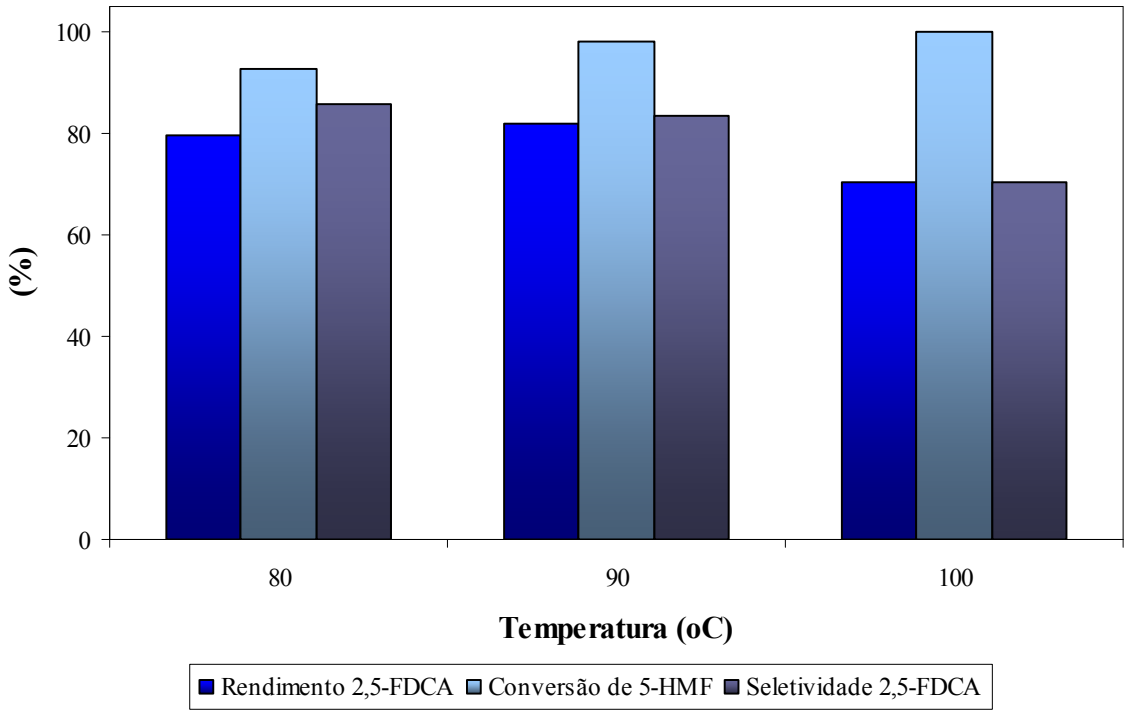



Figura 4.26 – Resultados da oxidação de 5-HMF para a unidade contínua operando de forma integrada: variação da temperatura de oxidação com GHSV = 600 $h^{-1}$, LHSV = 4,5 $h^{-1}$ e 150 psia.

A 100 $^{o}$C, muito embora a conversão de 5-HMF tenha sido praticamente 100% (mol/mol), o rendimento de 2,5-FDCA foi de apenas 70,5% (mol/mol). Reduzindo a temperatura para 90 $^{o}$C foi possível alcançar um rendimento de 2,5-FDCA de 82% (mol/mol) com conversão de 5-HMF também próxima a 100%. Na temperatura de 80 $^{o}$C houve uma pequena diminuição da conversão de 5-HMF para 93% (mol/mol) e do rendimento de 2,5-FDCA para 80% (mol/mol), no entanto houve um aumento da sua seletividade para 86% (mol/mol).

Muito embora estes resultados ainda sejam inferiores aos apresentados na literatura, é importante lembrar que trata-se de uma unidade contínua operando de forma integrada e não com uma solução pura de 5-HMF. Além disso, as condições operacionais ainda não estão otimizadas sendo necessário um considerável número de testes de forma a explorar diferentes catalisadores, condições de processo e estabilidade catalítica.

No entanto, mesmo ainda sendo esperado um aumento no rendimento de 2,5-FDCA, os bons resultados encontrados em apenas três testes comprovam o conceito de unidade integrada e em regime permanente para a síntese de 2,5-FDCA em meio aquoso.

### 4.4.3. Estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar (EVTE)

Muito embora o conceito da tecnologia tenha sido comprovado, a evolução do processo na direção de escalas piloto e industrial passa pela análise de sua atratividade econômica. Neste sentido foi realizado um estudo de viabilidade técnica e econômica preliminar e simplificada do processo visando a definição de gargalos e rendimentos alvos.

#### 4.4.3.1. *Simulação de processo em PETROX®*

Para esta avaliação foi dimensionada uma unidade de produção de 2,5-FDCA a partir de frutose com capacidade de 11.000 kg/h de 2,5-FDCA. Esta vazão permite alimentar uma unidade de polimerização (não considerada nesta avaliação) com capacidade produtiva de 100.000 toneladas/ano de polifuranoato de etileno (PEF). Para a determinação destas vazões foram considerados fatores operacionais (horas de operação/horas totais) de 90%.

Para a etapa de desidratação, foram consideradas as condições operacionais que proporcionaram o maior rendimento de 5-HMF (59% (mol/mol)) em unidade contínua, admitindo-se que estes resultados seriam alcançados ao se utilizar uma corrente contendo 10% (m/m) de frutose. Já para a etapa de oxidação foram consideradas as condições operacionais de literatura (LILGA *et al*., 2010), porém, com uma recuperação de 2,5-FDCA de 95% na etapa de filtração.

No processo simulado, uma solução de frutose concentrada passa por um primeiro trocador de calor onde é aquecida contra o resfriamento do efluente do reator de desidratação. Em seguida, esta corrente recebe a injeção de vapor e passa por um novo trocador de calor de forma que, ao final desta etapa de aquecimento, possua a temperatura de reação desejada e esteja com concentração de frutose de 10% (m/m).

A corrente de frutose aquecida passa então pelo reator de desidratação onde o 5-HMF é gerado e por filtros onde o material húmico é removido. A corrente que deixa os filtros troca calor com a corrente de frutose concentrada e é, em seguida, misturada a uma solução alcalina de $Na_2CO_3$ de forma que o pH da solução final seja 10. A corrente alcalina contendo 5-HMF é então misturada com ar e aquecida em um trocador de calor. A corrente bifásica segue para o reator de oxidação onde o 5-HMF é convertido a 2,5-FDCA. O efluente deste reator é

resfriado e neutralizado com solução de $H_2SO_4$. Neste processo o 2,5-FDCA é precipitado sendo posteriormente filtrado.

A simulação deste processo, ilustrada pelo fluxograma representado na Figura 4.27, foi realizada no software PETROX® versão 3.3.

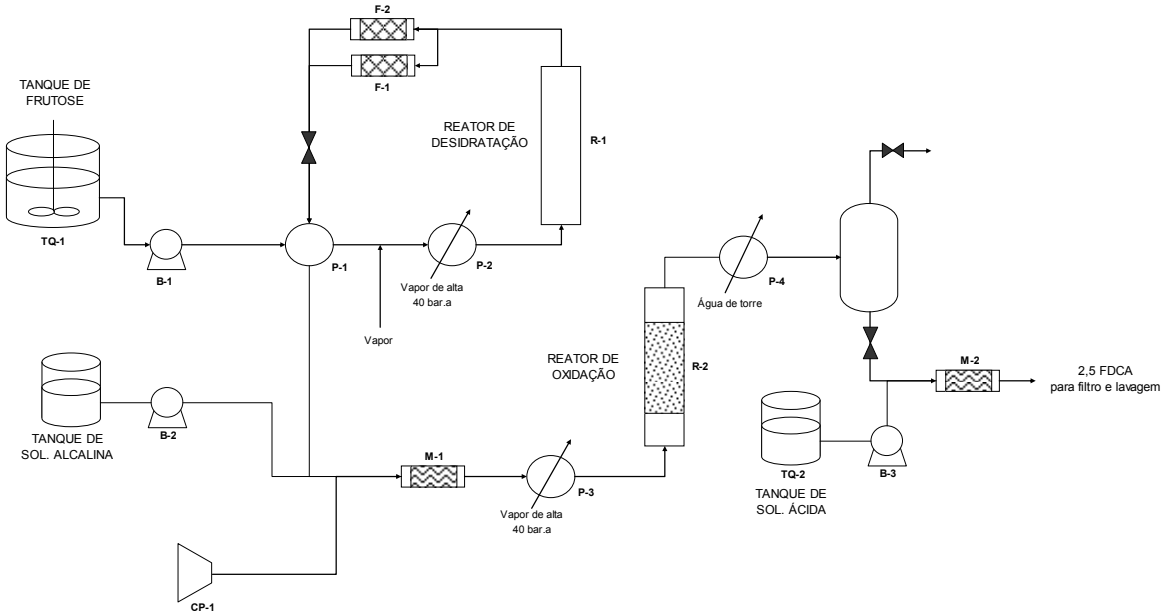



Figura 4.27 – Fluxograma da simulação de processo realizada em PETROX®.

Os coeficientes técnicos determinados nesta simulação são apresentados na tabela 4.5

Tabela 4.5 – Coeficientes técnicos da simulação do processo em PETROX®.

| **FDCA produzido (kg/h)** | 11.000 |
|---|---|
| **Rendimento 5-HMF** | 59,4% |
| Catalisador 5%Pt/$\gamma$-$Al_2O_3$ ($m^3$) | 204 |
| **Coeficientes técnicos (kg/kg 2,5-FDCA)** | |
| Frutose | 2,05 |
| Água desmineralizada | 18,78 |
| $Na_2CO_3$ | 0,08 |
| Sol. $H_2SO_4$ 98% | 0,02 |
| Ar | 7,33 |
| Vapor de alta (610 psia) | 5,37 |
| Água de torre (35 $^oC$) | 16,52 |
| Energia elétrica (kWh/kg) | 0,67 |

As estimativas de custos dos equipamentos envolvidos no processo e dimensionados em PETROX® e dos custos fixos indiretos foram realizadas pelo software ASPEN ICARUS® e são ilustrados na tabela 4.6. Os valores reportados são base golfo norte-americano.

Tabela 4.6 – Estimativas dos investimentos em equipamentos e custos fixos indiretos para processo integrado de produção de 2,5-FDCA.

| | **Investimento (US$)** | **% total** |
|---|---|---|
| Equipamentos de processo | 27.533.014 | 49,8% |
| Silo | 6.132.214 | 11,1% |
| Tubulações | 2.201.928 | 4,0% |
| Obras civis | 1.295.715 | 2,3% |
| Aço | 306.821 | 0,6% |
| Instrumentação | 857.152 | 1,5% |
| Instalações elétricas | 392.132 | 0,7% |
| Isolamento | 280.539 | 0,5% |
| Tinta | 57.554 | 0,1% |
| **Total de custos fixos diretos** | **39.057.069** | **70,6%** |
| Custos fixos indiretos | 1.718.511 | 3,1% |
| Frete | 1.523.226 | 2,8% |
| Engenharia | 1.288.883 | 2,3% |
| Outros custos de projeto | 2.499.652 | 4,5% |
| **Total de custos fixos indiretos** | **7.030.272** | **12,7%** |
| Total sem contingência | 46.087.342 | |
| Contingência (20%) | 9.217.468 | |
| **Investimento total (*US Gulf*)** | **55.304.810** | |
| **Investimento total (internalizado)** | **88.847.696** | |

O catalisador de oxidação não foi considerado no cálculo de investimento e nem no custo operacional. A etapa de oxidação ainda será otimizada e espera-se que neste processo haja uma redução significativa do elevado teor de metal nobre presente neste catalisador.

#### 4.4.3.2. *Avaliação econômica*

Para a realização do fluxo de caixa e cálculo da taxa interna de retorno (TIR) foram adotadas as seguintes premissas:

- O investimento será realizado em quatro anos (fase de implementação: 2014-2017) sem tomada de financiamento e a depreciação da unidade se dará ao longo de 10 anos (fase de operação: 2018-2027);
- Para os tributos foram considerados 6,0% para PIS/COFINS, 3,0% para ISSQN, 9,0% para CSLL e, para imposto de renda, 15% até R$ 20.000 e 25% acima deste valor.
- Taxa de internalização de investimento de 1,6.

- O preço de venda do 2,5-FDCA durante a fase de operação foi estimado como sendo o de PTA (ácido tereftálico purificado) (NEXANT, 2012) sem prêmio, ou seja, sem acréscimo de valor sobre o preço do PTA por ser de origem renovável;
- Para as utilidades foram adotados os seguintes valores: 150 US$/ton para $Na_2CO_3$ (SCHLAG *et al*., 2009), 164,5 US$/MWh para energia elétrica (HERZOG *et al*., 2011), 6,6 US$/ton de vapor de alta pressão (610 psia) (DOE, 2003), 1,1 US$/ton de água tratada e 93,7 US$/ton para $H_2SO_4$ (KAZI *et al*., 2011).

Em relação ao preço da matéria-prima, a Figura 4.28 mostra o histórico de preços e projeções para xarope de milho concentrado em frutose (HFCS-90 (*High fructose corn syrup*) com 90% (m/m) frutose em base seca), glicose e sacarose VHP (*Very high polarization*) no mundo e nos Estados Unidos).

Os preços da sacarose VHP, utilizada para exportação em função do seu baixo teor de água (0,1% m/m), apresentam grandes flutuações ao longo dos anos devido a fatores climáticos e a políticas intervencionistas dos governos dos principais países (OECD-FAO, 2011). Nos Estados Unidos, por exemplo, há o estabelecimento de uma cota máxima para importação de sacarose, o que, naturalmente, eleva seus preços em relação à média mundial.

No que diz respeito à frutose, foram utilizadas estimativas de preços para o HFCS-55 (xarope de milho com concentração de 55% (m/m) de frutose e 42% (m/m) de glicose em base seca) (OECD-FAO, 2011) multiplicados por um fator de 1,5, visto que o HFCS-90 custa, aproximadamente, 50% a mais do que o HFCS-55 (PRETORIUS *et al*., 2006).

No que diz respeito ao levoglucosan presente no bio-óleo, ainda não há histórico de preços, visto que a aplicações do bio-óleo seja para produção de combustíveis, seja para produção de químicos ainda não foi estabelecida, impossibilitando assim sua produção em larga escala. Segundo Sarkar e colaboradores (2010), o preço de venda de bio-óleo deve ser fixado em torno de 150 US$/ton bio-óleo. Já na avaliação econômica de uma unidade de 100 ton/dia de biomassa para produção de bio-óleo realizada por Badger e colaboradores (2011) foi estimado um custo de produção de 210 US$/ton bio-óleo (0,94 US$/Gal), utilizando madeira de pinho como matéria-prima a 50 US$/ton seca. Neste caso, estima-se que o preço de venda do bio-óleo seria de, aproximadamente, 250-300 US$/ton.

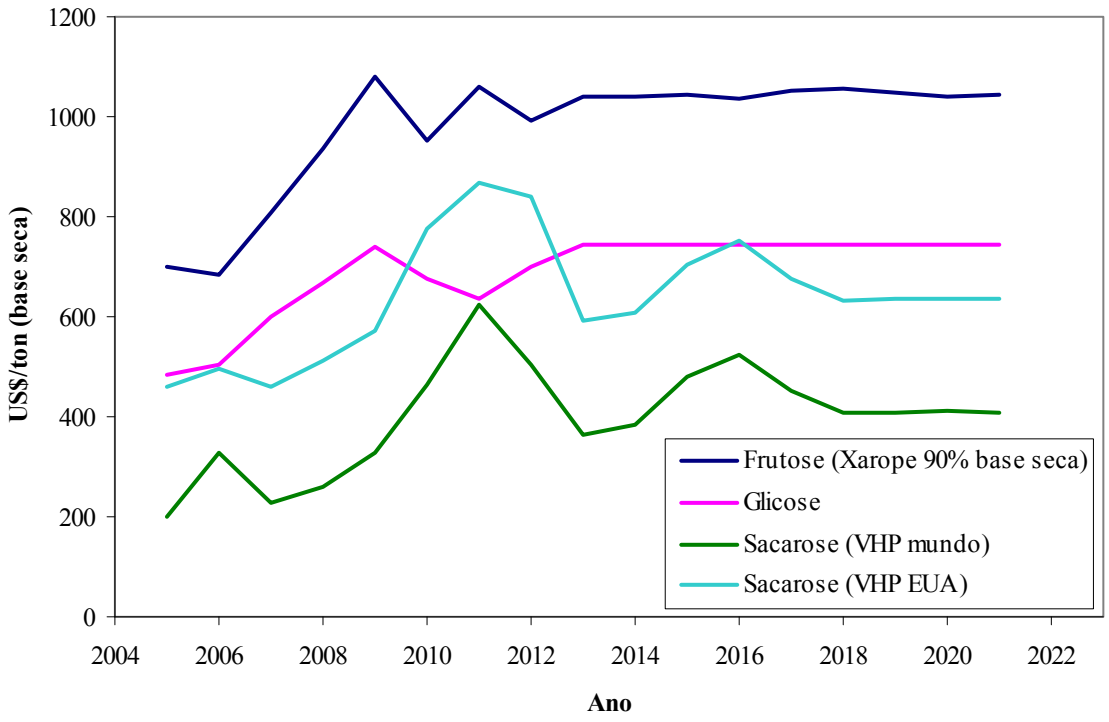



Figura 4.28 – Histórico e previsão de preços para frutose, glicose e sacarose.

Fonte: Adaptado de United Stated Department of Agriculture, www.ers.usda.gov, acessado em setembro de 2012, OECD-FAO, 2011 e USDA, 2012.

Considerando o rendimento de 5-HMF de 59,4% (mol/mol) e as projeções de valores para a frutose e para o PTA para o período de operação considerado (2018-2027), a receita com o produto é menor do que o custo com a matéria-prima o que, obviamente, inviabiliza o processo. Considerando este cenário e admitindo uma taxa interna de retorno (TIR) mínima de 10%, o 2,5-FDCA deveria ser vendido com prêmio por, aproximadamente, 75% sobre o valor de ácido tefeftálico purificado (PTA) praticado no mercado para que o processo se tornasse viável.

Outra alternativa de se alcançar a TIR mínima de 10% seria através do aumento de rendimento de 5-HMF no processo, diminuindo assim o consumo de frutose. No entanto, admitindo que o investimento na unidade não se altere com o aumento de rendimento, seria preciso chegar a elevados 94% (mol/mol) de rendimento de 5-HMF, muito distante do atingido na etapa de otimização, além de utilizar um prêmio de 20% sobre o valor de PTA praticado no mercado.

Neste contexto, a viabilização econômica do processo proposto deve passar pela redução do custo de matéria-prima, passando a utilizar sacarose como matéria-prima, e pelo aumento do rendimento de 5-HMF no processo.

Em função da volatilidade dos preços da sacarose VHP e de forma a conferir maior robustez à análise, foram consideradas as projeções de preços praticados nos Estados Unidos, adotando como premissa uma estratégia de utilização de sacarose sólida 3 meses ao ano e sacarose de caldo-de-cana com preços 50 US$/ton menores do que os da sacarose sólida por 9 meses ao ano.

Admitindo novamente que o investimento da unidade permanece inalterado com o aumento do rendimento, a TIR mínima de 10% seria atingida com um rendimento de 5-HMF de 68% (mol/mol), utilizando sacarose como matéria-prima e sem prêmio para o 2,5-FDCA produzido. A Figura 4.29 apresenta o fluxo de caixa para esta situação.

Aparentemente o bio-óleo parece ser uma matéria-prima ainda mais atraente do que a sacarose em função do seu preço. No entanto, para que seu uso neste processo seja efetivo, o teor de levoglucosan no bio-óleo deve ser aumentado, o que possivelmente, exige modificações nas unidades de pirólise rápida existentes e que podem elevar seu preço final.

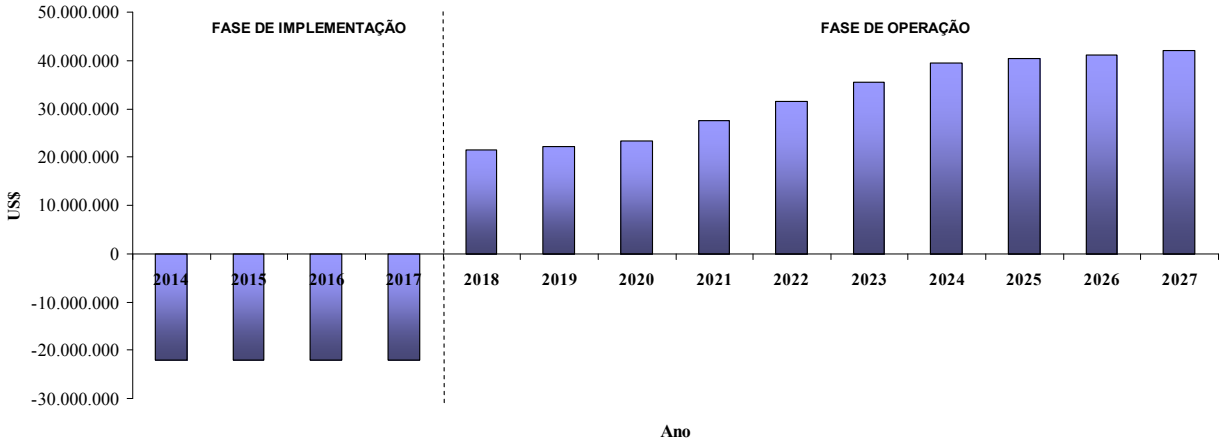



Figura 4.29 – Fluxo de caixa para unidade de produção de 2,5-FDCA utilizando sacarose como matéria-prima e com rendimento de 5-HMF de 68% (mol/mol).

Tendo em vista as incertezas inerentes às premissas adotadas nesta avaliação econômica foi realizada uma análise de sensibilidade para as principais variáveis consideradas. A Figura 4.30 apresenta os resultados encontrados. É considerado caso base a utilização de sacarose

VHP (sólida 3/12 de ano e de caldo-de-cana 9/12 de ano) com preços dos Estados Unidos, rendimento de 5-HMF de 68%, sem prêmio no preço de 2,5-FDCA e com um investimento internalizado de 88,8 milhões de US$.

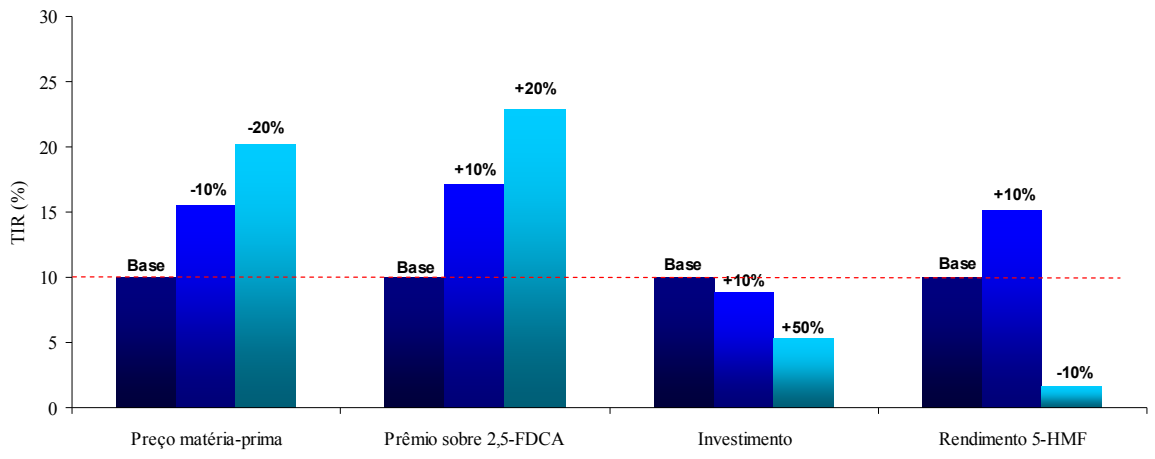



Figura 4.30 – Análise de sensibilidade para as principais variáveis consideradas no EVTE

É possível observar que o impacto do investimento sobre a TIR é muito menor do que o das demais variáveis. Um aumento de 10% no valor de investimento leva a uma redução de apenas 1,2 pontos percentuais na TIR. Um aumento inesperado de 50% no valor de investimento reduz a TIR somente em 4,7 pontos percentuais. Portanto, modificações não radicais no processo proposto não devem ter impacto significativo em sua viabilidade econômica.

A variável de maior impacto na TIR é o prêmio sobre o valor de 2,5-FDCA. Uma diferença de 10% em relação ao preço do PTA eleva a TIR do processo em 7,1 pontos percentuais. No entanto, o prêmio em função da natureza renovável do 2,5-FDCA é determinado pelo mercado e, portanto, de difícil previsão.

As duas variáveis restantes, preços de matéria-prima e rendimento de 5-HMF, também têm impacto significante na TIR. Uma redução de 10% no preço da matéria-prima ou um aumento de 10% no rendimento elevam a TIR em 5,5 e 5,1 pontos percentuais, respectivamente. Embora um aumento de 10% no já elevado rendimento de 5-HMF de 68% (mol/mol) possa ser considerado difícil, reduções no preço da matéria-prima nesta ordem de

grandeza não são improváveis. Deve-se lembrar que foi adotada como premissa do caso base preços de sacarose VHP praticados nos Estados Unidos e que são significativamente mais altos dos que os praticados no resto do mundo.

Desta forma, espera-se que, alcançando rendimentos de 5-HMF em torno de 70% (mol/mol) empregando-se sacarose como matéria-prima, o processo proposto torne-se bastante atrativo do ponto de vista econômico.

## 4.5. NOVA PROPOSTA DE PROCESSO

A avaliação técnico-econômica do processo proposto revelou que, para que seja alcançada uma taxa interna de retorno atrativa, o rendimento de 5-HMF da etapa de desidratação deveria chegar a valores próximos de 70% (mol/mol), a matéria-prima deveria ser sacarose de cana-de-açúcar e a concentração de sacarídeo deveria ser de, pelo menos, 10% (m/m).

Com estas novas premissas e baseado nos resultados da otimização do processo com frutose a 1% (m/m), matéria-prima que permite o melhor resultado, conclui-se que não será possível alcançar a viabilidade econômica do processo sem que modificações sejam realizadas na sua configuração.

Observando os perfis de conversão, rendimento e de seletividade para um teste de desidratação de sacarose em batelada (Figura 4.31) é possível notar que, caso seja viável recircular a matéria-prima não reagida, pode-se operar no ponto de seletividade máxima e não mais no ponto de rendimento máximo. Desta forma, o rendimento global do processo seria aumentado.

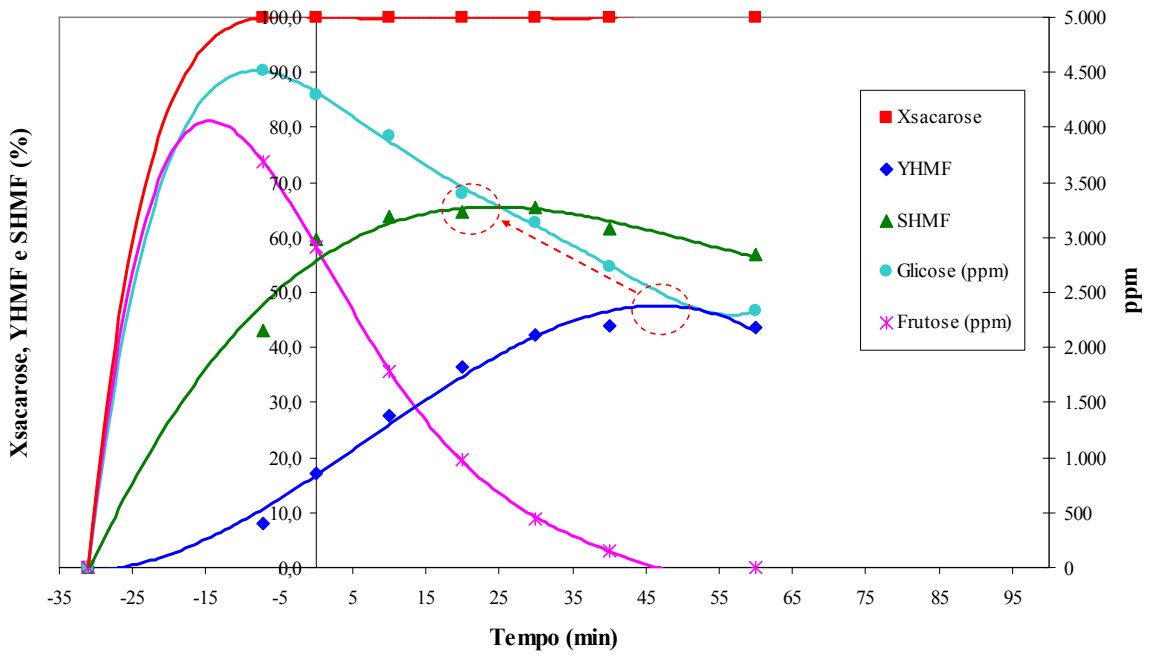



Figura 4.31 – Perfis de conversão, rendimento e seletividade de 5-HMF em função do tempo a 200 $^{o}$C e 1% (m/m) de sacarose e concentrações de frutose e glicose.

Em função da reatividade dos sacarídeos e principalmente do 5-HMF, processos tradicionais de separação como a destilação e extração/destilação não são adequados visto que, o aquecimento da solução levará a perdas significativas dos reagentes e produtos causando a diminuição do rendimento de 5-HMF. É possível reduzir a temperatura de fundo da coluna operando-a sob vácuo, porém, embora haja uma redução das perdas, elas ainda são consideráveis e há também um aumento do investimento na unidade.

No processo de separação de glicose e frutose em leito móvel simulado, resinas de troca iônica trocadas com cátions são capazes de realizar a separação destes dois sacarídeos em temperatura ambiente e com alta eficiência. Neste sistema, a frutose forma um complexo com o cátion presente na resina, principalmente o $Ca^{2+}$, retardando sua passagem, enquanto a glicose que não é complexada, difunde-se mais rapidamente (SUBRAMANI *et al.*, 2003, SILVA *et al.*, 2006). A utilização de um sistema similar, mas que fosse capaz de separar 5-HMF dos sacarídeos poderia viabilizar um processo de desidratação em meio aquoso operando no ponto de seletividade máxima de 5-HMF.

Na patente US-7897794B2 (2011) uma corrente contendo frutose, 5-HMF e furfural é separada em um sistema contendo uma combinação de resinas não funcionalizadas. Nesta

publicação, uma solução de frutose, 5-HMF e furfural é alimentada em uma coluna contendo a resina de troca iônica Lewatit S7768 previamente tratada com uma solução de NaOH. Após a alimentação de 5 volumes de leito de solução de 5-HMF, furfural e frutose, 4 volumes de leito de água deionizada seguidos de 5 volumes de leito de acetona foram injetados na coluna. Com a água deionizada foi removida a frutose e com a acetona foi removida a solução de 5-HMF e furfural.

Esta solução em acetona foi então evaporada sob vácuo, diluída com água deionizada e alimentada em uma segunda coluna com resina de troca iônica Mitsubishi UBK555 previamente tratada com cloreto de cálcio para a separação do 5-HMF. Muito embora este processo apresente bons resultados, faz-se necessária a utilização de acetona e sua posterior separação, o que onera o processo e reduz seu rendimento global. O ideal seria a adsorção e dessorção dos compostos utilizando apenas água como fase móvel.

### 4.5.1. Avaliação da separação de 5-HMF/glicose em leito de resina de troca iônica

Observando os perfis de produção e consumo de glicose e frutose na Figura 4.31, nota-se que no ponto de seletividade máxima, a concentração de glicose no meio é quase 3,5 vezes maior do que a de frutose, em função da sua menor reatividade. Isto sugere que, caso seja possível recircular as matérias-primas não reagidas haverá uma tendência de aumento de concentração de glicose na entrada do reator e, consequentemente, na sua saída.

Portanto, em função desta tendência, a avaliação da utilização de resinas de troca iônica na separação de 5-HMF/sacarídeos foi realizada empregando-se de soluções de glicose e 5-HMF.

#### 4.5.1.1. *Separação com resina de troca iônica Amberlyst 36*

Como primeira tentativa, foi avaliada a utilização da resina de troca iônica comercial Amberlyst 36 (A36) do fabricante Rohm & Hass. Sua caracterização é mostrada na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Caracterização da resina de troca iônica Amberlyst 36

| Parâmetro | Valores |
|---|---|
| Densidade | 770 g/L |
| Concentração de sítios ácidos | >5,4 eq/kg |
| Área específica | 33 $m^2/g$ |
| Diâmetro dos poros | 240 Å |
| Máxima temperatura de operação | 150 $^oC$ |

Após o tratamento da resina descrito na seção 3.5, uma solução aquosa de glicose e 5-HMF com concentração de 4.800 e 3.200 ppm (60,4 e 39,6% (m/m) base seca), respectivamente, foi percolada, a temperatura ambiente, com vazão de 0,5 mL/min (LHSV = 1,0 $h^{-1}$). A partir deste momento, foram feitas amostragens em intervalos regulares e analisadas em HPLC. O processo de adsorção de 5-HMF e glicose é apresentado na Figura 4.32.

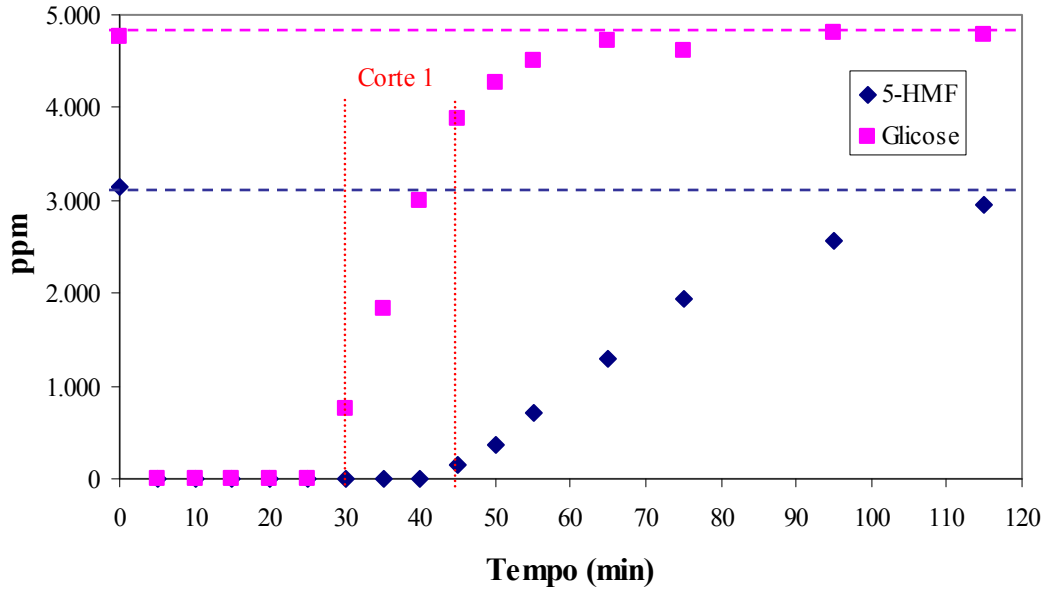



Figura 4.32 – Processo de adsorção de solução de glicose e 5-HMF a LHSV = 1 $h^{-1}$ em leito de resina A36 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente.

É possível observar que a adsorção de 5-HMF na resina é bem mais intensa do que a da glicose. No corte 1, mostrado na Figura 4.32, a composição de glicose no efluente é de 97,1% (m/m) em base seca. Após 45 minutos, a concentração de 5-HMF no efluente começa a aumentar rapidamente até atingir sua saturação em 120 minutos.

Após atingir a saturação do leito de resina, foi iniciado a etapa de dessorção com água milliQ também a 0,5 mL/min (LHSV = 1,0 $h^{-1}$). Esta etapa pode ser observada na Figura 4.33. Foram retiradas amostras de 5 em 5 minutos nos primeiros 50 minutos e depois de 10 em 10 minutos até 160 minutos.

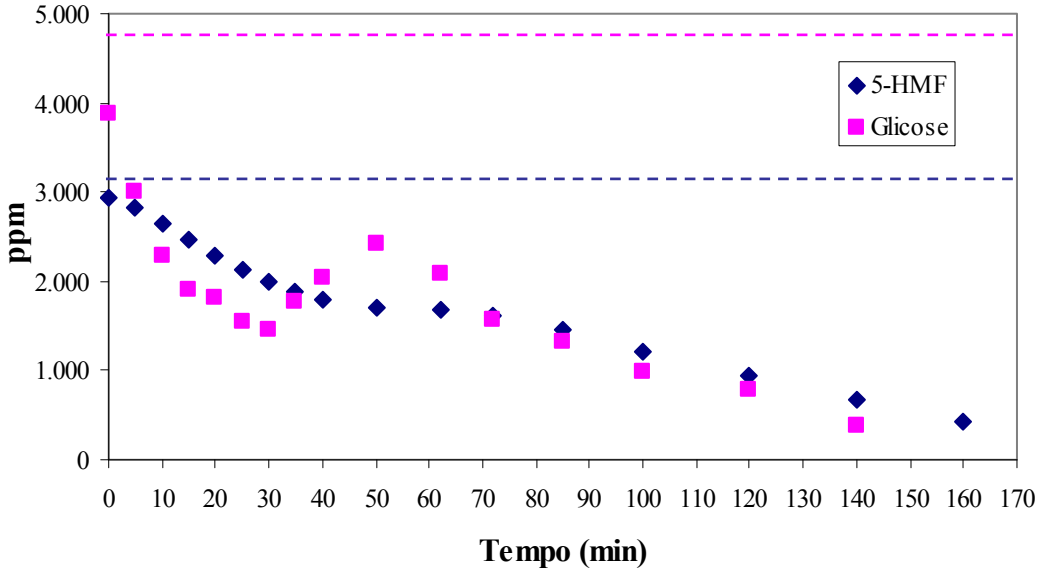



Figura 4.33 – Etapa de dessorção de solução de glicose e 5-HMF com água milliQ a LHSV = 1h $^{-1}$ em leito de resina A36 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente.

É possível notar que a glicose apresenta um comportamento de dessorção inesperado impossibilitando a purificação do efluente. Ao que parece, há uma forte interação entre a resina e a glicose e, subitamente, a mesma se dessorve, contaminando a corrente de 5-HMF.

O balanço de massa do processo de adsorção/dessorção apresentou um erro de 0,9% para glicose e 0,5% para 5-HMF o que mostra que ambos os compostos são totalmente recuperados a partir da resina após as etapas de adsorção e dessorção.

#### 4.5.1.2. *Separação com resina de troca iônica Amberlyst 70*

Como a separação da solução de glicose e 5-HMF não foi eficiente devido a, possivelmente, uma forte interação entre a glicose e a resina A36 que possui uma concentração de sítios ácidos alta (>5,4 Eq/kg), a mesma foi substituída pela Amberlyst 70 (A70), menos ácida (>2,55 Eq/kg). A caracterização da resina A70 é mostrada na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Caracterização da resina de troca iônica Amberlyst 70.

| Parâmetro | Amberlyst 70 |
|---|---|
| Densidade | 770 g/L |
| Concentração de sítios ácidos | > 2,55 eq/kg |
| Área específica | 36 $m^2/g$ |
| Diâmetro dos poros | 220 Å |
| Máxima temperatura de operação | 190 $^oC$ |

Após o mesmo pré-tratamento com solução 5% (m/m) $CaCl_2$ realizado na resina A36 e descrito na seção 3.5, a resina A70 foi percolada, a temperatura ambiente, com uma solução de glicose e 5-HMF contendo 4.600 e 3.500 ppm (59,3 e 40,7%), respectivamente, também com LHSV de 1,0 $h^{-1}$. Amostras foram coletadas inicialmente de 5 em 5 minutos e depois de 10 em 10 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 4.34.

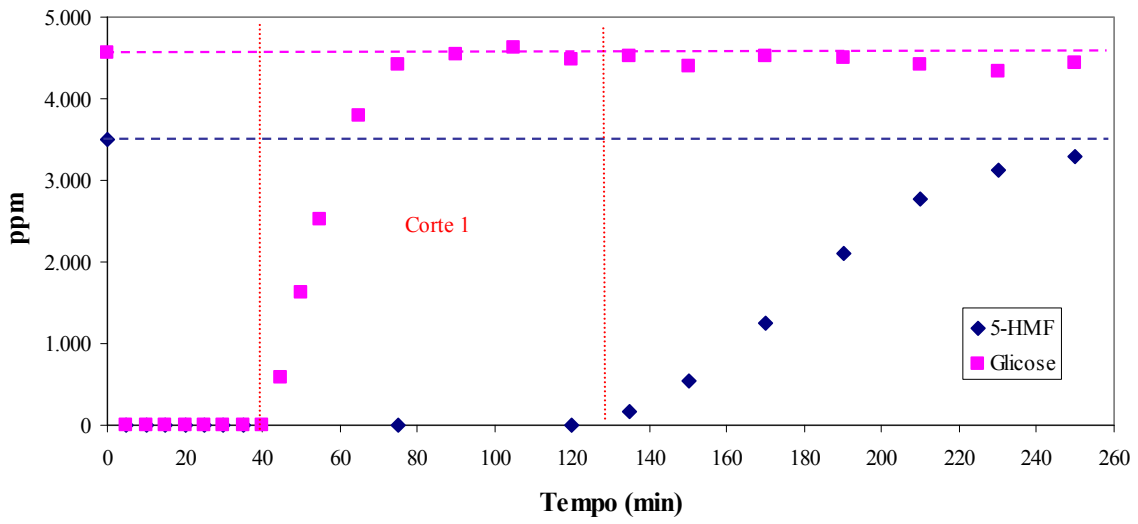



Figura 4.34 – Etapa de adsorção de solução de glicose e 5-HMF a LHSV = 1 $h^{-1}$ em leito de resina A70 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente.

Assim como no caso da resina A36 é possível observar que o 5-HMF fica adsorvido na resina A70 enquanto a glicose permanece no meio aquoso. No entanto, o período em que o efluente apresenta apenas glicose é bem maior com a resina A70 (90 minutos contra 15 minutos no caso da A36), o que indica uma diferença de afinidade entre os produtos e a resina ainda maior. O corte 1 mostrado na Figura 4.34 apresenta composição de glicose de 100% (m/m) em base seca.

Após a saturação do leito, foi iniciada a etapa de dessorção com água milliQ também a uma vazão de 0,5 mL/min (LHSV = 1,0 $h^{-1}$). Amostragens foram realizadas de 5 em 5 minutos e depois de 15 em 15 minutos. Os perfis de concentração de 5-HMF e glicose podem ser observados na Figura 4.35.

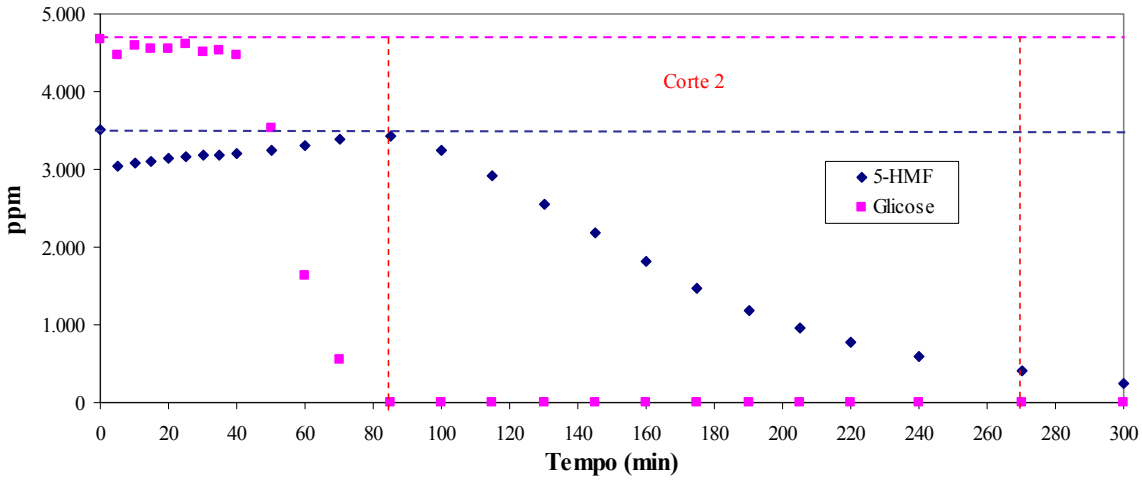



Figura 4.35 – Etapa de dessorção de solução de glicose e 5-HMF com água milliQ a LHSV = 1 $h^{-1}$ em leito de resina A70 trocada com $Ca^{2+}$ a temperatura ambiente.

Diferentemente do ocorrido com a resina Amberlyst 36, a resina Amberlyst 70 permitiu a separação entre os compostos com uma rápida dessorção da glicose até os primeiros 70 minutos. O corte 2 da Figura 4.35 compreendido entre 85 e 270 minutos representa um efluente com 100% (m/m) de 5-HMF em base seca.

Após 300 minutos de dessorção, a vazão de água foi aumentada para 4 mL/min por 20 minutos de forma a remover totalmente o restante de 5-HMF e glicose adsorvidos na resina. As concentrações de 5-HMF e glicose no efluente, ao final desta etapa, foram iguais a 11 ppm e zero, respectivamente.

Mesmo com o balanço de massa indicando recuperação total do 5-HMF e glicose, após a etapa de dessorção com água foi realizada a injeção de acetona a uma vazão de 1 mL/min por 30 minutos de forma a verificar se ainda havia 5-HMF adsorvido mesmo depois do esgotamento feito com água. Como as concentrações de 5-HMF e glicose permaneceram iguais a zero no efluente, pode-se concluir que houve a completa recuperação dos compostos empregando-se somente água como fase móvel.

Portanto, é possível recuperar a glicose presente em uma solução aquosa contendo também 5-HMF de forma eficiente, a temperatura ambiente e sem a utilização de solventes, apenas água. Desta forma, o efluente aquoso contendo apenas 5-HMF pode alimentar um segundo reator onde seria realizada sua oxidação a 2,5-FDCA enquanto a solução aquosa contendo apenas o sacarídeo é recirculada, permitindo a operação do reator de desidratação nas condições de seletividade máxima de 5-HMF.

### 4.5.2. Determinação da temperatura ótima de reação necessária para obtenção da seletividade máxima de 5-HMF.

#### 4.5.2.1. *Solução 10% (m/m) de sacarose*

Tendo em vista o alvo de 70% (mol/mol) de rendimento de 5-HMF a partir de uma solução de 10% (m/m) de sacarose, foram realizados testes em reator batelada de forma a definir a temperatura e o tempo de residência que resultam no ponto de seletividade máxima de 5-HMF.

Em função da recirculação, a alimentação do reator de desidratação é constituída por sacarose e glicose e, eventualmente, por frutose e pelo levoglucosan gerado através da desidratação de glicose. Como todos estes sacarídeos também podem gerar 5-HMF, foi utilizada conversão global de sacarídeos de acordo com a equação 3.4 ao invés da conversão de sacarídeo (equação 3.1).

O rendimento de 5-HMF continua sendo calculado pela equação 3.2, no entanto, sua seletividade passou a ser definida conforme a equação 3.8.

Como os perfis de concentração dos reagentes e produtos ao longo do tempo de reação para as diferentes temperaturas avaliadas em reator batelada foram utilizados para especificar as condições empregadas em unidade contínua, o procedimento experimental foi modificado. A

partir deste momento, 150 mL de água milliQ previamente degaseificada em ultrasom por 20 minutos e com borbulhamento de $N_2$ por 30 minutos são aquecidos até a temperatura de reação no reator de aço inox com agitação mecânica de 700 rpm e empregando pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida. Após estabilização da temperatura, 40 mL de solução do sacarídeo com concentração de 50% (m/m) são injetados no reator seguidos de 10 mL de água milliQ, ambos com uma vazão de 10 mL/min. Ao término da injeção é dado inicio a reação (t=0).

Os resultados de seletividade e rendimento de 5-HMF e os perfis de concentração da glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para reações de desidratação de sacarose 10% (m/m) em diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, respectivamente.

A seletividades alvo de 70% (mol/mol) de 5-HMF é alcançado para as temperaturas de 180 e 190 $^{o}$C, sendo a máxima seletividade de 78% (mol/mol) atingida a 180 $^{o}$C em 30 minutos de reação. Nestas condições, o rendimento de 5-HMF foi de 23,5% (mol/mol).

Observando a evolução dos perfis de concentração de glicose, frutose e sacarose em função do tempo, nota-se que, em todas as temperaturas, a sacarose é imediatamente invertida a glicose e frutose, não aparecendo nos cromatogramas. Observa-se também que, a 180 $^{o}$C e após 30 minutos de reação, onde a seletividade de 5-HMF é máxima, as concentrações de glicose, frutose e levoglucosan são de 49.511 ppm, 22.174 ppm e 1.930 ppm (4,95%, 2,21% e 0,19% (m/m)), respectivamente. Estes resultados sugerem que apenas a frutose gerada na inversão da sacarose foi convertida a 5-HMF. A concentração de glicose permaneceu praticamente constante, gerando apenas uma pequena quantidade de levoglucosan.

Isso indica que, utilizando estas condições operacionais (180 $^{o}$C e 30 minutos) no reator contínuo, a concentração de glicose na alimentação do reator poderá aumentar consideravelmente e, portanto, a seletividade máxima de 5-HMF obtida pode não ser alcançada para esta corrente rica em glicose. Sendo assim, a análise da condição ótima para a desidratação da sacarose passa também por uma análise da condição ótima de desidratação da glicose.

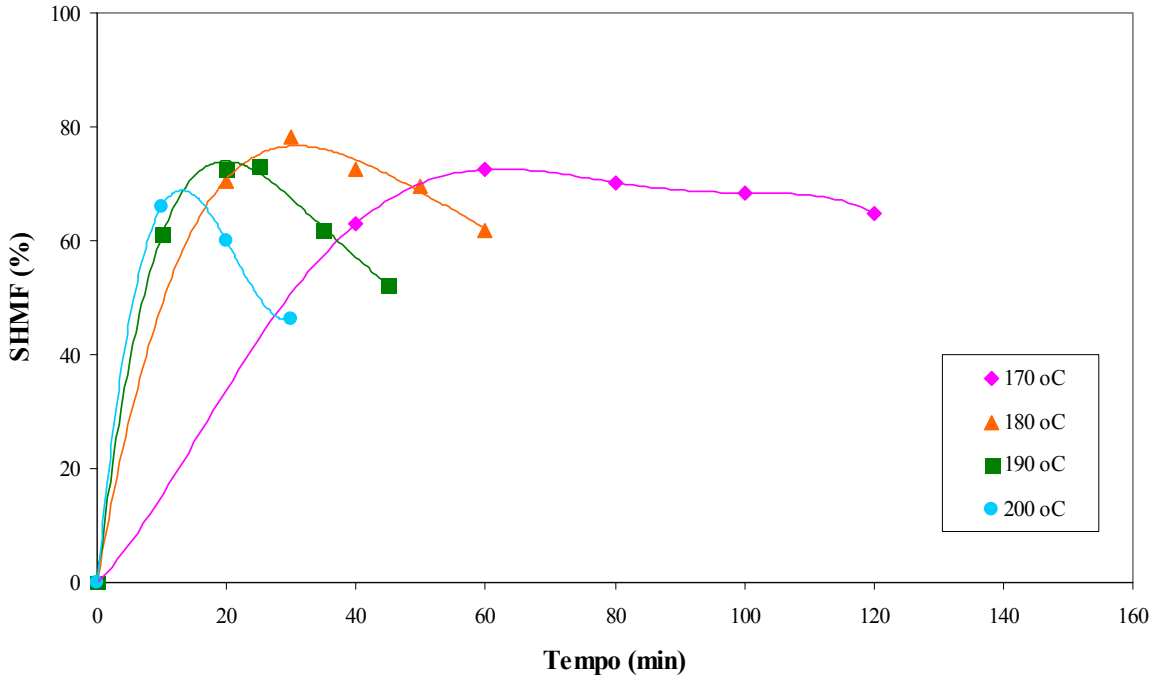



Figura 4.36 – Seletividade de 5-HMF na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas.

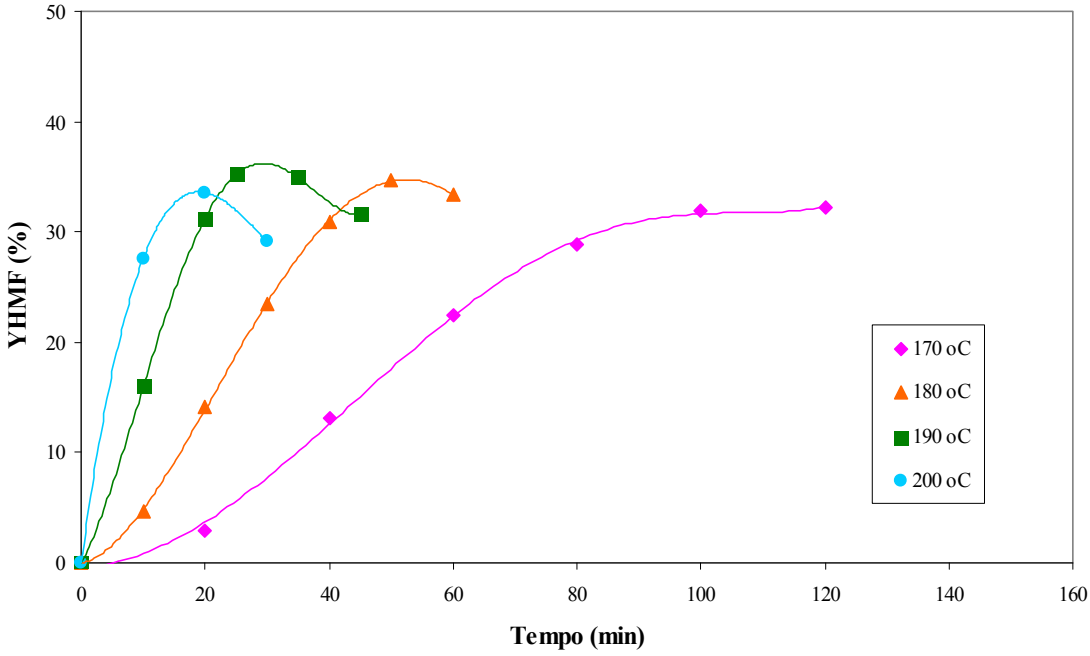



Figura 4.37 – Rendimento de 5-HMF na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas.

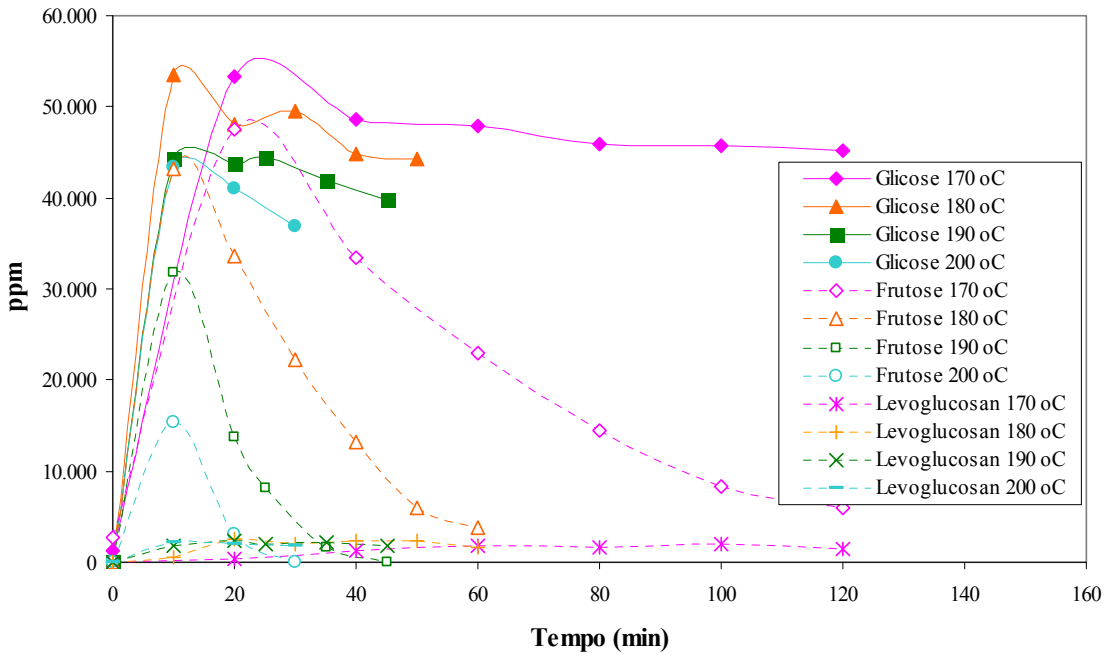



Figura 4.38 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de sacarose em diferentes temperaturas.

#### 4.5.2.2. *Solução 10% (m/m) de glicose*

Para a determinação da seletividade máxima de 5-HMF utilizando uma solução contendo 10% (m/m) de glicose foi empregado o mesmo procedimento experimental utilizado no item 4.5.2.1. A conversão global é definida pela equação 3.5

O rendimento de 5-HMF e sua seletividade continuam sendo definidos pelas equações 3.2 e 3.8, respectivamente.

Os resultados de seletividade e rendimento de 5-HMF e os perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para reações de desidratação de glicose 10% (m/m) em diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41, respectivamente.

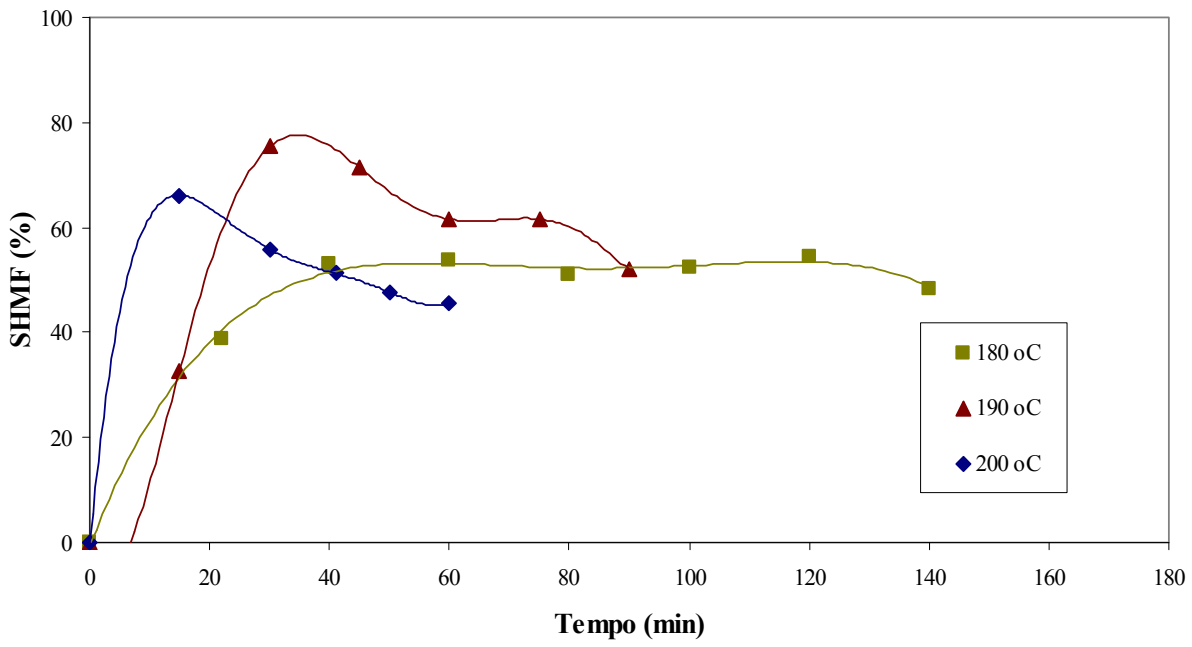



Figura 4.39 – Seletividade de 5-HMF para desidratação de solução aquosa de contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas.

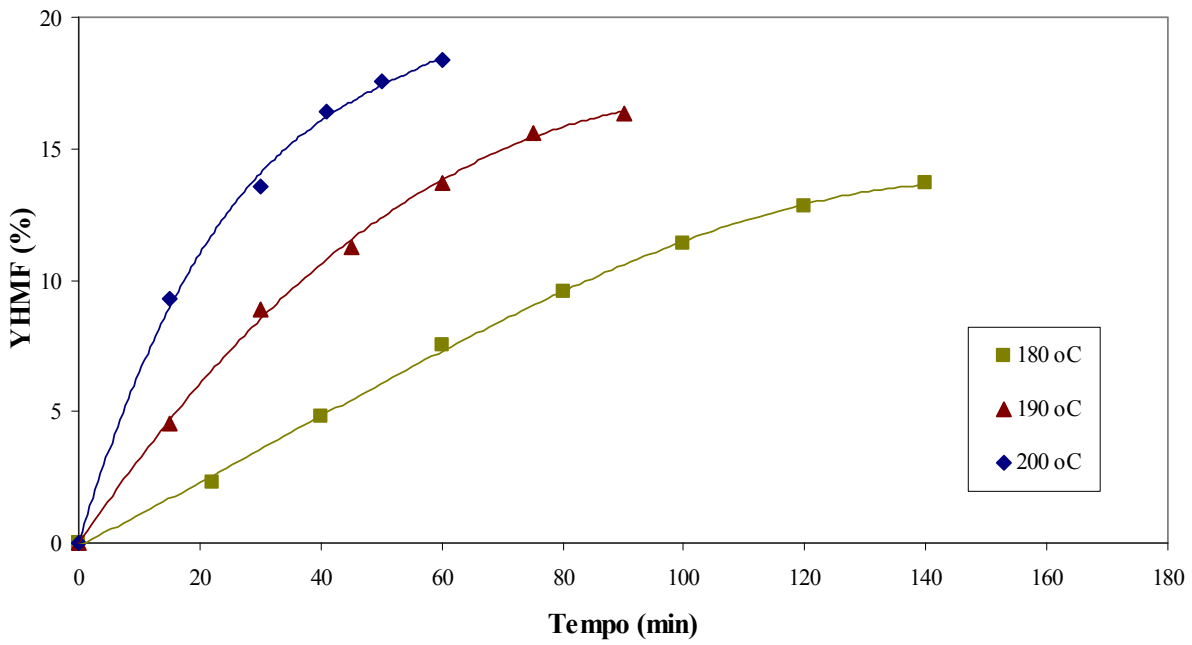



Figura 4.40 – Rendimento de 5-HMF para desidratação de solução aquosa de contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas.

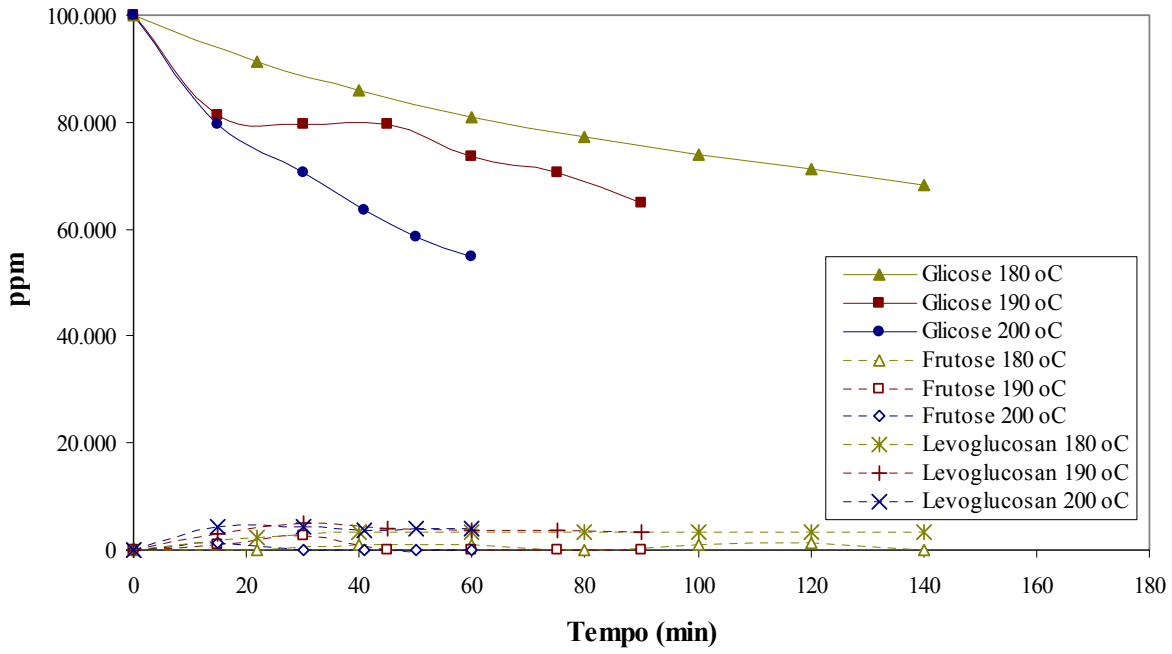



Figura 4.41 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de glicose em diferentes temperaturas.

Pela Figura 4.39 é possível observar que a seletividade máxima de 5-HMF foi de 75% (mol/mol), obtida a 190 $^{o}$C após 30 minutos de reação. Nestas condições, o rendimento de 5-HMF foi de apenas 8,9% (mol/mol) (Figura 4.40). No entanto, caso seja adotado 190 $^{o}$C e 45 minutos de reação, a seletividade de 5-HMF diminui para 71% (mol/mol), mas seu rendimento aumenta para 11,3% (mol/mol).

Na Figura 4.41 observa-se que as produções de frutose por isomerização e levoglucosan por desidratação são pequenas, não ultrapassando concentrações de 0,5% (m/m) para levoglucosan e 0,3% (m/m) para frutose.

Comparando-se os perfis de seletividade de 5-HMF para temperaturas de 180 e 190 $^{o}$C para soluções iniciais de sacarose e glicose 10% (m/m) (Figura 4.42) observa-se que, caso a unidade de desidratação opere com carga de sacarose a 10% (m/m) de forma contínua e na condição de seletividade máxima de 5-HMF para sacarose (180 $^{o}$C e 30 minutos), é esperada uma significativa diminuição da seletividade de 5-HMF. Como dito anteriormente, a concentração de glicose na alimentação do reator irá aumentar em função da recirculação de

corrente rica em glicose e a 180 °C e 30 minutos de reação a seletividade de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima é baixa (seta 1 da Figura 4.42).

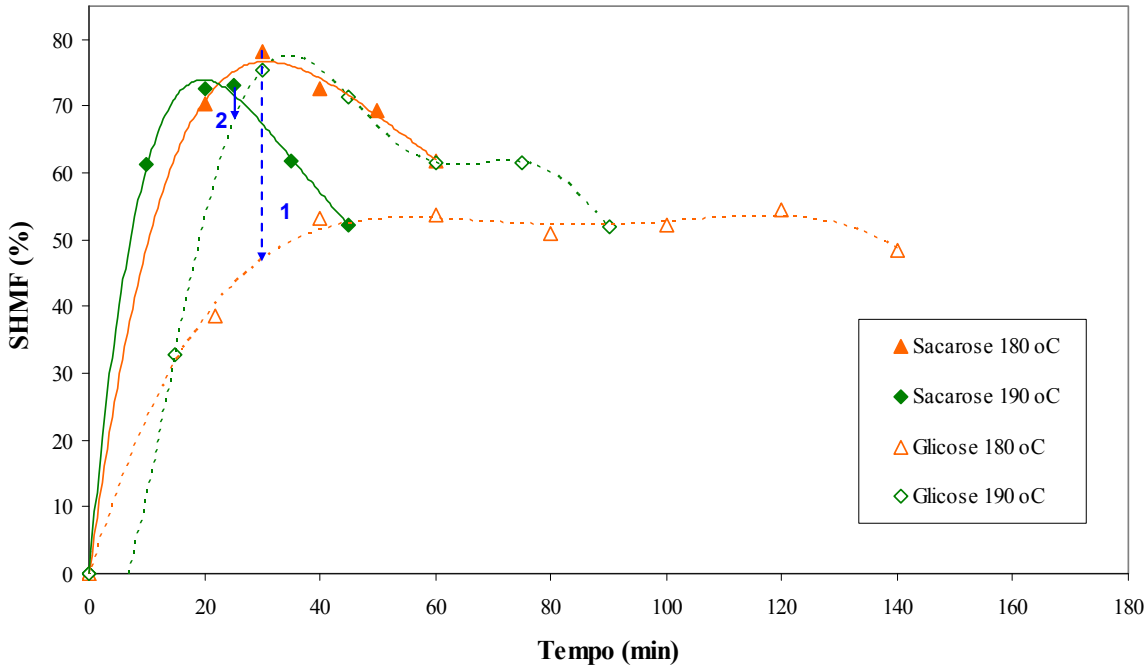



Figura 4.42 – Comparação dos perfis de seletividade de 5-HMF a 190 e 180 °C utilizando soluções contendo 10% (m/m) de glicose ou sacarose.

Neste contexto, do ponto de vista da seletividade de 5-HMF, é mais vantajosa a operação da unidade na condição de 190 °C e 25 minutos de reação (seta 2 na Figura 4.42) quando a sacarose é a matéria-prima. As estimativas de seletividade de 5-HMF e de rendimento global resultantes após a entrada do sistema em estado estacionário serão apresentadas na seção 4.6.3.

#### 4.5.2.3. *Solução 10% (m/m) de levoglucosan*

De forma a determinar as condições operacionais mais favoráveis para a formação de 5-HMF para todas as matérias-primas envolvidas neste estudo, foram também avaliados os efeitos da temperatura e tempo de residência utilizando uma solução de 10% (m/m) levoglucosan. Neste caso, a conversão global é definida pela equação 3.6

O rendimento de 5-HMF e sua seletividade continuam sendo definidos pelas equações 3.2 e 3.8, respectivamente.

Os resultados de seletividade e rendimento de 5-HMF e os perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo e em diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 4.43, 4.44 e 4.45, respectivamente.

Inesperadamente, a seletividade máxima de 5-HMF alcançada com levoglucosan, 83% (mol/mol) a 190 $^{o}$C e 40 minutos, foi maior do que com glicose (75% (mol/mol) a 190 $^{o}$C e 30 minutos). Porém, o rendimento de 5-HMF e a conversão global nestas condições foram de apenas 2,3% e 2,8% (mol/mol), respectivamente. Pode-se imaginar que a pequena concentração de 5-HMF no meio nestas condições reduz a probabilidade de choques entre moléculas de 5-HMF e outras como glicose, frutose e o próprio levoglucosan, reduzindo assim a formação de material húmico e aumentando a seletividade de 5-HMF. No entanto, a explicação mais plausível para este comportamento reside no fato de que, nestes baixos níveis de rendimento e conversão, os erros analíticos e experimentais passam a ser mais importantes, reduzindo assim a precisão dos resultados. Desta forma, as informações apresentadas pela Figura 4.43 devem ser utilizadas apenas como indicativo da melhor condição operacional ao se utilizar levoglucosan como matéria-prima.

A partir da Figura 4.45 é possível observar que nas condições operacionais que resultam na maior seletividade de 5-HMF utilizando levoglucosan como matéria-prima (190 $^{o}$C e 40 minutos), a concentração de glicose no meio é alta (59.169 ppm ou 5,9% (m/m)). Assim, como no caso da sacarose como matéria-prima, ao entrar em operação contínua nestas condições e com recirculação dos sacarídeos não reagidos, haverá um aumento considerável na concentração de glicose na entrada do reator podendo haver alteração na seletividade inicial do processo.

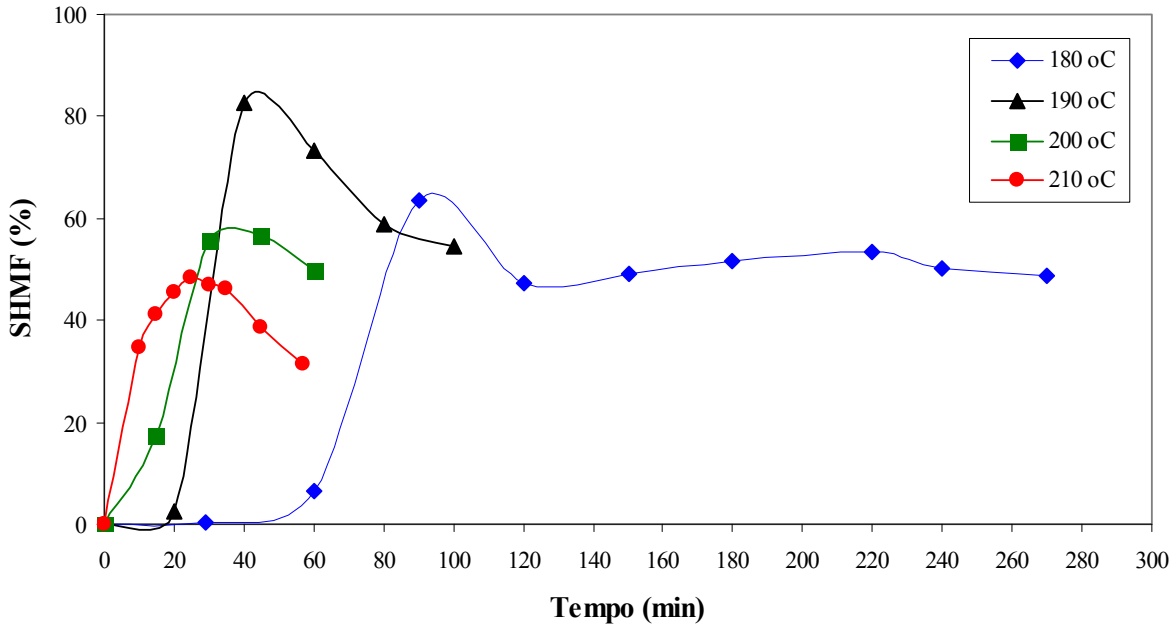



Figura 4.43 – Seletividade de 5-HMF em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas.

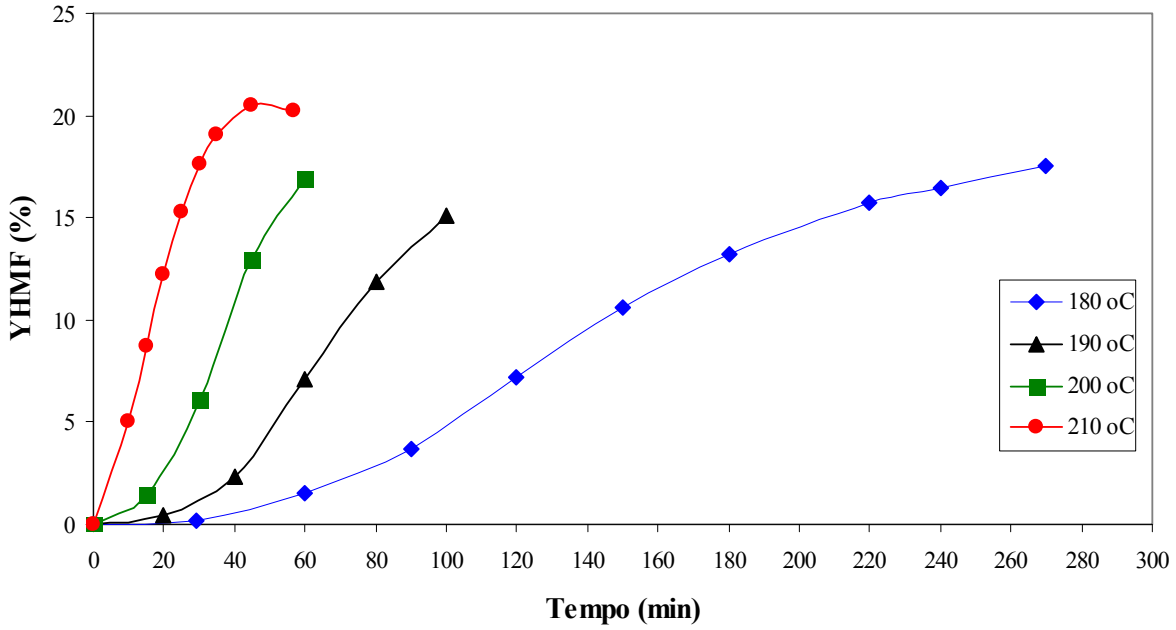



Figura 4.44 – Rendimento de 5-HMF em função do tempo na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas.

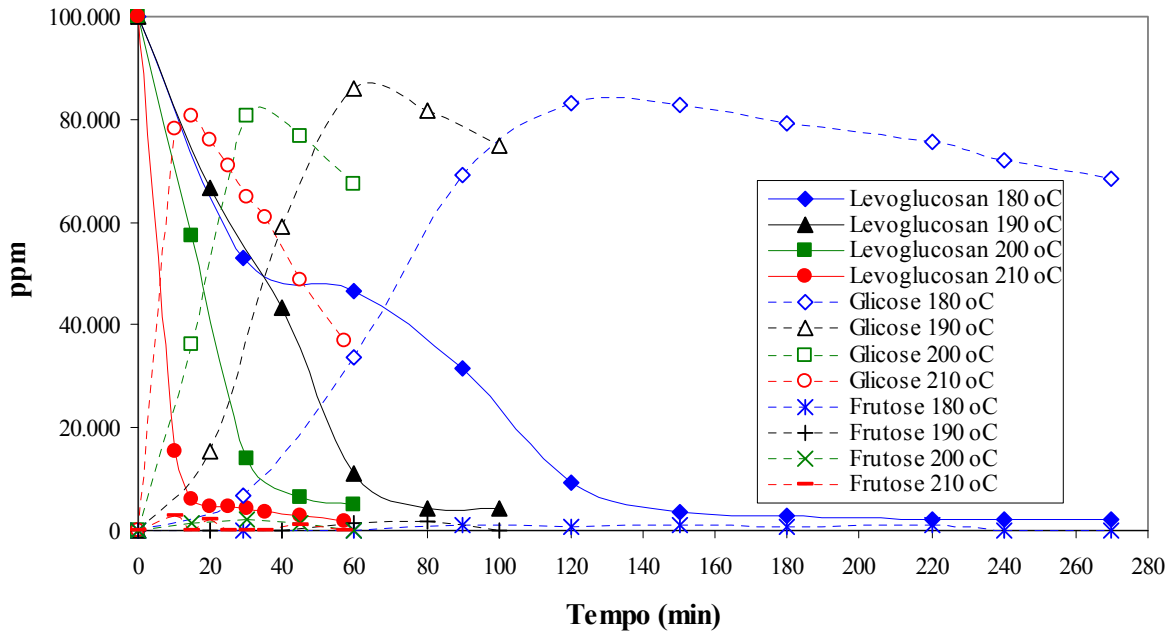



Figura 4.45 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de levoglucosan em diferentes temperaturas.

#### 4.5.2.4. *Solução 10% (m/m) de frutose*

Com o objetivo de se determinar as condições operacionais em que a seletividade de 5-HMF é máxima utilizando uma solução contendo 10% (m/m) de frutose, foi utilizado o mesmo procedimento apresentado nas seções anteriores. A conversão global para este caso é definida pela equação 3.7.

O rendimento de 5-HMF e sua seletividade continuam sendo definidos pelas equações 3.2 e 3.8, respectivamente.

Os resultados de seletividade e rendimento de 5-HMF e os perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para a desidratação de uma solução aquosa contendo 10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48, respectivamente.

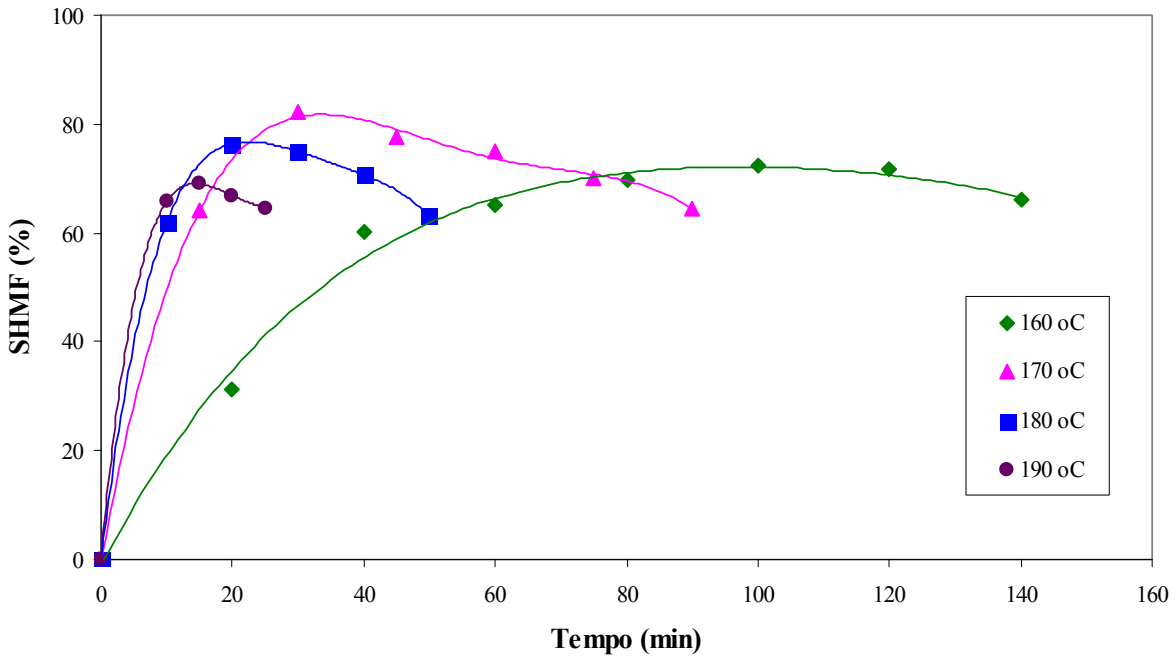



Figura 4.46 – Seletividade de 5-HMF em função da temperatura na desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas.

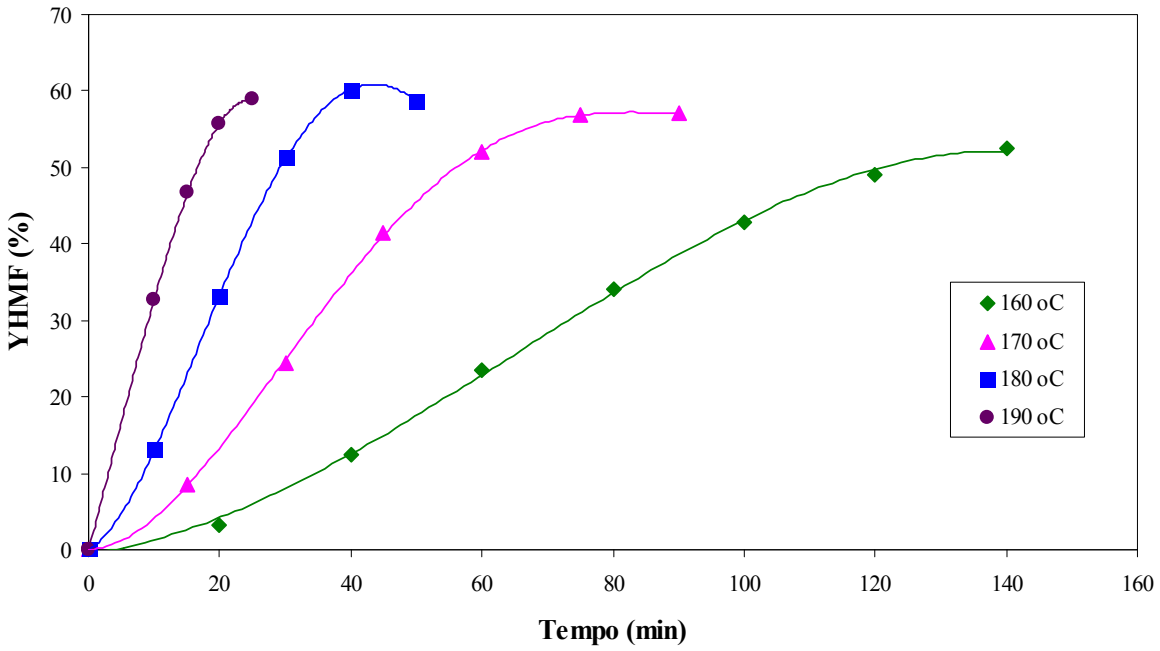



Figura 4.47 – Rendimento de 5-HMF em função da temperatura na desidratação de solução aquosa contendo10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas.

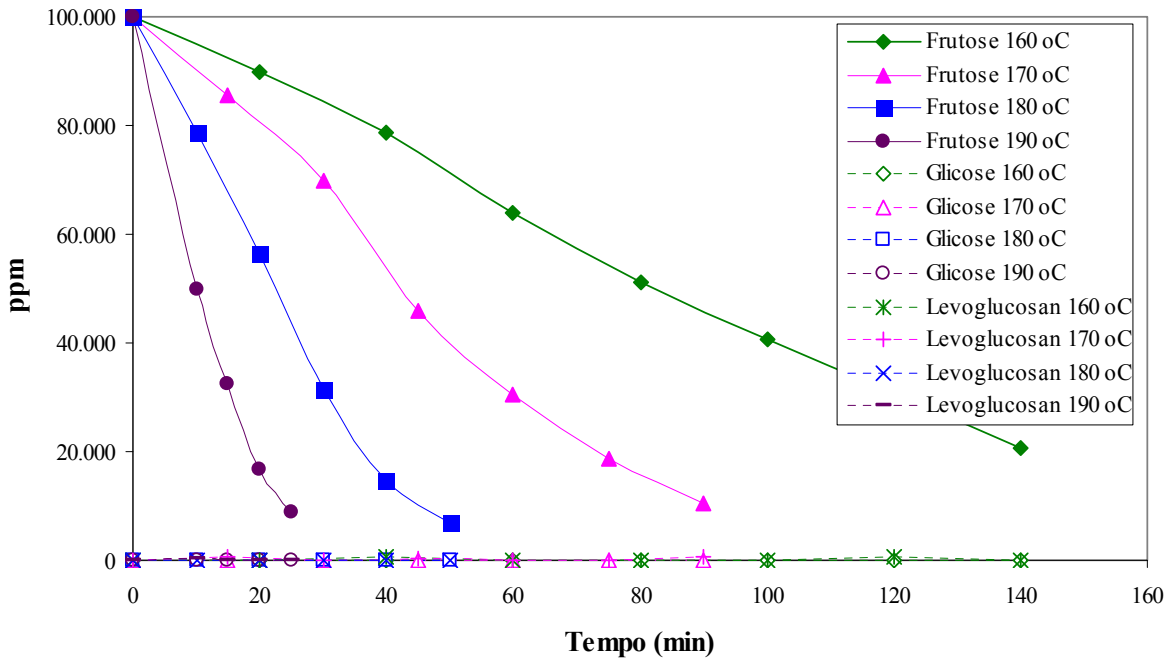



Figura 4.48 – Perfis de concentração de glicose, frutose e levoglucosan em função do tempo para desidratação de solução aquosa contendo 10% (m/m) de frutose em diferentes temperaturas.

Com solução de 10% (m/m) de frutose como matéria-prima foi possível alcançar seletividade máxima de 82% (mol/mol) a 170 $^{o}$C e após 30 minutos (Figura 4.46). Nestas condições, o rendimento de 5-HMF foi de 24,5% (mol/mol) (Figura 4.47).

Observando os dados apresentados na Figura 4.48, nota-se que a formação de glicose e de levoglucosan são desprezíveis para todas as condições operacionais testadas. Sendo assim, assumindo a recirculação total da frutose não reagida, nas condições operacionais citadas acima, o processo operará com rendimento global de 5-HMF próximo a 80% (mol/mol) utilizando como carga uma solução de 10% (mol/mol) de frutose.

### 4.5.3. Estimativa do rendimento global resultante no sistema operando com reciclo no estado estacionário.

#### 4.5.3.1. *Solução 10% (m/m) de glicose*

Para o sistema operando com solução de 10% (m/m) de frutose como carga foi possível estimar o rendimento global de 5-HMF sem cálculos adicionais, visto que, a formação de outros sacarídeos no meio reacional é mínima. No entanto, esta situação não se aplica a sistemas operando com glicose, levoglucosan e sacarose como matérias-primas.

Utilizando glicose como matéria-prima, nas condições operacionais ótimas, ou seja, a 190 $^{o}$C e após 45 minutos de reação, as concentrações de glicose, levoglucosan e frutose no meio são de 79.625 e 4.044 e 0 ppm, respectivamente. Isto representa uma composição de sacarídeos de, aproximadamente, 95% de glicose e 5% de levoglucosan ((m/m) em base seca - relação molar levoglucosan/glicose de 5,6%).

Estimando que a concentração de levoglucosan na corrente de entrada do reator, operando em estado estacionário, chegue a, no máximo 15% (m/m) em base seca, foram realizados testes a 190 $^{o}$C, em reator batelada, utilizando composição de entrada de 100% glicose e 85% glicose/15% levoglucosan ((m/m) base seca), ambas com concentração inicial total de sacarídeos de 10% (m/m). Após 45 minutos, foram determinados o rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose, apresentados na Figura 4.49.

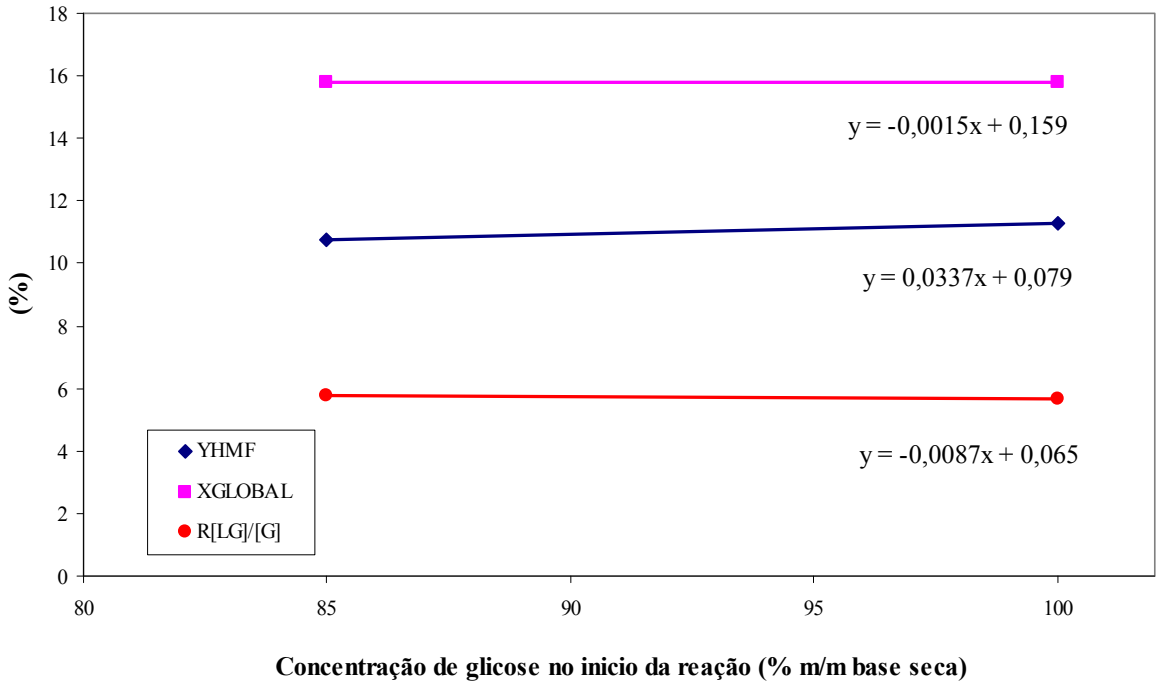



Figura 4.49 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose para reações a 190 $^{o}$C e 45 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose e levoglucosan.

Assumindo comportamento linear para as variações do rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose com a variação da composição de entrada para o intervalo em análise, foi programada uma rotina em *Visual Basic* (Figura 4.50) de forma a estimar o comportamento da unidade em operação contínua com recirculação desde o estado transiente até o estacionário.

```
Sub BM()
    Worksheets("balanço").Activate
    GLICOSENR = 0
    LEVONR = 0
    HMF = 0
    GLICOSEFRESCA = 100 'CHUTE INICIAL
    N = 0
    COUNTER = 0
    linha = 36

'REALIZAÇÃO DE ITERAÇÕES


For ITERAÇÃO = 1 To 500

    For N = 1 To 100

        LEVOIN = LEVONR
        GLICOSEIN = GLICOSEFRESCA + GLICOSENR
        COMPGLI = GLICOSEIN / (LEVOIN + GLICOSEIN)
        YHMF = 0.0337 * COMPGLI + 0.079
        HMF = YHMF * (GLICOSEIN + LEVOIN)
        XGLOBAL = -0.0015 * COMPGLI + 0.1595
        R = -0.0087 * COMPGLI + 0.0651
        LEVONR = ((GLICOSEIN + LEVOIN) * (1 - XGLOBAL)) / (1 + (1 / R))
        GLICOSENR = ((GLICOSEIN + LEVOIN) * (1 - XGLOBAL)) - LEVONR

   'ESCREVENDO OS RESULTADOS
        linha = linha + 1
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 2).Value = GLICOSEIN
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 3).Value = LEVOIN
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 5).Value = HMF
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 6).Value = GLICOSENR
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 7).Value = LEVONR
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 8).Value = XGLOBAL
        Worksheets("balanço").Cells(linha, 11).Value = GLICOSEFRESCA

     Next


    If HMF < 74.18 Then
        GLICOSEFRESCA = GLICOSEFRESCA + 0.1
    End If
    If HMF > 74.18 Then
        GLICOSEFRESCA = GLICOSEFRESCA - 0.1
    End If
    If HMF = 74.18 Then
        GLICOSEFRESCA = GLICOSEFRESCA
    End If


Next
```

Figura 4.50 – Rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima.

A rotina em *Visual Basic* realiza 500 iterações considerando a recirculação de glicose e levoglucosan a partir de uma estimativa inicial de vazão de glicose (glicose fresca) e considera para os cálculos das vazões, as funções de rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose. Caso a produção de 5-HMF após estas 500 iterações

seja inferior um valor alvo que, no caso era de 74,18 kmol/hora (vazão utilizada na avaliação técnico-econômica realizada anteriormente), a vazão de glicose fresca é aumentada de 0,1 mol/h e o processo é reiniciado. Caso a produção de 5-HMF seja maior do que o alvo, a vazão de glicose fresca é reduzida em 0,1 mol/h e o processo é reiniciado. A rotina realiza estes cálculos até que o alvo seja atingido. Neste momento, as vazões, composições, rendimentos e seletividades são apresentados em uma planilha em Excel e sob a forma gráfica (Figura 4.51).

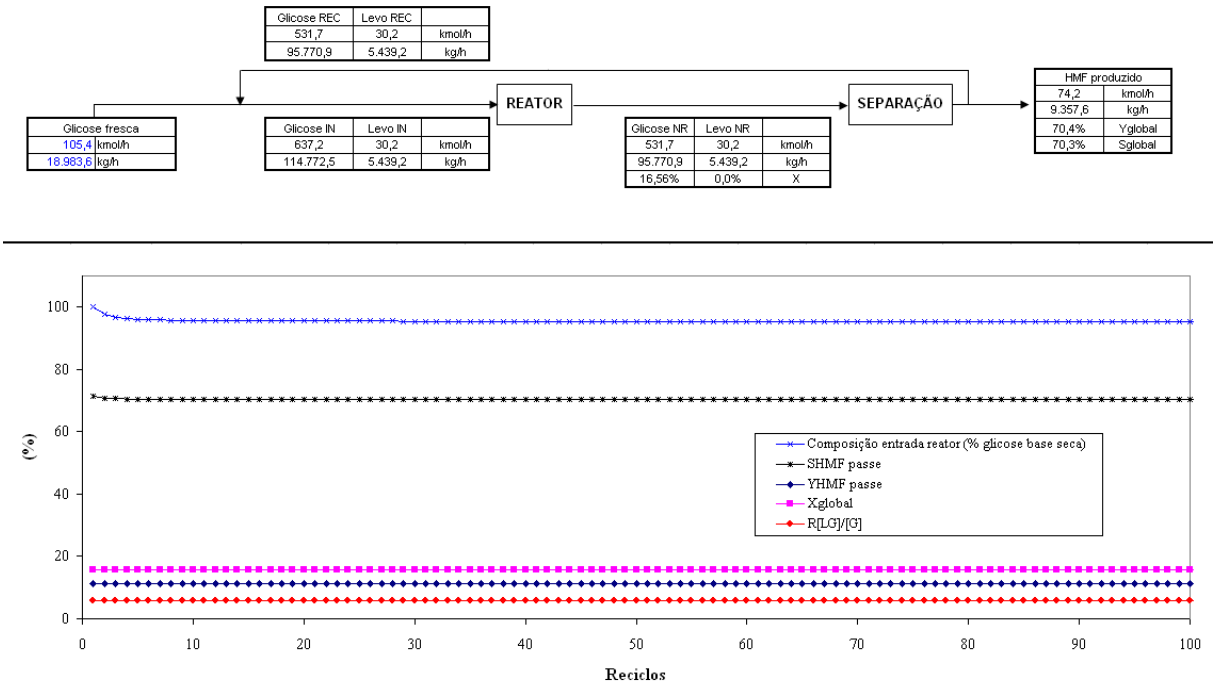



Figura 4.51 – Resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando glicose como matéria-prima.

Segundo a simulação, após o alcançar o estado estacionário, o rendimento de 5-HMF global no processo era de 70,4% (mol/mol) e a composição na entrada do reator era de 4,5% de levoglucosan e 95,5% de glicose ((m/m) em base seca).

De forma a confirmar esta estimativa, foi realizado um experimento adicional (R157) utilizando a composição de alimentação estimada pela simulação (95,5% de glicose e 4,5 % de levoglucosan (m/m) em base seca), temperatura de 190 $^{o}$C e 45 minutos do tempo de residência. Os resultados de rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose são mostrados sobre as curvas utilizadas na simulação (Figura 4.52).

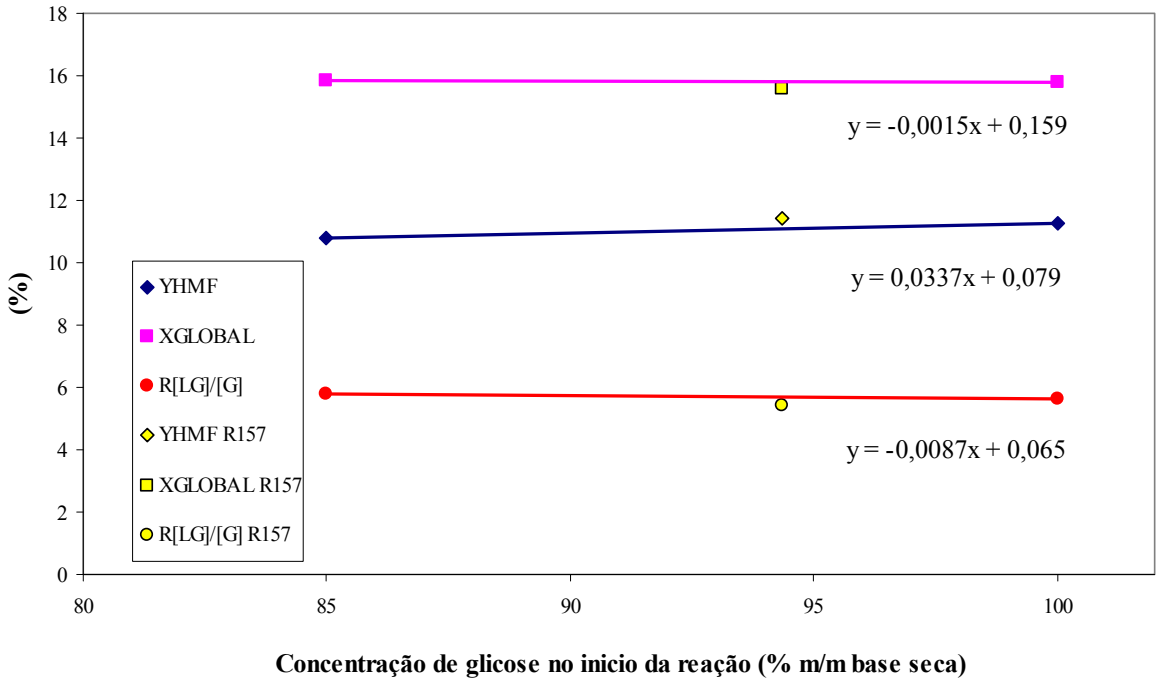



Figura 4.52 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 °C, 45 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 4,5% de levoglucosan e 95,5% de glicose.

Os resultados sugerem que quando a reação foi conduzida com composição de alimentação estimada pela simulação, tanto o rendimento de 5-HMF quanto a conversão global e a relação molar levoglucosan/glicose variaram linearmente dentro do intervalo analisado, como previsto. A simulação indica que o processo em estado estacionário operando com carga de 10% (m/m) de glicose a 190 °C e tempo de residência de 45 minutos terá um rendimento global de 5-HMF em torno de 70% (mol/mol).

#### 4.5.3.2. *Solução 10% (m/m) de levoglucosan*

O procedimento para estimativa do rendimento global de 5-HMF utilizando solução de 10% (m/m) de levoglucosan foi o mesmo utilizado para a glicose. No entanto, como se esperava uma variação maior da composição de sacarídeos na entrada do reator do que no caso da glicose, foram realizadas três reações preliminares com composições de levoglucosan/glicose de 0/100, 15/85 e 100/0 (% (m/m) base seca). Todos os três testes foram realizados com concentração de sacarídeos totais de 10% (m/m) e nas condições ótimas de operação

determinadas na seção 4.6.2.3, ou seja, 190 °C e 40 minutos de reação. Os resultados são mostrados na Figura 4.53.

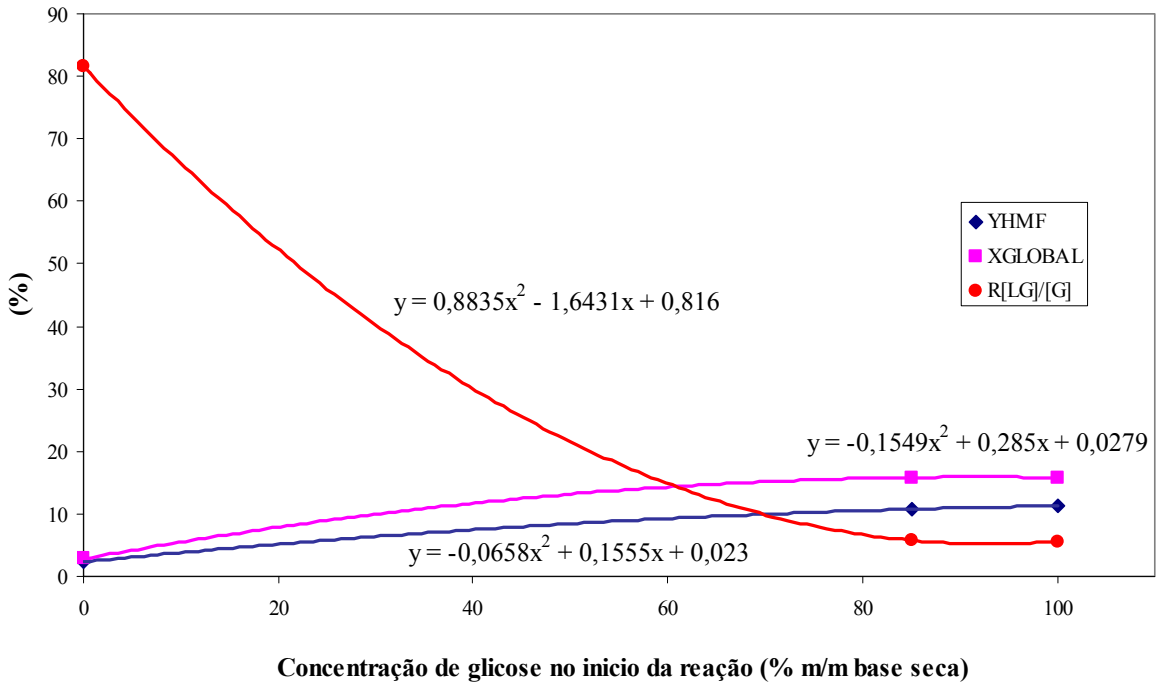
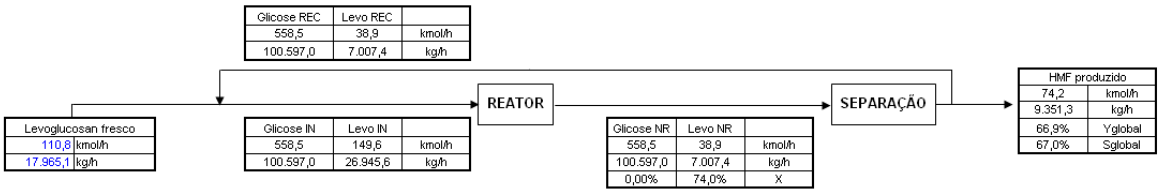



Figura 4.53 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose para reações a 190 °C e 40 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose e levoglucosan.

Com as funções de rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose ajustadas em função da composição inicial de glicose (% (m/m) base seca) foi realizada a simulação do processo operando com reciclo segundo rotina de *Visual Basic* similar a descrita na Figura 4.50. Novamente a meta foi a produção de 74,18 kmol/h de 5-HMF. A Figura 4.54 ilustra os resultados desta simulação.



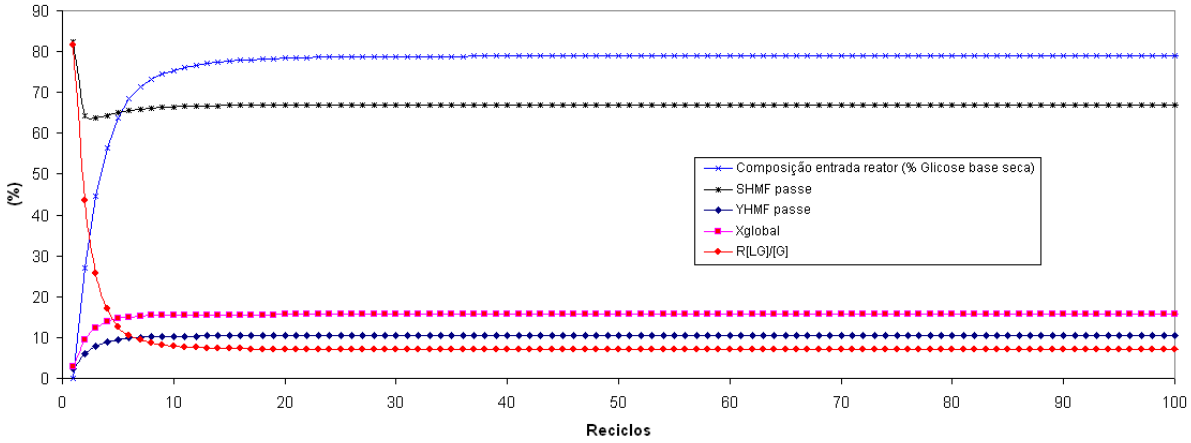




Figura 4.54 – Apresentação dos resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando levoglucosan como matéria-prima.

Segundo a simulação, após alcançar o estado estacionário, a corrente de entrada do reator é composta por 19,9% de levoglucosan e 80,1% de glicose ((m/m) base seca) e o rendimento global de 5-HMF obtido foi de 67% (mol/mol).

Para confirmar estas informações foi realizada nova reação (R171) com valores de composição de entrada de 80% glicose e 20% levoglucosan ((m/m) base seca), temperatura de 190 $^{o}$C e 40 minutos do tempo de residência. Os resultados de rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose são mostrados sobre as curvas utilizadas na simulação (Figura 4.55).

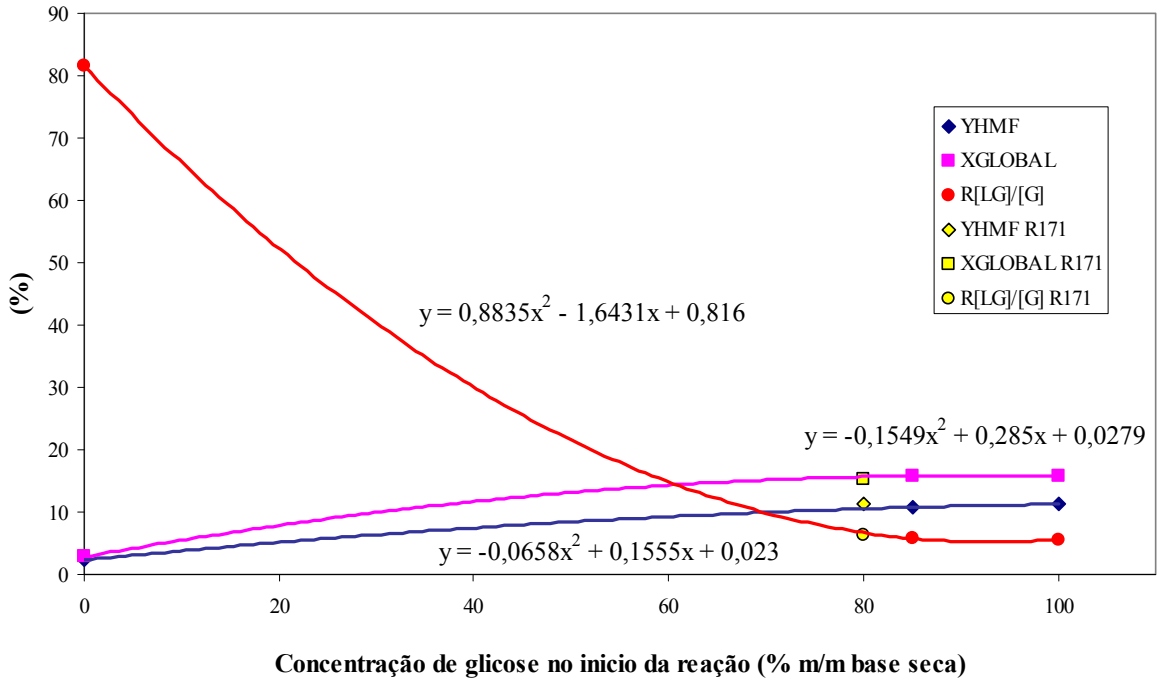



Figura 4.55 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 °C, 40 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 20% de levoglucosan e 80% de glicose.

Assim como no caso da glicose como carga, a reação com a composição de entrada estimada pela simulação confirmou que os ajustes das funções de rendimento de 5-HMF, conversão global e relação molar levoglucosan/glicose com a composição de entrada possuem uma correlação válida. A simulação indica que o processo em regime permanente, operando com carga de 10% (m/m) de levoglucosan a 190 °C e tempo de residência de 40 minutos, terá um rendimento global de 5-HMF em torno de 67% (mol/mol).

#### 4.5.3.3. *Solução 10% (m/m) de sacarose*

Para o caso da sacarose, como carga é mais complexa do que as anteriores, em função da presença significativa de frutose no meio além do levoglucosan e da glicose, se faz necessária a introdução de mais uma equação ao sistema. Portanto, para este caso, a estimativa do rendimento global de 5-HMF com reciclo no estado estacionário foi realizada de uma forma alternativa.

Inicialmente, foi realizada uma reação com carga de sacarose 10% (m/m), na condição ótima selecionada na seção 4.6.2.1, ou seja, 190 °C e 25 minutos de tempo de residência.

Rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose foram calculados e a composição de sacarídeos ao final desta reação foi utilizada no cálculo da composição de carga para uma próxima reação, acrescentando a sacarose fresca e mantendo a concentração total de sacarídeos de 10% (m/m) (simulação do primeiro reciclo). Em função do observado anteriormente, adotou-se como premissa que a sacarose é imediatamente convertida a frutose e glicose no meio reacional.

Este processo foi repetido diversas vezes até que fosse possível estabelecer funções das variações dos parâmetros calculados com a composição de glicose na entrada do reator. O resultado deste processo é mostrado na Figura 4.56.

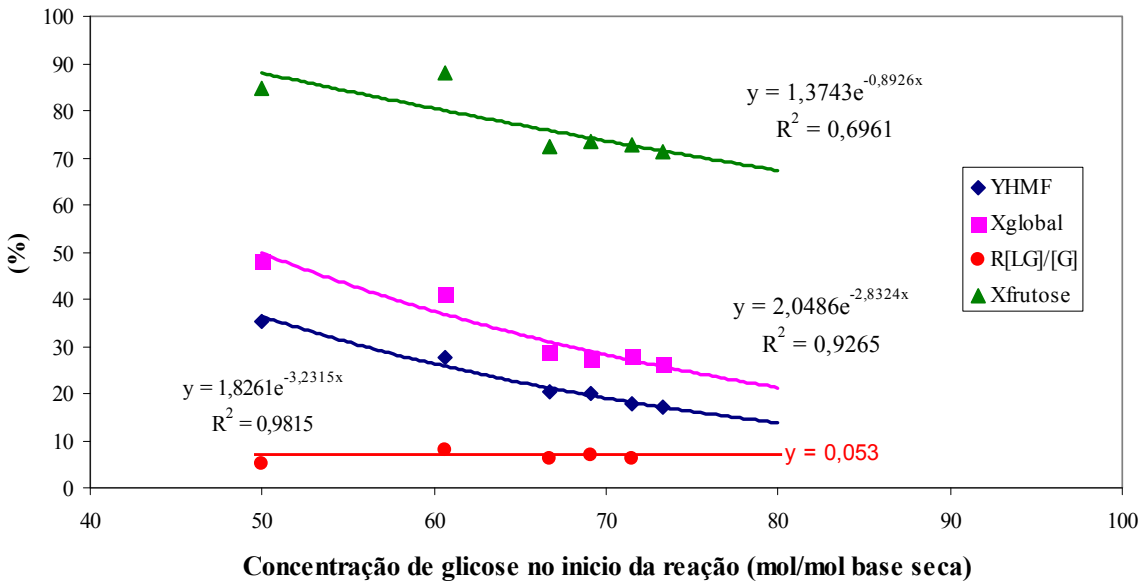



Figura 4.56 – Variação do rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose para reações a 190 °C e 25 minutos com concentração de sacarídeos de 10% (m/m) e composições diferentes de glicose.

A partir das expressões obtidas para rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose em função da composição inicial de glicose (% (m/m) base seca), foi realizada a simulação do processo operando com reciclo e em estado estacionário segundo rotina de *Visual Basic* similar a descrita na Figura 4.50. Novamente, a

meta foi a produção de 74,18 kmol/h de 5-HMF. A Figura 4.57 apresenta os resultados desta simulação.

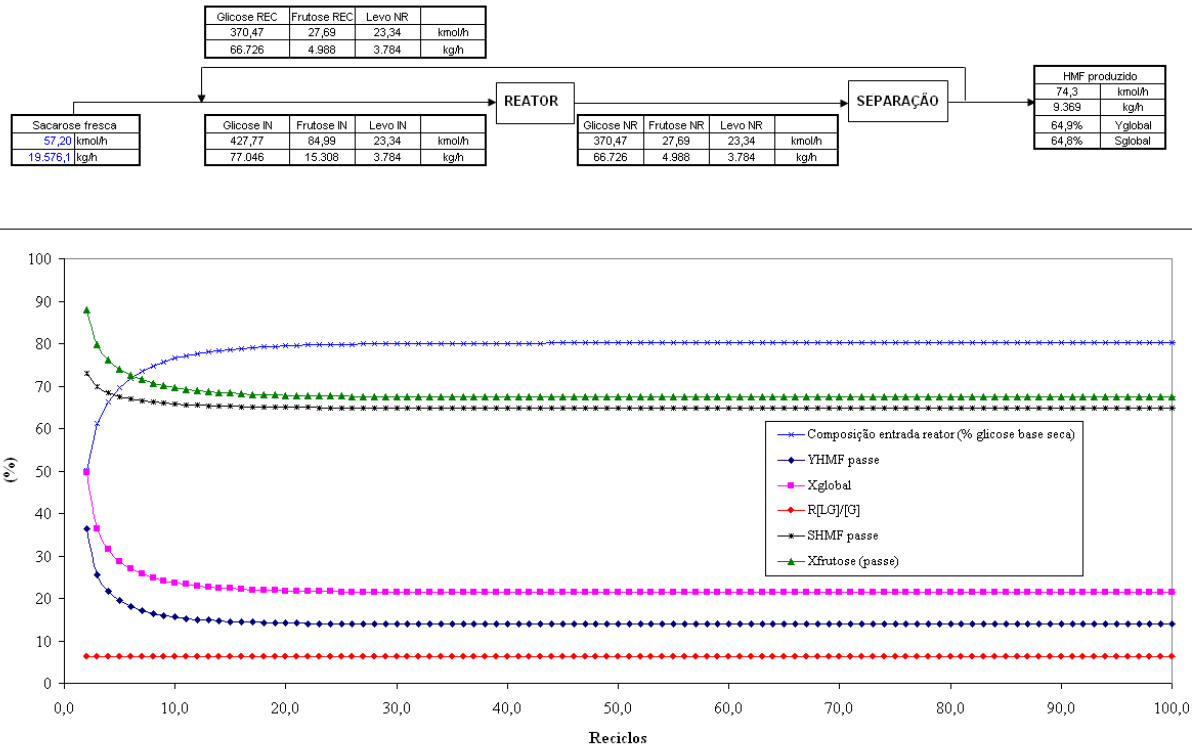



Figura 4.57 – Apresentação dos resultados calculados pela rotina em *Visual Basic* para estimativa de rendimento global resultante de 5-HMF utilizando sacarose como matéria-prima.

De acordo com a simulação, ao alcançar o estado estacionário, o rendimento global de 5-HMF será de 65% (mol/mol) e a composição de sacarídeos na entrada do reator será de 20,1% de sacarose, 5,2% de frutose, 71,3% de glicose e 3,4% de levoglucosan ((m/m) base seca).

Para confirmar os dados da simulação, foi realizado um novo experimento (R169) utilizando valores de composição de alimentação calculados pelo simulador, temperatura de 190 $^{o}$C e tempo de residência de 25 minutos. Os resultados de rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose são apresentados sobre as curvas utilizadas na simulação (Figura 4.58).

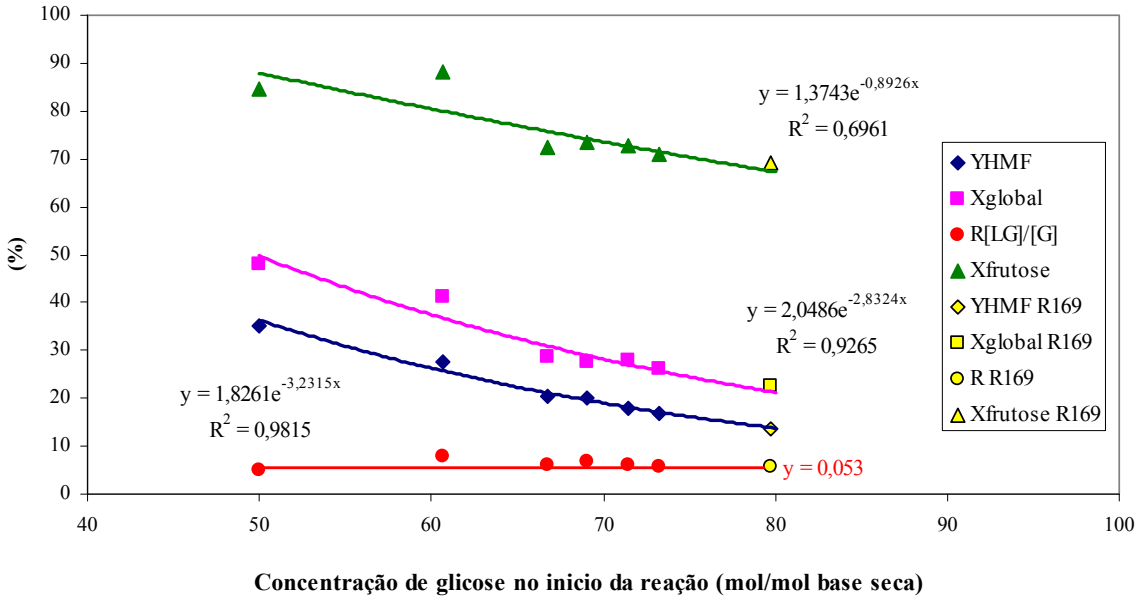



Figura 4.58 – Confirmação dos resultados da simulação: reação a 190 °C, 25 minutos, 10% (m/m) de sacarídeos totais, sendo 20,1% de sacarose, 5,2% de frutose, 71,3% de glicose e 3,4% levoglucosan ((m/m) base seca).

Novamente, a reação com a composição de alimentação estimada pela simulação confirmou que as funções de rendimento de 5-HMF, conversão global, relação molar levoglucosan/glicose e conversão de frutose são válidas. A simulação indica que o processo em estado estacionário, operando com carga de 10% (m/m) de sacarose a 190 °C e tempo de residência de 20 minutos terá um rendimento global de 5-HMF em torno de 65% (mol/mol).

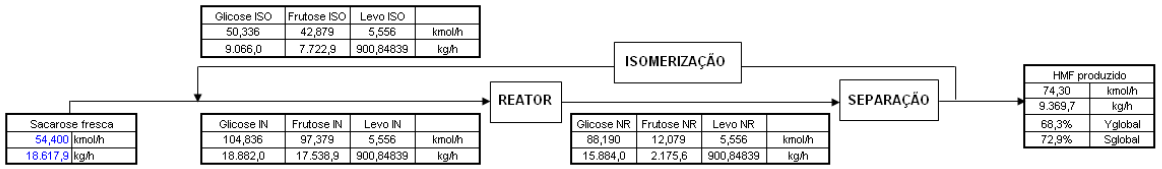
A diminuição do rendimento global de 5-HMF deve estar diretamente associada ao aumento da concentração relativa de glicose na entrada do reator em operação contínua. Esta diminuição pode ser minimizada aumentando-se a concentração de frutose na corrente de recirculação através da isomerização da glicose presente na mesma. Esta reação, usualmente realizada empregando-se enzimas (isomerases), ácidos de Lewis ou catalisadores básicos, permite aumentar o teor de frutose na corrente a valores próximos da concentração de equilíbrio termodinâmico que é de, aproximadamente, 50% (mol/mol) (DEMERDASH *et al.*, 1992).

Muito embora o equilíbrio termodinâmico da isomerização de glicose a frutose seja em torno de 50%, industrialmente a reação é economicamente limitada a rendimentos de frutose de

42% (com 50% de conversão de glicose) em função da tecnologia enzimática atualmente empregada (ZHANG *et al*., 2004). Esta tecnologia, embora seja a preferida industrialmente, possui algumas desvantagens como controles rígidos de pH (entre 7,0 e 8,0) e temperatura, exigem a remoção de impurezas em função de desativação das enzimas e possuem elevados custos relativos às enzimas (MOLINER *et al*., 2010).

Sendo assim, iniciativas no desenvolvimento de catalisadores não enzimáticos mais ativos, de menor custo e mais robustos vem sendo conduzidas por diversos pesquisadores. Dentre elas pode-se citar a utilização de titanosilicatos permitindo a obtenção de frutose com seletividade de 84% com conversão de glicose de 48% (mol/mol) a 200 $^{o}$C (LIMA *et al*., 2008) e zeólitas X trocadas com sódio, permitindo a obtenção de seletividade de 86% de frutose para uma conversão de glicose de 20% a 95 $^{o}$C (MOREAU *et al*., 2000). No entanto, a tecnologia enzimática ainda continua sendo a mais utilizada atualmente.

Assumindo que seja instalada uma unidade de isomerização na linha de recirculação de sacarídeos para o processo simulado anteriormente (sacarose como carga) e admitindo uma composição de saída similar à alcançada no processo enzimático (42% frutose, 50% glicose e 8% de perdas de glicose) pode-se estimar o novo rendimento global de 5-HMF no processo. Os resultados são apresentados na Figura 4.59.



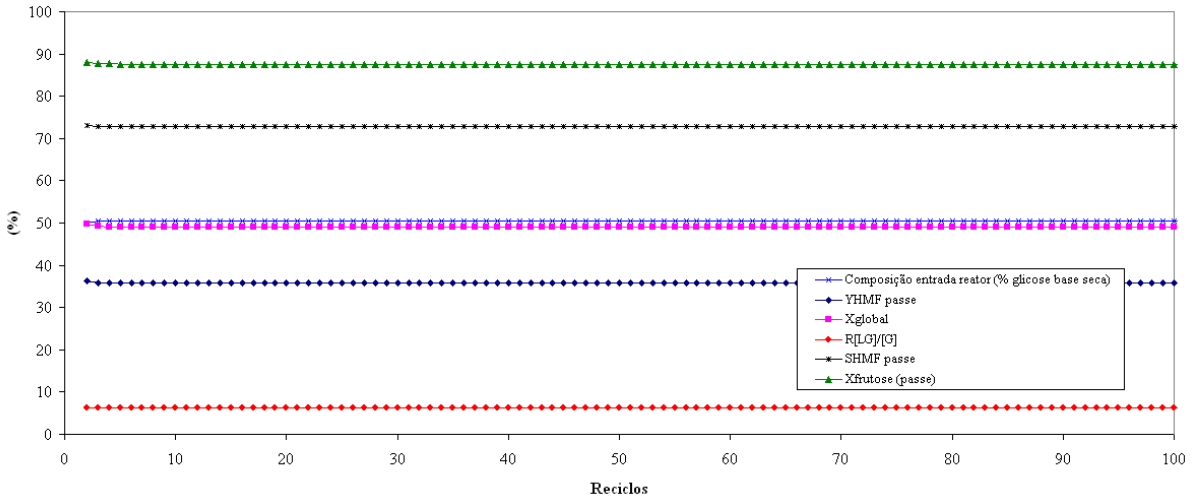




Figura 4.59 – Introdução de reator de isomerização na simulação de unidade de desidratação operando de forma contínua com sacarose 10% (m/m) como carga.

Como pode ser observado, o perfil de seletividade por passe quase não sofre redução durante a operação contínua com a presença da unidade de isomerização. O rendimento global de 5-HMF alcançado com esta alteração subiu de 65% para 68% (mol/mol), no entanto, passou a ser menor do que a seletividade por passe (73% (mol/mol)), em função das perdas de 8% de glicose assumidas para a isomerização.

É importante ressaltar que, caso a opção pela instalação de um reator para isomerização de glicose seja adotada e, consequentemente, a concentração de glicose na corrente de recirculação seja próxima a 50%, pode-se utilizar as condições operacionais onde a seletividade de 5-HMF é máxima para a desidratação de sacarose (180 $^{o}$C e 30 minutos de tempo de residência), conforme discutido na seção 4.6.2.1.

A introdução de um reator de isomerização no processo depende de uma nova avaliação econômica que levará em conta o maior investimento, custo de operação e o ganho de rendimento global do processo. Obviamente, a opção por isomerizar a corrente de recirculação também é válida para a utilização das demais matérias-primas avaliadas neste estudo.

A tabela 4.9 resume os resultados de obtidos pelas simulações para as diferentes matérias-primas utilizadas e a Figura 4.60 posiciona os resultados de rendimento global de 5-HMF alcançados em relação aos obtidos na literatura. É importante ressaltar que, embora os resultados deste trabalho tenham sido alocados na tecnologia de "Rotas aquosas com catalisadores ácidos", nenhum catalisador foi utilizado, apenas água aquecida em estado subcrítico.

Tabela 4.9 – Resumo dos resultados obtidos pelas simulações para diferentes matérias-primas.

| | | Matéria-Prima | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Sacarose | Glicose | Frutose | Levoglucosan |
| $Y_{HMF}$ global | | 65% | 70% | 82% | 67% |
| Temperatura de reação ($^oC$) | | 190 | 190 | 170 | 190 |
| Tempo de reação (min) | | 25 | 45 | 30 | 40 |
| Compos. Alimentação (% m/m) | Sacarose | 20,1 | --- | --- | --- |
| | Glicose | 71,3 | 95,5 | --- | 80,1 |
| | Frutose | 5,2 | --- | 100 | --- |
| | Levoglucosan | 3,4 | 4,5 | --- | 19,9 |

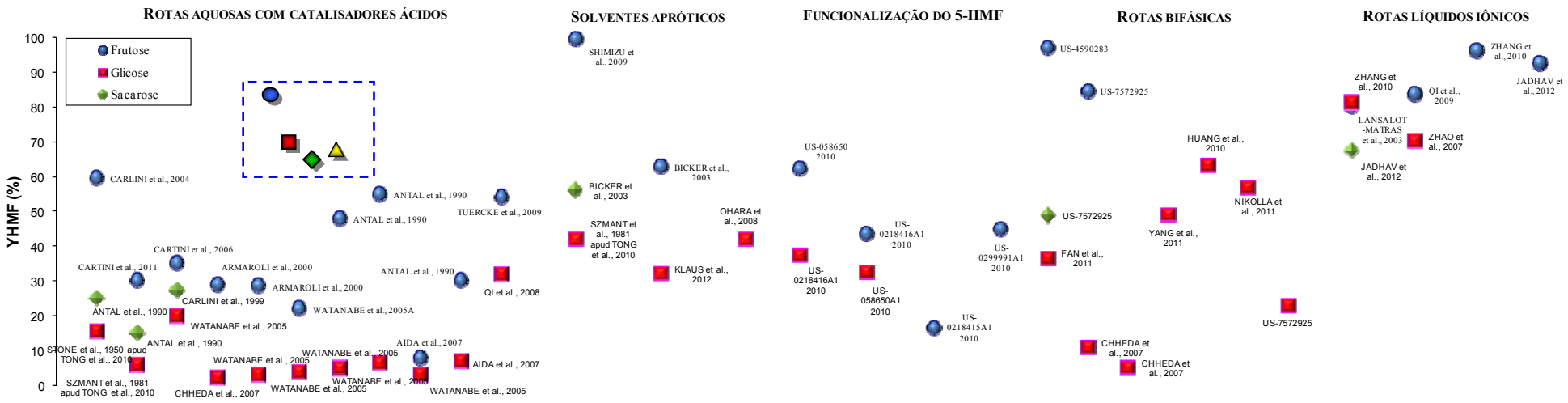



Figura 4.60 – Posicionamento dos resultados de rendimentos globais de 5-HMF alcançados em relação aos obtidos na literatura através de diferentes rotas de desidratação de sacarídeos.

### 4.5.4. Configurações finais para o processo de produção de 2,5-FDCA em meio aquoso com diferentes matérias-primas

Considerando-se o exposto na seção anterior, dependendo da matéria-prima e da opção pela introdução ou não de um reator de isomerização é possível estabelecer diferentes configurações para o processo.

Utilizando-se sacarose como matéria-prima (10% (m/m)), o reator de desidratação deve operar a 190 $^{o}$C, 200 psia e com tempo de residência de 25 minutos. Nestas condições, a sacarose é clivada em glicose e frutose e parte da glicose gerada ainda forma levoglucosan.

As moléculas de sacarídeos formadas são em seguida desidratadas a 5-HMF dentro do mesmo reator. Outros compostos como o furfural, oligômeros (material húmico) e ácidos orgânicos também são formados durante o processo. Sendo assim, após a etapa de desidratação, a corrente é resfriada, o pH do meio é ajustado para próximo de 7,0 com uma solução alcalina ($Na_2CO_3$, $Ca(OH)_2$, NaOH ou KOH, por exemplo) ou com um leito de resina de troca iônica e, em seguida, o material húmico e sais formados são filtrados.

Após o ajuste de pH e a etapa de filtração, a corrente é constituída de, basicamente, glicose, frutose e levoglucosan não reagidos e 5-HMF formado. Esta corrente é então alimentada com uma velocidade espacial de 0,5 h $^{-1}$ a um leito de resina de troca iônica contendo a resina ácida comercial Amberlyst 70 que, após processo de troca iônica com $Ca^{2+}$ é capaz de separar 5-HMF formado dos sacarídeos, a temperatura ambiente, sem que haja perdas por degradação.

Por possuir menor afinidade com a resina de troca iônica do que o 5-HMF, os sacarídeos eluem primeiro. O 5-HMF adsorvido na resina é então removido com fluxo de água pura. Os leitos de resina podem operar de forma intermitente, como em um sistema de PSA (*pressure swing adsorption*) para separação de hidrogênio ou sob a forma de leito móvel simulado.

Os sacarídeos separados podem ser diretamente realimentados ao reator de desidratação (abordagem 1A) ou podem ser primeiramente alimentados ao reator de isomerização (abordagem 1B). A Figura 4.61 ilustra as duas opções.

A unidade operando sem o reator de isomerização pode alcançar um rendimento global de 5-HMF de 65% (mol/mol) no estado estacionário. Optando-se por utilizar um reator de isomerização com composição de saída similar a alcançada no processo enzimático (42%

frutose, 50% glicose e 8% de perdas de glicose) é possível aumentar o rendimento global de 5-HMF para, aproximadamente 70% (mol/mol) no estado estacionário.

Uma alternativa ao reator de isomerização seria a adição de frutose fresca (sólida dissolvida ou xarope (HFCS – *high fructose corn syrup*)) no efluente da seção de separação. A opção mais adequada deverá ser escolhida após estudo de viabilidade técnica e econômica.

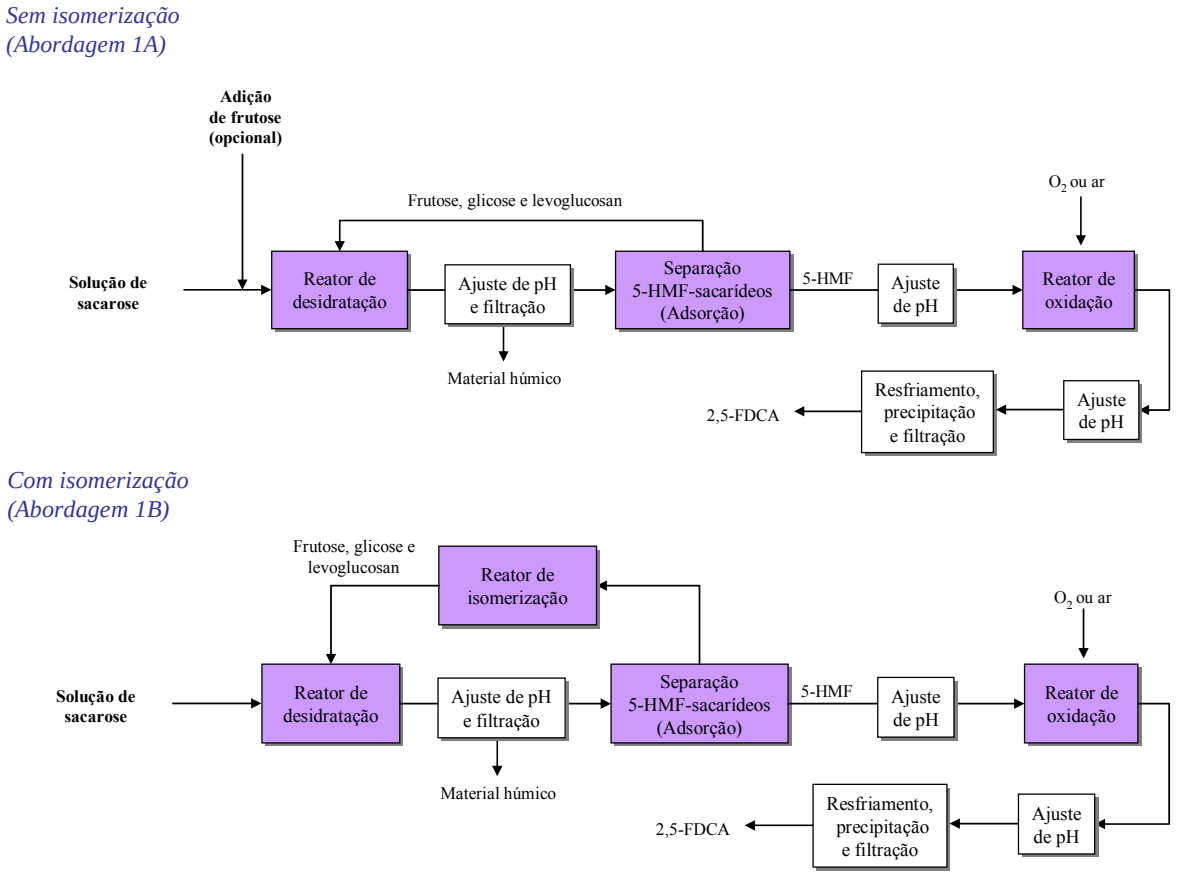



Figura 4.61 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando sacarose como matéria-prima.

A solução aquosa de 5-HMF que deixa a seção de separação segue, então, para a seção de oxidação. A oxidação é realizada mais facilmente em meio alcalino, porém também pode ser realizada em meio neutro ou ácido, desde que as condições operacionais sejam alteradas. Caso a opção pelo meio alcalino seja feita, deve-se realizar uma correção de pH utilizando, por exemplo, soluções alcalinas de $Na_2CO_3$, $Ca(OH)_2$, NaOH, KOH e etc.

A solução aquosa de 5-HMF com pH corrigido é, então, misturada com uma corrente de ar, ar enriquecido em oxigênio ou oxigênio puro e enviada a um reator de leito fixo com catalisador heterogêneo metálico suportado como, por exemplo, platina, paládio, rutênio, ouro, níquel

(DAVIS *et al*., 2010, MARAT *et al*., 1990, LEUPOLD, *et al*., 1989, LILGA *et al*., 2010), óxidos metálicos (CARLINI *et al*., 2005), ou um catalisador metálico mássico como níquel Raney ou cobre Raney. Ao invés do reator de leito fixo, pode ser utilizado um reator de mistura empregando catalisadores metálicos homogêneos.

Após a etapa de oxidação, o pH do efluente é ajustado de forma que a solução fique neutra ou ácida permitindo assim a precipitação do 2,5-FDCA produzido após resfriamento. O 2,5-FDCA e as impurezas são separados por filtração e lavagem com água. A água de processo retorna para ser misturada com a solução de biomassa e ser realimentada ao reator de desidratação.

Em uma segunda abordagem, o reator de desidratação operando 170 $^{o}$C, 150 psia e tempo de residência de 30 minutos é alimentado com uma solução de 10% (m/m) de frutose, podendo esta ser sólida dissolvida ou xarope (HFCS). Após desidratação a 5-HMF, ajuste de pH e filtração, a frutose não reagida é separada do 5-HMF no leito de resina de troca iônica, como descrito anteriormente. A solução de frutose separada retorna diretamente ao reator de desidratação (sem a etapa de isomerização), ao passo que o 5-HMF segue para a seção de oxidação, filtração e lavagem como descrito anteriormente. Nesta abordagem, o rendimento global de 5-HMF é de 82% (mol/mol) no estado estacionário e as formações de glicose e levoglucosan a partir da frutose são irrelevantes. A Figura 4.62 ilustra esta opção de processo.

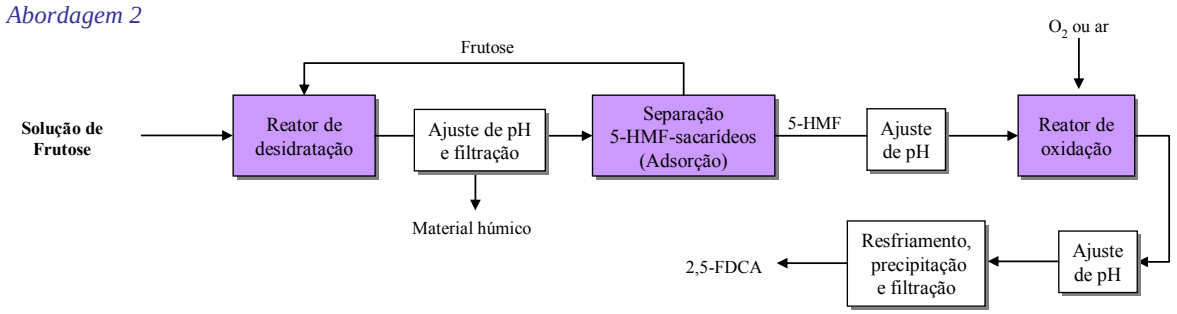



Figura 4.62 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de frutose como matéria-prima.

Em uma terceira abordagem, o reator de desidratação operando a 190 $^{o}$C, 200 psia e 45 minutos de tempo de residência é alimentado com uma solução de 10% (m/m) de glicose, podendo esta ser sólida dissolvida, xarope, oriunda de um processo como a hidrólise de material lignocelulósico (PI 0505299 ; PCT/BR2010/000334; PI0805560-2) ou hidratação de

levoglucosan oriundo da pirólise rápida de biomassa (HELLE *et al.*, 2007). Neste caso, assim como na primeira abordagem, uma parte da glicose forma levoglucosan que é, em seguida, novamente reidratado a glicose. Após desidratação da glicose em 5-HMF, ajuste de pH e filtração, a glicose e o levoglucosan não reagidos são separados do 5-HMF no leito de resina de troca iônica, como descrito anteriormente. A solução de glicose e levoglucosan separada retorna diretamente ao reator de desidratação (podendo ou não ser adicionada solução de frutose para aumento de rendimento e seletividade de 5-HMF), ao passo que o 5-HMF é enviado à seção de oxidação, filtração e lavagem (Abordagem 3A) como descrito previamente. Neste caso o rendimento global de 5-HMF alcançado é de 70% (mol/mol) no estado estacionário.

Caso seja feita a opção pelo processo com isomerização (Abordagem 3B), a solução de glicose é alimentada antes do reator de isomerização. Após a passagem pelo reator de desidratação, a corrente é separada no leito de resina de troca iônica e retorna ao reator de isomerização juntamente com a corrente de glicose fresca. A Figura 4.63 ilustra essas opções de processo.

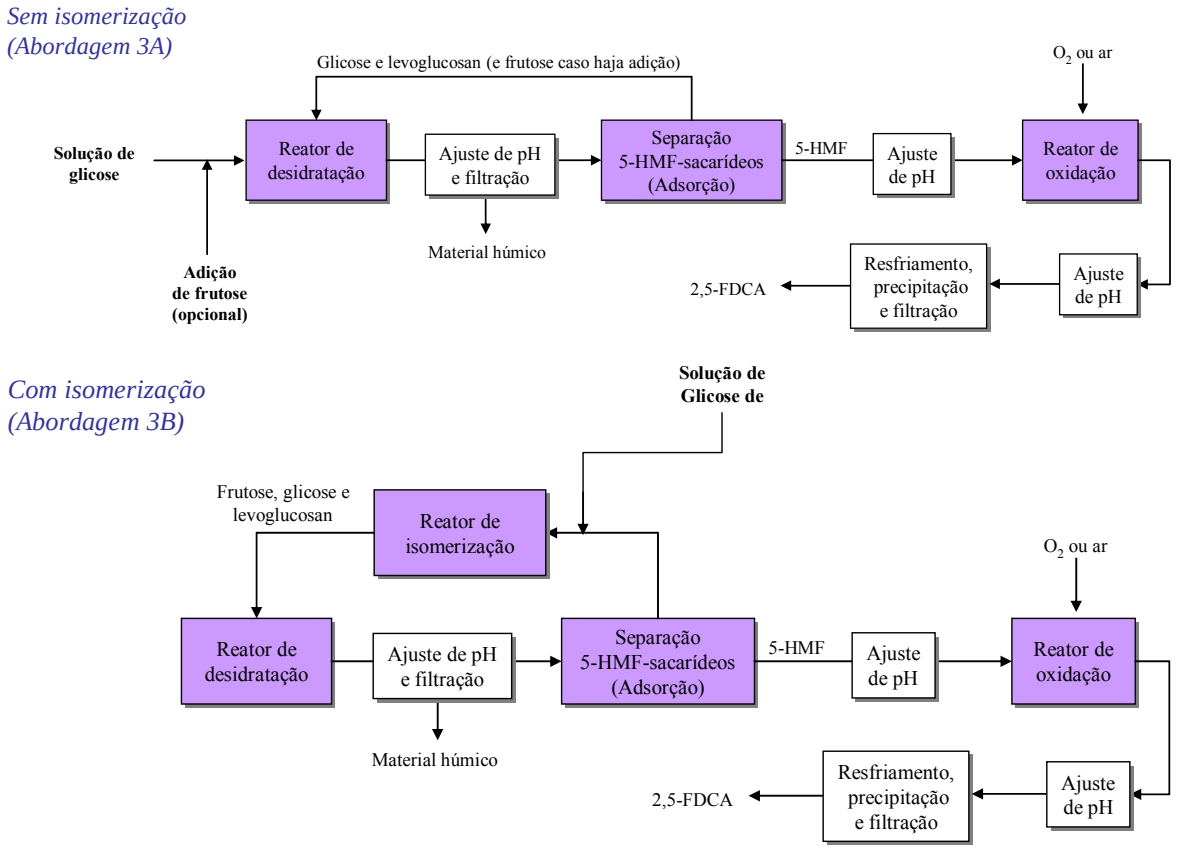



Figura 4.63 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de glicose como matéria-prima.

Em uma quarta abordagem, o reator de desidratação operando a 190 $^{o}$C, 200 psia e 40 minutos de tempo de residência é alimentado com uma solução de 10% (m/m) de levoglucosan.

O efluente do reator passa por ajuste de pH e filtração antes de ser enviado ao leito de resina de troca iônica para separação da glicose e levoglucosan não reagidos e 5-HMF, como descrito anteriormente. A solução de glicose e levoglucosan separada retorna diretamente ao reator de desidratação (podendo ou não ser adicionada solução de frutose para aumento de rendimento e seletividade de 5-HMF), ao passo que o 5-HMF segue para a seção de oxidação, filtração e lavagem (Abordagem 4A) como descrito previamente. Nestas condições, o rendimento global de 5-HMF é de 67% (mol/mol) no estado estacionário. Caso seja feita a opção pelo processo com isomerização (Abordagem 4B), o levoglucosan deve ser hidratado em um reator em separado com catalisadores ácidos como descrito na literatura (HELLE *et al*., 2007) para que possa ser convertido a glicose antes de ser alimentado ao reator de isomerização.

Após hidratação do levoglucosan, a glicose formada é adicionada ao efluente da separação e segue para a isomerização onde parte da glicose será transformada em frutose. O efluente do reator de isomerização alimenta o reator de desidratação e, após reação, é separado no leito de resina de troca iônica. A glicose e o levoglucosan separados retornam ao reator de isomerização ao passo que o 5-HMF produzido segue para a oxidação como descrito anteriormente. A Figura 4.64 ilustra estas opções de processo.

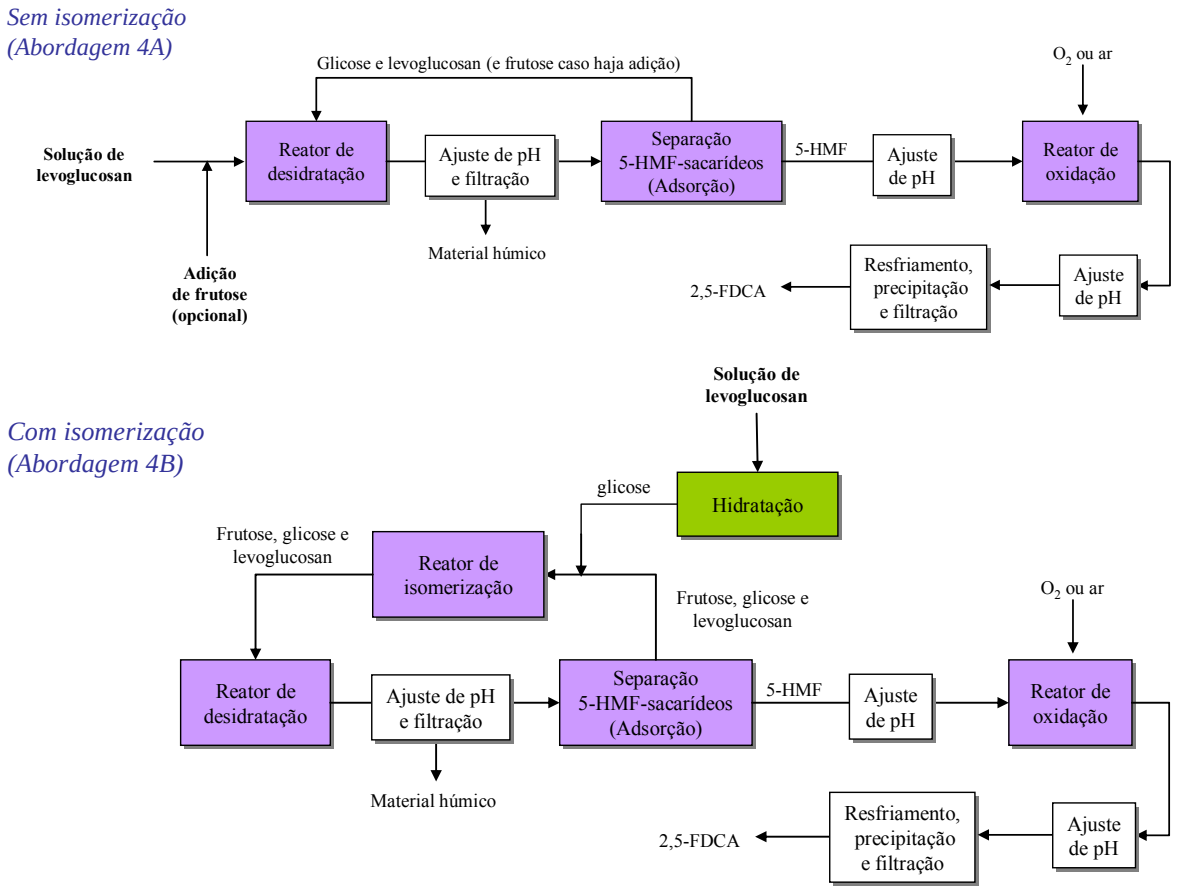



Figura 4.64 – Processo integrado de produção de 2,5-FDCA utilizando de levoglucosan como matéria-prima.

Além das quatro abordagens descritas acima, é possível operar a unidade com diversas combinações entre as matérias-primas mencionadas. No entanto, a condição operacional ótima que atende ao critério de seletividade máxima de 5-HMF deverá ser determinada.

# CAPÍTULO V

## Conclusões e sugestões

### 5.1. CONCLUSÕES

A estruturação de um processo integrado de produção de 2,5-FDCA a partir de fontes renováveis passa, necessariamente, pela compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos. Como a etapa final de oxidação do 5-HMF a 2,5-FDCA é descrita na literatura como simples e com altos rendimentos, o foco desta tese foi dado à etapa de síntese do 5-HMF por desidratação de sacarídeos.

No processo integrado proposto, a água em estado subcrítico desempenha um papel fundamental atuando simultaneamente como solvente e catalisador. Os íons hidrônio provenientes da água dissociada em altas temperaturas são capazes de iniciar as reações de caráter ácido, sendo estas aceleradas pela formação de ácidos orgânicos provenientes da reidratação do 5-HMF gerado.

Desta forma, em meio aquoso foi possível observar que o levoglucosan é hidratado a glicose que é, em seguida, desidratada a 5-HMF. Já a sacarose é imediatamente clivada a glicose e frutose que são, em seguida, desidratadas também a 5-HMF. Além das reações de caráter

ácido mencionadas acima, foi observada também a isomerização de glicose a frutose. Esta reação, por sua vez, é catalisada pelos íons hidroxila também gerados na dissociação da água.

Após avaliação dos efeitos de diferentes condições operacionais na síntese do 5-HMF em meio aquoso, foi avaliado também o uso de óxidos metálicos ($TiO_2$, $Nb_2O_5$, $TiO_2$ fosfatado e $Nb_2O_5$ fosfatado) como catalisadores. No entanto, o meio aquoso sem a adição de catalisadores sólidos foi o mais favorável à formação de 5-HMF devido à significativa desativação dos óxidos metálicos empregados.

Tendo em vista a viabilidade técnica da etapa de desidratação em meio aquoso sem adição de catalisadores e, sabendo que a etapa de oxidação também é realizada no mesmo meio reacional, a concepção inicial do processo tinha como base o rendimento máximo de 5-HMF sem separações intermediárias. No entanto, embora simples e com baixo investimento, esta concepção se mostrou pouco atrativa do ponto de vista econômico. Neste sentido, foram estabelecidas metas associadas a índices econômicos que passaram a direcionar os estudos.

Tendo como meta o rendimento de 5-HMF igual a 70% (mol/mol) utilizando sacarose de cana-de-açúcar como matéria-prima com concentração de 10% (m/m), a concepção do processo foi alterada de forma a permitir a operação em condições de máxima seletividade de 5-HMF. Para atender a estes requisitos, foi desenvolvido um eficiente sistema de separação de 5-HMF/sacarídeos por adsorção e dessorção com água, a temperatura ambiente, o que evita a degradação de 5-HMF e sacarídeos.

Tendo o processo de separação por adsorção tornando viável a operação da unidade com recirculação de sacarídeos não reagidos, curvas de seletividade de 5-HMF em função do tempo foram obtidas para diversas temperaturas, sendo possível assim a determinação das condições ótimas de operação da unidade. Após simulações da operação da unidade com reciclo de matéria-prima no estado estacionário em rotinas de *Visual Basic* e da confirmação dos resultados através de experimentos, os rendimentos globais de 5-HMF foram estimados.

Utilizando uma alimentação constituída de sacarose a 10% (m/m) (aproximadamente a composição do caldo-de-cana) é possível alcançar o rendimento global de 5-HMF de 65% (mol/mol). Caso seja introduzido ao processo um reator para a isomerização de glicose operando nas condições do processo enzimático (efluente com composição de 42% frutose, 50% glicose e 8% de perdas de glicose) de forma a aumentar o teor de frutose na corrente de recirculação, estima-se que o rendimento global de 5-HMF alcance valores próximos a 70% (mol/mol) no estado estacionário.

De forma a tornar o processo flexível em relação à matéria-prima, a mesma avaliação através das curvas de seletividade e de simulações em *Visual Basic* foi realizada para cargas de frutose, glicose e levoglucosan, todas a 10% (m/m).

Para a glicose, levoglucosan e frutose os rendimentos globais de 5-HMF estimados após atingir o estado estacionário com recirculação de sacarídeos não reagidos e sem o reator de isomerização são de 70, 67 e 82% (mol/mol), respectivamente.

Portanto, em última análise, o processo integrado proposto foi capaz de produzir o 2,5-FDCA de uma maneira simples e eficiente sem deixar de considerar aspectos econômicos. Além de permitir o uso de diferentes matérias-primas renováveis, também pode ser classificado como um "processo verde" visto que não utiliza solventes orgânicos nem catalisadores tóxicos e corrosivos, apenas água.

## 5.2. SUGESTÕES

Como continuação do desenvolvimento do processo proposto na direção de uma escala industrial, algumas etapas ainda devem ser realizadas. Sugere-se, portanto:

- Confirmação dos dados da simulação em unidade contínua operando com recirculação de sacarídeos não reagidos;
- Avaliação de diferentes resinas de troca iônica e de diferentes cátions de troca visando o aperfeiçoamento da separação de 5-HMF/sacarídeos;
- Avaliação de sistemas catalíticos de oxidação de 5-HMF em meio aquoso visando a redução do teor de metais nobres, estabilidade química e a redução do pH necessário a reação em meio alcalino;
- Avaliação da pureza do 2,5-FDCA gerado ao final do processo e o impacto de contaminantes nas seções de polimerização subsequentes;
- Desenvolvimento de catalisadores não enzimáticos mais eficientes ou enzimáticos menos sensíveis às condições do meio reacional para enriquecimento de corrente de frutose através da isomerização de glicose;

- Confirmação dos resultados encontrados em literatura para produção de bio-óleo de pirólise rápida com alta concentração de levoglucosan e avaliação do uso desta corrente no processo em questão, sem a necessidade de separação do levoglucosan;
- Condução de estudos em escala piloto;
- Realização de novo estudo de viabilidade técnica e econômica, mais detalhado.

# ANEXO I

## I.1. Cromatografia líquida

A Figura I.1 ilustra um cromatograma típico deste método de determinação de sacarídeos por cromatografia líquida e a Figura I.2 mostra uma calibração típica dos sacarídeos.

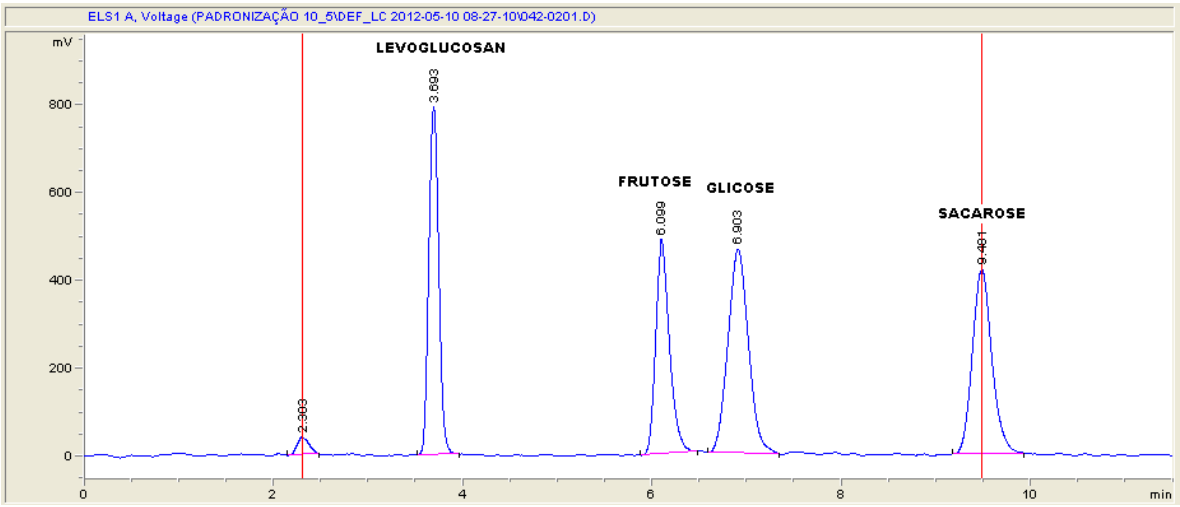



Figura I.1 – Cromatograma de diferentes sacarídeos em coluna Zorbax Carbohydrate com fase móvel composta de água (25%) e acetonitrila (75%)

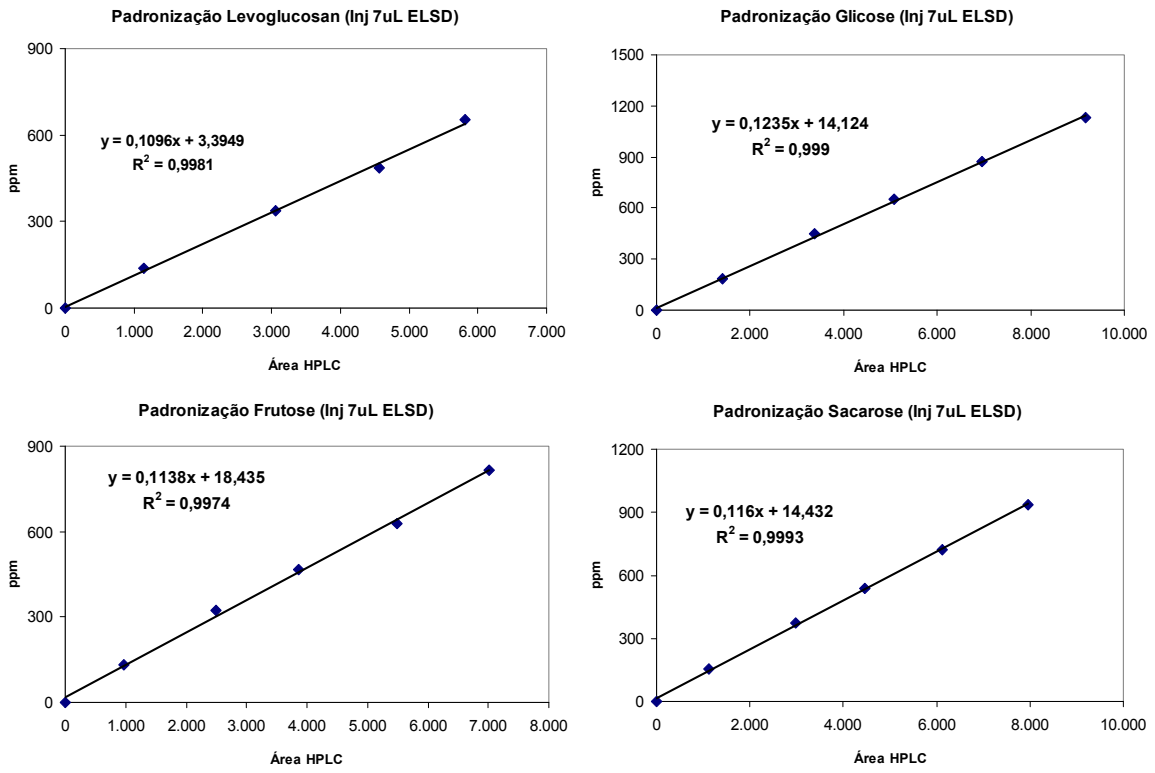



Figura I.2 – Calibrações por padronização externa de levoglucosan, frutose, glicose e sacarose.

A Figura I.3 ilustra um cromatograma típico com os tempos de retenção dos produtos gerados nas reações de desidratação de sacarídeos e na reação de oxidação do 5-HMF. A Figura I.4 mostra uma calibração típica dos mesmos produtos.

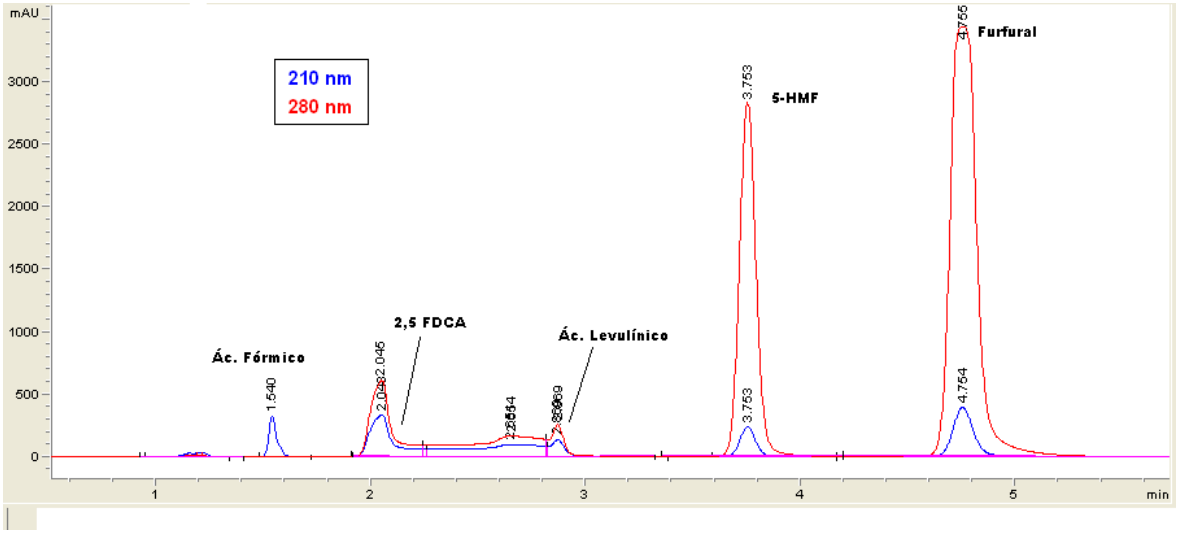



Figura I.3 – Cromatograma típico de diferentes sacarídeos em coluna Zorbax Eclipse plus C18 com fase móvel composta de água (75%), acetonitrila (10%) e metanol (15%).

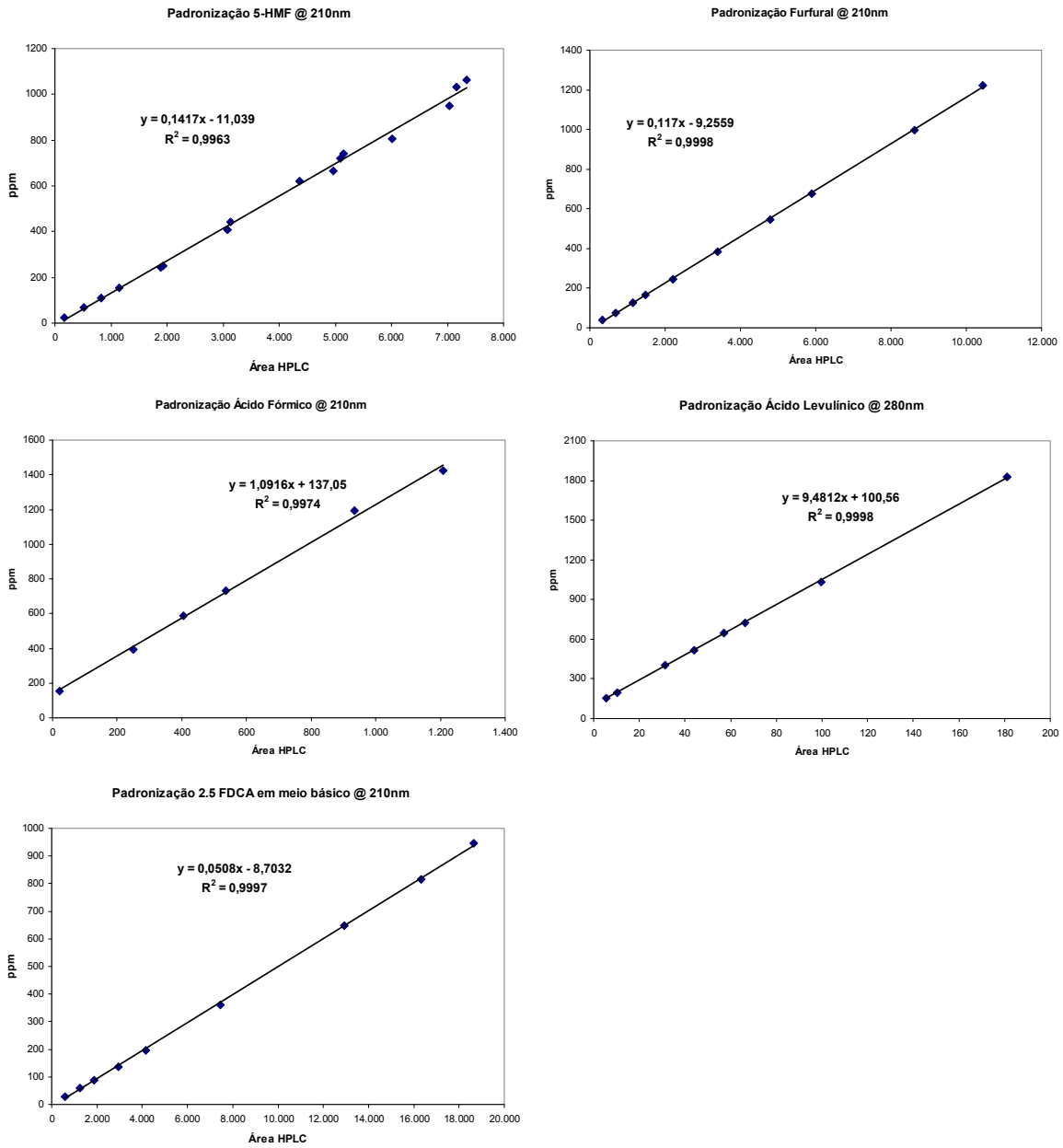



Figura I.4 – Calibrações por padronização externa de 5-HMF, 2,5-FDCA, furfural, ácido levulínico e ácido fórmico

## I.2. Cromatografia gasosa

A Figura I.5 apresenta um cromatograma típico com os tempos de retenção do levoglucosan e do 5-HMF para o método de cromatografia gasosa. A Figura I.6 apresenta as calibrações realizadas para estes compostos.

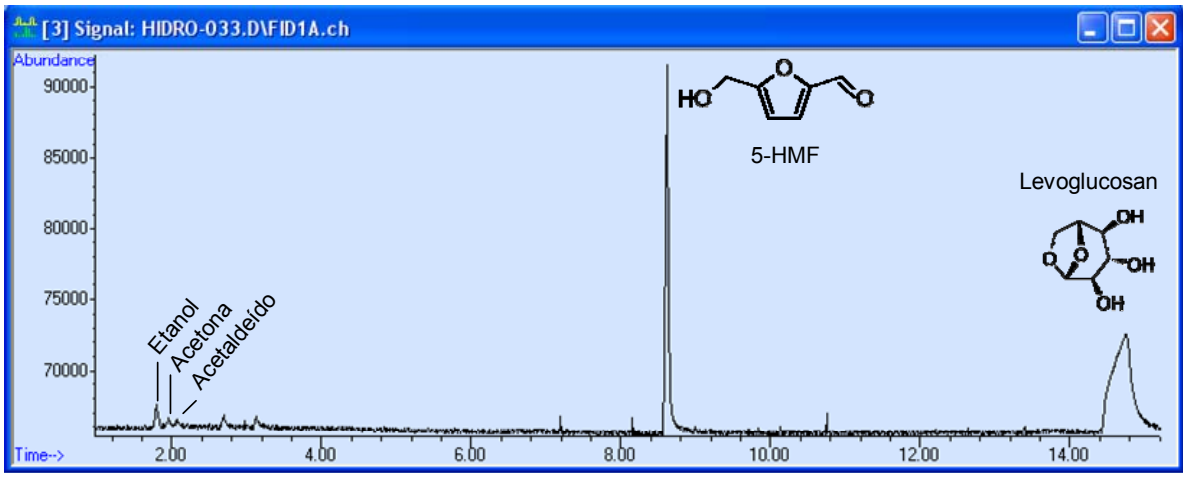



Figura I.5 – Cromatograma típico de reação de desidratação de levoglucosan.

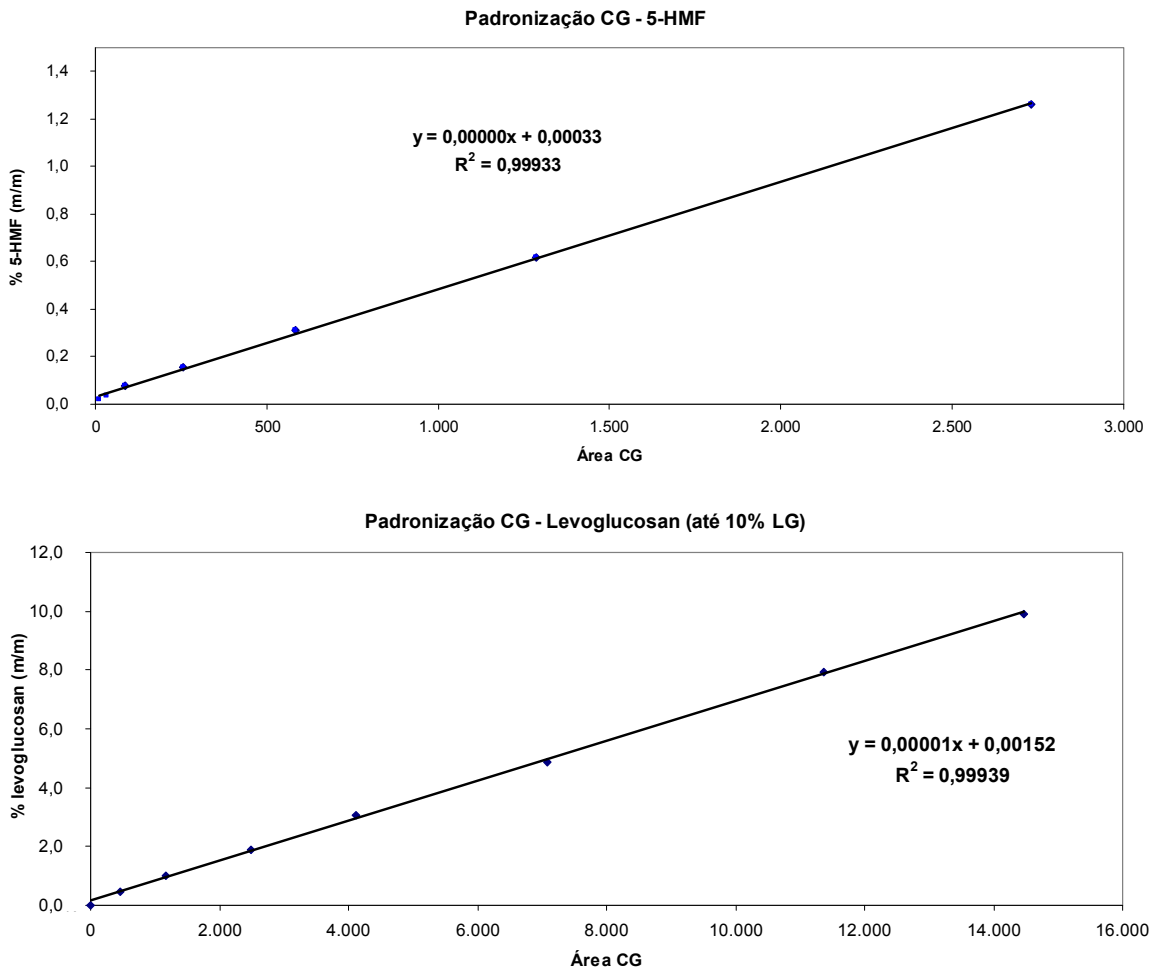



Figura I.6 – Calibrações por padronização externa de 5-HMF e levoglucosan em CG.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADJAYE, J.D.; BAKHSHI, N.N. Upgrading of a wood-derived oil over various catalyst. **Biomass and Bioenergy,** v.7, p.201-211, 1994.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS, ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás e biocombustíveis**, 2011.

AIDA, T.M.; SAITO, Y.; WATANABE, M.; TAJIMA, K.; NONAKA, T.; HATTORI, H.; ARAI, K. Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80MPa. **Journal of Supercritical Fluids,** v.40, p.381–388, 2007.

AIDA, T.M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M.; SAITO, Y.; KURODA, K.; NONAKA, T.; HATTORI, H.; SMITH JR, R.L.; ARAI, K. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400$^{o}$C and pressures up to 100MPa. **Journal of Supercritical Fluids**, v.42, p.110–119, 2007.

AMAROLI, T.; BUSCA, G.; CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A.M.R.; SBRANA, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v.151, p.233–243, 2000.

ANEX, R.P.; ADEN, A.; KAZI, F.K.; FORTMAN, J.; SWANSON, R.M.; WRIGHT, M.M.; SATRI, J.A.; BROWN, R.C.; DAUGAARD, D.E.; PLATON, A.; KOTHANDARAMAN, G.; HSU, D.D.; DUTTA, A. Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. **Fue**l, v.89, p.29–35, 2010.

ANTAL, M.J.; MOK, W.S.L. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furfuraldehyde from d-fructose and sucrose. **Carbohydrate Research**, v.199, p.91-109, 1990.

ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY, GEIER, D.F.; SOPER, J.G. **Method for purifying hydroxymethylfurfural using non-functional polymeric resins**, US 7897794 B2, 1 de março de 2011.

BALDAUF, W.; BALFANZ, U.; RUPP, M. Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries. **Biomass and Bioenergy**, v.7, p.237-244, 1994.

BARCLAY, T.; GINIC-MARKOVIV, M.; JOHNSTON, M.R.; COOPER, P.; PETROVSKY, N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in $D_2O$ using $^1H$ NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.347, p.136–141, 2012.

BERGOUGNOU, M.A.; GRAHAM, R.G. Fast pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.6, p.95-135, 1984.

BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. **Green Chemistry**, v.5, p.280–284, 2003.

BICKER, M.; KAISER, D.; OTT, L.; VOGEL, H. Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids,** v.36, p.118–126, 2005.

BOISEN, A.; CHRISTENSEN, T.B.; FUB, W.; GORBANEV, Y.Y.; HANSEN, T.S.; JENSEN, J.S.; KLITGAARD, S.K.; PEDERSEN, S.; RIISAGER, A.; STÅHLBERG, T.; WOODLEY, J.M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chemical engineering research and design**, v.87, p.1318–1327, 2009.

BRIDGWATER, A.V. Catalysis in thermal biomass conversion. **Applied Catalysis A: General,** v.116, p.5-47, 1994.

BRIDGWATER, A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v.29, p.285-295, 1996.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p.87–102, 2003.

CARLINI, C.; PATRONO, P.; GALLETTI, A.M.R.; SBRANA, G.; ZIMA, V. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2,5-dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadyl phosphate. **Applied Catalysis A: General**, v.289, p.197–204, 2005.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v.118, p.373–378, 2006.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; MARZO, M. Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst. **Catalysis Communications**, v.12, p.1122–1126, 2011.

CARPITA, N.C.; GIBEAUT, D.M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, v.3, p.1-30, 1993.

CASCONE, R.F.; SLOME, S.R.; CAPPELLO, P.V. Biobased commodity feedstocks. **Chemsystems PERP program**, 09/10S4, 2011.

CHENG, J. Biomass to renewable energy processes. **ISBN** 978-1-4200-9517-3, CRC PRESS, 2009.

CHHEDA, J.N.; LESHKOV, Y.R.; DUMESIC, J. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chemistry**; v.9, p.342–350, 2007.

CHUNTANAPUM, A.; YUKIHIKO, M. Formation of Tarry Material from 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.48, p.9837–9846, 2009.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews,** v.107, p.2411-2502, 2007.

CORRÊA, J.B.C.; GOMES, S.L.; GEBARA, M. Structural features of the hemicellulose A from the stem of *mimosa braeatinga.* **Carbohydrate Research**, v.60, p.337-343, 1978.

CORREIA, P. **Liquid biofuels containing dehydroxyfuran, propanol and its production process from polyols originated in agriculture**, EUA n, WO053284A1, 8 de maio de 2008.

CROWN ZELLERBACH CORPORATION, CARLSON, L.J. **Process for preparation of levoglucosan**, EUA no. 3235541, 15 de fevereiro de 1966.

DAVIS, A.E.; HOUK, L.R.; TAMARGO, E.C.; DATYE, A.K.; DAVIS, R.J. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. **Catalysis Today**, v.160, p.55–60, 2011.

DAVIS, S. Benzene, CEH Marketing Research Report. **Chemical Economics Handbook - SRI Consulting**, 2009.

DELMER, D.P.; AMOR, Y. Cellulose Biosynthesis. **The Plant Cell**, v.7, p.987-1000, 1995.

DEMERDASH, M.; ATTIA, R.M. Equilibrium Kinetics of D-Glucose to D-Fructose Isomerization Catalyzed by Glucose Isomerase Enzyme from *Streptomyces phaeochromogenus.* **Zentralbl. Mikrobiol**, v.147, p.297 – 303, 1992.

DEMIRBAS, M.F. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. **Applied Energy**, v.86, p.151–161, 2009.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management,** v.50, p.2782–2801, 2009.

DOBELE, G.; DIZHBITE, T.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; RADTKE, S.; FAIX, O. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.68-69, p.197-211, 2003.

DOE/GO, How to calculate the true cost of steam, 102003-1736, 2003.

ENERGY, MINES AND RESOURCERS – CANADA, SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; MAJERSKI, P**. Process for the production anhydrosugars from lignin and cellulose containing biomass by pyrolysis**, EUA n. 005395455, 7 de março de 1995.

FAN, X.; YU, T.; WANG, Y.; ZHENG, J.; GAO, L.; LI, Z.; YE, J.; ZOU, Z. Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous $TiO_2$ photocatalytic materials by EISA method. **Applied Surface Science**, v.254, p.5191–5198, 2008.

FAN, C.; GUAN, H.; ZANG, H.; WANG, J.; WANG, S.; WANG, X. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and bioenergy**, v.35, p.2659-2665, 2011.

FEDERAÇÃO NACIONAL DO COMÉRCIO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES (FECOMBUSTÍVEIS), **Relatório anual de revenda de combustíveis**, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, **FAO statistical division**, disponível em: < http://faostat.fao.org/>, acesso em: 18 de abril de 2013.

FU, Q.; ARGYROPOULOS, D.S.; TILOTTA, D.C.; LUCIA, L.A. Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood part II. Effect of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v.82, p.140–144, 2008.

FURANIX TECHNOLOGIES, GRUTER, G.J.M. **Hydroxymethyfurfural ethers from sugars and olefins**, US 2010/0299991 A1, 2 de dezembro de 2010.

FURANIX TECHNOLOGIES, GRUTER, G.J.M. **Hydroxymethyfurfural ethers from sugars or hmf and mixes alcohols**, US 2010/0058650 A1, 11 de março de 2010.

FURANIX TECHNOLOGIES, GRUTER, G.J.M. **Hydroxymethylfurfural ethers from sugars or HMF and branched alcohols**, US 2010/0218416 A1, 2 de setembro de 2010.

FURANIX TECHNOLOGIES, GRUTER, G.J.M.; MANZER, L.E. **Hydroxymethylfurfural ethers from sugars and higher alcohols,** US 2010/0218415 A1, 2 de setembro de 2010.

FURCHIM SOCIÉTÉ À RESPONSABILITÉ LIMITEÉ, MERAT, N.P.; VERDEGUER, P.; LUC, R.; ANTOINE, G.; DELMAS, M. **Procede de fabricacion d'acide 2,5 furane dicarboxilique**, FR no. 2669634, 22 de novembro de 1990.

GALLETTI, P.; MORETTI, F.; SAMORI, C.; TAGLIAVINI, E. Enzymatic acylation of levoglucosan in acetonitrile and ionic liquids. **Green Chemistry**; v.9, p.987–991, 2007.

HELLE, S.; BENNETT, N.M.; LAU, K.; MATSUI, J.H.; DUFF, S.J.B. A kinetic model for production of glucose by hydrolysis of levoglucosan and cellobiosan from pyrolysis oil. **Carbohydrate Research,** v.342, p.2365–2370, 2007.

HERZOG, A.A.S.; GOMES, A.C.J.A.; CORREA, G.B.; BUTTER, J.N.; SILVA, T.L.V; OLIVEIRA, R.R. **Quanto custa a energia elétrica para a indústria no Brasil?** Sistema FIRJAN**,** v.8, 2011.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, LEUPOLD, E.I.; WIESNER, M.; SCHLINGMANN, M. **Process for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural**, US 4977283, 11 de dezembro de 1990.

HUANG R.; QI, W.; SU, R.; HE, Z. Integrating enzymatic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Communications**, v.46, p.1115–1117, 2010.

HUBER, G.H.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews,** v.106, p.4044-4098, 2006.

JADHAV, A.H.; KIM, H.; HWANG, I.T. Efficient selective dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using dicationic room temperature ionic liquids as a catalyst. **Catalysis Communications,** v.21, p.96–103, 2012.

KABYEMELA, B.M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R.M.; ARAI, K. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**; v.38, p.2888-2895, 1999.

KABYEMELA, B.M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R.M.; ARAI, K. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res**., v.36, p.1552-1558, 1997.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. **Biorefineries – industrial processes and products. Status quo and future directions**, v.1, 2006.

KAWAMOTO, H.; HATANAKA, W.; SAKA, S. Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.70, p.303-313, 2003.

KAZI, F.K.; PATEL, A.D.; SERRANO-RUIZ, J.C.; DUMESIC, J.A.; ANEX, R.P. Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. **Chemical Engineering Journal**, v.169, p.329–338, 2011.

KHAJENOORI, M.; ASL, H.; HORMOZI, F. Proposed Models for Subcritical Water Extraction of Essential Oils. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.17, p.359-365, 2009.

KRIEGER, A. Diss. E.T.H. - Zürich, **Juris Verlag**, Zürich, 1961.

KRUSE, A.; DINJUS, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions. **Journal of Supercritical Fluids,** v.39, p.362–380, 2007.

KRUSE, A.; DINJUS, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions. **Journal of Supercritical Fluids,** v.41, p.361–379, 2007.

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

KWON, J.G.; KIM, D.Y.; KIMURA, S.; KUGA, S. Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing Preparation of levoglucosan from cellulose and starch. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.80, p.1–5, 2007.

LAKSHMANAN, C.M.; GAL-O R, B.; HOELSCHER, H.E. Production of levoglucosan by pyrolysis of carbohydrates. **I&EC Product research and development**, v. 8, p.261-267, 1969.

LANSALOT-MATRAS, C.; MOREAU, C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. **Catalysis Communications**, v.4, p.517–520, 2003.

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

LESHKOV, Y.R.; MOLINER, M.; LABINGER, J.A.; DAVIS, M.E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. **Chemistry International**; v.49, p.8954 –8957, 2010.

LEWKOWSKI, J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. **ARKIVOC (i)**, p.17-54, 2001.

LILGA, M.A.; HALLEN, R.T.; GRAY, M. Production of oxidized derivatives of 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **Topics in Catalysis;** v.53, p.264–1269, 2010.

LIMA, S.; DIAS, A.S.; LIN, Z.; BRANDÃO, P.; FERREIRA, P.; PILLINGER, M.; ROCHA, J.; CALVINO-CASILDA, V.; VALENTE, A.A. Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases. **Applied Catalysis A: General**, v.339, p.21–27, 2008.

LOURVANIJ, K.; RORRER, G.L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y–zeolite catalyst at 110-160 $^{o}$C. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v.32, p.11-19, 1993.

LU, Q, ZHANG, Y.; TANG, Z.; LI, W.; ZHU, X. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts. **Fuel**, v.89, p.2096–2103, 2010.

MALYSHEVSKAYA, K.A.; LALETIN, A.I. Materialy Sib. Tekh. Inst. Krasnoyarsk. **Chemical Abstracts**; v.65, p.3979, 1966.

MANRÍNQUEZ, M.E.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; NAVARRETE, J. Preparation of $TiO_2$–$ZrO_2$ mixed oxides with controlled acid–basic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.220, p.229–237, 2004.

MAPLE, S.R.; ALLERHAND, A. Detailed tautomeric equilibrium of aqueous D-glucose. Observation of six tauromers by ultrahigh resolution carbon-13 NMR. **Journal of the American Chemical Society,** v.109, p.3168-3169, 1987.

MATEOS, E.; GONZÁLES, J.M. Biomass: pontential source of useful energy. **International conference on renewable energies and power quality**, 2007.

MATSUNAGA, M.; MATSUI, H.; OTSUKA, Y.; YAMAMOTO, S. Chemical conversion of wood by treatment in a semi-batch reactor with subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v.44, p.364–369, 2008.

McGILL, N.W.; WILLIAMS, S.J. Glycoscience, **chapter 3 - Anomeric Anhydro Sugars**, p.738-753, 2008.

MEGA, T.L.; CORTES, S.; ETTEN, R.L.V. The $^{18}$O Isotope Shift in $^{13}$C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 13. Oxygen exchange at the anomeric carbon of d-glucose, d-mannose, and d-fructose. **The Journal of Organic Chemistry,** v.55, p.522-528, 1990.

MIAN, A.J, QUINN, E.J.; SCHUERCH, C. Addition polymerization of anhydro sugar derivatives. V. preparation and attempted polymerization of various levoglucosan derivatives. **The Journal of Organic Chemistry**; v.27, p.895–1896, 1962.

MOENS, L. Sugar cane as a renewable feedstock for the chemical industry: challenges and opportunities. **Proceedings of the 2002 sugar processing research conference**, p.26-41, 2002.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr.; C.U.; STEELE, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, p.489–504, 2006.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.;E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **PNAS,** v.107, p.6164-6168, 2010

MOREAU, C.; DURAND, R.; ROUX, A.; TICHIT, D. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v.193, p.257–264, 2000.

MUÇÜK, M.M.; DEMIRBAS, A. Biomass conversion processes. **Energy Conversion and Management,** v.38, p.151-165, 1997.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J.N.; HAYASHI, S.; HARA, $M.Nb_2O_5.nH_2O$ as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society,** v.133, p.4224-4227, 2011.

NEXANT, Petrochemical profitability forecasts – United States, **Chemsystems PPE program**, 2012.

NIKOLLA, E.; LESHKOV, Y.R.; MOLINER, M.; DAVIS, M.E. "One-pot" synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite. **ACS Catalisys,** v.1, p.408-410, 2011.

OECD-FAO Organization for Economic Co-operation and Development e The Food and Agriculture Organization of the United Stated, **OECD-FAO Agricultural Outlook 2011-2020**, OECD Publishing, 2011.

OKAZAKI, S.; KURIMATA, M.; IIZUKA, T.; TANABE, K. The effect of phosphoric acid treatment on the catalytic property of niobic acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.60, p.37-41, 1987.

OKAZAKI, S.; KUROSAKI, A. Acidic properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid. **Catalysis Today**, v.8, p.113-122, 1990.

OKUHARA, T. Water-tolerant solid acid catalysts. **Chemical Reviews,** v.102, p.3641-3666, 2002.

OOMORI, T.; KHAJAVI, S.H.; KIMURA, Y.; ADACHI, S.; MATSUNO, R. Hydrolysis of disaccharides containing glucose residue in subcritical water. **Biochemical Engineering Journal**, v.18, p.143–147, 2004.

PERNIKIS, R. Oligomers and polymers on the bases of sugar anhydrides. **Zinatne**, Riga, 178, 1976.

PETERSEN, G.; WERPY, T. Top value added chemicals from biomass. **Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**; U.S. Department of Energy, 2004.

PETROLEO BRASILEIRO S.A.; SANT'ANNA, L.M.M.; JUNIOR, N.P.; BITANCUR, G.J.V.; BEVILAQUA, J.V.; GOMES, A.C.G.; MENEZES, E.P. **Processo de produção de etanol a partir do hidrolisado da fração hemicelulósica do bagaço de cana-de-açúcar em reator tipo prensa**, PI 0505299-8A, 11 de novembro de 2005.

PETROLEO BRASILEIRO S.A.; GOMES, A.;C.;CASTRO, A.M.; SILVEIRA, C.J.G.; MOYSES, D.N.; MENEZES, E.P.; BANDEIRA, L.F.M.; SANT'ANNA, L.M.M.; MAEDA, R.N. **Processo de produção de um preparado enzimático para hidrólise de celulose de resíduos lignocelulósicos e sea aplicação na produção de etanol**.; PI 0805560-2 A2, 29 de dezembro de 2008.

PETROLEO BRASILEIRO S.A.; GOMES, A.;C.;CASTRO, A.M.; SILVEIRA, C.J.G.; JUNIOR, N.P.; ARAUJO, V.A.; MOYSES, D.N.; BANDEIRA, L.F.M.; SANT'ANNA, L.M.M.; MIGUÉIS, J.S.M. **Processo de obtenção de correntes com elevada concentração de açúcares fermentescíveis a partir de materiais lignocelulósicos**, PCT/BR2010/000334 - WO 2012/021950 A1, 23 de fevereiro de 2012.

PISKORZ, J.; MAJERSKI, P.; RADLEIN, D.; VLADARS-USAS, A.; SCOTT, D.S. Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.56, p.145–166, 2000.

PISKORZ, J.; RADLEIN, D.S.A.G.; SCOTT, D.S.; CZERNIK, S. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.16, p.127-142, 1989.

PRETORIUS, C.; KILIAN, R.; JANNONE, J. Give your denitrification bugs a sugar high. **Water Environment Foundation**, 2006.

QI, J.; XIUYANG, L. Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.16, p.890-894, 2008.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management,** v.48, p.87–92, 2007.

RADLEIN, D.; BRIDGWATER, A. **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**, CPL Press, UK, 205, 2002.

RAMAYYA, S.; BRITTAIN, A.; ALMEIDA, C.; MOK, W.; ANTAL, M.J. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water. **FUEL**, v.66, 1987.

RED ARROW PRODUCTS COMPANY INC.; STRADAL, J.A.; UNDERWOOD, G.L. **Process for producing hydroxyacetaldehyde**, EUA n. 005252188A, 12 de outubro de 1993.

RINGER, M.; PUTSCHE, V.; SCAHILL, J. Large-scale, pyrolysis oil production: a technology assessment and economic analysis. **Technical report NREL/TP-510-37779**, 2006.

ROQUETTE FRERES, GASET, A.; RIGAL, L.; PAILLASSA, G.; SALOMÉ, J.P.;FLÈCHE, G. **Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural**, US 4590283, 20 de maio de 1986.

SAADE, G.A.; YONEYAMA, M. Xylenes, CEH Marketing Research Report, **Chemical Economics Handbook - SRI Consulting**, 2010.

SAMANTARAY, S.K.; PARIDA, K. Studies on anion-promoted titania 3. Effect of concentration and source of phosphate ion, method of preparation, and activation temperature on redox, acid–base, textural and catalytic properties of titania. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.176, p.51–163, 2001

SARKAR, A.; KUMAR, A. Large-scale biohydrogen production from bio-oil. **Bioresource Technology,** v.101, p.7350–7361, 2010.

SASAKI, M.; TAKAHASHI, K.; HANEDA, Y.; SATOH, H.; SASAKI, A.; NARUMI, A.; SATOH, T.; KAKUCHID, T.; KAGA, H. Thermochemical transformation of glucose to 1,6-anhydroglucose in high-temperature steam. **Carbohydrate Research**, v.343, p.848–854, 2008.

SCHLAG, S.; FUNATA, C. Sodium carbonate, **CEH Marketing research report**, 2009.

SHAFIZADEH, F.; LAI, Y.Z. Thermal Degradation of 1,6-Anhydro-p-β-glucopyranose. **Journal of Organic Chemistry**, v.37, p.278-284, 1972.

SHAFIZADEH, F.; PHRPOT, C.W.; OSTOJIC N. Thermal analysis of 1,6-anhydro-β-D-glucopyranose. **Carbohydrate Research,** v.16, p.279-287, 1971.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.3, p.283-305, 1982.

SHARMA, R.K.; BAKHSHI, N.N. Upgrading of wood-derived bio-oil Over HZSM-5. **Bioresource Technology,** v.35, p.57-66, 1991.

SHIMIZU, K.I.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catalysis Communications**, v.10, p.1849–1853, 2009.

SHTILMAM, M.I. Immobilization of polymers. **VSP – New concepts in polymer science**, chapter 3, p.121-126, 1993.

SILVA, E.A.B.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.G.U.; RODRIGUEZ, A.E. Analysis of the high-fructose syrup production using reactive SMB technology. **Chemical Engineering Journal**, v.118, p.167–181, 2006.

SPIRIDON, J.; POPA, V.I. Hemicelluloses: Major Sources, Properties and Applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, chapter 13, p.289-304, 2009.

SOUZA, R.P.; YU, H.; RATABOUL, F.; ESSAYEM, N. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. **Challenges**, v.3, p.212-232, 2012.

SUBRAMANI, H.J.; HIDAJAT, K.; RAY, A.K. Optimization of simulated moving bed and varicol processes for glucose-fructose separation. **Trans IChemE**, v.81, Part A, 2003.

SÜDZUKER AKTIENGESELLSCHAFT, GANDER, M.; RAPP, K.M.; SCHIWECK, H. **Verfahren zur herstellung von 1,6-beta—D-anhydroglycopyranose (Levoglucosan) in hoher reinheit**, EP 0327920A7, 30 de janeiro de 1989.

SUUBERG, E.M.; MILASOVLJEVIC, I.; VAHUR, O. Two-regime global kinetics of cellulose pyrolysis: the role of tar evaporation. **Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute**, p.1515–1521, 1996.

TANG, Z-C; YU, D-H; LI, H; HUANG, H. Phosphoric Acid Modified Nb2O5: A Selective and Reusable Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.31, p.3679-.3683, 2010.

THE COCA-COLA COMPANY, KRIEGEL, R.M.; HUANG, X.; SCHULTHEIS, M.W. **Bio-based polyethylene terephathalate polymer and method of making same**, EUA n. 0246430 A1, 1 de outubro de 2009.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, v.385, p.1–13, 2010.

TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S. Microreactor process for the optimized synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: a promising building block obtained by catalytic dehydration of fructose. **Chemical Engineering & Technology,** v.32, p.1815–1822, 2009.

USDA – United States Department of Agriculture, **Sugar and Sweeteners outlook**, Economic research service, SSS-M-282, 2012.

U.S. DOE.; U.S. Department of Energy's Bioenergy Research Centers: An Overview of the Science, **DOE/SC-0127**, 2010.

VIRENT INC.; CORTRIGHT, R.D.; VOLLENDORF, N.W.; HORNEMANN, C.C.; MCMOHON, S.P. **Catalysts and method for reforming oxygenated compounds,** US 8231857 B2, 31 de julho de 2012.

VULTIER, R.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. Copper catalyzed amination of 1,6-hexanediol. **Applied Catalysis**, v.30, p.167-176, 1987.

WARD, D.D.; SHAFIZADEH, F. Some esters of levoglucosan. **Carbohydrate Research**, v.108, p.71-79, 1982.

WATANABE, M.; AIZAWA, Y.; IIDA, T.; AIDA, T.M.; LEVY, C.; SUE, K.; INOMATA, H. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. **Carbohydrate Research,** v.340, p.1925–1930, 2005.

WATANABE, M.; AIZAWA, Y.; IIDA, T.; NISHIMURA, R.; INOMATA, H. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO2 and ZrO2 in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement. **Applied Catalysis A: General**, v.295, p.150–156, 2005.

WINGER, M.; CHRISTEN, M.; WILFRED, F.V.G. On the conformational properties of amylose and cellulose oligomers in solution. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, 2009.

WINSCOSIN ALUMNI RESEARCH, DUMESIC, J.A.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.N. Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor. **US 7572925 B2**, 11 de agosto de 2009.

WITCZAK, Z.J. **Levoglucosenone and levoglucosans, chemistry and application**, ATL Press, 4, 1994.

YANG, F.; LIU, Q.; BAI, X.; DU, Y. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v.102, p.3424–3429, 2011.

YAYLAUAN, V.A.; ISMAIL, A.A.; MANDEVILLE, S. Quantitative determination of the effect of pH and temperature on the keto form of D-fructose bt FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.248, p.355-360, 1993.

ZHANG, Y.; CHAN, J.Y.G. Sustainable chemistry: imidazolium salts in biomass conversion and $CO_2$ fixation. **Energy & Environmental Science**, v.3, p.408–417, 2010.

ZHANG, Y.; HIDAJAT, K.; RAY, A, K. Optimal design and operation of SMB bioreactor: production of high fructose syrup by isomerization of glucose. **Biochemical Engineering Journal**, v.21, p.111–121, 2004.

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.