

RAFAEL STEFENONI DE CARVALHO

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE FURFURAL A PARTIR DA XILOSE
UTILIZANDO CATALISADORES DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C331a
2018
Carvalho, Rafael Stefenoni de, 1987-
Avaliação da produção de furfural a partir da xilose
utilizando catalisadores de nióbio / Rafael Stefenoni de
Carvalho. – Viçosa, MG, 2018.
xi, 80 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 77-80.

1. Furaldeído. 2. Catálise heterogênea. 3. Xilose.
4. Compostos de nióbio. 5. Ácido nióbio. 6. Cromatografia a
líquido de alta eficiência. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. II. Título.

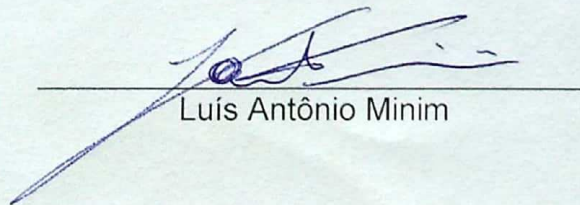
CDD 22. ed. 547.59

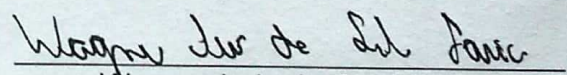
RAFAEL STEFENONI DE CARVALHO

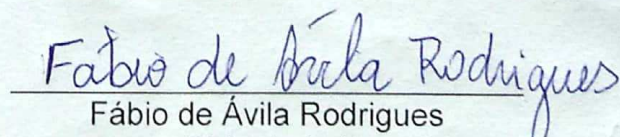
**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE FURFURAL A PARTIR DA XILOSE
UTILIZANDO CATALISADORES DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de fevereiro de 2018.


Luís Antônio Minim


Wagner Luis da Silva Faria
(Coorientador)


Fábio de Ávila Rodrigues
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, foi Ele quem colocou pessoas tão importantes que me ajudaram de forma direta e indireta nesse mestrado.

Ao meu orientador Fábio de Ávila Rodrigues, por toda a paciência e empenho na orientação ao longo de todas as etapas da construção desse trabalho. À CAPES pelo auxílio financeiro e à CBMM pelo fornecimento dos catalisadores de nióbio. Ao Laboratório de Fisiologia Micro-organismos (LabFis)/AGRO-UFV pelo auxílio com as análises.

À minha mãe e minha família, que com apoio contribuíram para eu chegar até aqui, aos meus amigos de Belo Horizonte que pela parceria conseguiram nos momentos juntos ajudaram a distrair da pressão do mestrado. E aos amigos do mestrado, que nos apoiamos nos trabalhos realizados.

Aos companheiros do LaSiP, que tornaram a rotina mais leve e sempre estiveram dispostos a ajudar.

À Dani, que sempre me apoiou e me suportou nos obstáculos encontrados pelo caminho. Sem ela não teria escrito esse trabalho.

*“ Se você pensa que pode ou
se pensa que não pode,
de qualquer forma está certo.”*

(Henry Ford)

LISTA DE FIGURAS

Figura II-1. Fluxograma de produtos obtidos a partir da conversão da biomassa	4
Figura II-2. Forma molecular do furfural	5
Figura II-3 - Reações de derivados do furfural	7
Figura II-4. Reação Global de Xilose a furfural.....	7
Figura II-5. Rota de reação com abertura da cadeia carbônica da Xilose	8
Figura II-6. Rota de reação sem abertura da cadeia carbônica da Xilose	9
Figura II-7. Reações de Isomerização e Desidratação de xilose a furfural	9
Figura II-8. Processo batelada Quaker Oats	10
Figura II-9. Esquema do processo descontínuo utilizado na China.....	11
Figura II-10. Processo contínuo de QUAKER OATS.....	12
Figura II-11. Esquema do processo contínuo de ROSENLEW	13
Figura II-12. Esquema do processo SUPRAYIELD	14
Figura II-13. Esquema do processo MTC.....	15
Figura II-14. Esquema do Multi-Turbine-Column (Reator MTC).....	15
Figura III-1. Reator Parr 5500 Series	25
Figura III-2. Controlador de temperatura e agitação.....	26
Figura III-3 Fluxograma do processo produtivo	33
Figura IV-1. Diagrama de Pareto.....	37
Figura IV-2. Gráfico de Distribuição Normal.....	37
Figura IV-3. Superfície de resposta para a seletividade (%) de furfural a partir da % inicial de massa de xilose e da temperatura (°C)	40
Figura IV-4. Gráfico Valores Preditos x Valores Observados para a seletividade de furfural	41
Figura IV-5. Superfície de resposta para a conversão de xilose (%) de furfural a partir da % inicial de massa de xilose e da temperatura (°C)	42
Figura IV-6. Gráfico Valores Preditos x Valores Observados para a conversão de xilose	43
Figura IV-7. Comparação entre os diferentes tipos de catalisadores. Condições de reação: 160 °C; 30 min.; 2 %m. xilose; e 1 g de cada catalisador foi usado na reação.	44
Figura IV-8. Simulação com hidrolisado hidrotérmico	51
Figura IV-9. Simulação com hidrolisado ácido diluído.....	54
Figura IV-10. Simulação com hidrolisado explosão a vapor.....	57
Figura IV-11 Análise de sensibilidade do MSP do furfural	74

LISTA DE TABELAS

Tabela II-1. Características superficiais do ácido nióbio e fosfato de nióbio	18
Tabela II-2. Catalisadores Homogêneos para a reação de desidratação da xilose...	20
Tabela II-3. Catalisadores heterogêneos para a reação de desidratação de xilose ..	21
Tabela II-4. Catalisadores heterogêneos a base de nióbio para a reação de desidratação de xilose.....	23
Tabela III-1. Níveis do Planejamento Experimental.....	28
Tabela III-2. Planejamento Fatorial Fracionário.....	29
Tabela III-3. Tabela com os níveis do Composto Central para Temperatura e %m. xilose	29
Tabela III-4. Planejamento Fatorial Fracionário.....	30
Tabela III-5. Composição mássica das correntes de alimentação	31
Tabela IV-1 Tabela de conversão de xilose e seletividade de Furfural	36
Tabela IV-2. Planejamento Composto Central com resultados.....	39
Tabela IV-3. Tabela ANOVA para a seletividade de furfural na reação	39
Tabela IV-4. Tabela ANOVA para a seletividade de furfural	42
Tabela IV-5. Dados de Conversão de xilose e Seletividade de furfural.....	45
Tabela IV-6. Resultados das reações de desidratação para o reuso do catalisador .	46
Tabela IV-7. Vazão das correntes de produto	48
Tabela IV-8. Correntes da simulação com hidrolisado hidrotérmico	49
Tabela IV-9. Correntes da simulação com hidrolisado ácido diluído	52
Tabela IV-10. Correntes da simulação com hidrolisado explosão a vapor	55
Tabela IV-11. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 2% xilose	58
Tabela IV-12. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 2% xilose	59
Tabela IV-13. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 2% xilose.....	60
Tabela IV-14. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 4% xilose	61
Tabela IV-15. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 4% xilose	62
Tabela IV-16. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 4 % xilose.....	63
Tabela IV-17. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 6 % xilose	64
Tabela IV-18. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 6 % xilose	65
Tabela IV-19. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 6 % xilose.....	66
Tabela IV-20. Valores gastos de utilidade nas simulações de produção de etanol...	66
Tabela IV-21. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 2 % xilose	67
Tabela IV-22. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 4 % xilose.....	67

Tabela IV-23. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 6 % xilose.....	68
Tabela IV-24. Valores de matéria prima e produtos	69
Tabela IV-25 Valores de utilizadas em milhões de reais (10 ⁶ R\$).....	70
Tabela IV-26. Custo de capital investido para as 3 simulações para 2%, 4% e 6% de xilose	71
Tabela IV-27 Custo de produção e Preço mínimo de venda para as 3 simulações para 2%, 4% e 6% de xilose.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[FUR]	Concentração de furfural
[XIL]	Concentração de xilose
ANOVA	Análise de Variância
BAS	Sítio ácido de Brønsted
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular
CAT	Catalisador
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Minerais
CPME	Ciclopentil metil éter
DMSO	Dimetilsulfóxido
GL	Grau de liberdade
LAS	Sítio ácido de Lewis
HPLC	Cromatografia líquida de de alta eficiência
MSP	Minimum selling price (Preço mínimo de venda)
NbA	Ácido nióbio
NbO	Óxido de nióbio
NbP	Fosfato de nióbio
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos
NRTL	Nom-Random-Two-Liquid
FUR	Furfural
PC	Ponto Central
SOLV	Solvente
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Qausi-Chemical
XIL	Xilose

RESUMO

CARVALHO, Rafael Stefenoni de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Avaliação da produção de furfural a partir da xilose utilizando catalisadores de nióbio.** Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues. Coorientadores: Robson de Souza Monteiro e Wagner Luis da Silva Faria.

O furfural é considerado uma molécula química base, obtendo o posto de um dos 30 compostos mais promissores da indústria de biomassa, sendo esta de enorme importância na reutilização de matérias orgânicas. O furfural tem aplicações em fungicida, agentes extratores de compostos aromáticos, em óleos lubrificantes e diesel, nylon, além de ser precursor para a produção de álcool furfurílico, furanos, ácido funóico, ácido levulínico, tetrahidofurano, e muito mais. O presente trabalho foi realizado para estudar o comportamento de catalisadores heterogêneos a base de nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural, estudando os efeitos da temperatura, tempo, razão massa de catalisador por massa de xilose e concentração em massa inicial de xilose na reação. Após um planejamento fatorial fracionário, foi verificado que apenas os fatores temperatura e concentração em massa inicial de xilose na reação foram significativos. Dessa forma, o melhor resultado para o ponto ótimo de operação resultou em uma conversão de xilose de 44,05 % e uma seletividade de furfural de 74,71 %. O valor de ponto ótimo de operação foi utilizado para simular uma unidade de produção de furfural com corrente de alimentação de uma usina de produção de álcool anidro a partir de sorgo sacarino. Foram realizadas 3 simulações, com correntes de entradas simuladas com 3 Pré-Tratamentos diferentes, Hidrotérmico, Ácido diluído e Explosão a Vapor. As simulações retornaram valores de produção, custos de equipamentos e de utilidades que foram utilizados para calcular o Fluxo de caixa e, então, a viabilidade econômica do processo. O custo de produção de furfural não é elevado, porém a produção do furfural na usina integrada é baixa quando comparado ao investimento feito, tornando o processo economicamente inviável. O Pré-tratamento que possuiu melhor análise econômica foi o Hidrotérmico. A concentração de xilose e o custo com utilidades foram as variáveis mais importante no estudo da viabilidade do processo.

ABSTRACT

CARVALHO, Rafael Stefenoni de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Evaluation of furfural production from xyloysis using niobium catalysts.** Adviser: Fábio de Ávila Rodrigues. Co-advisers: Robson de Souza Monteiro and Wagner Luis da Silva Faria.

Furfural is considered a basic chemical molecule, obtaining the rank of one of the 30 most promising compounds of the biomass industry, being this one of enormous importance in the reutilization of organic materials. Furfural has applications as fungicide, extractive agents of aromatic compounds, in lubricating oils and diesel, nylon, besides being a precursor for the production of furfuryl alcohol, furans, fungic acid, levulinic acid, tetrahydrofuran, and more. The present work was carried out to study the behavior of heterogeneous niobium catalysts in the dehydration reaction of xylose to furfural, studying the effects of temperature, time, catalyst mass of xylose ratio and initial mass concentration of xylose in the reaction. After a fractional factorial design, it was verified that only the factors of temperature and initial mass concentration of xylose in the reaction were significant. Thus, the best result for the optimum operating point resulted in a xylose conversion of 44.05% and a furfural selectivity of 74.71%. The optimum operating point value was used to simulate a furfural production unit with feed stream from an anhydrous ethanol production plant from sorghum. Three simulations were performed, with currents of simulated inputs with 3 different Pre-Treatments, Hydrothermal, Diluted Acid and Explosion Steam. The simulations returned production values, equipment costs and utilities that were used to calculate the cash flow and then the economic viability of the process. The production cost of furfural is not high, but the integrated plant production is low when compared to the investment made, making the process economically inviable. The pretreatment that had the best economic analysis was Hydrothermal. The xylose concentration and the utility cost were the most important variables in the process feasibility study.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II: : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. BIORREFINARIAS	4
2.2. FURFURAL	4
2.2.1. Aplicações do furfural	6
2.2.2. Mecanismos de Reação do furfural	7
2.2.3. Processos industriais para a produção de furfural.....	10
2.2.4. Reações Secundárias.....	16
2.3. A Catálise Ácida	16
2.3.1. Catálise Ácida Homogênea	16
2.3.2. Catálise Ácida Heterogênea	17
2.3.3. Catalisadores de Nióbio.....	17
2.4. Solventes	18
CAPÍTULO III: MÉTODOS E METODOLOGIA	25
3.1. Métodos E Materiais	25
3.1.1. Quantificação da xilose e furfural.....	26
3.2. Metodologia da reação	26
3.2.1. Cálculos.....	27
3.2.2. Comparação entre os diferentes catalisadores.....	27
3.2.3. Planejamento Experimental Fatorial Fracionário	28
3.2.4. Planejamento Composto Central	29
3.2.5. Reuso dos Catalisadores.....	30
3.3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL	31
3.3.1. Correntes de Alimentação	31
3.3.2. Separação do Furfural	31
3.3.3. Fluxograma.....	33
3.4. Análise Econômica dos Processos.....	34
3.4.1. Análise de sensibilidade econômica	35
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1. Planejamento Experimental Fatorial Fracionário	36
4.2. Planejamento Composto Central.....	38
4.3. Reuso dos catalisadores.....	45
4.4. Equipamentos Utilizados na Simulação	46
4.5. Simulações Dos Processos	58

4.6.	Análise Econômica	69
4.6.1.	Produção e Venda do furfural	69
4.6.2.	Análise de Sensibilidade.....	73
4.7.	Conclusão.....	74
4.8.	Sugestões para trabalhos futuros	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		77

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

O atual cenário mundial de preocupação com a preservação do planeta está cada vez mais evidenciado na atitude nas normas ambientais para controle de poluição. Isso acaba gerando uma pressão para que indústria e agricultura se modifiquem, reduzindo os impactos gerados nos processos produtivos. A mitigação dos impactos não é mais suficiente para reverter a destruição ocasionada nos últimos séculos de desenvolvimento humano.

Os processos industriais geram resíduos químicos e biológicos potencialmente poluidores, merecendo devida atenção. O Brasil, como grande produtor mundial de etanol, possui uma geração de resíduos orgânicos, como bagaço, que representa cerca de 34 % do total de cana de açúcar colhido. Porém, devido à crise econômica iniciada em 2008, as rentabilidades das usinas estão comprometidas devido ao baixo rendimento por tonelada, juntamente com a queda do preço do etanol nas usinas.

Dessa forma se faz necessário aumentar a produtividade e o rendimento das instalações atuais. O sorgo sacarino é promissor por ter um ciclo menor que a cana, sendo possível a colheita no período de entressafra da cana de açúcar, fazendo com que as usinas não deixem de operar nesse período por falta de matéria-prima. A disposição dos resíduos da usina também gera renda para a mesma (SOUZA et al., 2017).

Este, atualmente, é majoritariamente utilizado como fonte energética da própria indústria, porém novas formas de aumentar o valor agregado desse produto são estudadas, utilizando ligninas e pentoses e hexoses presentes no material. Esses compostos são potenciais fontes para a produção de solventes, polímeros, fibras orgânicas, ácido levulínico, ácido láctico, furanos e compostos químicos biodegradáveis (VAZ JÚNIOR, 2010).

O furfural é um composto base importante para a indústria de furanos, sendo utilizado para a fabricação de diversos materiais, como álcool furfurílico, ácido furóico, ácido levulínico, tetrahydrofurano, que são largamente utilizados como lubrificantes, nylon, remédios, adesivos e como substituinte de tetrahydrofurano (MACHADO et al, 2016, SAHU; DHEPE, 2012). Segundo o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, o Brasil importou em 2016, aproximadamente, 28,6 mil toneladas de furfural, sendo o maior fornecedor os Estados Unidos, representando

cerca de 95% do total. O valor da tonelada líquida de furfural no mercado mundial terminou o ano de 2017 a R\$ 6,00 / kg, com uma pureza de 98,5%.

O atual processo de produção do furfural é via catálise ácida homogênea. O uso de catalisadores líquidos ácidos gera um elevado desgaste dos equipamentos utilizados e demandam processos de separação após o período de reação. Além disso, esses catalisadores são de difícil descarte e perigosos em seu manuseio. A necessidade de redução da periculosidade dos processos químicos leva a uma busca por novas formas de produção, em paralelo a um aumento de eficiência e redução de custos, em um cenário de muita competitividade internacional. Os usos de catalisadores heterogêneos vêm para reduzir alguns desses problemas, ao passo que gera economia e confiabilidade para o processo.

Este trabalho tem como objetivo estudar e otimizar o uso de catalisadores heterogêneos de nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural. Foram estudados os efeitos de cada fator (temperatura, tempo, concentração inicial de xilose e razão catalisador e xilose) na conversão de xilose e na seletividade do furfural. Foi realizado um Planejamento Fatorial Fracionário para observar a significância de cada fator e posteriormente foi realizado a Metodologia de Superfície de Resposta para otimizar a reação em relação à seletividade do furfural.

A partir do ponto ótimo de operação foi realizada uma simulação, com o auxílio do software Aspen Plus 10, para avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo. A planta de produção do furfural foi integrada à uma planta de produção de etanol a partir do sorgo sacarino. O diagrama de fluxo do processo foi realizado a partir dos dados de conversão da reação e a energia requerida para todo o processo foi calculado a partir de cada equipamento, como bombas, aquecedores/resfriadores, reator, colunas de destilação. Os dados da simulação foram retirados de uma usina de produção de etanol a partir de sorgo sacarino, com as correntes de hidrolisado do processo, simulado por Souza, Menezes e Rodrigues (2017).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a viabilidade da produção de furfural em escala industrial através da simulação de processos desenvolvidos em laboratório. Os objetivos específicos serão:

- Avaliar a atividade de diferentes catalisadores de nióbio na produção de furfural;

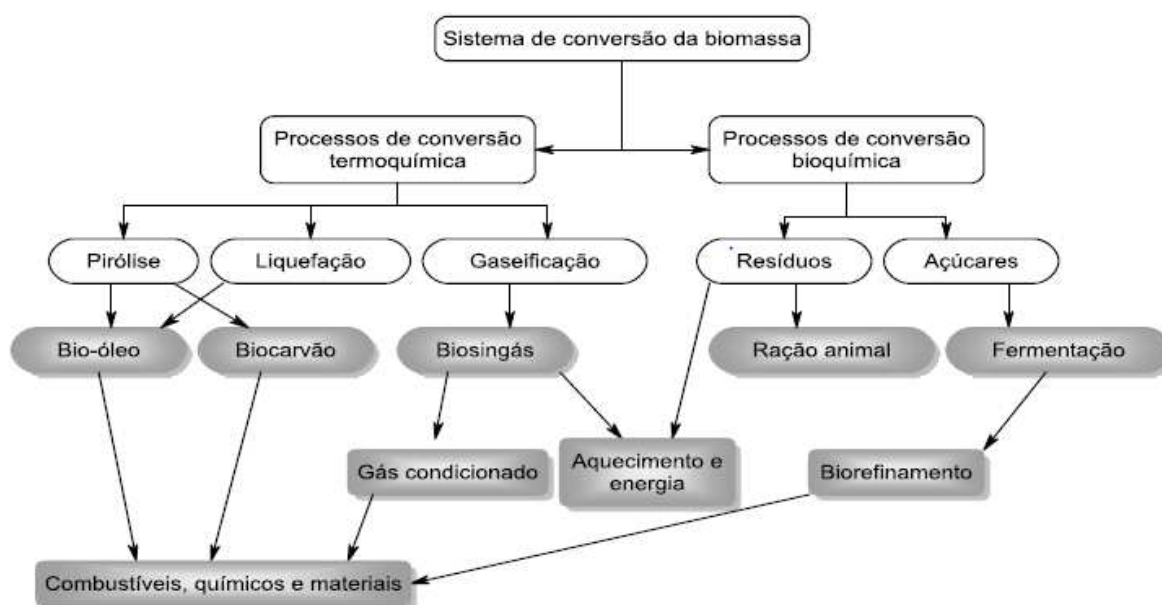
- Determinar os principais fatores que influenciam a seletividade do furfural em sistemas aquosos;
- Otimizar as condições reacionais dos sistemas aquosos para maior seletividade do furfural;
- Simular o processo de produção de furfural;
- Estimar a produção de furfural, os gastos com matérias-primas e as utilidades dos processos;
- Determinar os custos operacionais e de capital dos processos simulados;
- Determinar o custo por unidade de furfural produzido;
- Analisar os fatores que têm maior impacto nos custos dos processos.
- Integrar a planta de produção de furfural e etanol de segunda geração para estudar a viabilidade econômica.

CAPÍTULO II:: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIORREFINARIAS

Biorrefinarias são indústrias que possuem como matéria prima biomassa. Possuem como produtos combustíveis, energia ou produtos químicos. As biorrefinarias tem como características a produção de mais de um produto a partir de uma mesma matéria prima. A Figura II-1 representa de modo simplificado a variedade de processos e produtos que podem ser obtidos nesse tipo de indústria (ALVIM, 2014; SLUITER et al., 2008)

Figura II-1. Fluxograma de produtos obtidos a partir da conversão da biomassa



Fonte: Adaptado de Dermibras (2009A)

2.2. FURFURAL

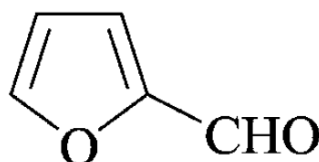
O furfural foi descoberto por Johann Wolfgang Döbereiner, em 1832, quando observou a formação de um subproduto durante a síntese de ácido fórmico de açúcar catalisado por dióxido de magnésio e ácido sulfúrico. Oito anos mais tarde, em 1840, John Stenhouse, um químico escocês, obteve o furfural quando reagiu diferentes variedades de materiais orgânicos com ácido sulfúrico (SUIB, 2013; ZEITSCH, 2000).

Porém, apenas em 1921, a Quaker Oats começou a primeira produção industrial, após com a descoberta de novos usos do furfural e, portanto, a abertura

de novos mercados. Desde então, diversos avanços no método de produção foram desenvolvidos, a fim de melhorar a seletividade, eficiência e reduzir impactos negativos nos equipamentos e meio ambiente. (DIAS et al., 2010)

De coloração amarela, o furfural possui nome IUPAC 2-furaldeído e é um composto químico muito visado pela sua versatilidade de aplicações. Por ser um composto químico base, pode ser utilizado para solventes e para compostos químicos baseados em furanos (DIAS et al., 2010, YAN et al., 2014). Sua forma molecular é demonstrada na Figura II-2.

Figura II-2. Forma molecular do furfural



Fonte: Adaptado de Sahu et al (2012)

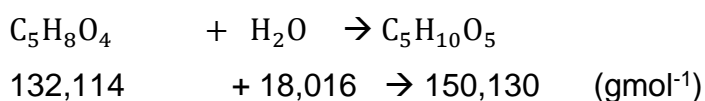
Possui fórmula molecular $C_5H_4O_2$, massa molecular $96,08 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$ (ZEITSCH, 2000).

A produção do furfural aumentou nas últimas décadas devido ao descobrimento de novos usos para ele. O atual preço de venda no mercado internacional é de aproximadamente R\$ 6,00/kg. A produção anual é de aproximadamente 430 mil toneladas ao ano sendo a China o maior produtor, seguidos pelos Estados Unidos, República Dominicana e África do Sul. (MACHADO, 2016, YEBU, 2014)

A estequiometria da reação segue em duas etapas, com a pentose como produto intermediário.

Para a reação de hidrólise, tem-se:

PENTOSANA + ÁGUA \rightarrow PENTOSE



Para a reação de desidratação, tem-se:



$$150,130 - 54,048 \rightarrow 96,082 \quad (\text{gmol}^{-1})$$

Para o cálculo de rendimento teórico máximo em massa da reação de desidratação da pentose a furfural, isto é, a quantidade máxima em massa que pode ser produzido de furfural a partir de uma determinada massa de pentose, tem-se:

$$\text{teórico máximo} = \frac{96,082}{150,130} = 0,6399$$

Com o valor do rendimento consegue-se calcular a seletividade da reação estudada por esse trabalho, dividindo a conversão da pentose pelo rendimento. Dessa forma, o rendimento teórico máximo em massa para a reação de desidratação de pentose a furfural é de 0,64 (YEBU, 2014).

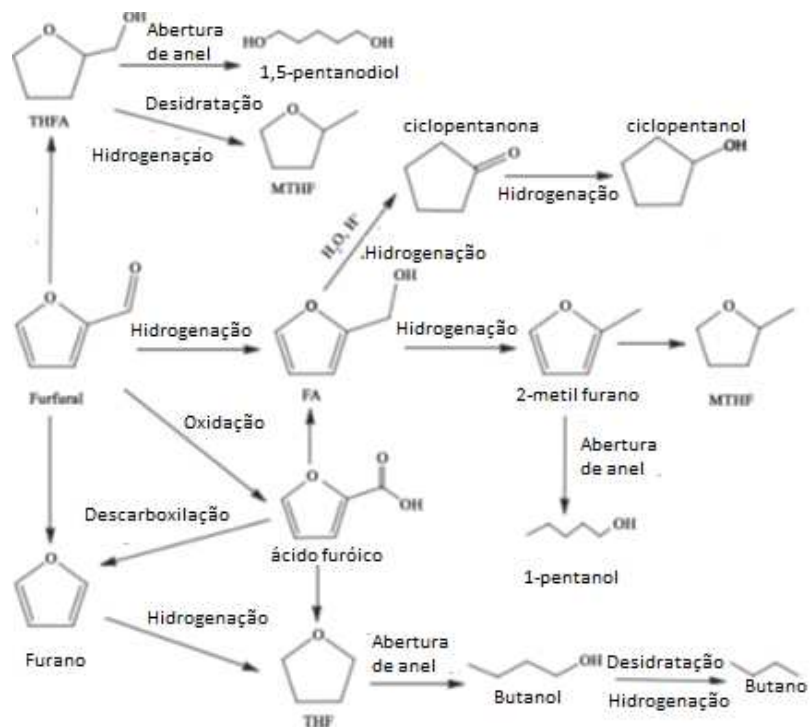
2.2.1. Aplicações do furfural

Segundo o Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NERL), o furfural é um dos 30 compostos mais promissores da indústria de biomassa devido a sua crescente importância para a reutilização de matérias orgânicas e sua ampla capacidade de usos (PETERSEN; WERPY, 2004).

O furfural é considerado uma molécula química base, possuindo a característica de grande versatilidade na formação de produtos. O furfural tem aplicação como fungicida, agente extrator de compostos aromáticos em óleos lubrificantes e diesel. (ZEITSCH, 2000). É também a molécula de partida para a produção de álcool furfurílico, furano, ácido furoico, ácido levulínico, tetrahydrofurano, que são largamente utilizados como lubrificantes, nylon, remédios, adesivos e como substituinte de THF (MACHADO et al., 2016; SAHU, DHEPE, 2012).

Devido a sua forma e versatilidade, o furfural pode sofrer reações de abertura do anel, hidrogenação/desidratação, oxidação e hidrogenação. Um esquema representativo das reações pode ser observado na Figura II-3, com suas respectivas reações em cadeia.

Figura II-3 - Reações de derivados do furfural

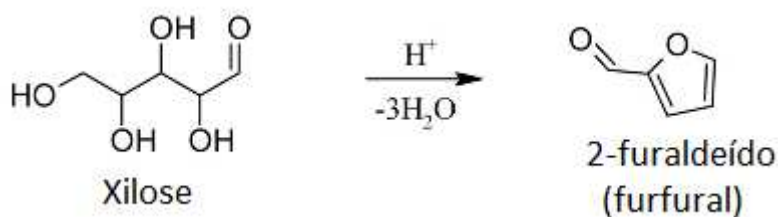


Fonte: Adaptado de Yan (2014)

2.2.2. Mecanismos de Reação do furfural

Não existem rotas sintéticas conhecidas para a reação de produção do furfural. Sua síntese a partir de materiais orgânicos ocorre em meio ácido, com a desidratação de carboidratos compostos por 5 carbonos, principalmente a xilose. A Figura II-4 mostra a reação global da desidratação da xilose a furfural (SUIB, 2013).

Figura II-4. Reação Global de Xilose a furfural



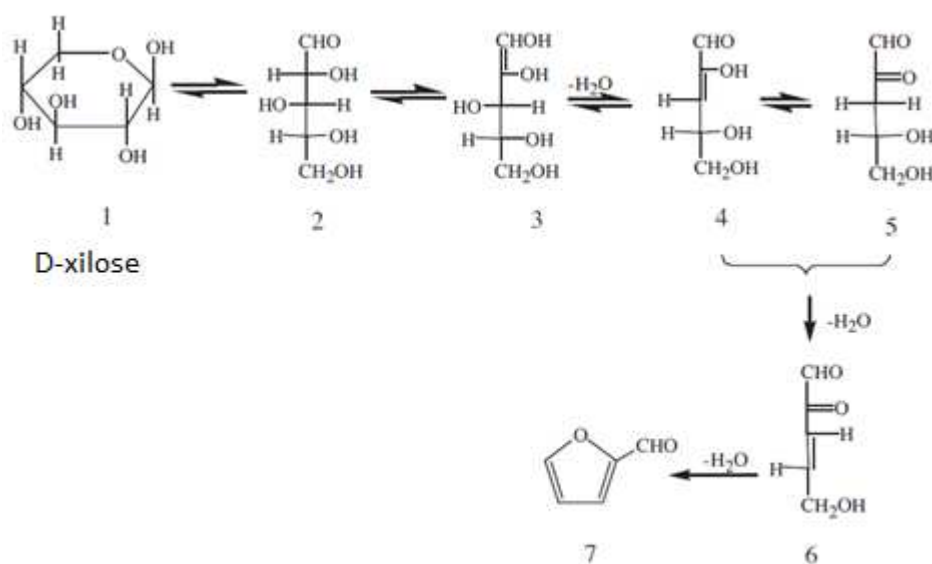
Fonte: Adaptado de Suib (2013)

A xilose também pode ser convertida sem a presença de catalisadores. Isso acontece devido ao fato de os polímeros e monômeros de xilose possuir certo caráter ácido (MACHADO et al., 2016).

Na literatura, existem duas possíveis rotas de reação da xilose a furfural. A primeira ocorreria com a abertura da cadeia carbônica da xilose com a formação de intermediários. O processo termina com a produção de furfural e a perda de três moléculas de água. As etapas da reação estão demonstradas na

Figura II-5 (FEATHER, 1972).

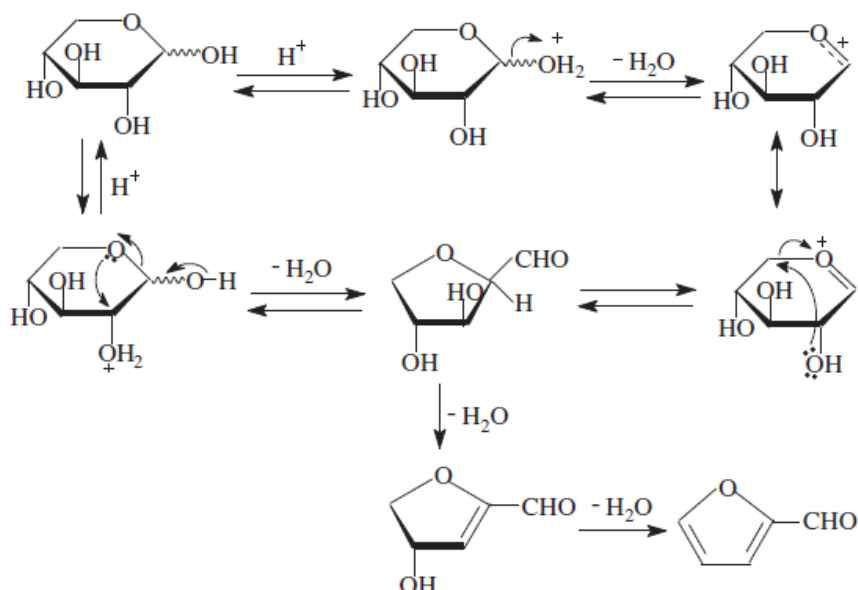
Figura II-5. Rota de reação com abertura da cadeia carbônica da Xilose



Fonte: Adaptado de Feather (1972)

Outra possível rota de reação seria sem a quebra da cadeia carbônica da xilose, denominado ciclodesidrogenação. A reação ocorreria com a perda de três moléculas de água até a formação do furfural. As etapas da reação estão demonstradas na Figura II-6 (ANTAL et al., 1991).

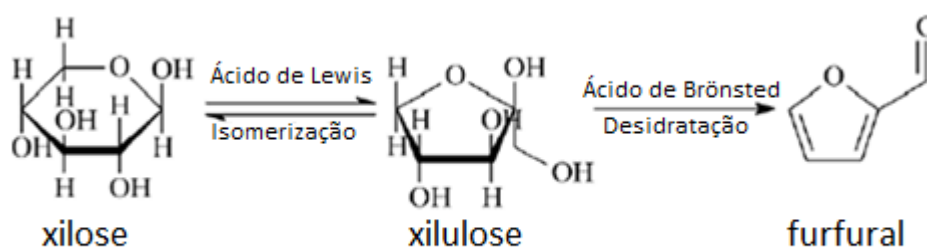
Figura II-6. Rota de reação sem abertura da cadeia carbônica da Xilose



Fonte: Adaptado de Antal (1991)

Segundo Pholjaroen (2013), existem indícios de que a reação catalisada heterogeneamente seja favorecida por mais de um tipo de sítio ativo. Os sítios ativos de Lewis favorecem a primeira etapa da reação, na qual a xilose é convertida em xilulose, pelo processo de isomerização. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted favorecem a etapa seguinte, de formação de furfural através de reação de desidratação. A força ácida desses sítios também possui uma influência grande da reação (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013b). O esquema das reações pode ser observado na Figura II-7.

Figura II-7. Reações de Isomerização e Desidratação de xilose a furfural



Fonte: Adaptado de Agirrezabal-Telleria (2013)

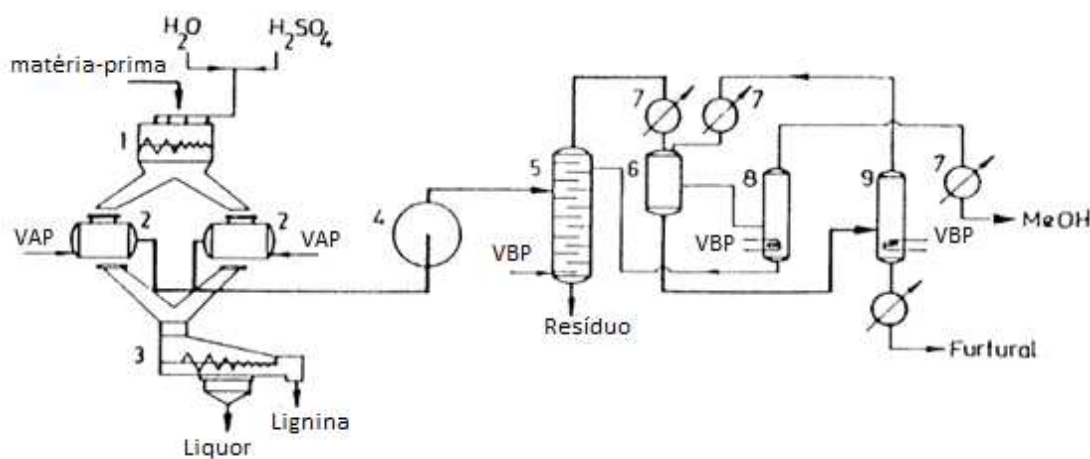
2.2.3. Processos industriais para a produção de furfural

A hemicelulose não está diretamente disponível na biomassa, devido à presença de lignina e cadeias longas de polissacarídeos. Esses compostos atuam como protetores naturais contra microrganismos, além de protegerem mecanicamente o vegetal. (MAMMAN et al., 2008)

Dessa forma, para a obtenção das pentoses como matéria-prima da reação de formação de furfural, primeiramente deve-se tratar o material orgânico em um meio ácido e temperatura de 150 °C, processo conhecido como hidrólise ácida (MACHADO, 2016).

O primeiro processo industrial conhecido para a produção de furfural a partir de matéria orgânica ocorreu na Quaker Oats, em 1921 nos Estados Unidos, com a utilização de cascas de amendoim. O processo ocorria em reatores batelada, aquecido com vapor a uma temperatura de 153 °C e duração de 5 horas e rendimento teórico de 52,3 %. Esse processo era catalisado por ácido sulfúrico, e o processo é representado na Figura II-8.

Figura II-8. Processo batelada Quaker Oats



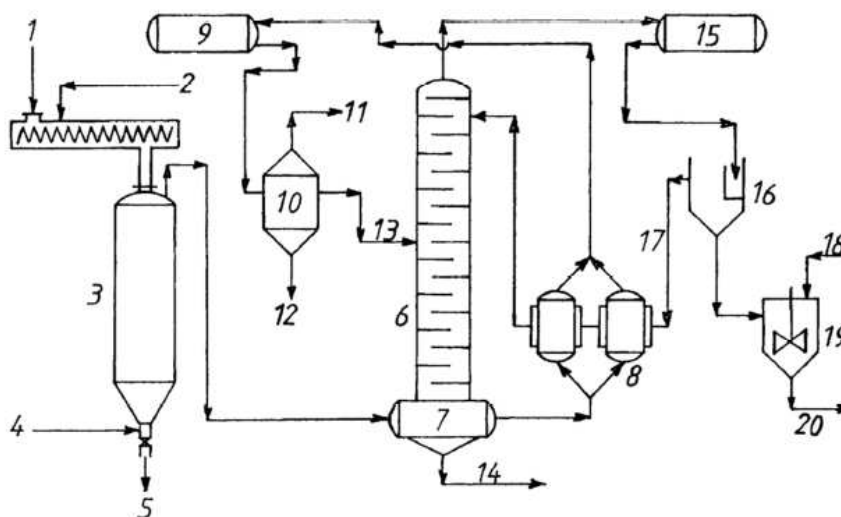
Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000)

Onde (1) mixer, (2) reator, (3) Prensa parafuso, (4) Gerador de vapor secundário, (5) Coluna de destilação azeotrópica, (6) Decantador, (7) Condensadores, (8) Coluna de recuperação dos fervedouros (9) Coluna de desidratação do furfural, VAP: vapor de alta pressão, VBP: vapor de baixa pressão.

Diferente do processo na Quaker Oats, o processo chinês utiliza como matéria prima espigas de milho. O processo utiliza ácido sulfúrico e possui duração

entre 4 e 5 horas. O rendimento global atingido no processo é de cerca de 50 % do valor teórico, e o processo pode ser observado na Figura II-9 (ZEITSCH, 2000).

Figura II-9. Esquema do processo descontínuo utilizado na China



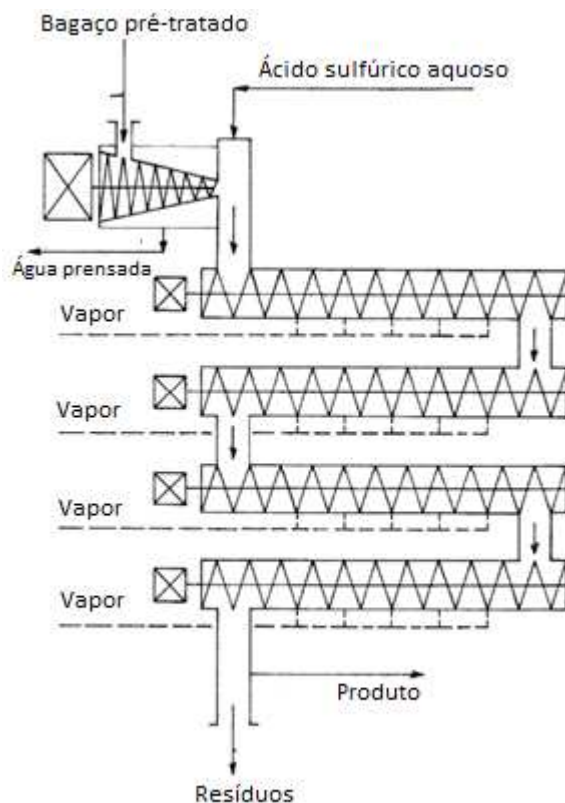
Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000)

Onde (1) Espigas de milho cortadas; (2) Ácido sulfúrico; (3) Reator; (4) Vapor; (5) Resíduo; (6) Coluna de destilação azeotrópica; (7) Reboiler; (8) trocadores de calor; (9) resfriador; (10) Tanque de flash; (11) Vapores não condensáveis; (12) Sólidos; (13) furfural 5%; (14) Ácido acético 2%; (15) Condensador; (16) Decantador; (17) Fase aquosa; (18) Solução de carbonato de sódio 7%; (19) Neutralizador; (20) furfural para purificação.

Em 1960, a Quaker Oats começou a utilizar o processo contínuo na produção do furfural, mudando a matéria-prima para bagaço de cana proveniente de usinas de açúcar. O processo apresentou pouca evolução em relação ao rendimento, de 55 % do valor teórico, porém representou avanços na tecnologia de produtividade do furfural, à medida que novos usos para o composto foram sendo descobertos (ZEITSCH, 2000).

Composta por quatro etapas (pré-tratamento, prensa, reator e sistema de descarga), o esquema do processo é representado na Figura II-10. No auge de sua operação consumia $60 \text{ ton} \cdot \text{h}^{-1}$ de bagaço de cana. O processo ficou em atividade até 1997, quando foi desativado devido ao alto custo de manutenção e instabilidades no fornecimento de matéria-prima (CANDEIAS, 2010)

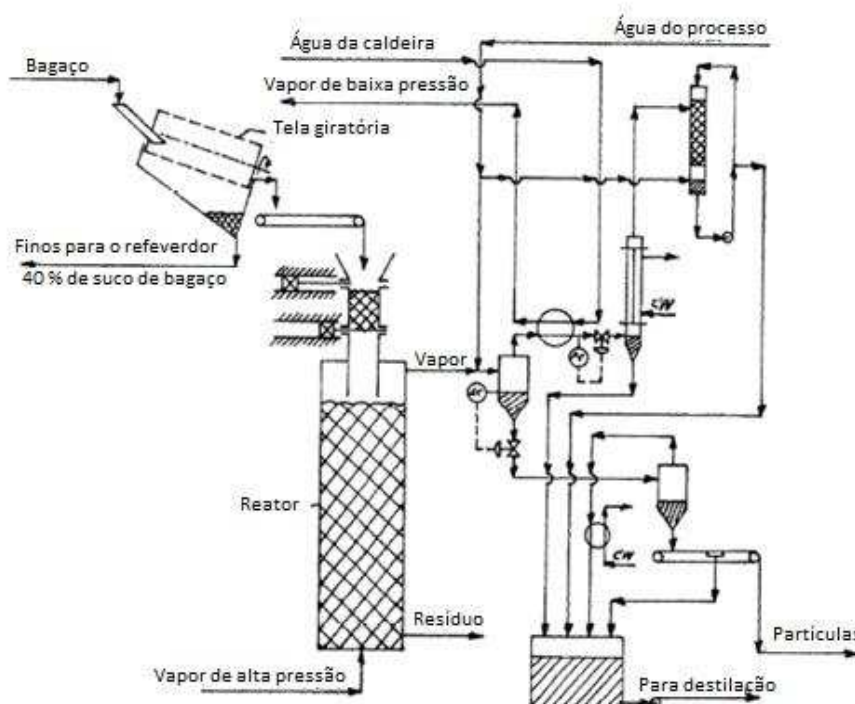
Figura II-10. Processo contínuo de QUAKER OATS



Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000)

O processo Resenlew apresentou alguns avanços tecnológicos em relação aos outros processos contínuos de produção de furfural. Possui telas rotativas que removem partículas sólidas finas e é catalisado por ácidos orgânicos, como ácido fórmico e ácido acético. Além desses ácidos, o processo utiliza os próprios ácidos formados no próprio meio, conhecido como autocatálise. O processo possui alguns problemas devido à complexidade de operação, uma vez que a distribuição da acidez varia ao longo do reator e o controle da taxa de transferência de massa é difícil. Outro fator a ser controlado é o fluxo de vapor. Este tem a função de carrear o furfural produzido, a fim de evitar reações secundárias. O esquema do processo por ser observado na Figura II-11 (ZEITSCH, 2000).

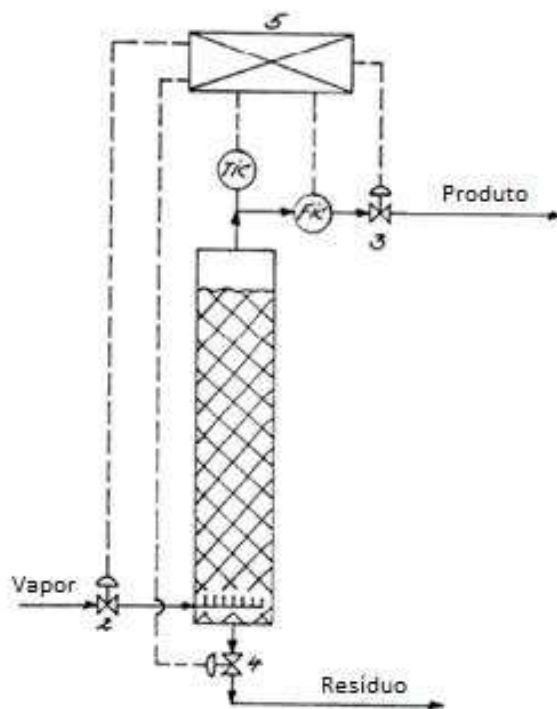
Figura II-11. Esquema do processo contínuo de ROSENLEW



Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000)

Em 2001, Karl J. Zeitsch desenvolveu e patenteou o processo denominado SUPRAYIELD. Nesse processo a carga é aquecida a temperaturas entre 200 e 240 °C em um reator tubular. O reator opera abaixo da pressão de vapor do furfural, fazendo com que o meio reacional entre em ebulição e o furfural seja retirado. Com isso há diminuição de perdas por reações paralelas, levando a um rendimento de 70 % do valor teórico (ZEITSCH, 2000). O processo é esquematizado na Figura II-12.

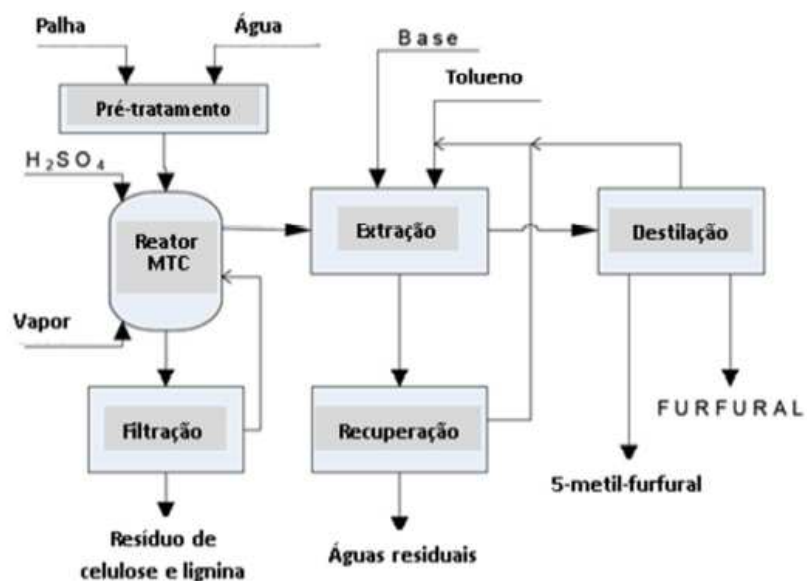
Figura II-12. Esquema do processo SUPRAYIELD



Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000)

Os pesquisadores De Jong e Marcotullio, da Universidade Técnica de Delft desenvolveram um processo denominado Multi-Turbine-Column (MTC), com o objetivo de aumentar o rendimento. Nesse processo, o reator é dividido em múltiplas colunas, ocasionando um maior rendimento com um menor consumo de energia. O processo ocorre de forma homogênea catalisada por ácido sulfúrico. Segundo os desenvolvedores, o rendimento do processo MTC é de 86 % do valor teórico e ocorre em 24,6 minutos. O esquema do processo pode ser observado na Figura II-13 (CANDEIAS, 2010).

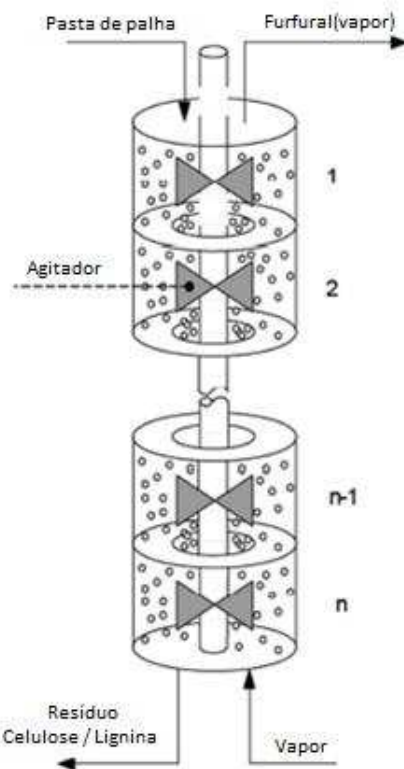
Figura II-13. Esquema do processo MTC.



Fonte: Adaptado de De Jong e Marcotullio (2010)

O esquema das múltiplas colunas, com os fluxos de material e vapor está representado na Figura II-14 (CANDEIAS, 2010).

Figura II-14. Esquema do Multi-Turbine-Column (Reator MTC)



Fonte: Adaptado de De Jong e Marcotullio (2010)

2.2.4. Reações Secundárias

No estudo das reações que envolvem a produção do furfural é de extrema importância para a análise das reações secundárias envolvidas. Estas reações ocorrem consumindo xilose e furfural, diminuindo, portanto, o rendimento e a seletividade.

Como a reação ocorre em meio ácido, quando catalisada homoganeamente, ou na presença de catalisadores ácidos, o furfural se degrada em outros produtos. Os sítios de Brønsted catalisam a conversão de furfural a álcool furfurílico (HU et al., 2014).

O furfural, mesmo na presença de baixas concentrações de oxigênio, pode reagir formando polímeros conjugados nas duplas ligações, mudando sua coloração de amarelo para preto (DIAS et al., 2010). O furfural também reage com a xilose, formando huminas (PHOLJAROEN et al., 2013).

2.3. A Catálise Ácida

Os catalisadores influenciam na velocidade de uma reação, sendo, em alguns casos é possível apenas com a presença de um catalisador adequado. Na reação de desidratação de xilose, com o aumento da quantidade de catalisador a reação tende a aumentar, porém existe um limite a partir do qual o aumento da quantidade não mais influencia a taxa de reação (PHOLJAROEN et al., 2013).

Como os sítios ácidos de Lewis são mais reativos que os sítios de Brønsted, com o aumento da temperatura a reação entre xilose e furfural aumenta. Porém ao aumentar a temperatura, as reações secundárias com o furfural e a xilose também aumentam, reduzindo o rendimento e a seletividade da reação (PHOLJAROEN et al., 2013)

2.3.1. Catálise Ácida Homogênea

Para a reação de xilose a furfural, os catalisadores homogêneos são os mais utilizados comercialmente no mundo. Por possuírem maiores rendimentos e seletividade, estes são mais atraentes para a indústria.

Como os catalisadores possuem natureza ácida, eles possuem algumas desvantagens, sendo mais corrosivos, perigosos e necessitando de etapas posteriores à reação para a separação (GARCÍA-SANCHO et al., 2014)

Diversos estudos são feitos para o aprimoramento do uso de catalisadores homogêneos para a reação. Dessa forma são estudadas desde condições operacionais, matérias primas diferentes e comparação entre catalisadores homogêneos, utilizando xilose como reagente. Alguns desses estudos podem ser observados na Tabela II-2. Os solventes representados são [EMIM][H₂SO₄], 1-etil-3-metillimidazolim hidrogeno sulfato, CPME, ciclopentilmetil éter e DMSO, dimetil sulfóxido.

O uso de catalisadores homogêneos na reação possui alguns problemas. Os catalisadores são utilizados em concentrações altas e por isso corroem equipamentos industriais. O custo de separação do catalisador, a periculosidade no manuseio do equipamento e do catalisador e as diversas legislações ambientais estão incentivando o estudo dos catalisadores heterogêneos para essa reação.

2.3.2. Catálise Ácida Heterogênea

A catálise heterogênea na reação de ciclo desidratação de xilose vem sendo estudada devido a seus diversos benefícios quando comparadas com a catálise homogênea. Apesar dos benefícios os catalisadores heterogêneos, eles ainda não promovem um rendimento e seletividade altos, aliados com o custo baixo, que justifiquem a troca na indústria.

Tabela II-3 nos fornece algumas pesquisas envolvendo catalisadores heterogêneos. Ciclopentil metil éter (CPME) e Dimetilsulfóxido (DMSO) são solventes orgânicos.

2.3.3. Catalisadores de Nióbio

Os catalisadores de nióbio vêm sendo estudados devido a sua grande versatilidade na formação de novos catalisadores heterogêneos. Por possuírem características químicas ácidas, com sítios ácido de Lewis e Brönsted, são promissores como catalisadores de baixo custo. Algumas pesquisas com catalisadores a base de nióbio podem ser observadas na Tabela II-4.

O ácido nióbico (NbA) e fosfato de nióbio (NbPO₄) serão os catalisadores utilizados nesse trabalho. O ácido nióbico, ou pentóxido de nióbio hidratado, possui fórmula química Nb₂O₅.nH₂O. (DATKA et al., 1992).

O fosfato de nióbio possui fórmula química NbPO₄ e peso molecular de 123,87 g mol⁻¹. Os valores de área superficial BET, volume de poro, diâmetro médio

de poro e concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted dos catalisadores utilizados no presente trabalho são encontrados na Tabela II-1. A mistura de NbA:NbP (1:1) é uma mistura física entre os dois catalisadores.

Tabela II-1. Características superficiais do ácido nióbio e fosfato de nióbio

Catalisador	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)	LAS (μmol mg ⁻¹)	BAS (μmol mg ⁻¹)	LAS/BAS
NbA	177.49	0.11	3.15	0.214	0.185	1.154
NbP	139.92	0.25	6.37	0.251	0.655	0.383
NbA:NbP (1:1)	164.22	0.18	6.36	0.246	0.325	0.758

Fonte: Catrink et al. (2017)

Segundo PHOLJAROEN et al (2013), o fosfato de nióbio possui mais sítios ácidos, favorecendo a reação de xilose a xilulose. Por outro lado, o ácido nióbio possui uma maior quantidade de sítios de Lewis, favorecendo a reação de xilulose a furfural. Estudos realizados por Takagaki et al. (2010), Choughary et al. (2012) e Catrink et al. (2017), mostram que a mistura de catalisadores com diferentes tipos de sítios ácidos indica um aumento da seletividade da reação.

2.4. Solventes

Segundo Hu et al. (2014) um solvente não é apenas um meio físico no qual ocorre uma reação química, mas também um potencial interferente no processo. Alguns solventes podem ser reativos, diminuindo a seletividade do furfural ao mesmo tempo em que aumentam a conversão da xilose em produtos indesejados para o processo. Além disso, quando se considera um processo químico industrial, surge o problema de separação dos compostos desejados dos demais e do solvente utilizado.

Com o uso de catalisador heterogêneo Amberlyst 70, a uma temperatura de 160 °C e 40 minutos de reação, Hu et al. (2014) obtiveram rendimento em torno de 38 % de metanol, 20 % para água e 53 % para 1-propanol. Valores similares foram obtidos utilizando uma mistura de água/1-butanol a uma temperatura de 170 °C e 2 horas de reação (ZHANG et al., 2012). Em seu trabalho foi obtida conversão de

xilose de 81,53 % e rendimento de 47,82 % de furfural, quando os solventes estão em proporção 1:1.

Um dos solventes utilizados na reação de xilose a furfural é a água. Porém a água não pode ser utilizada em reações com qualquer tipo de catalisador. Isso acontece porque ela é altamente polar, reduzindo a acidez do catalisador, segundo interações de solvatação e coordenação do solvente-superfície do catalisador heterogêneo. Sólidos contendo nióbio são eficientes quando utilizados em água, por não sofrerem esses tipos de interações (MACHADO et al., 2016; MOLINA et al., 2015).

Para a escolha do solvente a ser utilizado para uma reação, deve-se observar não apenas sua interatividade com a reação, mas também seu ponto de ebulição. O furfural possui ponto de ebulição de 162 °C, logo um solvente adequado não deve possuir um ponto de ebulição próximo, ou muito alto, pois esses fatores poderiam aumentar o custo total da produção (HU et al., 2014).

Alguns estudos sobre o uso de solventes orgânicos na reação química de produção de furfural a partir de xilose podem ser encontrados na literatura. Os solventes mais comumente utilizados são DMSO, tolueno, 2-butanol, acetona, concomitantemente com água ou puros (HU et al., 2014).

Os solventes orgânicos são preferenciais para a reação da produção de furfural devido ao fato de que o furfural é miscível neles, ao passo que a xilose possui baixa solubilidade. Dessa forma, ao decorrer da reação, o furfural produzido passa da fase aquosa para a fase orgânica, evitando reações secundárias da xilose com o furfural (HU et al., 2014).

Tabela II-2. Catalisadores Homogêneos para a reação de desidratação da xilose

Solvente	Condições de reação			Resultados			Referências
	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
[EMIM][H ₂ SO ₄]	-	100 °C	30 min	86	62	72	(LIMA et al., 2009)
[BMIM][H ₂ SO ₄]/ Tolueno	H ₂ SO ₄	100 °C	4 h	83	44	53	(LIMA et al., 2009)
CPME/água (1:1)	HCOOH	170 °C	1 h	99	68	67	(DELBECQ et al., 2016)
CPME/água (3:1)	HCOOH	170 °C	1h	99	80	79	(DELBECQ et al., 2016)
H ₂ O/DMSO (1:1)	SnCl ₄ .5H ₂ O	140 °C	4h	98	49	50	(WANG et al., 2014)
H ₂ O/DMSO (1:1)	AlCl ₃ .6H ₂ O	140 °C	4 h	98	41	40	(WANG et al., 2014)
Água	Ácido Oxálico	100 °C	30 min	60	15	25	ZHANG et al., 2014
Água	HCOOH	160 °C	80 min	45	34,9	77,6	(LAMMINPÄÄ; AHOLA; TANSKAMEN, 2015)

(continuação)

Condições de reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
Água	H ₂ SO ₄	160 °C	80 min	28,7	21,1	73,6	(LAMMINPÄÄ; AHOLA; TANSKAMEN, 2015)
Água	FeCl ₃ -Ácido Acético	130°C	60 min	97	-	58	(LOPES et al., 2017)

Tabela II-3. Catalisadores heterogêneos para a reação de desidratação de xilose

Condições de reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
Água	NbPO ₄	160 °C	1 h	44,1	17,4	39,5	(PHOLJAROEN et al., 2013)
Tolueno/Água	NbPO ₄	160 °C	1 h	51,8	22,5	43,4	(PHOLJAROEN et al., 2013)
Água	-	150 °C	3 h	23,97	3,2	13,35	(LI et al., 2015)

(continuação)

Condições de Reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
2-butanol	Amberlyst 70	160 °C	40 min	-	56	-	(HU et al., 2014)
Tolueno	Amberlyst 70	160 °C	20 min	-	70	-	(HU et al., 2014)
Água	Amberlyst 70	160 °C	40 min	-	18	-	(HU et al., 2014)
Água	ZrP	150 °C	4 h	42	26	62	(ZHU et al., 2016)
Água	-	150 °C	4 h	5	4	80	(ZHU et al., 2016)
Água	Nb ₂ O ₅ em sílica mesoporosa cabosil (Nb/Cab)	175 °C	40 min	48	35	72,9	AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013
Água	Amberlyst 70	175 °C	40 min	25	-	85	AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013
Água/DMSO	SnCl ₄ .5H ₂ O	150 °C	3 h	83,11	16,32	19,64	(LI et al., 2015)
Água-CPME (1:3, v/v)	Carbono sulfatado	190 °C	60 min	95	59	62	(WANG et al., 2017)

(continuação)

Condições de reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
Água / Tolueno	FDU-5-7.5E-SO3H	160 °C	4 h	96,81	81,11	78,51	(HU et al., 2018)
Água / Tolueno	SBA-15-SO3H(C)	160 °C	4 h	97,28	75,00	72,96	(HU et al., 2018)

Tabela II-4. Catalisadores heterogêneos a base de nióbio para a reação de desidratação de xilose

Condições de reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
Água	NbO	180	4 h	82	45	55	(MOLINA et al., 2015)
Água	NbSZ	180	4 h	38	23	60	(MOLINA et al., 2015)
água/isopropanol (20 % v/v)	NbO	180	4 h	90	51	57	(MOLINA et al., 2015)
água/isopropanol (20 % v/v)	NbSZ	180	4 h	45	25	56	(MOLINA et al., 2015)

(continuação)

Condições de reação				Resultados			Referências
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Seletividade (%)	
Água	Al-12Nb	180	3 h	65	38	59	(GARCÍA-SANCHO et al., 2014)
Água	Si-12Nb	180	3 h	42	34	80	(GARCÍA-SANCHO et al., 2014)
Água	MCM-12Nb	180	3 h	35	31	88	(GARCÍA-SANCHO et al., 2014)
N,N-dimethylformamide	Hydrotalcite-Amberlyst-15	100	3 h	72	51	51	(TAKAGAKI et al., 2010)

óxido de nióbio (NbO) e nióbio suportado em sílica (NbSZ)

CAPÍTULO III: MÉTODOS E METODOLOGIA

3.1. Métodos E Materiais

Para a reação foi utilizado D-(+)-xilose (pureza $\geq 99\%$), número CAS 58-86-6, adquirido na Sigma-Aldrich. O furfural, número CAS 98-01-1, a ser utilizado para a realização da curva de calibração com a técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), foi adquirido na Sigma-Aldrich com pureza $> 99\%$.

O pentóxido de nióbio hidratado (NbA), o óxido de nióbio (NbO) e o fosfato de nióbio (NbP) foram fornecidos pela Companhia Brasileira de Metais e Metalurgia (CBMM), com sede em Araxá, estado de Minas Gerais.

O álcool anidro 99,3°, adquirido na empresa Ciclo Farma, foi utilizado para a lavagem do catalisador na etapa de reutilização do mesmo.

Foi utilizado reator batelada Parr 5500 Series Compact 300 mL com controle de temperatura e agitação. O reator e o controlador podem ser observados nas Figura III-1 e Figura III-2, respectivamente.

Figura III-1. Reator Parr 5500 Series



Onde: (1) Motor; (2) Manômetro; (3) Transdutor de Pressão; (4) Medidor de Temperatura (5) Entrada do Nitrogênio; (6) Sistema de refrigeração do transdutor de Pressão e do motor.

Figura III-2. Controlador de temperatura e agitação



Onde: (7) Temperatura; (8) Rotação do motor; (9) Pressão do Sistema

3.1.1. Quantificação da xilose e furfural

As concentrações de xilose e de furfural foram analisadas utilizando a técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). O aparelho HPLC da marca Shimadzu utiliza um detector de índice de refração (RID-10A) e uma coluna de troca catiônica Aminex HPX-87H, 300 x 7,8 mm, com H₂SO₄ como fase móvel (XIE et al, 2011).

O furfural possui um tempo de retenção na coluna, a 60 °C, de 46,4 minutos, enquanto a xilose tem um tempo de 10 minutos (XIE et al, 2011).

3.2. Metodologia da reação

Para realizar o experimento foram pesados e misturados a xilose e os catalisadores, fosfato de nióbio e ácido nióbico, juntamente com água nas proporções definidas pelo planejamento experimental.

Com o reator fechado, foi realizado a purga com nitrogênio durante 10 minutos para a redução e inibição de reações indesejadas com o oxigênio, seguido do aquecimento e início da rotação, definida em 500 rotações por minuto. O tempo de reação se iniciou quando o reator atingia a temperatura necessária do experimento.

Após o tempo definido de reação, uma alíquota era retirada e filtrada em filtro seringa, e estocado sob refrigeração em vials âmbar de 1,5 mL.

3.2.1. Cálculos

A partir dos dados de área obtidos no aparelho HPLC, foi calculada a conversão de xilose na reação de acordo com a Equação 1.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[XIL]_{inicial} - [XIL]_{final}}{[XIL]_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Onde $[XIL]_{inicial}$ é a concentração de xilose inicial do sistema, $[XIL]_{final}$ é a concentração de xilose final do sistema. O rendimento e a seletividade, a partir das Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{[FUR]}{M_{FUR}} \times \frac{M_{XIL}}{[XIL]_{inicial}} \times \frac{\#C_{FUR}}{\#C_{XIL}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Rendimento (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \quad (3)$$

Onde $[FUR]$ é a concentração de furfural no final da reação, $[XIL]_{inicial}$ é a concentração de xilose inicial da reação, M_{FUR} é a massa molar de furfural, M_{XIL} é a massa molar de xilose, $\#C_{FUR}$ é a quantidade de átomos de carbono em uma molécula de furfural e $\#C_{XIL}$ é a quantidade de átomos de carbono em uma molécula de xilose. A análise estatística dos resultados foi realizada usando o software Statistica®.

3.2.2. Comparação entre os diferentes catalisadores

O ácido nióbio, o fosfato de nióbio e o óxido de nióbio foram testados com a finalidade de observar o efeito de cada um na conversão de xilose e na seletividade de furfural na reação de desidratação de xilose. Também foi observado o efeito combinado utilizando dois ao mesmo tempo e o efeito sem a utilização de nenhum deles.

As reações ocorreram em triplicata, utilizando apenas água (reação de autocatálise), 2 g de catalisadores, sendo que quando utilizados em pares, como fosfato de nióbio/óxido de nióbio, fosfato de nióbio/ácido nióbio e óxido de nióbio/ácido nióbio, foi utilizado 1 g de cada um, perfazendo a soma de 2 g no total.

As reações ocorreram a uma temperatura de 160°C, por 30 minutos, com 2% em peso de xilose inicial e uma razão de massa de catalizador/ massa de xilose de 0,5, em um reator Parr com rotação de 500 rpm.

3.2.3. Planejamento Experimental Fatorial Fracionário

O Planejamento Experimental é utilizado como instrumento de avaliação dos fatores estudados em uma reação química. Tais fatores podem ou não ter influência significativa na resposta apresentada. Dessa forma, a estatística envolvida no planejamento irá fornecer informações mais precisas para o estudo da reação.

O planejamento experimental foi concebido no formato de Fatorial Fracionário com 4 fatores e resolução IV (2^{4-1}). Os fatores utilizados foram temperatura, tempo, porcentagem de massa inicial de xilose (%m. xilose) e razão massa catalisador / massa xilose (cat/xil), conforme a Tabela III-1. Os valores utilizados foram escolhidos com base na literatura estudada.

Tabela III-1. Níveis do Planejamento Experimental

Fator	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	140	155	170
Tempo (min)	30	60	90
%m. xilose	2	4	6
cat/xil	0,5	1,0	1,5

Dessa forma o planejamento apresentou 11 experimentos, com 3 experimentos no ponto central, sendo realizado de forma aleatória conforme a Tabela III-2. O planejamento experimental foi realizado com o auxílio do software Statistica®, utilizando o modelo polinomial quadrático.

Tabela III-2. Planejamento Fatorial Fracionário

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	%m. xilose	cat/xil
1	140	30	2	0.5
2	170	30	2	1.5
3	140	90	2	1.5
4	170	90	2	0.5
5	140	30	6	1.5
6	170	30	6	0.5
7	140	90	6	0.5
8	170	90	6	1.5
9 (C)	155	60	4	1
10 (C)	155	60	4	1
11 (C)	155	60	4	1

3.2.4. Planejamento Composto Central

Após a análise dos resultados, foram identificados os fatores são significativos para a seletividade do furfural, sendo possível realizar o Planejamento de Composto Central. Esses fatores são os que influenciam de forma mais significativa na resposta desejada. Nesse planejamento apenas os fatores significativos irão variar, enquanto os outros fatores sendo fixados em 30 minutos e 0,5 a razão cat/xil. Os valores foram fixados nesses níveis com o intuito de utilizar o menor tempo de reação e de utilizar a menor quantidade de catalisador possíveis.

O planejamento de Composto Central foi realizado com o auxílio do software Statistica® e pode ser observado na Tabela III-3.

Tabela III-3. Tabela com os níveis do Composto Central para Temperatura e %m. xilose

	- α	-1	0	1	+ α
Temperature	123,79	130	145	160	166,21
%m. xilose	1,17	2	4	6	6,83

O Planejamento representado na Tabela III-4 foi realizado com o auxílio do software Statistica®. Os experimentos foram realizados de forma aleatorizada, com dois pontos centrais (PC).

Tabela III-4. Planejamento Fatorial Fracionário

Experimento	Temperatura	%m. xilose
1	130	2
2	130	6
3	160	2
4	160	6
5	123,8	4
6	166,2	4
7	145	1,17
8	145	6,83
9 (PC)	145	4
10 (PC)	145	4

3.2.5. Reuso dos Catalisadores

O estudo do reuso dos catalisadores foi realizado no ponto de máximo obtido após o planejamento composto central. Após cada reação, o catalisador foi filtrado em um papel filtro comum, e lavado com 200 mL de água a 70 °C e 100 mL de álcool etílico.

Após ser lavado, o catalisador foi seco em estufa durante 12 h e depois pesado antes de nova reação. Em cada experimento foi retirado uma alíquota de amostra para análise de concentração de xilose e furfural no HPLC.

3.3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

3.3.1. Correntes de Alimentação

A simulação foi realizada para ser uma unidade adjacente de produção de furfural em uma usina de produção de etanol de primeira e segunda geração a partir do sorgo sacarino. Foram estudadas três correntes de alimentação oriundas dessa usina, simulada pra Souza et al. (2017).

O trabalho foi realizado com base no estudo de três diferentes tipos de hidrólise do bagaço de sorgo, comparando-os. Foram estudados os pré-tratamentos hidrotérmico, ácido diluído e explosão a vapor.

As correntes de hidrolisado oriundas desses três processos foram adicionadas às simulações realizadas no simulador para a produção de furfural. As correntes de entradas com composições mássicas estão presentes na Tabela III-5.

Tabela III-5. Composição mássica das correntes de alimentação

Componente	Pré-tratamento		
	Hidrotérmico	Ácido diluído	Explosão a Vapor
Água	0,9674	0,9760	0,8974
Xilose	0,0289	0,0014	0,0719
Furfural	0,0005	0	0,0027
Ácido Acético	0,0032	0,0028	0,0168
Ácido Sulfúrico	0	0,0073	0,0112
Vazão mássica (ton/dia)	171,8	418,7	54,89
Temperatura (°C)	25	55,5	90

3.3.2. Separação do Furfural

A separação de furfural e água requer o uso de muita energia, devido à presença de um ponto de azeótropo (35,46% em massa de furfural), sendo feita através de uma destilação (NIEHN et al., 2016; NIEHN et al., 2017).

Uma forma de reduzir a quantidade de energia gasta na purificação do furfural é com o uso de extração líquido-líquido, utilizando diversos tipos de solventes. Para

esse tipo de separação ser adotada, devem-se observar algumas características relevantes em relação ao solvente escolhido.

O solvente deve possuir baixa toxicidade, ponto de ebulição suficientemente distante do furfural para que a separação ocorra de forma mais eficiente, tenha um custo baixo e boa seletividade. Também se devem observar o seu coeficiente de distribuição, que deve ser o maior possível, e a capacidade de regeneração do solvente, para que volte para o processo e reduza os passivos ambientais e o custo (HU et al., 2014; NIEHN et al., 2017).

Os solventes mais utilizados nesse tipo de separação são tolueno, benzeno, metanol e THF (CROCKER; BOWREY, 1984; NIEHN et al., 2016; XING; HUBER, 2011). Apesar do baixo custo, boa seletividade e regeneração eficiente, esses dois solventes são muito tóxicos. Dessa forma, atuais estudos buscam novos solventes menos agressivos para a saúde humana e para o meio ambiente, como o acetato isobutílico e cloreto de n-butila.

A simulação foi realizada no software Aspen Plus 10® utilizando como solvente o cloreto de n-butila, de acordo com dados obtidos na literatura. Os parâmetros binários utilizados na separação furfural/solvente não foram encontrados na literatura. Dessa forma, foram estimados utilizando o pacote termodinâmico UNIFAC (Universal QuasiChemical Functional-group Activity Coefficients) para prever os mesmos.

O cloreto de n-butila possui fórmula química C_4H_9Cl , massa molecular de $92,57 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de 88 g mL^{-1} . O cloreto de n-butila é inflamável, porém não é tóxico para a saúde humana e estável em temperatura ambiente. Dessa forma ele se torna um solvente interessante para substituir solventes tóxicos para a saúde humana e para o meio ambiente.

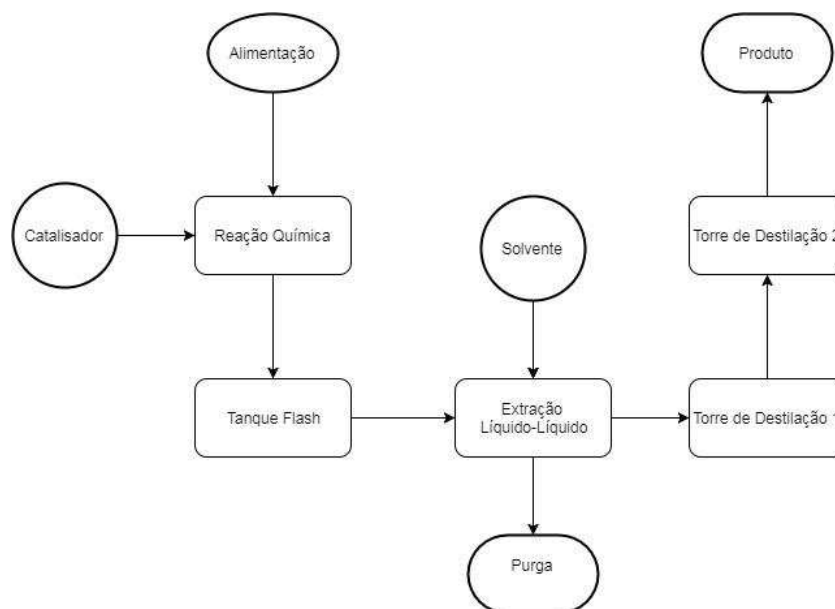
Os equipamentos utilizados para a separação foram um decantador e duas colunas de destilação, para a obtenção de uma corrente de furfural a 99% de pureza em massa.

Dados que não se encontram na literatura para os parâmetros de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos utilizando o software Aspen Hysys®, utilizando o pacote termodinâmico UNIFAC para prevêê-los.

3.3.3. Fluxograma

O processo de produção do furfural, com as principais correntes de entrada e saída e os principais equipamentos, está representado na Figura III-3.

Figura III-3 Fluxograma do processo produtivo



A corrente de alimentação é misturada com o reciclo de xilose vindo do Tanque Flash e segue para ser aquecida no trocador de calor em contracorrente. A corrente é introduzida no reator juntamente com o fosfato de níobio e ácido níobico. Após a reação, a corrente passa pelo trocador de calor para ser resfriada e segue para o Tanque Flash, onde o furfural e água são separados da xilose na corrente de vapor enquanto a xilose e uma menor parte de água seguem pela corrente de líquido, onde é misturada com a corrente de entrada.

Após o Tanque Flash a corrente de vapor segue para o extrator líquido-líquido, onde são misturados no cloreto de n-butila. A corrente aquosa sai do sistema. A corrente orgânica segue para a primeira coluna de destilação onde começa a separação do furfural com o cloreto de n-butila. A corrente de fundo segue para a segunda coluna para a purificação enquanto a corrente de topo segue como reciclo do solvente para o extrator.

Na segunda coluna a corrente de fundo é o produto final quente, que é resfriado para armazenamento. A corrente de topo segue como reciclo do solvente para o extrator.

3.4. Análise Econômica dos Processos

O estudo econômico foi realizado com o auxílio de planilha de Excel® fornecido por Peters, Timmerhaus e West (2002).

Os valores inseridos são divididos em Capital Investido, Materiais e Custos de Pessoal, Utilidades e Depreciação.

O Capital Investido é a estimativa de custo dos equipamentos utilizados no processo. Esse valor foi fornecido pelo Aspen Plus 10® depois de realizada a simulação. O custo dos equipamentos leva em consideração o estado físico que se encontram os reagente e produtos. Como o processo utiliza líquidos e sólidos, foi utilizada a coluna Líquido-Sólido para o cálculo.

Na aba de Materiais e Custos de Pessoal são inseridos os valores com os custos dos reagentes utilizados, bem como o valor de venda dos produtos, e suas respectivas quantidades consumidas e produzidas. Dessa forma é calculado os valores totais de custos com reagentes e venda de produtos. Também é adicionado valores de operadores, com número de operadores, quantidade de turnos e custo de cada operador por hora.

Utilidades é a quantidade de vapor, água de resfriamento e eletricidade utilizados no processo. Esses valores foram obtidos após cada simulação no software no Aspen Plus 10®.

Por fim é determinado qual o método de depreciação de equipamentos utilizados no processo. Foi escolhido o padrão do documento, com seis anos de depreciação.

Após a inserção dos dados obtidos na simulação e escolhidos de acordo com o processo, é fornecido na aba Avaliação os resultados com o período de 10 anos. Essa avaliação consiste na disposição a média anual de Retorno de Investimento (%), Tempo de Retorno (ano) e Retorno do investimento (10^6 R\$) e são calculados de acordo com as Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$\text{Retorno de Investimento (\%)} = \frac{(\text{Ganho total} - \text{Investimento})}{\text{Investimento}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Tempo de Retorno (ano)} = \frac{\text{Investimento}}{\text{Fluxo de caixa médio}} \quad (5)$$

$$\text{Retorno do Investimento}(10^6\text{R}\$) = \text{Fluxo caixa médio} - \text{Investimento} * m_{ra} \quad (6)$$

Onde m_{ra} é a taxa de desconto anual, fixada em 15%.

3.4.1. Análise de sensibilidade econômica

A análise de sensibilidade será realizada baseada na simulação referente a 2% em massa inicial de xilose, com o pré-tratamento de hidrólise hidrotérmica. Este processo foi escolhido por possuir o menor preço de venda observado (MSP). Foi analisado o impacto no preço do furfural a variação dos preços do solvente, da produção de furfural e do preço de venda do etanol.

Os valores dos parâmetros foram variados em 25% negativa e positivamente, de forma separada.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Planejamento Experimental Fatorial Fracionário

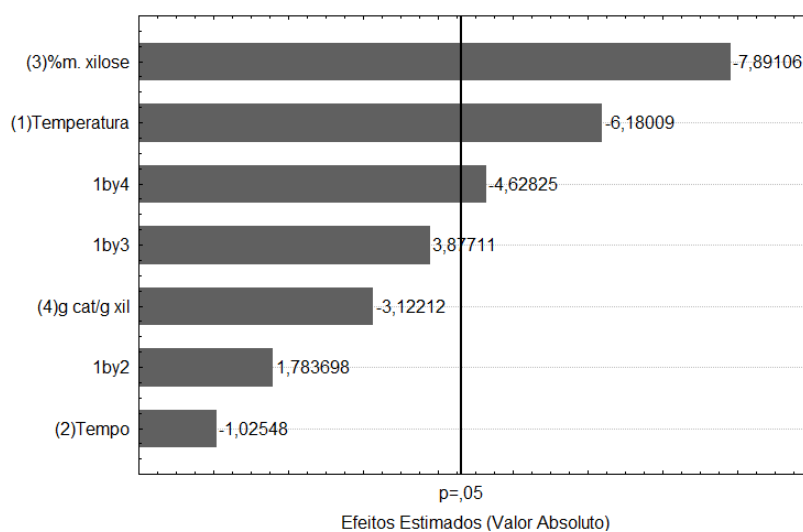
Após a análise das amostras no HPLC, foi possível construir a Tabela IV-1 Tabela de conversão de xilose e seletividade de Furfural com conversão de xilose, rendimento e seletividade de Furfural.

Tabela IV-1 Tabela de conversão de xilose e seletividade de Furfural

Experimento	Fatores				Resultados (%)	
	1 (°C)	2 (min)	3 (%)	4	Conversão Xilose	Setetividade Furfural
1	140	30	2	0,5	40,17	22,87
2	170	30	2	1,5	98,41	30,57
3	140	90	2	1,5	90,19	49,32
4	170	90	2	0,5	93,27	42,70
5	140	30	6	1,5	86,83	34,03
6	170	30	6	0,5	89,40	33,55
7	140	90	6	0,5	80,13	25,43
8	170	90	6	1,5	97,08	24,69
(PC1)	155	60	4	1,0	93,63	34,60
(PC2)	155	60	4	1,0	93,68	32,25
(PC3)	155	60	4	1,0	92,89	36,52

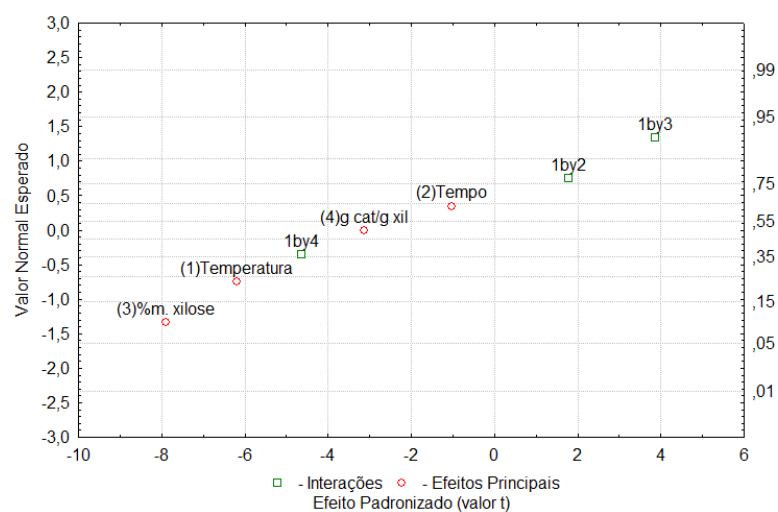
Com o planejamento fatorial fracionário é possível realizar a análise estatística dos dados para concluir quais fatores acima descritos são significativos. Para embasar essa conclusão deve-se observar o diagrama de Pareto e o gráfico de distribuição normal, com um nível de significância de 5%. Ambos podem ser observados na Figura IV-1 e na Figura IV-2, respectivamente.

Figura IV-1. Diagrama de Pareto



No diagrama de Pareto, a linha representa o limite de significância dos efeitos estudados. Dessa forma, os efeitos que passam a linha são considerados significativos, são efeitos que possuem influência significativa na resposta estudada. Como pode ser observado na Figura IV-1, % inicial em massa xilose e temperatura são os efeitos significativos para a seletividade de furfural na reação. A interação temperatura-g cat/gxil não foi utilizada por não possuir uma metodologia de análise para esses resultados.

Figura IV-2. Gráfico de Distribuição Normal



No gráfico de distribuição normal é possível observar que os fatores temperatura e %m. xilose estão fora da linha. Isso significa que esses fatores não podem ser negligenciados do estudo, ou seja, são significativos (MONTGOMERY, 2001).

Segundo Dunlop (1951), a quantidade de xilose inicial no reator influencia a seletividade da reação. Maiores quantidades de xilose acabam por degradar o furfural em reações secundárias, diminuindo o rendimento e a seletividade.

A temperatura também é um fator que aumenta a taxa de reação e por isso o aumento ocasiona o aumento da produção de huminas, reduzindo a seletividade do furfural (PHOLJAROEN et al, 2013).

Dessa forma os fatores temperatura e quantidade de xilose inicial foram utilizados para a realização do Planejamento Composto Central, com os demais fatores fixados em 30 minutos razão massa catalisador / massa xilose em 0,5. Dessa forma foi adicionado, para cada 200 ml de solução final, 4,12 g de xilose e 2 g de catalisadores, divididos em 1 g de NbP e 1 g de NbA.

4.2. Planejamento Composto Central

Na Tabela IV-2 pode-se observar os valores de conversão de xilose, bem como de rendimento e seletividade do furfural. A seletividade possuiu o seu ponto máximo no experimento de número 3, com uma seletividade de 74,71%.

Tabela IV-2. Planejamento Composto Central com resultados

Run	Fatores		Resultados (%)	
	1	3	Conversão Xilose	Seletividade Furfural
1	130 °C	2 %	33,36	39,82
2	130 °C	6 %	10,77	66,52
3	160 °C	2 %	44,05	74,71
4	160 °C	6 %	54,63	31,91
5	123,8 °C	4 %	11,66	45,60
6	166,2 °C	4 %	47,26	66,16
7	145 °C	1,17 %	88,43	40,52
8	145 °C	6,83 %	35,45	48,98
9	145 °C	4 %	49,89	32,70
10	145 °C	4 %	58,93	33,54

A um nível de significância de 5%, segundo a Tabela IV-3, não houve falta de ajuste e o erro puro foi de 0,350. Os valores de p podem ser verificados na mesma.

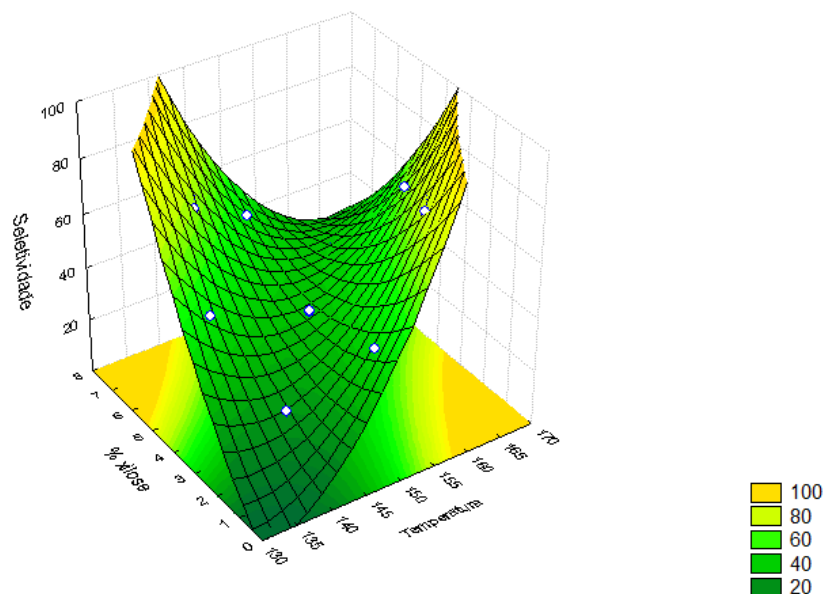
Tabela IV-3. Tabela ANOVA para a seletividade de furfural na reação

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	GL	Média Quadrática	F	P
1 (linear)	285,872	1	285,872	816,018	0,022277
1 (quadrático)	548,819	1	548,819	1566,596	0,016081
2 (linear)	25,704	1	25,704	73,372	0,073987
2 (quadrático)	132,827	1	132,827	379,152	0,032666
12 (interação)	1934,418	1	1934,418	5521,771	0,008567
Falta de Ajuste	30,607	3	10,202	29,122	0,135190
Erro Puro	0,350	1	0,350		
Total SQ	2828,472	9			

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,989.

A superfície de resposta da seletividade da reação de desidratação de xilose a furfural pode ser observada na Figura IV-3.

Figura IV-3. Superfície de resposta para a seletividade (%) de furfural a partir da % inicial de massa de xilose e da temperatura (°C)



$$\text{Seletividade (\%)} = 1767,01 - 27,88x_1 + 0,11x_1^2 + 155,05x_3 + 1,35x_3^2 - 1,10x_1x_3$$

Onde os subscritos 1 e 3 representam os fatores temperatura e % inicial em massa de xilose, respectivamente.

A superfície o formato de vale, não sendo, portanto, possível obter, pela superfície, o ponto de maior seletividade da reação. Dessa forma, foi adotada a reação de número 3 no planejamento composto central, 160 °C e 2% em massa inicial de xilose, devido sua maior seletividade.

Ao analisar os dois fatores de forma linear, pode-se observar que o aumento de ambos separadamente favorece ao aumento da seletividade. Porém ao analisar a interação entre os fatores isso não ocorre.

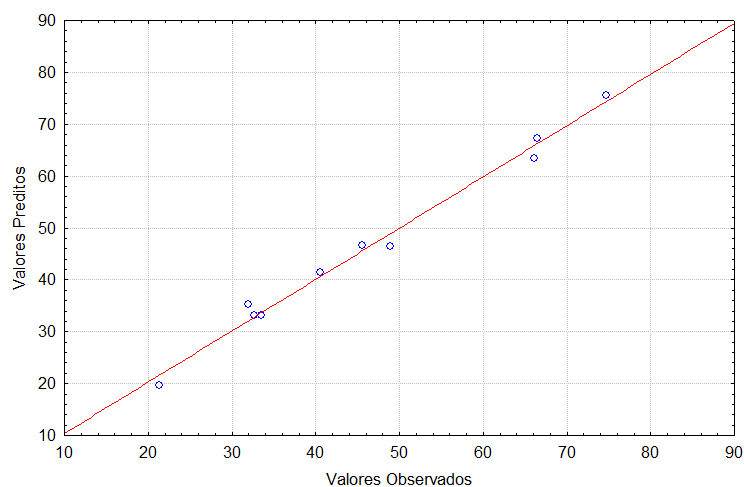
O efeito combinado do aumento da temperatura e do aumento da porcentagem em massa inicial de xilose reduz consideravelmente a seletividade da reação. O oposto também ocorre a redução da seletividade, com ambos os fatores em seus níveis mínimos estudados. A redução da seletividade quando estão em nível maior ocorre devido ao fato de reações paralelas com a xilose e o furfural. Com

a concentração menor de xilose, ocorre uma pequena conversão de xilose a furfural, e esse logo se degradando em produtos secundários, reduzindo a seletividade. Como uma temperatura maior favorece a conversão de xilose e uma concentração menor de xilose reduz reações paralelas com o furfural, observa-se que a melhor interação entre os dois para a produção de furfural é uma maior temperatura com uma porcentagem inicial de xilose menor.

A porcentagem em massa inicial de xilose no sistema obteve a maior significância no estudo. Isso pode ser explicado pelo fato do furfural ser muito reativo com a xilose, formando huminas (DIAS et al., 2010; PHOLJAROEN et al., 2013).

Na Figura IV-4, com a representação de valores observados e valores preditos, pode-se observar que o ajuste do modelo foi adequado, com os valores observados bem próximos da reta de valores preditos.

Figura IV-4. Gráfico Valores Preditos x Valores Observados para a seletividade de furfural



A um nível de significância de 5%, segundo a Tabela IV-4, não houve falta de ajuste e o erro puro foi de 40,87. Os valores de p podem ser verificados na mesma.

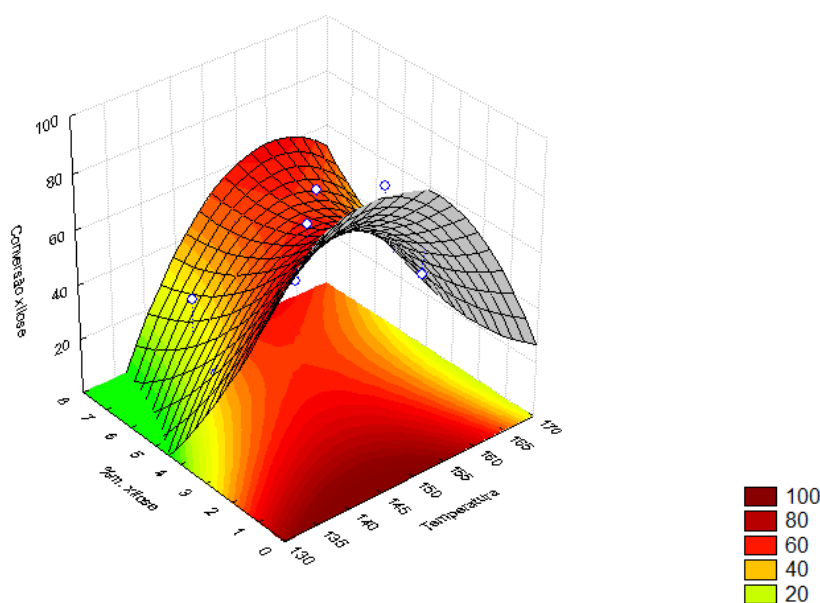
Tabela IV-4. Tabela ANOVA para a seletividade de furfural

Fatores	Soma dos Quadrados (SQ)	GL	Média Quadrática	F	P
1 (linear)	1375,503	1	1375,503	33,65304	0,108673
1 (quadrático)	1024,813	1	1024,813	25,07308	0,125487
2 (linear)	944,543	1	944,543	23,10918	0,130568
2 (quadrático)	7,336	1	7,336	0,17949	0,744883
12 (interação)	275,163	1	275,163	6,73213	0,234191
Falta de Ajuste	696,790	3	232,263	5,68255	0,296918
Erro Puro	40,873	1	0,000722		
Total SQ	4688,298	9			

O coeficiente de determinação do modelo foi de 0,843.

A superfície de resposta para a conversão de xilose para a formação de furfural é demonstrada na Figura IV-5.

Figura IV-5. Superfície de resposta para a conversão de xilose (%) de furfural a partir da % inicial de massa de xilose e da temperatura (°C)

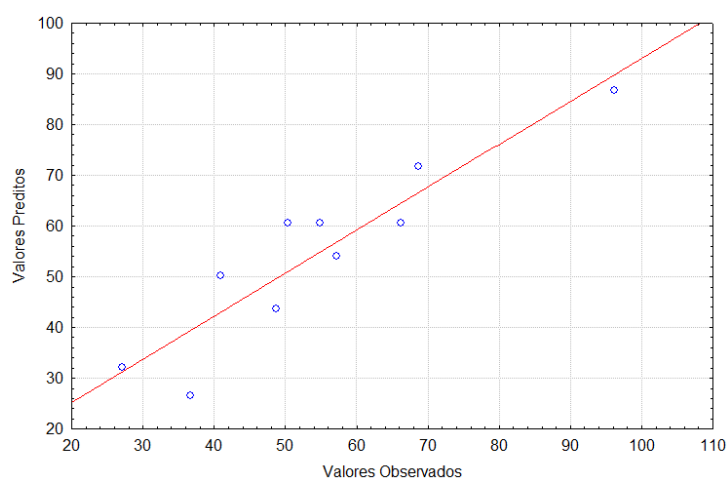


Valores mais altos de %m. xilose favorecem a conversão da xilose, da mesma forma que temperaturas mais altas. Em concentrações baixas de xilose a mesma é

rapidamente consumida, pois há muitos sítios disponíveis para a conversão, não dependendo da temperatura.

Na Figura IV-6, com a representação de valores observados e valores preditos para a conversão de xilose a furfural, pode-se observar que o ajuste do modelo foi adequado, com os valores observados bem próximos da reta de valores preditos.

Figura IV-6. Gráfico Valores Preditos x Valores Observados para a conversão de xilose

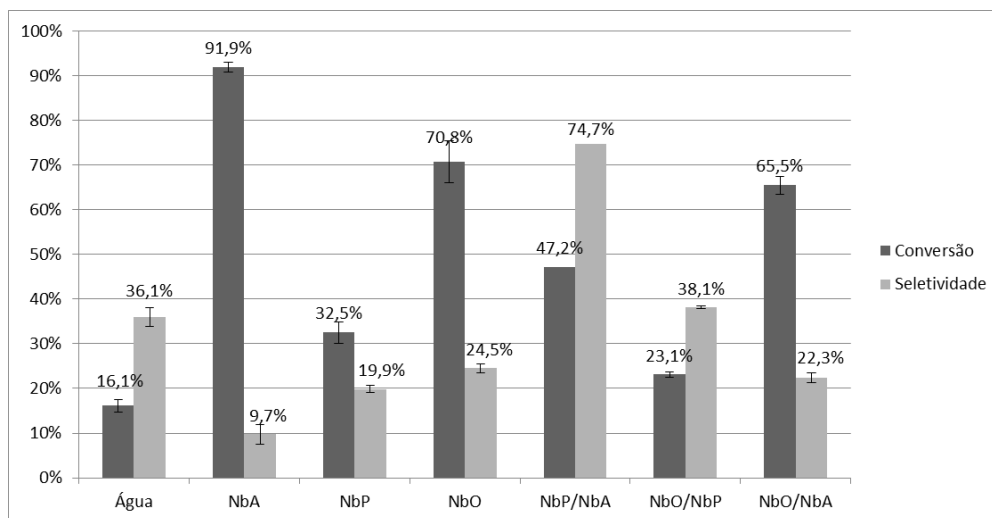


Como o objetivo do trabalho é obter a maior seletividade possível não foi necessário observar o ponto de maior conversão de xilose.

Os catalisadores foram testados separadamente e em conjunto para verificar a conversão de xilose e a seletividade de furfural.

Com um nível de significância de 95%, os resultados podem ser observados na Figura IV-7.

Figura IV-7. Comparação entre os diferentes tipos de catalisadores. Condições de reação: 160 °C; 30 min.; 2 %m. xilose; e 1 g de cada catalisador foi usado na reação.



Suzuki (2011) e Yang (2012) propuseram que a reação de desidratação de xilose a furfural ocorre em duas etapas. A primeira é a isomerização da xilose a xilulose, utilizando sítios ácido de Lewis (LAS), e a segunda etapa ocorreria com a desidratação da xilulose em sítios ácidos de Brönsted (BAS).

Os valores encontrados na Figura IV-7 mostram que a reação necessita de um catalisador ácido, visto que a reação auto catalítica (Água) possui baixa conversão de xilose e baixa seletividade de furfural. O NbO possui menos sítios LAS do que NbP e NbA e não possui BAS (Nakajima, 2011; Zhang, 2015). A conversão de xilose quando utilizado o NbO foi considerável, indicando que os sítios LAS possuem uma influência grande na isomerização de xilose a xilulose. Com o aumento da razão BAS/LAS, há o aumento da seletividade de furfural, como pode ser observado nos valores encontrados das reações de NbA e NbP. Este possui uma relação maior do que o primeiro (CATRINK et al., 2017).

Os melhores valores encontrados foram com a utilização da mistura de NbP/NbA, com uma razão de 1:1 em massa, atingindo os valores de 74,71 % de seletividade de furfural, com 160 °C por 30 minutos. O resultado encontrado é promissor quando comparado com os resultados encontrados na literatura, representados na Tabela IV-5. Dessa forma, a proporção de sítios ácidos de Lewis e Brönsted altera a conversão de xilose e a seletividade de furfural.

Tabela IV-5. Dados de Conversão de xilose e Seletividade de furfural

Catalisador	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (min)	Conv. XIL (%)	Sel. FUR (%)	Ref.
NbP	Água	160	60	44.1	39.5	Pholjaroen et al., 2013
NbP	Água/tolueno	160	60	51.8	43.4	Pholjaroen et al., 2013
ZrP	Água	160	240	42	62	Zhu et al., 2016
Hydrotalcite-Amberlyst-15	N,N-dimetilformamida	100	180	72	51	Agirrezabal-Telleria et al., 2016
CrCl ₃ -HCl (60:1)	Água/tolueno	140	120	95.8	76.3	Choudhary et al., 2012
Ácido Acético	CPME/Água	170	60	99	67	Delbecq et al., 2016
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	Água/tolueno	100	48h	57.3	26.6	Suzuki et al., 2011
Nb ₂ O ₅	Água	120	180	93	48	Nakajima et al., 2011
NbP/NbA (1:1)	Água	160	30	44.05	74.71	Este Trabalho

4.3. Reuso dos catalisadores

O reuso do fosfato de nióbio e ácido nióbio foi realizado para estudar a lixiviação do fosfato e da inativação dos sítios ácido por deposição de huminas em sua superfície. Os valores de conversão de xilose e seletividade de furfural de cada reação estão apresentados na Tabela IV-6.

Tabela IV-6. Resultados das reações de desidratação para o reuso do catalisador

Experimento	Conversão xilose (%)	Seletividade furfural (%)
1	28.58	75.65
2	65.23	55.93
3	62.98	53.03
4	52.93	51.79
5	43.90	54.21

Há perdas de massa entre os experimentos, devido ao processo de reciclagem do catalisador. Não houve ajuste dos cálculos da massa de xilose utilizado devido o fato da quantidade de catalisador não ser um fator significativo para a reação de desidratação de xilose, conforme observado no Planejamento Fatorial Fracionário. Após o uso do catalisador, o mesmo assumiu uma coloração marrom. Isso provavelmente ocorreu devido à deposição de huminas formadas em reações secundárias.

Observando a Tabela IV-6, pode-se observar que houve uma grande variação na conversão de xilose nas primeiras reações, reduzindo após a segunda. Em relação à seletividade de furfural, houve uma queda da primeira para a segunda, estabilizando em seguida. Como observado por Carvalho (2016), o fosfato de nióbio lixivia após a primeira reação. Porém, Catrink (2017) observou que a lixiviação reduz após a primeira utilização do catalisador. Isso pode ocasionar um desequilíbrio dos sítios ácidos, reduzindo a seletividade e aumentando a conversão. Outro fator que pode ocasionar o aumento da conversão é a presença de impurezas no catalisador, depositados sobre a superfície (CARVALHO, 2016; CATRINK et al., 2017; NAKAJIMA et al., 2011; PHOLJAROEN et al., 2013; TAKAGAKI et al., 2010).

4.4. Equipamentos Utilizados na Simulação

As simulações foram baseadas nas correntes de alimentação oriunda de uma usina de produção de etanol a partir de sorgo sacarino e são apresentadas nas Figura IV-8, Figura IV-9 e Figura IV-10 para hidrolisado hidrotérmico, ácido diluído e explosão a vapor, respectivamente. São demonstradas cada simulação com sua respectiva tabela com os valores das principais correntes, com vazão mássica,

temperatura, pressão, entalpia mássica e fração mássica de cada componente que está presente.

Essa corrente vem da etapa de hidrólise da usina, e suas características estão apresentadas nas Tabela III-5 (SOUZA et al 2017). As simulações utilizando os hidrolisados oriundos do pré-tratamento hidrotérmico, ácido diluído e explosão a vapor são encontrados nas Tabela IV-8, Tabela IV-9 e Tabela IV-10, respectivamente.

Essa corrente segue para um mixer, no qual irá se juntar à corrente de reciclo de água oriunda do tanque flash, após passar pelo filtro de separação do catalisador. Em seguida segue para um trocador de calor, que irá elevar sua temperatura antes de entrar no reator. A corrente que aquece é a corrente de saída do reator, que possui a temperatura de 160 °C.

A reação ocorreu baseada em informações coletadas na literatura acerca da reação de desidratação de xilose a furfural. Foi utilizado um reator de conversão RSTOIC, utilizando condições de reação definidas no capítulo anterior, com 160 °C e pressão de 5 bar

A primeira separação que ocorre após a saída do reator é o tanque flash. O tanque tem como objetivo separar a xilose e os catalisadores da água, furfural e ácido acético. O tanque flash opera a 100 °C e 1 bar.

Para os processos com corrente do hidrolisado a partir do ácido diluído e da explosão a vapor foi introduzido uma purga para reduzir a quantidade de ácido sulfúrico no sistema, na corrente que é misturada junto com a carga de entrada do processo.

Para realizar a separação do furfural e da água é necessário o uso de solvente orgânico, utilizando um separador líquido-líquido. Foram adicionados 12 Kg/hr de cloreto de n-butila no separador líquido-líquido para a corrente do hidrolisado hidrotérmico, que opera a 40 °C e 1 bar. Para os hidrolisados de ácido diluído e explosão a vapor foram utilizados 25 e 30 kg/hr, respectivamente. O furfural, juntamente com o solvente, segue para as colunas para a separação e purificação do furfural. A água, com pequenas frações de furfural e ácido acético segue para descarte.

A primeira coluna DTSWU opera com 8 pratos e com condensador total, a 1 bar. O produto de topo possui em sua maior parte o solvente com uma pequena fração de furfural. No fundo possui furfural com pureza de 95 %.

Para a segunda coluna, DSTWU, para a purificação do furfural, a coluna opera com 6 pratos e condensador total a 1,0 bar. O produto do fundo é furfural, e os valores de pureza e produção, para as simulações com 2%, 4% e 6% em massa de xilose no reator podem ser observados na Tabela IV-7.

Tabela IV-7. Vazão das correntes de produto

Pré Tratamento		Pureza Furfural (% em massa)	Vazão Mássica (ton/dia)
	2 %	0,986	2,94
Hidrolisado	4 %	0,987	2,59
	6 %	0,99	2,42
	2 %	0,982	2,45
Ácido Diluído	4 %	0,995	2,07
	6 %	0,995	1,90
	2 %	0,982	3,048
Explosão a Vapor	4 %	0,994	1,95
	6 %	0,99	1,93

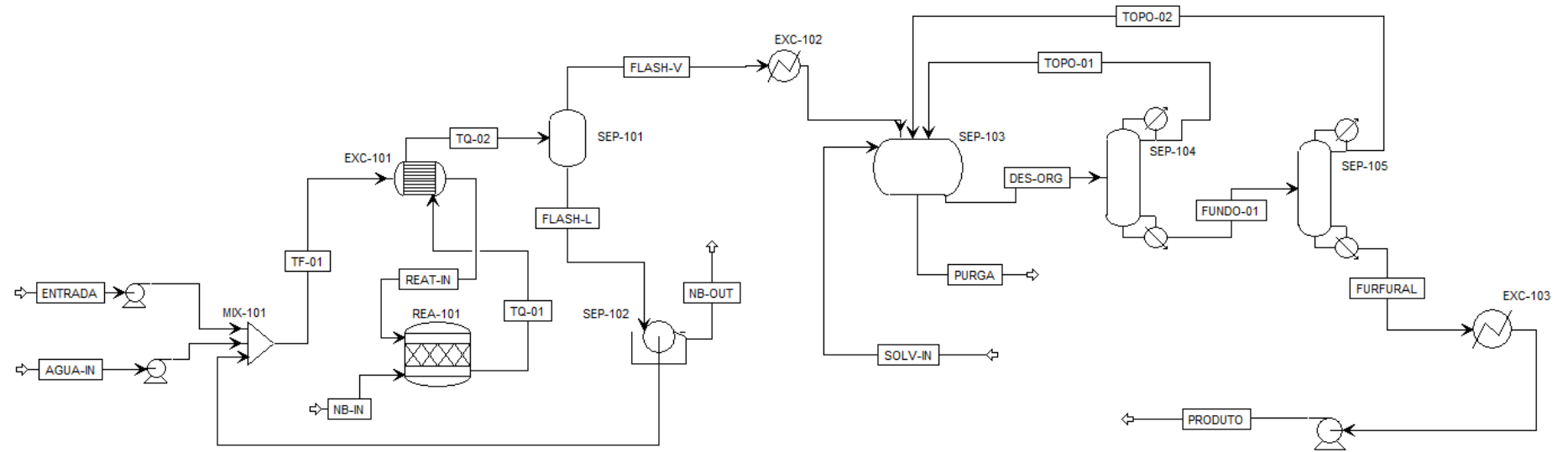
Tabela IV-8. Correntes da simulação com hidrolisado hidrotérmico

Correntes	Composição Mássica						Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	CAT				
ENTRADA	0,9673	0,0289	0,0005	0	0,0032	0	189,3	1	25	-15570
TF-01	0,9747	0,0194	0,0020	0	0,0038	0	758,3	1	87,55	-15421
REAT-IN	0,9747	0,0194	0,0020	0	0,0038	0	758,3	1	146,5	-13042
TQ-01	0,9803	0,0092	0,0066	0	0,0038	0	758,3	5	160	-13029
TQ-02	0,9803	0,0092	0,0066	0	0,0038	0	758,3	5	84,8	-15408
FLASH-V	0,9779	0,000	0,0189	0	0,0032	0	190,6	1	99,61	-13044
FLASH-L	0,9811	0,0123	0,0025	0	0,0041	0	514,9	1	99,61	-15370
NB-IN	0	0	0	0	0	1	0,00137	1	25	-2E ⁻¹²
NB-OUT	0	0	0	0	0	1	0,00137	1	99,61	20,07

(Continuação)

Correntes	Composição Mássica						Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	CAT				
SOLV-IN	0	0	0	1	0	0	0,267	1	40	-2006,9
DES-ORG	0,00	0,00	0,410	0	0,9589	0	70,79	1	40	-2009,2
PURGA	0,9919	0,00	0,0037	0,0011	0,0032	0	187,9	1	40	-15708
TOPO-01	0,00	0,00	0,00	0,9999	0,00	0	65,85	1	73,77	-1943,9
TOPO-02	0	0	0,0001	0,9998	0	0	1,996	0,9	74,67	-1941,8
FUNDO-1	0,00	0,00	0,5874	0,4125	0,00	0	4,936	1,01	106,5	-1917,4
FURFURAL	0	0	0,986	0,0138	0	0	2,940	0,909	154,55	-1856,9

Figura IV-8. Simulação com hidrolisado hidrotérmico



Legenda:

EXC-101	Trocador de calor	SEP-102	Filtro de Sólidos	SEP-105	Torre de Destilação
SEP-101	Tanque Flash	SEP-103	Separador Líquido-Líquido	EXC-103	Resfriador
MIX-101	Mixer	EXC-102	Resfriador		
REA-101	Reator de Conversão	SEP-104	Torre de Destilação		

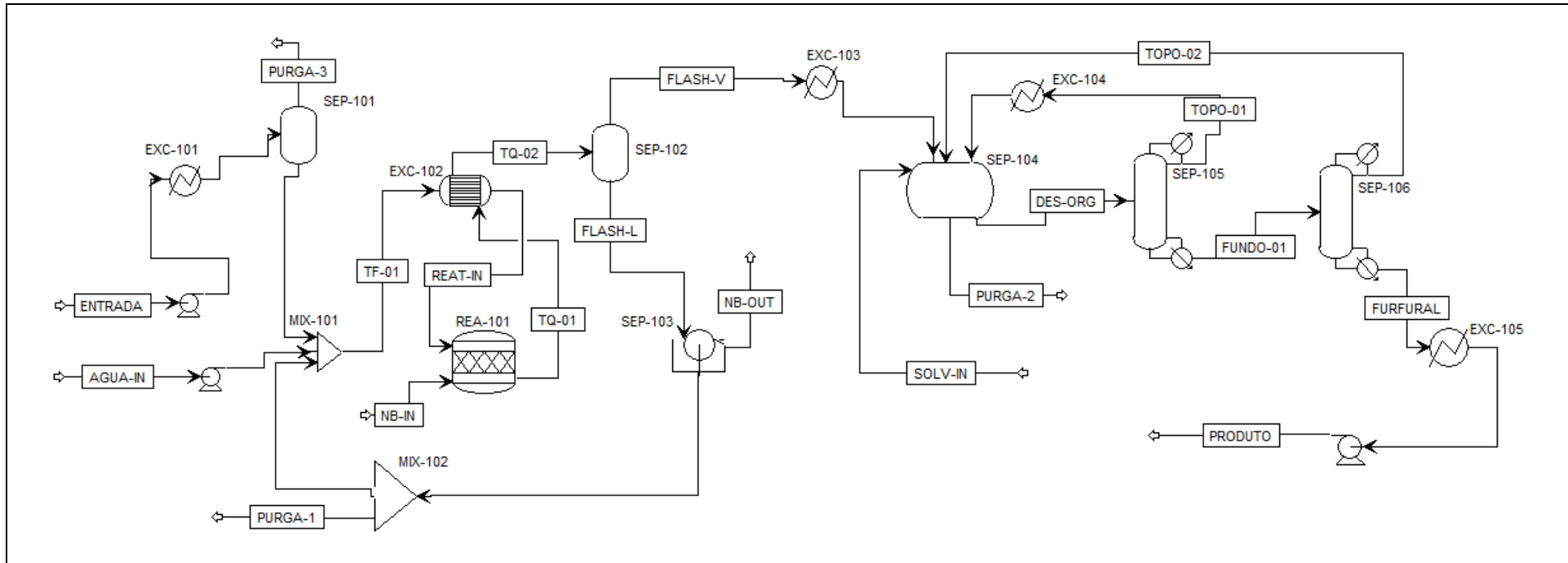
Tabela IV-9. Correntes da simulação com hidrolisado ácido diluído

Correntes	Composição Mássica							Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	Ácido Sulfúrico	CAT				
ENTRADA	0,9760	0,0137	0	0	0,0029	0,0073	0	418,7	1	55,54	-15534
TF-01	0,9604	0,0195	0,0002	0	0,0029	0,00169	0	540,4	1	98,61	-15227
REAT-IN	0,9604	0,0195	0,0002	0	0,0029	0,00169	0,005	540,4	1	108,7	-13067,7
TQ-01	0,9632	0,0098	0,0052	0	0,0029	0,0189	0	540,4	1	160	-12979
TQ-02	0,09632	0,0098	0,0052	0	0,0029	0,0189	0	540,4	1	118,7	-15139
FLASH-V	0,9902	0	0,0070	0	0,0027	0	0	377,0	1	100,1	-13186
FLASH-L	0,9001	0,0324	0,0010	0	0,0033	0,0625	0	163,3	1	100,1	-14747
NB-IN	0	0	0	0	0	0	1	0,00151	1	25	-2,0X10 ⁻¹²

(continuação)

Correntes	Composição Mássica							Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	Ácido Sulfúrico	CAT				
NB-OUT	0	0	0	0	0	0	1	0,00151	1	100,1	20,21
SOLV-IN	0	0	0	1	0	0	0	0,9259	1	40	-2006,9
DES-ORG	0	0	0,0056	0,9944	0	0	0	437,2	1	40	-2007,5
PURGA 1	0,9001	0,0324	0,0010	0	0,00329	0,0625	0	48,98	1	100,1	-14747
PURGA 2	0,9955	0	0,0005	0,0012	0,0027	0	0	375,0	1	40	-15756
TOPO-01	0	0	0	0,9999	0	0	0	423,9	1	75,61	-1940,2
TOPO-02	0	0	0	0,9999	0	0	0	10,8137	1	74,67	-1941,7
FUNDO-1	0	0	0,1867	0,8163	0	0	0	13,31	1	84,66	-1933,4
FURFURAL	0	0	0,982	0,0177	0	0,0001	0	2,45	1	152,9	-1860,5

Figura IV-9. Simulação com hidrolisado ácido diluído



Legenda:

EXC-101	Trocador de calor	REA-101	Reator de Conversão	SEP-104	Separador Líquido-Líquido
SEP-101	Tanque Flash	SEP-102	Tanque Flash	SEP-105	Torre de Destilação
MIX-101	Mixer	SEP-103	Filtro de Sólidos	SEP-106	Torre de Destilação
MIX-102	Mixer	EXC-103	Resfriador	EXC-105	Resfriador
EXC-102	Torcador de calor	EXC-104	Resfriador		

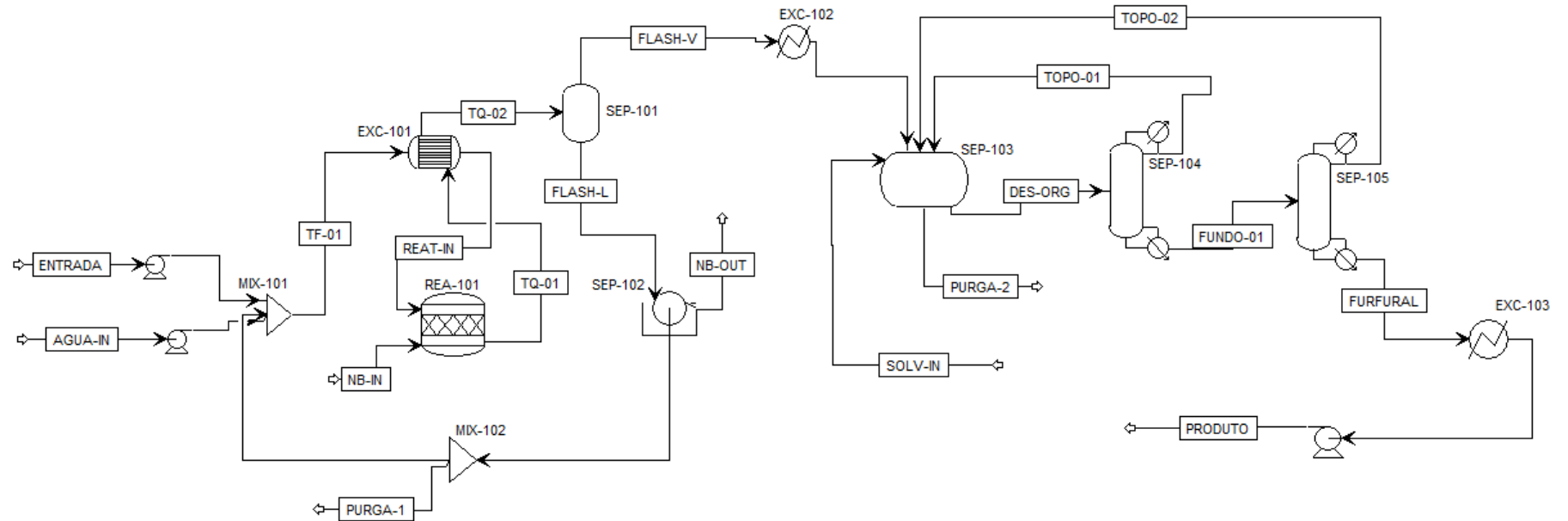
Tabela IV-10. Correntes da simulação com hidrolisado explosão a vapor

Correntes	Composição Mássica							Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	Ácido Sulfúrico	CAT				
ENTRADA	0,8974	0,0719	0,0027	0	0,0168	0,0112	0	60,50	1	90	-14691
Água-IN	1	0	0	0	0	0	0	1,323	1	25	-15864
TF-01	0,9094	0,0228	0,0055	0	0,0182	0,034	0	132,1	1	94,63	-14531
REAT-IN	0,9094	0,0228	0,0055	0	0,0182	0,034	0,005	132,1	1	104,6	-12665
TQ-01	0,8894	0,0352	0,0232	0	0,0182	0,0340	0	132,1	1	160	-12465
TQ-02	0,8894	0,0352	0,0232	0	0,182	0,0340	0	132,1	1	140,7	-14331
FLASH-V	0,9358	0	0,0487	0	0,1555	0	0	49,38	1	99,99	-12612
FLASH-L	0,8617	0,0562	0,008	0	0,0198	0,0543	0	82,70	1	99,99	-14368
NB-IN	0	0	0	0	0	0	1	0,00151	1	25	-2,0x10 ⁻¹²

(continuação)

Correntes	Composição Mássica							Vazão Mássica (ton/dia)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	Xilose	Furfural	Cloreto de n- butila	Ácido Acético	Ácido Sulfúrico	CAT				
NB-OUT	0	0	0	0	0	0	1	0,00151	1	99,99	20,178
SOLV-IN	0	0	0	1	0	0	0	0,749	1	40	-2006,2
DES-ORG	0	0	0,0057	0,9941	0,0001	0	0	414,9	1	40	-2007,2
PURGA 1	0,8617	0,0562	0,008	0	0,0198	0,0543	0	12,40	1	99,99	-14368
PURGA 2	0,9818	0,0628	0,0006	0,0013	0,0163	0	0	47,06	1	40	-15643
TOPO-01	0	0	0	0,9998	0,0001	0	0	385,7	1	75,55	-1938,4
TOPO-02	0	0	0	0,9999	0	0	0	26,14	0,9	74,67	-1939,4
FUNDO-1	0	0	0,0815	0,9185	0	0	0	29,187	1,01	80,88	-1931,8
FURFURAL	0	0	0,982	0,0172	0	0	0	3,048	0,909	119,52	-1904,9

Figura IV-10. Simulação com hidrolisado explosão a vapor



Legenda:

EXC-101	Trocador de calor	SEP-102	Filtro de Sólidos	SEP-104	Torre de Destilação
SEP-101	Tanque Flash	SEP-103	Separador Líquido-Líquido	SEP-105	Torre de Destilação
MIX-101	Mixer	Mix-102	Mixer	EXC-103	Resfriador
REA-101	Reator de Conversão	EXC-102	Resfriador		

4.5. Simulações Dos Processos

Os balanços globais dos sistemas utilizando a porcentagem em massa inicial de xilose no reator (% xilose) de 2%, 4% e de 6% serão apresentados nesse tópico. O balanço global da simulação com 2% xilose está na Tabela IV-11 para a corrente de alimentação do hidrolisado hidrotérmico, com valores em fração mássica.

Tabela IV-11. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 2% xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga	Furfural
Composição (fração mássica)	Água	0,9763	0	0	0	0,9919	0
	Xilose	0,0289	0	0	0	0	0
	Furfural	0,0005	0	0	0	0,0037	0,986
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0,0011	0,0138
	Ácido Acético	0,0032	0	0	0	0,0032	0
	CAT	0	1	1	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)		189,3	0,00137	0,00137	12	187,9	2,94
Temperatura (°C)		25	25	99,61	40	40	154,55
Pressão (bar)		1	1	1	1	1	0,909
Entalpia (kJ/kg)		-15570	-2,0x10 ⁻¹²	20,07	-2007	-15708	-1856,9

Para a corrente de alimentação do hidrolisado de ácido diluído e 2% xilose, o balanço global com fração mássica está na Tabela IV-12.

Tabela IV-12. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 2% xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (fração mássica)	Água	0,9760	0	0	0	0,9001	0,9954	0
	Xilose	0,0137	0	0	0	0,0324	0	0
	Furfural	0	0	0	0	0,0010	0,0006	0,982
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,0012	0,0178
	Ácido Acético	0,0028	0	0	0	0,0039	0,0027	0
	Ácido Sulfúrico	0,0073	0	0	0	0,0625	0	0,0001
	CAT	0	1	1	0	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)	418,7	0,0014	0,0014	0,6614	48,91	375,1	2,45	
Temperatura (°C)	55,5	25	99,61	40	100,1	40	153,74	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	0,909	
Entalpia (kJ/kg)	-15659	-2,0x10 ⁻¹²	20,07	-2007	-14746	-15747	-1859,1	

E para a corrente de alimentação do hidrolisado de explosão a vapor e 2% xilose, o balanço global está na Tabela IV-13.

Tabela IV-13. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 2% xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (fração mássica)	Água	0,8974	0	0	0	0,8619	0,9818	0
	Xilose	0,0719	0	0	0	0,0557	0	0
	Furfural	0,0027	0	0	0	0,0008	0,0005	0,982
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,0013	0,0179
	Ácido Acético	0,0168	0	0	0	0,198	0,0163	0
	Ácido Sulfúrico	0,112	0	0	0	0,0546	0	0
	CAT	0	1	1	0	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)	60,51	0,0014	0,0014	0,794	12,49	47,06	3,05	
Temperatura (°C)	90	25	99,61	40	99,99	40	119,4	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	0,909	
Entalpia (kJ/kg)	-14691	-2,0x10 ⁻¹²	20,07	-2006	-14369	-15643	-1905	

As Tabela IV-11, Tabela IV-12 e Tabela IV-13 demonstram as correntes de entrada dos hidrolisados e de saída, das purgas e do produto. O catalisador é representado nas correntes NB-IN e NB-OUT. As correntes com hidrolisado de ácido diluído e explosão a vapor possuem uma purga a mais, para a redução de ácido sulfúrico no sistema. Dessa forma existe uma saída a mais para a purga.

O balanço global da simulação com 4% xilose está na Tabela IV-14 para a corrente de alimentação do hidrolisado hidrotérmico, com valores em fração mássica.

Tabela IV-14. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 4% xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga	Furfural
Composição (fração mássica)	Água	0,967	0	0	0	0,99	0
	Xilose	0,029	0	0	0	0	0
	Furfural	0,0005	0	0	0	0,004	0,987
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0,0011	0,012
	Ácido Acético	0,003	0	0	0	0,0032	0
	CAT	0	1	1	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)		189,6	0,0015	0,0015	0,61	186,7	2,85
Temperatura (°C)		25	25	99,8	40	40	25
Pressão (bar)		1	1	1	1	1	0,909
Entalpia (kJ/kg)		-15569	-2,0x10 ⁻¹²	20,1	-2007	- 15702	-1856,4

Para a corrente de alimentação do hidrolisado de ácido diluído e 4% xilose, o balanço global com fração mássica está na Tabela IV-15.

Tabela IV-15. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 4% xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (Fracção mássica)	Água	0,976	0	0	0	0,868	0,993	0
	Xilose	0,013	0	0	0	0	0	0
	Furfural	0	0	0	0	0,0022	0,0023	0,995
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,0011	0,0047
	Ácido Acético	0,028	0	0	0	0,0036	0,0031	0
	Ácido Sulfúrico	0,007	0	0	0	0	0	0
	CAT	0	1	1	0	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)	418,6	0,0015	0,0015	0,66	37,3	113,9	2,28	
Temperatura (°C)	55,5	25	100	40	100	40	25	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1,1	
Entalpia (kJ/kg)	-3710,1	-5x10 ⁻¹³	4,8	-479	-3457	-3757	-439,7	

E para a corrente de alimentação do hidrolisado de explosão a vapor e 4% xilose, o balanço global está na Tabela IV-16.

Tabela IV-16. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 4 % xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (Fração mássica)	Água	0,897	0	0	0	0,914	0,979	0
	Xilose	0,0719	0	0	0	0,0285	0	0
	Furfural	0,0027	0	0	0	0,0096	0,0036	0,993
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,0012	0,0063
	Ácido Acético	0,0167	0	0	0	0,019	0,015	0
	Ácido Sulfúrico	0,0112	0	0	0	0,027	0	0
CAT	0	1	1	0	0	0	0	
Vasão Mássica (ton/dia)	60,5	0,0015	0,0015	0,61	24,4	35,2	2,15	
Temperatura (°C)	90	25	99	40	99	40	25	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	
Entalpia (kJ/kg)	-3509	-4,8x10 ⁻¹³	4,8	-479	-3534	-3728	-496	

O balanço global da simulação com 6% xilose está na Tabela IV-17 para a corrente de alimentação do hidrolisado hidrotérmico, com valores em fração mássica.

Tabela IV-17. Balanço global para a corrente de hidrolisado hidrotérmico e 6 % xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV -IN	Purga	Furfura I
Composição (Fração mássica)	Água	0,967	0	0	0	0,99	0
	Xilose	0,0289	0	0	0	0	0
	Furfural	0,0005	0	0	0	0,005 1	0,99
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0,001 1	0,01
	Ácido Acético	0,0032	0	0	0	0,003 2	0
	CAT	0	1	1	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)		189,3	0,0015	0,0015	0,529	188,2	2,66
Temperatura (°C)		25	25	11	40	40	25
Pressão (bar)		1	1	1	1	1	1
Entalpia (kJ/kg)		-15570	-4,8x10 ⁻¹³	4,88	-479	-3747	-495,9

Para a corrente de alimentação do hidrolisado de ácido diluído e 6% xilose, o balanço global com fração mássica está na Tabela IV-18.

Tabela IV-18. Balanço global para a corrente de hidrolisado ácido diluído e 6 % xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (Fracção mássica)	Água	0,976	0	0	0	0,689	0,99	0
	Xilose	0,137	0	0	0	0,1	0	0
	Furfural	0	0	0	0	0,0046	0,0048	0,995
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,011	0,0044
	Ácido Acético	0,0028	0	0	0	0,0032	0,003	0
	Ácido Sulfúrico	0,0073	0	0	0	0,193	0	0
	CAT	0	1	1	0	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)	418,7	0,0015	0,0015	0,53	15,8	100,7	2,11	
Temperatura (°C)	55,5	25	101	40	101	40	25	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	
Entalpia (kJ/kg)	-3710	$4,8 \times 10^{-13}$	4,91	479,3	-3130	-3749	-495,9	

E para a corrente de alimentação do hidrolisado de explosão a vapor e 6% xilose, o balanço global está na Tabela IV-19.

Tabela IV-19. Balanço global para o hidrolisado explosão a vapor e 6 % xilose

	Correntes	Entrada	NB-IN	NB-OUT	SOLV-IN	Purga 1	Purga 2	Furfural
Composição (Fracão mássica)	Água	0,897	0	0	0	0,861	0,976	0,991
	Xilose	0,0719	0	0	0	0,056	0	0
	Furfural	0,0027	0	0	0	0,008	0,0063	0
	Cloreto de n-butila	0	0	0	1	0	0,0012	0,009
	Ácido Acético	0,0167	0	0	0	0,0198	0,016	0
	Ácido Sulfúrico	0,011	0	0	0	0,054	0	0
	CAT	0	1	1	0	0	0	0
Vasão Mássica (ton/dia)	60,51	0,0015	0,0015	0,194	12,4	47,3	2,12	
Temperatura (°C)	90	25	100	40	100	40	25	
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	
Entalpia (kJ/kg)	-3509	$-4,8 \times 10^{-13}$	4,82	-479,2	-3432	-3718	-495,9	

Os valores com os gastos com utilidades, eletricidade, água de resfriamento e vapor, nas três simulações são encontrados na Tabela IV-20, com valores em MW/ano, m³/ano e ton/ano, respectivamente.

Tabela IV-20. Valores gastos de utilidade nas simulações de produção de etanol

Utilidade	Consumo		
	Hidrotérmico	Ácido Diluído	Explosão a Vapor
Eletricidade (MW/ano)	2,07	1,24	2,49
Água de Resfriamento (m ³ /ano)	1,5 x 10 ⁶	2,9 x 10 ⁵	8,1 x 10 ⁴
Vapor (ton/ano)	1,5 x 10 ⁵	1,1 x 10 ⁵	4,2 x 10 ⁵

Os valores com os gastos para os processos integrados com 2% xilose são demonstrados na Tabela IV-21.

Tabela IV-21. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 2 % xilose

Utilidade	Pré- Tratamento		
	Hidrotérmico	Ácido Diluído	Explosão a Vapor
Eletricidade (MW/ano)	2,52	1,71	2,93
Água de Resfriamento (m ³ /ano)	1,8 x10 ⁷	7,4 x10 ⁶	1,6 x10 ⁵
Vapor (ton/ano)	1,5 x10 ⁵	3,1 x10 ⁵	4,7 x10 ⁵

Os valores com os gastos para os processos integrados com 4% xilose são demonstrados na Tabela IV-22.

Tabela IV-22. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 4 % xilose

Utilidade	Pré- Tratamento		
	Hidrotérmico	Ácido Diluído	Explosão a Vapor
Eletricidade (MW/ano)	2,52	1,69	2,93
Água de Resfriamento (m ³ /ano)	1,8 x10 ⁷	3,1 x10 ⁶	1,4 x10 ⁵
Vapor (ton/ano)	1,5 x10 ⁵	3,1 x10 ⁵	4,4 x10 ⁵

Os valores com os gastos para os processos integrados com 6% xilose são demonstrados na Tabela IV-23.

Tabela IV-23. Consumo de utilidades no processo integrado de produção de álcool e furfural utilizando 6 % xilose

Utilidade	Pré- Tratamento		
	Hidrotérmico	Ácido Diluído	Explosão a Vapor
Eletricidade (MW/ano)	2,59	1,71	2,93
Água de Resfriamento (m ³ /ano)	1,8 x10 ⁷	2,8 x10 ⁶	1,6 x10 ⁵
Vapor (ton/ano)	1,5 x10 ⁵	3,1 x10 ⁵	4,4 x10 ⁵

Como pode ser observado na Tabela IV-23, o consumo de utilidades do processo integrado de produção de furfural com Pré-tratamento Hidrotérmico foi o menor dentre os estudados. As três simulações obtiveram um produto com uma pureza de 98,5 % para furfural, valor padrão encontrado para venda no mercado.

O processo com o hidrolisado de explosão a vapor obteve o maior rendimento, considerando a vazão de entrada no processo de produção de furfural.

Dentre as simulações realizadas, a oriunda da corrente do pré-tratamento via Ácido Diluído possuiu a maior produção de furfural. Porém essa mesma corrente possui uma vazão volumétrica muito grande, 418,7 ton/dia, tendo, portanto, a menor produtividade entre as três correntes de alimentação estudadas. A produção de furfural para a corrente do hidrolisado hidrotérmico foi de 2,94 ton/dia utilizando a corrente de hidrolisado com pré-tratamento hidrotérmico, com a vazão de 189,3 ton/dia. A produção de furfural na corrente de hidrolisado via Explosão a Vapor foi de 3,04 ton/dia com uma corrente de alimentação de 60,5 ton/dia. A simulação que se mostrou mais promissora em termos de produtividade foi a com a corrente de alimentação com o hidrolisado de Explosão a Vapor. Essa corrente possui maior porcentagem em massa de xilose.

4.6. Análise Econômica

4.6.1. Produção e Venda do furfural

As matérias primas utilizadas na usina de produção álcool anidro a partir do sorgo sacarino variam de acordo com o tipo de Pré-Tratamento. Dessa forma, o custo do processo também vai variar.

Os custos dos reagentes e dos produtos produzidos em cada processo estão representados na Tabela IV-24. Esses valores foram inseridos no cálculo da Análise Econômica dos processos de Pré-Tratamento e de produção de furfural.

Tabela IV-24. Valores de matéria prima e produtos

Material	Preço
Furfural	6,00(R\$/kg)
Etanol hidratado	3,00 (R\$/l)
Ácido Sulfúrico	0,32 (R\$/kg)
Enzima	0,51 (R\$/kg)
Cloreto de n-butila	3,40 (R\$/kg)
Sorgo Sacarino	67 (R\$/ton)

Os dados com utilidades utilizadas e os custos dos equipamentos com o tratamento hidrotérmico e com a integração com o tratamento hidrotérmico estão na Tabela IV-25. Os dados foram fornecidos por Souza (2016) para o pré-tratamento e pela simulação para a produção do furfural. Posteriormente foram somados. O valor de vapor gasto no processo de produção de furfural foi considerado desprezível pelo simulador, não retornando nenhum valor a ser considerado frente ao gasto no processo de produção do etanol anidro. Os valores são apresentados em milhões de reais (10^6 R\$).

Tabela IV-25 Valores de utilizadas em milhões de reais (10⁶ R\$)

	Pré-Tratamento	Eletricidade	Utilidade	
			Água de Resfriamento	Vapor
	2%	0,341	4,757	1,995
Hidrotérmico	4%	0,340	4,753	1,996
	6%	0,350	4,760	1,996
	2%	0,231	1,941	4,080
Ácido Diluído	4%	0,229	0,798	4,080
	6%	0,231	0,736	4,080
	2%	0,396	0,413	6,273
Explosão a Vapor	4%	0,396	0,363	4,080
	6%	0,396	0,413	5,850

Os valores apresentados na Tabela **IV-25** se mostraram constantes, mesmo com a variação da porcentagem de xilose na corrente de entrada do reator.

O capital investido, que compreende o custo dos equipamentos, instrumentação e controle, dutos, sistemas elétricos, construção, projeto de instalação, pode ser observado na Tabela IV-26, com os valores das indústrias de etanol e integrado com a produção de furfural, para as correntes com 2 %, 4 % e 6 % de xilose (em 10⁶ R\$).

Tabela IV-26. Custo de capital investido para as 3 simulações para 2%, 4% e 6% de xilose

	Pré-Tratamento	Apenas Etanol	Processo Integrado
Hidrotérmico	2%	3,585	4,836
	4%	3,585	4,928
	6%	3,585	4,814
Ácido Diluído	2%	4,670	5,902
	4%	4,670	6,341
	6%	4,670	6,042
Explosão a Vapor	2%	3,740	4,991
	4%	3,740	4,881
	6%	3,740	4,803

Os valores de Preço mínimo de venda (MSP) do furfural (R\$/kg) foram baseados no retorno de investimento (%/ano), Tempo de Retorno (ano) e Retorno do investimento (10^6 \$). Para esses parâmetros foram utilizados os valores de 15%, 3,6 anos e R\$ 0,00, respectivamente. Os valores de MSP e de custo de produção estão apresentados na Tabela IV-27 para as correntes de entrada no reator com 2%, 4% e 6% de xilose.

Tabela IV-27 Custo de produção e Preço mínimo de venda para as 3 simulações para 2%, 4% e 6% de xilose

Pré-Tratamento		Custos de Produção	Preço Mínimo de venda
Hidrotérmico	2%	10,699	8,70
	4%	10,708	10,65
	6%	10,710	11,40
Ácido Diluído	2%	11,998	14,20
	4%	10,785	15,30
	6%	10,676	15,35
Explosão a Vapor	2%	10,709	10,82
	4%	10,117	14,25
	6%	10,162	15,25

Os valores encontrados na Tabela IV-27 demonstram que as plantas simuladas para a produção de furfural a partir de correntes de hidrolisados de uma usina de produção de etanol anidro a partir do sorgo sacarino possuem custos de produção próximos, produziram os Valores Mínimos de venda apresentados. Esses valores são maiores do que os praticados pelo mercado, na faixa de R\$ 6,00/kg para uma pureza de 98,5%. Isso demonstra que a simulação atual não torna esse processo economicamente viável para a produção de furfural.

A baixa concentração de xilose na corrente de entrada faz com que muita água entre no sistema, demandando um alto gasto com utilidades para separá-la. Isso ocorre principalmente no processo de produção de etanol anidro a partir do sorgo sacarino. A quantidade de água no sistema é prejudicial no processo de produção de furfural na separação do mesmo. Como a concentração de furfural é

baixa na corrente que sai do reator, há perda de produto na separação, diminuindo o rendimento da planta.

As simulações utilizando diferentes concentrações de xilose na entrada do reator produziram números próximos de custo de capital e custo de utilidade, porém as simulações com concentração de 2 % de xilose no reator apresentou maior produtividade anual. Dessa forma o valor mínimo de venda do furfural nesse processo foi menor, se aproximando do valor mínimo para o processo ser economicamente viável.

Estudos indicam que a cogeração de etanol, eletricidade e furfural em uma usina de etanol anidro de cana de açúcar é favorável economicamente, aumentando a taxa interna de retorno do empreendimento. Porém essa simulação foi realizada com uma produção maior de etanol e com uma corrente de entrada para a planta de produção de furfural bem maior do que a estudada nesse trabalho (100 ton/h) (SILVA et al., 2015).

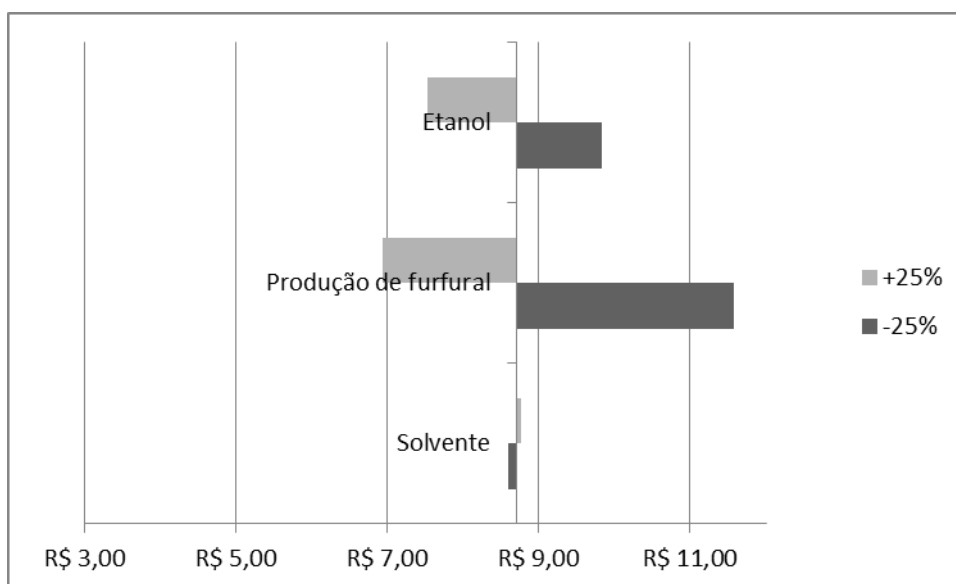
Como a produção é baixa, o custo da planta influencia muito no preço final do furfural e do etanol. O processo é viável com as taxas padrões do estudo de econômico, porém o preço de mercado do furfural produzido é maior do que o praticado no mercado, inviabilizando o processo.

A produção de furfural também leva a formação de produtos secundários, que não foram completamente considerados nessa simulação. Tais produtos, além de reduzir o rendimento da produção na simulação, elevam os custos para a sua separação. Tais custos não foram considerados nesse trabalho.

4.6.2. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade foi feita alterando os valores dos preços de venda do etanol e de compra do solvente e da alteração da produção de furfural na planta. Dessa forma, foi observado como cada fator altera o MSP do furfural. A Figura IV-11 nos fornece como cada parâmetro estudado na análise de sensibilidade atua no MSP do furfural.

Figura IV-11 Análise de sensibilidade do MSP do furfural



Como pode ser observada, a produção de furfural possui o maior efeito sobre o MSP do furfural. Isso já havia sido observado comparando as simulações com as diferentes porcentagens de xilose no sistema, no qual a melhor simulação foi aquela com a maior produção de furfural. O etanol também possui um efeito significativo no MSP, devido ao volume produzido pela usina.

O solvente possui um efeito pequeno no preço final do furfural, visto que quando é comparado o volume utilizado de solvente com o de produção de furfural e de etanol, seu valor torna-se pouco significativo.

4.7. Conclusão

Os fatores que mais influenciaram, a um nível de significância de 5%, na seletividade da reação de desidratação de xilose a furfural utilizando como catalisadores heterogêneos fosfato de nióbio e ácido nióbico foram a temperatura e a porcentagem em massa inicial de xilose no sistema. Os outros fatores estudados, tempo e razão massa de catalisador e massa de xilose, não foram considerados estatisticamente significativos para a seletividade do furfural na reação.

O planejamento composto central forneceu um vale não foi possível obter um ponto esperado para seletividade máxima. Dessa forma utilizou-se o ponto experimental de maior seletividade encontrada, 74,71%, com 30 min, 0,5 cat/xil, 2% m. xilose e 160 °C. O ponto de maior seletividade ocorre do fato que ao aumentar à temperatura do sistema a conversão de xilose aumenta. Porém, em contrações

maiores de xilose, provavelmente ocorrem reações paralelas entre xilose e furfural, reduzindo assim a seletividade. Dessa forma, a melhor combinação dos fatores foram uma maior temperatura e uma menor concentração de xilose.

Os experimentos de reuso de catalisador foram feitos com esse ponto, com cinco reações de reuso. A seletividade teve uma queda esperada de 74,71% para 55,93%, mantendo-se na faixa de 51-53%. A conversão de xilose subiu de 44% para 65%, com uma possível alteração da relação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, alterando a conversão e seletividade.

O processo de produção de furfural a partir de xilose foi desenvolvido no software Aspen Plus 10® a partir de dados experimentais de conversão com o uso de catalisadores de nióbio, fosfato de nióbio e ácido nióbico, e de dados encontrados na literatura.

A separação do furfural da água foi realizada com uma extração líquido-líquido com o auxílio de cloreto de n-butila como solvente orgânico. O gasto energético do sistema foi maior nas duas torres de destilação para a purificação do furfural no solvente orgânico.

A simulação se mostrou uma ferramenta útil e poderosa para a construção de um modelo de produção. Com ela foi possível desenvolver sistemas de produção de furfural a partir dos três diferentes hidrolisados de bagaço do sorgo sacarino, reproduzindo uma indústria real, estimando custos com equipamentos, utilidades, consumo de matéria prima e produção.

A integração da produção de furfural com a produção de etanol anidro a partir de sorgo sacarino não se mostrou viável economicamente quando analisados com as simulações realizadas. O custo de produção, juntamente com o alto custo de implantação da indústria e com o preço do furfural e etanol não alto, tornou a indústria não lucrativa. A produção de furfural nas simulações foi baixa, impactando na lucratividade da usina como um todo.

O processo que obteve o menor MSP foi com o Pré-tratamento com hidrolisado, utilizando 2% de xilose, com o valor de R\$ 8,70. O preço do furfural no mercado internacional é de aproximadamente R\$6,0 /kg.

Os custos de produção foram bem próximos em todas as simulações estudadas, bem como o capital investido e o custo com utilidades. Dessa forma, o fator mais significativo para a redução do MSP é a produção de furfural.

De acordo com a análise de sensibilidade, a produção de furfural possui o maior impacto no MSP, confirmando a análise das simulações. O preço do etanol também foi um fator significativo no preço do furfural devido a quantidade produzida. Por outro lado, o preço do solvente não foi significativo para o MSP, devido ao baixo consumo frente à produção de furfural e de etanol no processo.

4.8. Sugestões para trabalhos futuros

Examinar a variação entre a razão dos catalisadores NbA/NbP com a finalidade de observar qual a melhor relação para maximizar a seletividade de furfural na reação de desidratação de xilose a furfural;

Estudar a cinética da reação de desidratação de xilose a furfural, para obter uma simulação mais próxima do real;

Buscar novos métodos de separação do furfural da água, aumentando a produtividade do sistema e, conseqüentemente, melhorando a análise econômica do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGIRREZABAL-TELLERIA, I. et al. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping. **Chinese Journal of Catalysis**, n. 34, 2013b. 1402-1406.
- ALVIM, J. C. et al. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **J. Bioen. Food Sci. Journal of Bioenergy and Food Science. Macapá**, v. 13, n. 3, p. 61–7761, 2014.
- ANTAL, M. J. et al. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. **Carbohydrate Research**, v. 217, p. 71-85, 1991.
- CANDEIAS, J. L. **Preparação de aldeídos furânicos na presença de sólidos ácidos do tipo WO_x/ZrO₂**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.
- CARLSON, E. C. et al. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical engineering progress**, v. 92, n. 10, p. 35-46, 1996.
- CARVALHO, E. G. L. DE. **AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa.
- CATRINCK, M. N. et al. Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using a mixture of niobic acid and niobium phosphate as a solid acid catalyst. **Fuel**, v. 210, n. May, p. 67–74, 2017.
- CHOUDHARY, V.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Bronsted acid catalysts in aqueous media. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 9, p. 2022–2028, 2012.
- CROKER, J. R.; BOWREY, R. G. Liquid Extraction of Furfural from Aqueous Solution. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 4, p. 480–484, 1984.
- DATKA, J. et al. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: an infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186-199, 1992.
- DELBECQ, F.; WANG, Y.; LEN, C. Conversion of xylose, xylan and rice husk into furfural via betaine and formic acid mixture as novel homogeneous catalyst in biphasic system by microwave-assisted dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 520-525, 2016.
- DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.2782-2801, 2009a
- DIAS A., LIMA S., PILLINGER M., VALENTE A. A. **Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010. 332 p. Chapter 8: Furfural and Furfural-Based Industrial Chemicals.
- DUNLOP, A. P. **Production of furfural**. U.S. Patent n. 2,536,732, 2 jan. 1951.

FEATHER, M. S.; HARRIS, D. W.; NICHOLS, S. B. Routes of conversion of D-xylose, hexuronic acids, and L-ascorbic acid to 2-furaldehyde. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 10, p. 1606-1608, 1972.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Dehydration of d-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 1-10, 2014.

LAMMINPÄÄ, K.; AHOLA, J.; TANSKANEN, J. Acid-catalysed xylose dehydration into furfural in the presence of kraft lignin. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 94–101, 2015.

LI, H. et al. Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. **Bioresource technology**, v. 176, p. 242-248, 2015.

LIMA, S. et al. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1, p. 93-99, 2009.

LOPES, M.; DUSSAN, K.; LEAHY, J. J. Enhancing the conversion of D-xylose into furfural at low temperatures using chloride salts as co-catalysts: Catalytic combination of AlCl₃ and formic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 278–286, 2017.

HU, S. et al. Preparation of packing type catalysts AAO@Al/Meso-SiO₂-SO₃H for the dehydration of xylose into furfural. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 262, n. November 2017, p. 112–121, 2018.

HU, X. et al. Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: Insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 11, p. 2562-2575, 2014.

MACHADO, G. et al. Literature review on furfural production from Lignocellulosic biomass. **Natural Resources**, v. 7, n. 03, p. 115, 2016.

MAMMAN, A. S. et al. Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.

MOLINA, M. J. C. et al. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.

MONTGOMERY D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John Willey & Sons. New York. 5 ed. 2001.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.

NHIEN, L. C. et al. Design and Assessment of Hybrid Purification Processes through a Systematic Solvent Screening for the Production of Levulinic Acid from

Lignocellulosic Biomass. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5180–5189, 2016.

NHIEN, L. C. et al. Techno-economic assessment of hybrid extraction and distillation processes for furfural production from lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2017.

PETERS M. S., TIMMERHAUS K.D., WEST R. E., **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5 ed. McGraw-Hill Education. Colorado. 2002.

PHOLJAROEN, B. et al. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826-832, 2013.

SAHU, R.; DHEPE, P. Laxmikant. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, n. 4, p. 751-761, 2012.

SILVA, J. F. L. et al. Integração da produção de furfural em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2015.

SLUITER, A et al. Determination of Sugars , Byproducts , and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples. **Laboratory Analytical Procedure (LAP) NREL/TP-510-42623**, n. January, p. 1–14, 2008.

SMITH, V. N.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, G. A. L.; MENEZES, G. C.; RODRIGUES, F. A. SACARÍNEA E LIGNOCELULÓSICA DO SORGO. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, p. 507–532, 2017.

SUIB, S. L. **New and future developments in catalysis: catalytic biomass conversion**. Newnes, 2013. Chapter 5: Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid and formic acid-based fuel components.

SUZUKI, T. et al. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1–2, p. 117–124, 2011.

TAKAGAKI, A. et al. One-pot Formation of Furfural from Xylose via Isomerization and Successive Dehydration Reactions over Heterogeneous Acid and Base Catalysts. **Chemistry Letters**, v. 39, n. 8, p. 838–840, 2010.

VAZ JÚNIOR, S. **Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis**. Embrapa. 2010.

WANG, W. et al. An efficient process for dehydration of xylose to furfural catalyzed by inorganic salts in water/dimethyl sulfoxide system. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 5, p. 741-747, 2014.

WANG, Y. et al. Application of sulfonated carbon-based catalyst for the furfural production from D-xylose and xylan in a microwave-assisted biphasic reaction. **Molecular Catalysis**, v. 438, p. 167–172, 2017.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top value added chemicals from biomass. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas**. US. Department of Energy. 2004.

YAN, K. et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014.

YANG, Y.; HU, C. W.; ABU-OMAR, M. M. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. **ChemSusChem**, v. 5, n. 2, p. 405–410, 2012.

YEBU, D., 2014. Furfural market. Dalin Yebo Trading Development (Pty) Limited, 2017. Acesso em <http://www.dalinyebo.com/furfural-market>

XIE, R. et al. Improvement in HPLC separation of acetic acid and levulinic acid in the profiling of biomass hydrolysate. **Bioresource technology**, v. 102, n. 7, p. 4938-4942, 2011.

XING, R.; QI, W.; HUBER, G. W. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 2193, 2011.

ZEITSCH, K. J. **The chemistry and technology of furfural and its many by-products**. Elsevier, 2000.

ZHANG, J. et al. Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase. **Biomass and Bioenergy**, 2012.

ZHANG, L. X. et al. Conversion of xylose and xylan into furfural in biorenewable choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent with the addition of metal chloride. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 8, p. 1132-1136, 2014.

ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, n. January, p. 301–307, 2015.

ZHU, Y. et al. Monolithic acidic catalysts for the dehydration of xylose into furfural. **Catalysis Communications**, v. 87, p. 112-115, 2016.