

ISABELA TEIXEIRA BICALHO

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO**

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*.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2020

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B583s
2020 Bicalho, Isabela Teixeira, 1990-
Simulação e análise técnico-econômica da produção de
5-hidroximetilfurfural a partir do bagaço do sorgo sacarino /
Isabela Teixeira Bicalho. – Viçosa, MG, 2020.
147 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.139-147.

1. Biocombustíveis. 2. Biocombustíveis - Aspectos
econômicos. 3. Métodos de simulação. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

CDD 22 ed. 662.88

ISABELA TEIXEIRA BICALHO

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DO BAGAÇO DO SORGO SACARINO**

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: 27 de fevereiro de 2020.

Assentimento:



Isabela Teixeira Bicalho

Autor



Fábio de Ávila Rodrigues

Orientador

Dedico esta dissertação à minha mãe, por me conduzir, brilhantemente, no caminho do bem, por todo apoio e liberdade de escolha. Dedico, também, ao meu maravilhoso noivo Gabriel, pelo constante incentivo, carinho e paciência ao longo desses anos. Eu amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que vem cuidando com tanto carinho da minha vida. Obrigada por me proporcionar viver esse momento e por ser minha força nos momentos difíceis.

À minha mãe, a mãe mais maravilhosa que alguém poderia ter, minha base, obrigada pela minha vida, pelo amor incondicional e por apoiar constantemente minhas escolhas.

Ao meu noivo, Gabriel, amor da minha vida, por ser meu apoio diário e sempre trazer soluções, por acreditar tanto nos meus sonhos e por estar vivendo cada um deles comigo.

À minha sobrinha, Clarice, nosso presente de Deus, pelos momentos cheio de amor e por compreender a minha ausência.

Às minhas irmãs, Carolina e Maria Clara, pela vida que vivemos juntas, pelo carinho e pelos momentos de alegria. Estaremos sempre juntas (Nunca esqueçam!).

Ao meu orientador, Fábio de Ávila Rodrigues, por toda paciência, pela confiança depositada em mim e por estar sempre disposto a ajudar. Obrigada pela grande ajuda e apoio, também, no doutorado.

À professora Rita de Cássia Superbi de Sousa, por confiar em mim ao me proporcionar a oportunidade de estudar na Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT (Universidade Nova de Lisboa) e viver uma incrível experiência.

A todos os meus amigos, pelos momentos maravilhosos e por estarem sempre presentes.

Aos amigos do LaSiP, pelos cafés, companheirismo e por tornar a rotina mais leve e prazerosa. Ao Ébio, pelas palavras tranquilizadoras e por estar sempre disposto a nos ajudar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Viçosa pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Wagner e Bruno, por serem sempre atenciosos e parte fundamental para conclusão desta etapa.

“Aquele que faz o seu melhor, faz tudo o que se pode esperar dele.”

(Helena P. Blavatsky)

BIOGRAFIA

ISABELA TEIXEIRA BICALHO, filha de Mayra Emidio Teixeira. Nasceu em Ubá, Minas Gerais, em 17 de março de 1990.

Em julho de 2012 iniciou o Curso de Engenharia Química na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Viçosa, graduando-se em agosto de 2017.

Em março de 2018, iniciou o Mestrado em Engenharia Química na Universidade Federal de Viçosa – UFV, onde teve a oportunidade de

RESUMO

BICALHO, Isabela Teixeira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Simulação e análise técnico-econômica da produção de 5-hidroximetilfurfural a partir do bagaço do sorgo sacarino.** Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

Com a dependência e diminuição acelerada das reservas de petróleo, novos estudos e processos sobre fontes energéticas alternativas têm sido desenvolvidos. Nesse contexto, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) surge como matéria-prima na produção de produtos químicos de alto valor agregado, com grande potencial de substituir derivados do petróleo. Para avaliar a viabilidade de produção do HMF, o programa computacional Aspen Plus V11 foi utilizado nas simulações dos processos químicos empregando o bagaço do sorgo sacarino [*Sorghum bicolor* (L). Moench] como matéria-prima. Neste estudo, foram simuladas dezoito plantas químicas com as seguintes etapas: i) pré-tratamento da biomassa; ii) hidrólise enzimática da celulose; iii) síntese do HMF; e iv) separação e purificação do produto. Foram estudados os pré-tratamentos ácido diluído, hidrotérmico e explosão a vapor, associados a uma etapa alcalina. Na etapa de síntese do HMF, seis modelos cinéticos provenientes da literatura foram avaliados. Para determinar o custo do HMF e os principais parâmetros que o afetaram, foi realizada uma análise econômica e de sensibilidade. Os resultados indicam que o melhor custo estimando de HMF foi 5,95 US\$.kg⁻¹, proveniente da simulação realizada utilizando o pré-tratamento por explosão a vapor e a etapa de síntese conduzida a 200 °C, por um tempo de residência de 8 minutos, empregando Zeólita Fe/HY como catalisador da reação. De modo geral, a análise de sensibilidade revelou que a vazão de bagaço é o parâmetro mais importante para a diminuição dos custos.

Palavras-chave: 5-Hidroximetilfurfural. Aspen Plus. Simulação de processos. Análise econômica. Biorrefinaria.

ABSTRACT

BICALHO, Isabela Teixeira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Simulation and technical-economic analysis of the production of 5-hydroxymethylfurfural from the bagasse of sweet sorghum.** Advisor: Fábio de Ávila Rodrigues.

With the dependence and accelerated decrease of oil reserves, new studies and processes on alternative energy sources have been developed. In this context, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) appears as a raw material in the production of high value-added chemicals, with great potential to replace petroleum products. To evaluate the viability of HMF production, the computer program Aspen Plus V11 was used in the simulations of the chemical processes using the bagasse of sweet sorghum [*Sorghum bicolor* (L). Moench] as a raw material. In this study, eighteen chemical plants were simulated with the following steps: i) pre-treatment of biomass; ii) enzymatic hydrolysis of cellulose; iii) synthesis of the HMF; and iv) product separation and purification. Diluted acid, hydrothermal and steam explosion pre-treatments, associated with an alkaline step, were studied. In the HMF synthesis stage, six kinetic models from the literature were evaluated. To determine the cost of HMF and the main parameters that affected it, an economic and sensitivity analysis was carried out. The results indicate that the best estimated cost of HMF was 5.95 US\$.kg⁻¹, resulting from the simulation performed using the pre-treatment by steam explosion and the synthesis stage conducted at 200 ° C, for a residence time of 8 minutes, using Zeolite Fe / HY as the reaction catalyst. In general, the sensitivity analysis revealed that bagasse flow is the most important parameter for reducing costs.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural. Aspen Plus. Process simulation. Economic analysis. Biorefinery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações sobre HMF de janeiro de 2009 a dezembro de 2019.....	21
Figura 2 – Fórmula molecular do HMF.	21
Figura 3 – Aplicação e produtos químicos derivados do HMF.....	23
Figura 4 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.	24
Figura 5 – Estrutura química da celulose.	26
Figura 6 – Principais etapas do processo de produção de HMF.....	27
Figura 7 – Estrutura da biomassa lignocelulósica antes e depois do pré-tratamento.	27
Figura 8 – Esquema simplificado da ação das celulasas sobre cadeias de celulose.....	32
Figura 9 – Formação de HMF, por via acíclica, a partir de diferentes hexoses.	33
Figura 10 – Síntese de HMF por via cíclica.	34
Figura 11 – Fluxograma das etapas da simulação computacional.....	43
Figura 12 – Esquema da síntese de HMF e produtos secundários.	49
Figura 13 – Processo de separação e purificação do HMF.....	55
Figura 14 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de pré-tratamento ácido diluído e alcalino.	61
Figura 15 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de pré-tratamento hidrotérmico e alcalino.	63
Figura 16 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de pré-tratamento explosão a vapor e alcalino.....	65
Figura 17 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de hidrólise enzimática.....	67
Figura 18 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 1.	70
Figura 19 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 1.....	73
Figura 20 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 2.	80
Figura 21 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 2.....	83

Figura 22 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o modelo cinético 3 para os processos que iniciam com o pré-tratamento ácido diluído/alcalino e explosão a vapor/alcalino.....	90
Figura 23 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 3 para os processos que iniciam com o pré-tratamento hidrotérmico.	91
Figura 24 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 3.....	94
Figura 25 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 4.	98
Figura 26 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 4.....	101
Figura 27 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 5.	108
Figura 28 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 5.....	111
Figura 29 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 6.	115
Figura 30 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 6.....	118
Figura 31 – Maiores contribuições para o custo de operação dos processos simulados.	127
Figura 32 – Planta completa da simulação 5C.	131
Figura 33 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (a)..	132
Figura 34 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (b)..	133
Figura 35 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (c)..	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do HMF.	22
Tabela 2 – Composição de diferentes biomassas lignocelulósicas (% em base seca).....	25
Tabela 3 – Resultados da literatura da produção de HMF.	37
Tabela 4 – Composição do bagaço do sorgo sacarino.....	44
Tabela 5 – Parâmetros adotados no pré-tratamento ácido diluído.....	45
Tabela 6 - Parâmetros adotados no pré-tratamento hidrotérmico.	45
Tabela 7 - Parâmetros adotados no pré-tratamento explosão a vapor.	46
Tabela 8– Parâmetros adotados na etapa alcalina em todos os pré-tratamentos.	46
Tabela 9 – Parâmetros adotados na hidrólise enzimática.	47
Tabela 10 – Catalisadores utilizados nas cinéticas simuladas.	48
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de cada modelo estudado.....	51
Tabela 12 – Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.	53
Tabela 13 – Preços estimados dos materiais utilizados nos processos.....	56
Tabela 14 – Lista de componentes presente nas simulações.	59
Tabela 15 – Balanço de massa e energia do reator de pré-tratamento ácido diluído.	62
Tabela 16 – Balanço de massa e energia do reator do pré-tratamento hidrotérmico.....	64
Tabela 17 – Balanço de massa e energia do reator do pré-tratamento por explosão a vapor...66	
Tabela 18 – Balanço de massa e energia do reator de hidrólise enzimática.....	67
Tabela 19 – Melhores resultados das simulações realizadas utilizando o Modelo 1.	71
Tabela 20 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 1.....	72
Tabela 21 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 1.....	74
Tabela 22– Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 1.....	76
Tabela 23 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 1.....	78
Tabela 24 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 2.....	81
Tabela 25 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 2.....	82
Tabela 26 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 2.....	84

Tabela 27 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 2.....	86
Tabela 28 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 2.....	88
Tabela 29 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 3.....	92
Tabela 30 - Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 3.....	93
Tabela 31 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 3.....	95
Tabela 32– Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 3.....	96
Tabela 33 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 3.....	97
Tabela 34 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 4.....	99
Tabela 35 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 4.....	100
Tabela 36 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 4.....	102
Tabela 37 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 4.....	104
Tabela 38 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 4.....	106
Tabela 39 – Melhores resultados para as simulações realizadas com Modelo 5.....	109
Tabela 40 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 5.....	110
Tabela 41 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 5.....	112
Tabela 42 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 5.....	113
Tabela 43 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 5.....	114
Tabela 44 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 6.....	116
Tabela 45 – Balanço de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 6.....	117
Tabela 46 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 6.....	119

Tabela 47 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 6.	120
Tabela 48 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 6.	121
Tabela 49 – Custos de investimentos para os processos simulados.	123
Tabela 50 – Custos de operação para os processos simulados (US\$.ano ⁻¹).	125
Tabela 51 – Produção e custo do HMF para cada simulação.	128
Tabela 52– Parâmetros e medidas de rentabilidade do processo 5C.	129
Tabela 53 – Fluxo de caixa para a simulação 5C.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HMF	5-hidroximetilfurfural
A_i	Fatores pré-exponencial
R^2	Coeficiente de determinação
DMF	2,5-dimetilfurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_{Ai}	Energias de ativação
FA	Ácido fórmico
FDCA	Ácido 2,5-furandicarboxílico
HCl	Ácido clorídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
k_i	Velocidades específicas
AL	Ácido levulínico
MMF	Metoximetilfurfural
MIBK	Metilisobutilcetona
O-Nb	Óxido de nióbio
PBT	Polibutileno tereftalato
PEF	Polietileno furanoato
PET	Polietileno tereftalato
PFD	Diagrama de Fluxo de Processo
P-Nb	Fosfato de nióbio
R	Constante dos gases
R_i	Taxas da Reação
T	Temperatura
[]	Concentração
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1 5-Hidroximetilfurfural (HMF).....	21
3.2 Matérias-primas	23
3.2.1 Biomassa lignocelulósica	24
3.2.1.1 Sorgo sacarino	26
3.3 Processo de produção de HMF	27
3.3.1 Pré-Tratamento da Biomassa.....	27
3.3.1.1 Pré-tratamento com ácido diluído	28
3.3.1.2 Pré-tratamento hidrotérmico	29
3.3.1.3 Pré-tratamento por explosão a vapor	30
3.3.1.4 Pré-tratamento alcalino – Etapa de deslignificação.....	31
3.3.2 Hidrólise enzimática da celulose	31
3.3.3 Desidratação da glicose a HMF	32
3.3.3.1 Solventes.....	34
3.3.3.2 Catalisadores.....	35
3.3.4 Processos de separação e purificação	39
3.3.5 Simulação Computacional	40
3.3.5.1 Modelo UNIQUAC	40
4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	43
4.1 Simulação Computacional.....	43

4.1.1 Configuração do ambiente de simulação	43
4.1.1.1 Especificação dos componentes	43
4.1.1.2 Pacote Termodinâmico	44
4.1.2 Pré-tratamento	44
4.1.2.1 Pré-tratamento com ácido diluído	45
4.1.2.2 Pré-tratamento hidrotérmico	45
4.1.2.3 Pré-tratamento explosão a vapor	46
4.1.2.4 Etapa Alcalina - Deslignificação	46
4.1.3 Hidrólise enzimática	46
4.1.4 Síntese do HMF	47
4.1.5 Processos de separação e purificação	55
4.2 Análise Econômica	55
4.3 Análise de sensibilidade	57
4.4 Estudo comparativo	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Especificação dos componentes	59
5.2 Pré-tratamento	60
5.2.1 Pré-tratamento ácido diluído e alcalino	60
5.2.2 Pré-tratamento hidrotérmico e alcalino	62
5.2.3 Pré-tratamento por explosão a vapor e alcalino	64
5.3 Hidrólise enzimática	66
5.4 Síntese, separação e purificação do HMF	68
5.4.1 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 1	70
5.4.2 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 2	80
5.4.3 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 3	90
5.4.4 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 4	98

5.4.5 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 5	108
5.4.6 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 6	115
5.5 Análise econômica.....	122
5.5.1 Capital de investimento total (TCI).....	122
5.5.2 Custos operacionais	124
5.5.3 Produção e custo do HMF	128
5.6 Análise de sensibilidade	132
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	136
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1. INTRODUÇÃO

Para atender à crescente demanda por energia, combustíveis e produtos químicos e a diminuição acelerada das reservas de petróleo, novos processos de produção sustentável, utilizando carbono orgânico, têm sido desenvolvidos (GALAVERNA; PASTRE, 2017; JIAO et al., 2016). Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica está entre as fontes alternativas mais promissoras, devido a sua abundância, sustentabilidade e estrutura química (GALLEZOT, 2012; KOUGIOUMTZIS et al., 2018).

A biomassa lignocelulósica é uma fonte alternativa de carbono composta por importantes polímeros como celulose, hemicelulose e lignina. Sua proporção varia de acordo com o material, mas cerca de 60% da massa seca é constituída por celulose e hemicelulose (KOBAYASHI; FUKUOKA, 2013). A celulose é uma cadeia polimérica longa e muito organizada constituída por unidades de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (WANG; NOLTE; SHANKS, 2014).

Em condições ácidas, a celulose pode ser hidrolisada a glicose que, após sofrer desidratação, pode ser transformada em uma variedade de produtos químicos de alto valor agregado, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (PUTTEN et al., 2013). O HMF é um composto versátil que possui grande potencial como matéria-prima para síntese de vários produtos químicos (KOUGIOUMTZIS et al., 2018; TONG; MA; LI, 2010). Entre estes produtos destacam-se o ácido levulínico, que pode ser utilizado como aditivo ou como intermediário para produção de biocombustíveis; o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), usado como matéria-prima para a produção do polietileno furanoato (PEF), potencial substituto para o polietileno tereftalato (PET); o 2,5-dimetilfurano (DMF), combustível líquido com alto potencial, uma vez que possui alto ponto de ebulição e não é solúvel em água (WANG; NOLTE; SHANKS, 2014).

Nos últimos anos, foram realizados diversos estudos para síntese de HMF a partir da glicose ou da frutose. Contudo, para se produzir economicamente HMF torna-se necessário o uso de polissacarídeos e biomassa bruta como matéria-prima, e a aplicação de materiais lignocelulósicos como matéria-prima tem sido pouco investigada (SAHA; ABU-OMAR, 2014). Desta maneira, o objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade da produção de HMF, iniciando com a hidrólise da celulose a partir do bagaço do sorgo sacarino pré-tratado e

posterior desidratação da glicose em HMF, através da simulação do processo utilizando o programa computacional Aspen Plus V11.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade da produção de HMF a partir do bagaço do sorgo sacarino, em escala industrial, utilizando o simulador ASPEN PLUS V11.

2.2 Objetivos específicos

- Simular o processo de produção de HMF através de dados da literatura;
- Determinar os custos de investimento e operacional do processo simulado;
- Determinar o custo por unidade de HMF produzido;
- Analisar os fatores que têm maior impacto no custo do processo;
- Comparar o custo de produção de HMF com os de outros produtos derivados da biomassa lignocelulósica.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

As primeiras publicações sobre a síntese de HMF, também conhecido como 5-hidroximetil-2-furfural, foram feitas por Düll e Kiermayer em 1895. Desde então, há um crescente interesse por derivados furanos como matéria-prima, sobretudo nos últimos anos, para produção de solvente, aditivos de combustíveis e blocos de construção na fabricação de materiais poliméricos, atualmente maior segmento da indústria química. Esse interesse é claramente evidenciado na Figura 1, que descreve o crescimento de publicações nos últimos dez anos sobre a utilização e produção de HMF (BOZELL; PETERSEN, 2010; KOUGIOUMTZIS et al., 2018; PUTTEN et al., 2013; TORRES; TSAPATSIS; DAOUTIDIS, 2012).

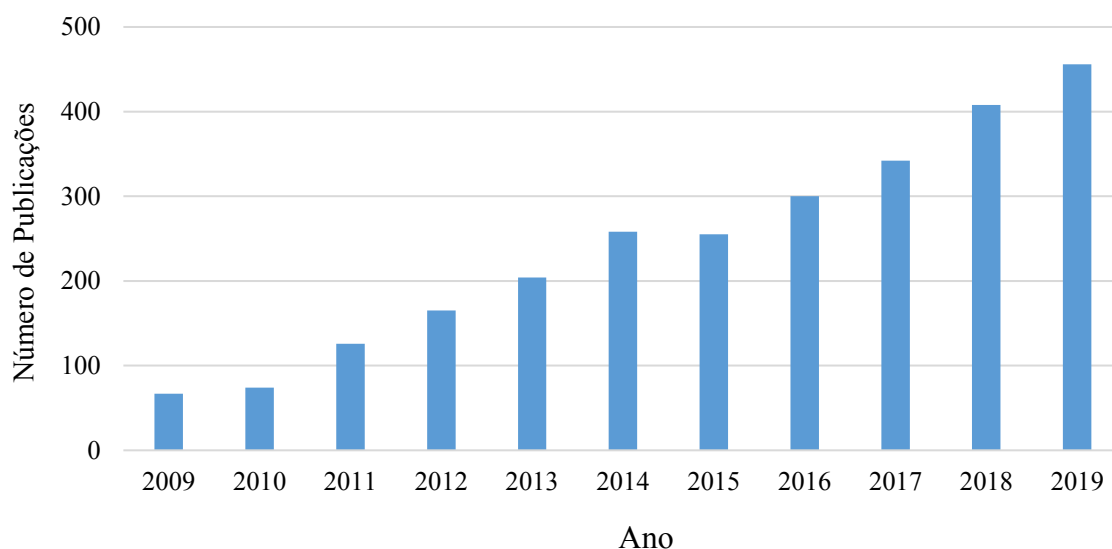


Figura 1 – Número de publicações sobre HMF de janeiro de 2009 a dezembro de 2019.
Fonte: Web of Science (palavra-chave: 5-hydroxymethylfurfural)

A molécula de HMF apresenta um anel furânico contendo um grupo hidroxila alcoólico primário e um grupamento formila, como mostrado na Figura 2. A Tabela 1 apresenta suas principais características físico-químicas.

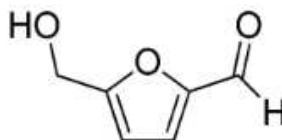


Figura 2 – Fórmula molecular do HMF.
Fonte: Putten, et al. (2013)

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do HMF.

Propriedades	Valores
Fórmula Molecular	C ₆ H ₆ O ₃
Peso Molecular (25 °C)	126,11 g mol ⁻¹
Ponto de Ebulição (1 torr)	114 – 116 °C
Ponto de Fusão (99 % de pureza)	30 – 34 °C
Massa Específica (25 °C)	1,243 g cm ⁻³
Ponto Flash	79 °C
Número CAS	67-47-0

Fonte: Putten et al. (2013), adaptado; Sigma-Aldrich (2019).

O HMF é um produto de grande interesse para as indústrias visto seu potencial de substituição de produtos químicos derivados do petróleo. A partir do HMF uma variedade de substâncias químicas de base biológica, como ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), 2,5-dimetilfurano (DMF), 2,5-bis(hidroximetil)furano, ácido fórmico (FA) e ácido levulínico (LA), podem ser produzidas. Esses produtos possuem funções importantes nos setores de química e energia. O FDCA é uma molécula que pode ser usada diretamente como substituto do ácido tereftálico na produção de polietileno tereftalato (PET) e polibutileno tereftalato (PBT). Como o ácido tereftálico é formado através da oxidação do p-xileno, o HMF atua substituindo o p-xileno proveniente do petróleo. O DMF possui aplicação como biocombustível e apresenta maior densidade energética que o bioetanol, além de não liberar dióxido de carbono (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; FAN et al., 2018; TORRES; TSAPATSIS; DAOUTIDIS, 2012). A Figura 3 ilustra a aplicação e os produtos químicos derivados do HMF.

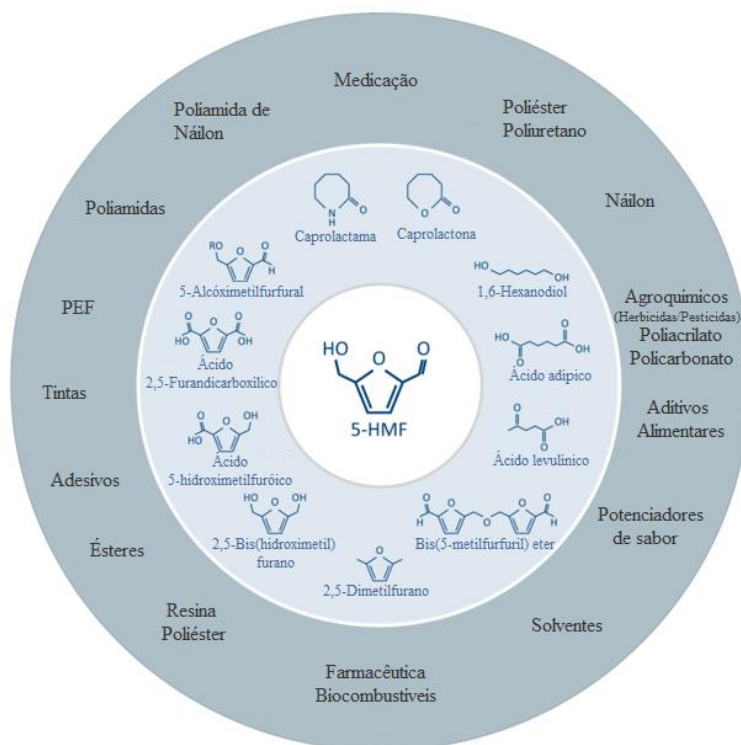


Figura 3 – Aplicação e produtos químicos derivados do HMF.
Fonte: AVA-BIOCHEM (2018), adaptado.

A primeira instalação industrial para a produção de HMF, a AVA Biochem, foi inaugurada em 2013 e está localizada em Muttensz, na Suíça. A Avantium, empresa líder em tecnologia química e precursora em química renovável, fundada em 2000, localizada em Amsterdã na Holanda, sintetiza metoximetilfurfural (MMF) para produção de polietileno furanoato (PEF). Porém, ambas utilizam monossacarídeos como matéria-prima e mencionam a importância do uso de material lignocelulósico como material de partida para a criação de um processo verdadeiramente sustentável (AVA BIOCHEM, 2018; AVANTIUM, 2018.).

Segundo Mika, Cséfalvay e Németh (2018), o mercado global de HMF chegou a 116.750 milhões de dólares em 2016 e está estimado a chegar a aproximadamente 123.279 milhões de dólares em 2022. Um custo próximo de 1 US\$/kg de HMF seria ideal para ser considerado um processo economicamente viável de ser implementado.

3.2 Matérias-primas

O HMF pode ser obtido através de diferentes matérias-primas; dentre elas podemos destacar os monossacarídeos (glicose ou frutose), dissacarídeos (sacarose, maltose ou celobiose) e os polissacarídeos (celulose, amido ou insulina). Devido a rotas catalíticas mais

simples, a maioria dos estudos atuais ainda se concentram no uso de monossacarídeos como material de partida. No entanto, a conversão de biomassas lignocelulósicas em produtos de valor agregado tem atraído a atenção mundial, visto que são recursos amplamente disponíveis, acessíveis e baratos (CHEN, J. et al., 2014; NGUYEN et al., 2016; SATLEWAL et al., 2018).

3.2.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica capaz de ser utilizada como fonte de energia. Dentre as diferentes biomassas, destaca-se a biomassa lignocelulósica, matéria seca presente na planta (HAN et al., 2019; HIMMEL et al., 2007).

A biomassa lignocelulósica representa o recurso de carbono renovável mais abundante da terra (ZHANG et al., 2018). Como apresentado na Figura 4, ela possui em sua estrutura três principais biopolímeros, incluindo celulose, hemicelulose e lignina, que são distribuídos nas paredes celulares de maneira diferente, variando de acordo com a espécie, idade, época da colheita e condições de crescimento, como apresentado na Tabela 2 (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018; CARERE et al., 2008; CIOLACU, 2018). Além disso, contém em sua composição água, compostos orgânicos extrativos e cinzas na forma de compostos inorgânicos (REGO et al., 2019).

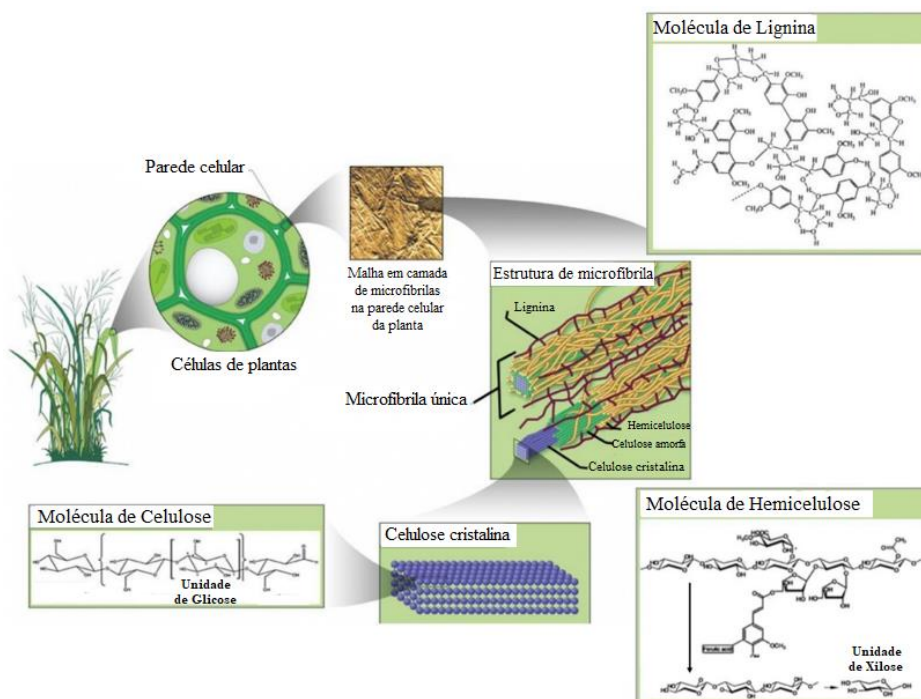


Figura 4 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.

Fonte: SEIDL e GOULART (2016), adaptado.

Tabela 2 – Composição de diferentes biomassas lignocelulósicas (% em base seca).

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referências
Bagaço da Cana-de-açúcar	46,55	27,40	20,61	Huang et al. (2016)
Bagaço do Sorgo Sacarino	41,73	21,29	19,94	Barcelos et al. (2011)
Palha de arroz	38,14	31,12	26,35	Huang et al. (2016)
Casca de arroz	30,42	28,03	36,02	Huang et al. (2016)
Fibra de coco	44,2	22,1	32,8	Subhedar, Ray e Gogate (2018)
Palha de milho	43,97	28,94	21,82	Huang et al. (2016)
Caule de algodão	67	16	13	Kim, Ahn e Kwak (2016)

A celulose é um homopolímero linear polidisperso composto por unidades de D-glicopirranose (moléculas de D-glicose representadas por anéis piranosídicos), unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas altamente estáveis, devido à estreita rede de ligações de hidrogênio intra e intermolecular (Figura 5) e interações de Van der Waals, que inibem sua solubilidade em água e na maioria dos solventes convencionais, contribuindo para a baixa reatividade no processo de hidrólise (CIOLACU, 2018; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). Entretanto, a celulose pode ser transformada em glicose sobre ação de um catalisador, a partir da qual HMF pode ser produzido (ZHANG et al., 2018).

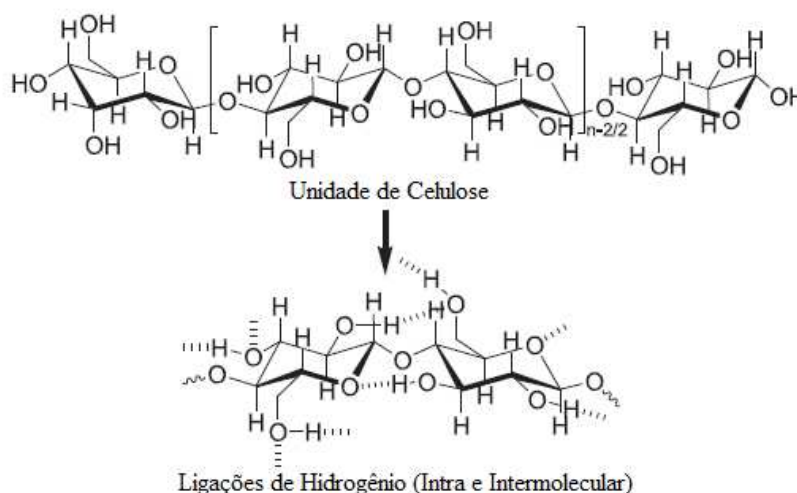


Figura 5 – Estrutura química da celulose.
Fonte: (DUTTA; PAL, 2014), adaptado.

Nos últimos anos, o HMF foi identificado como uma das mais importantes substâncias químicas derivadas da biomassa lignocelulósica (PUTTEN et al., 2013). Apesar dos estudos utilizando a biomassa lignocelulósica bruta como material de partida serem ainda muito limitados, muitas pesquisas estão sendo realizadas e bons resultados estão sendo obtidos (JIANG et al., 2015; ELUMALAI et al., 2017; TAKAGAKI; NISHIMURA; EBITANI, 2012).

3.2.1.1 *Sorgo sacarino*

O sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* L. Moench) é uma das 22 espécies do gênero *Sorghum* (VENKATESWARAN; ELANGO VAN; SIVARAJ, 2019). Nativo da África, é considerado o quinto cereal mais importante, ficando atrás somente do arroz, trigo, milho e cevada (FSD, 2007).

Entre as biomassas lignocelulósicas, o Sorgo se destaca devido a sua versatilidade. Possui resistência ao clima e tolerância a seca, tornando-se apto para ser cultivado em regiões quentes e secas. Além disso, possui um menor ciclo produtivo (2 a 3 cortes ao ano) quando comparado ao da cana-de-açúcar (1 corte ao ano) e pode produzir uma grande quantidade de biomassa (ALMODARES; HADI; KHARAZIAN, 2012). Por isso, o interesse pela utilização do Sorgo Sacarino como cultura para a produção de bioenergia e bioprodutos, em especial o bioetanol, tem aumentado nos últimos anos (APPIAH-NKANSAH et al., 2019; REGASSA; WORTMANN, 2014; DAR et al., 2018).

3.3 Processo de produção de HMF

A Figura 6 apresenta a rota biobaseada do processo de síntese de HMF partindo da biomassa lignocelulósica (etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, desidratação e de separação e purificação), além da etapa de cogeração de energia.

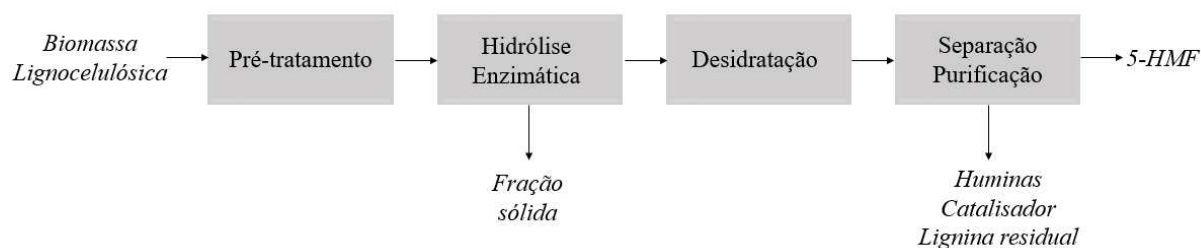


Figura 6 – Principais etapas do processo de produção de HMF.

3.3.1 Pré-Tratamento da Biomassa

O principal objetivo do pré-tratamento é a separação seletiva dos componentes da estrutura compacta da lignocelulose, por meio da ruptura da matriz celulose – hemicelulose – lignina (Figura 7), e aumentar o acesso da celulose às enzimas na etapa de hidrólise enzimática, alcançando alta eficiência na conversão de celulose em glicose (FAN; LEE; BEARDMORE, 1981; ZAKARIA; HIRATA; HASSAN, 2015; ZHU et al., 2008).

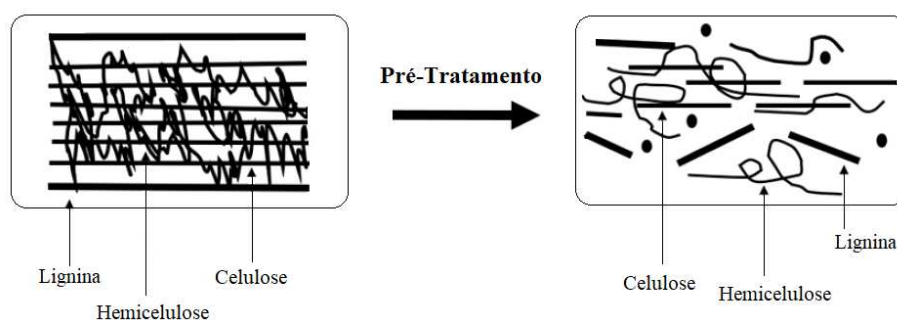


Figura 7 – Estrutura da biomassa lignocelulósica antes e depois do pré-tratamento.
Fonte: Hassan, Williams e Jaiswal (2018), adaptado.

Nesse contexto, um pré-tratamento ideal evita as necessidades de redução de tamanho da biomassa, solubiliza a hemicelulose e/ou lignina, facilita o acesso das enzimas aos polissacarídeos, possibilitando uma hidrólise rápida com maior rendimento de açúcares em forma monomérica e limita a formação de compostos que inibam a ação das enzimas na etapa de hidrólise. Além disso, uma exposição máxima da celulose às enzimas resulta em altos

rendimentos, ocasionando a redução dos custos operacionais (BHUTTO et al., 2017; HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018; VEGI; SHASTRI, 2017).

A compreensão desses efeitos ajuda na escolha do pré-tratamento adequado. Nas últimas décadas, diferentes processos de pré-tratamento foram desenvolvidos para melhorar a digestibilidade de materiais lignocelulósicos. Esses diferentes pré-tratamentos podem ser classificados em processos físicos (extrusão mecânica, moagem, micro-ondas, ultrassom); físico-químicos (explosão a vapor, água quente, oxidação úmida, pré-tratamento com sulfito para superar recalcitrância de lignocelulose (SPORL), amônia); biológicos; e químicos (ácido concentrado, ácido diluído, alcalino, ozonólise, organossolução, líquidos iônicos, sais inorgânicos e solventes eutéticos profundos – DES), e podem ser empregados de forma individual, combinados e/ou sequencial (BHUTTO et al., 2017; SATLEWAL et al., 2018; SUN et al., 2016).

Apesar de existirem inúmeros processos de pré-tratamento, somente alguns deles, como ácido diluído, explosão a vapor e hidrotérmico, foram demonstrados em níveis de escala piloto e comercial. De acordo com Seidl e Goulart (2016), os pré-tratamentos combinados com ácido diluído e alcalino, hidrotérmico e explosão a vapor são provavelmente as combinações mais promissoras para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.

3.3.1.1 Pré-tratamento com ácido diluído

O uso de pré-tratamentos combinados tem mostrado resultados favoráveis sobre o aumento no rendimento de produtos químicos de plataforma e, conseqüentemente, na hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos. Um pré-tratamento combinado apropriado tem como finalidade, além de diminuir a recalcitrância da biomassa a um custo relativamente baixo, potencializar a utilização dos componentes presentes. Dessa maneira, é recomendada a remoção da hemicelulose, em uma primeira etapa, e posterior processo de deslignificação (SEIDL; GOULART, 2016).

O pré-tratamento com ácidos inorgânicos, como ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico ou fosfórico, possui elevado efeito sobre a remoção da hemicelulose, podendo ser aplicado utilizando ácido concentrado ou diluído. No pré-tratamento com ácido concentrado, utiliza-se o ácido em concentrações superiores a 30 %, definida de acordo com a biomassa lignocelulósica escolhida. Entretanto, gera altos custos operacionais e de manutenção, visto que a maioria dos ácidos concentrados são tóxicos e favorecem a corrosão de equipamentos (CHEN et al., 2017;

SEIDL; GOULART, 2016). Além disso, ácidos concentrados podem causar grave degradação da celulose e uma maior formação de produtos que podem ocasionar a adsorção improdutiva das enzimas celulasas com a desativação das mesmas na etapa seguinte, tornando sua aplicação menos atraente (SUN et al., 2016; PAREEK; GILLGREN; JÖNSSON, 2013).

O processo de pré-tratamento com ácido diluído é atualmente um dos métodos de pré-tratamento mais utilizados para a biomassa lignocelulósica. Isso porque proporciona uma eficiente dissolução da hemicelulose, uma diminuição das partículas da biomassa e algumas mudanças na estrutura da lignina. Além disso, é um tratamento favorável do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que o método é menos corrosivo e não requerer o ácido reciclado, condição ideal para processos contínuos. Contudo, sua eficiência depende diretamente da quantidade de lignina presente na biomassa e da redistribuição da lignina residual para as paredes celulares, o que acontece em temperaturas de operação acima de 130 °C (CHEN et al., 2017; SANTOS et al., 2018; VEGI; SHASTRI, 2017).

Em comparação com outros ácidos, o uso de ácido sulfúrico diluído no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica está sendo estudado cada vez mais, devido a sua elevada eficiência e por ser um produto químico de baixo custo. O pré-tratamento com ácido diluído é realizado com ácido em concentrações que variam de 0,2 a 2,5 % (m/m) e em temperaturas variando de 100 a 240 °C (SARKAR et al., 2012; SUN; CHENG, 2005; BHUTTO et al., 2017; CHEN et al., 2017).

O uso de ácidos inorgânicos não promove uma adequada remoção da lignina presente na biomassa, tornando necessário uma etapa de deslignificação subsequente (SUN et al., 2016). Dentre os pré-tratamentos capazes de realizar uma remoção eficaz da lignina, o pré-tratamento alcalino ainda é o método mais atrativo e econômico (SEIDL; GOULART, 2016).

3.3.1.2 Pré-tratamento hidrotérmico

O pré-tratamento hidrotérmico, também conhecido como pré-tratamento líquido com água quente (*Liquid Hot Water - LHW*) ou auto-hidrólise, consiste na adição de água pressurizada em altas temperaturas à biomassa, que desintegra a lignocelulose, solubilizando e removendo grande parte da hemicelulose. Durante a reação, os íons hidrônio presentes na água atuam como catalisadores e formam ácido acético (ROCHA et al., 2017; ZAKARIA; HIRATA; HASSAN, 2015).

Em condições hidrotérmicas, a hemicelulose e parte da lignina geralmente sofrem degradação antes da celulose, uma vez que possuem estabilidades térmicas diferentes. Para impedir que ocorra uma severa decomposição da celulose (temperaturas acima de 240 °C), foi estabelecido um intervalo de temperatura e pressão de operação que varia de 150 a 240 °C e de 1 a 3,5 MPa, respectivamente (ROCHA et al., 2017; SUN et al., 2016).

Considerada uma tecnologia ecologicamente correta, em razão de utilizar apenas água quente no meio reacional, o pré-tratamento hidrotérmico se tornou uma tecnologia com grande destaque devido às suas diversas vantagens, como: não usar produto químico, eliminando a necessidade de trabalhar com reatores resistentes a corrosão e diminuindo a manutenção de equipamentos; baixa formação de produtos inibidores e a possibilidade da aplicação direta da biomassa úmida e fresca (ROCHA et al., 2017; SUN et al., 2016). No entanto, esse pré-tratamento consome grande quantidade de água e de energia (BHUTTO et al., 2017).

3.3.1.3 Pré-tratamento por explosão a vapor

O pré-tratamento por explosão a vapor é considerado o método físico-químico mais utilizado. Na ausência de catalisadores, do mesmo modo que o pré-tratamento hidrotérmico, o processo ocorre por auto-hidrólise, fazendo com que a hemicelulose seja degradada. A biomassa entra em contato com uma corrente de vapor d'água em alta pressão e alta temperatura seguida de uma despressurização, provocando um rompimento na estrutura do material, que diminui de tamanho e aumenta sua porosidade (SEIDL; GOULART, 2016). Esse processo pode ocorrer após a impregnação do material por catalisadores como ácido sulfúrico e dióxido de enxofre (CARRASCO et al., 2010).

Esse processo tem um menor impacto ambiental, consome uma menor quantidade de água e de energia, já que o reator é capaz de operar com uma maior quantidade de biomassa, e dispensa tratamento de efluentes, além de possuir um menor custo de equipamentos e operacionais. Entretanto, fatores como umidade e tamanho das partículas da biomassa e temperatura do vapor podem afetar diretamente o rendimento e a qualidade do tratamento (CHEN et al., 2017).

3.3.1.4 Pré-tratamento alcalino – Etapa de deslignificação

No processo de pré-tratamento alcalino, o material lignocelulósico pode ser tratado com hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, hidróxido de potássio ou hidróxido de amônio. No entanto, o hidróxido de sódio e o hidróxido de cálcio são os mais utilizados (SUN et al., 2016).

Durante o mecanismo, ocorrem reações de solvatação e saponificação, entre as ligações éster, presente na lignina e na hemicelulose restante, e o meio alcalino, que promovem o entumescimento da biomassa, aumentando sua porosidade e sua área superficial, ocasionando uma diminuição no grau de polimerização e na cristalinidade da celulose. Quando realizado em altas temperaturas, ocorre a solubilização da lignina e hemicelulose, fazendo com que ocorra um aumento na exposição da celulose às enzimas (BHUTTO et al., 2017; FOCKINK et al., 2018; SUN et al., 2016).

É interessante a aplicação de uma etapa alcalina posterior aos pré-tratamentos anteriormente citados para que ocorra a remoção da lignina excedente, promovendo uma maior eficiência nas etapas seguintes (SEIDL; GOULART, 2016).

3.3.2 Hidrólise enzimática da celulose

A hidrólise da celulose é realizada principalmente por rota enzimática com rendimentos satisfatórios. A biodegradação de celulose é um tema bem esclarecido do ponto de vista bioquímico. O processo acontece pela ação de três tipos de enzimas que atuam sinergicamente. Esses grupos de enzimas compreendem as endo-1,4- β -glucanases, as exo-1,4- β -glucanases e as 1,4- β -glucosidases. A Figura 8 apresenta um esquema simplificado da ação das celulasas sobre cadeias de celulose. Os diferentes grupos de enzimas atuam de forma cooperativa, perfazendo a hidrólise da celulose à glicose (LIMA et al., 2001; VEGI e SHASTRI, 2017).

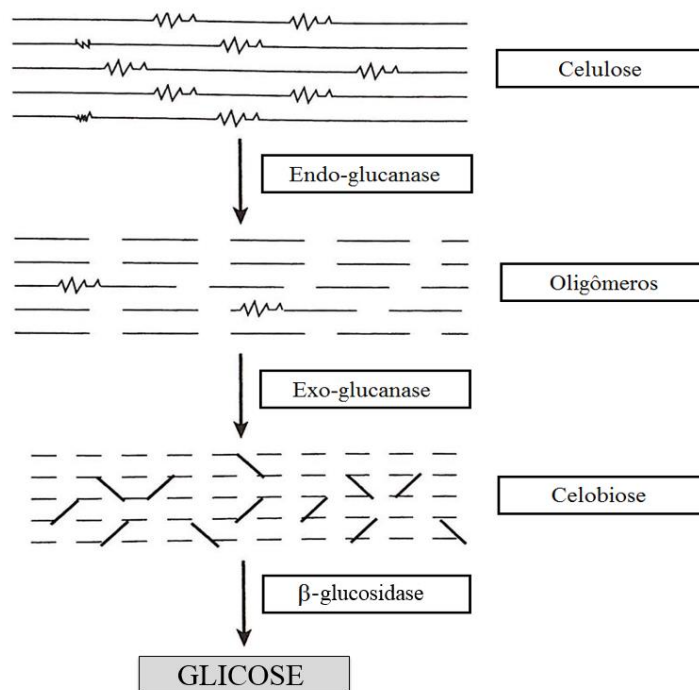


Figura 8 – Esquema simplificado da ação das celulasas sobre cadeias de celulose.
Fonte: LIMA et al. (2001)

A hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos pode ser afetada não apenas pela eficácia das enzimas, mas também pelas características físicas, químicas e morfológicas da biomassa (substrato). Quando relacionados às enzimas, são principalmente focados na melhoria de sua atividade, incluindo diminuição de produtos que causam inibição, estabilidade térmica, sinergismo e adsorção. Em relação ao substrato estão concentrados principalmente na melhoria da acessibilidade das enzimas à celulose, que pode ser afetada por fatores como cristalinidade da celulose, composição e distribuição de lignina e hemicelulose, e área de superfície disponível (ALVIRA et al., 2010; ZHAO et al., 2009).

3.3.3 Desidratação da glicose a HMF

O HMF é obtido através da desidratação de hexose pela eliminação de três moléculas de água, na presença de um catalisador ácido. Apesar da aparente simplicidade da síntese de HMF, a reação pode ser acompanhada por numerosas reações secundárias que podem diminuir o rendimento de HMF.

Vários mecanismos já foram apresentados para a formação de HMF. Na literatura, são propostas duas principais rotas de desidratação: por via cíclica ou por via acíclica. A Figura 9

mostra a síntese de HMF, por via acíclica, a partir de diferentes hexoses (KOUGIOUMTZIS et al., 2018; (WANG; NOLTE; SHANKS, 2014).

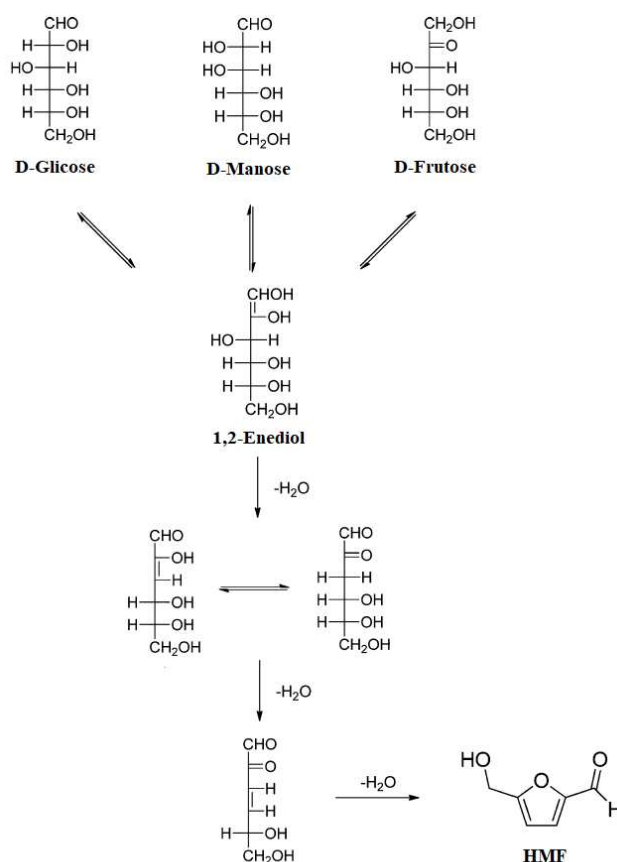


Figura 9 – Formação de HMF, por via acíclica, a partir de diferentes hexoses.
Fonte: Putten et al. (2013), adaptado.

Durante a rota por via acíclica ocorre a formação de um 1,2-enediol linear por isomerização da hexose. Posteriormente, ocorre a eliminação de duas moléculas de água a partir de β -desidratações e pelo fechamento do anel, com mais uma molécula de água sendo eliminada (PUTTEN et al., 2013).

O mecanismo cíclico inclui uma etapa de isomerização das hexoses à frutose antes da desidratação. Posteriormente, ocorre a desidratação do hemiacetal no carbono 2 da frutose, formando um enol cíclico. Em seguida, ocorre a eliminação de duas moléculas de água por β -desidratações no anel, formando HMF (PUTTEN et al., 2013). A Figura 10 mostra a rota cíclica para produção de HMF a partir da frutose.

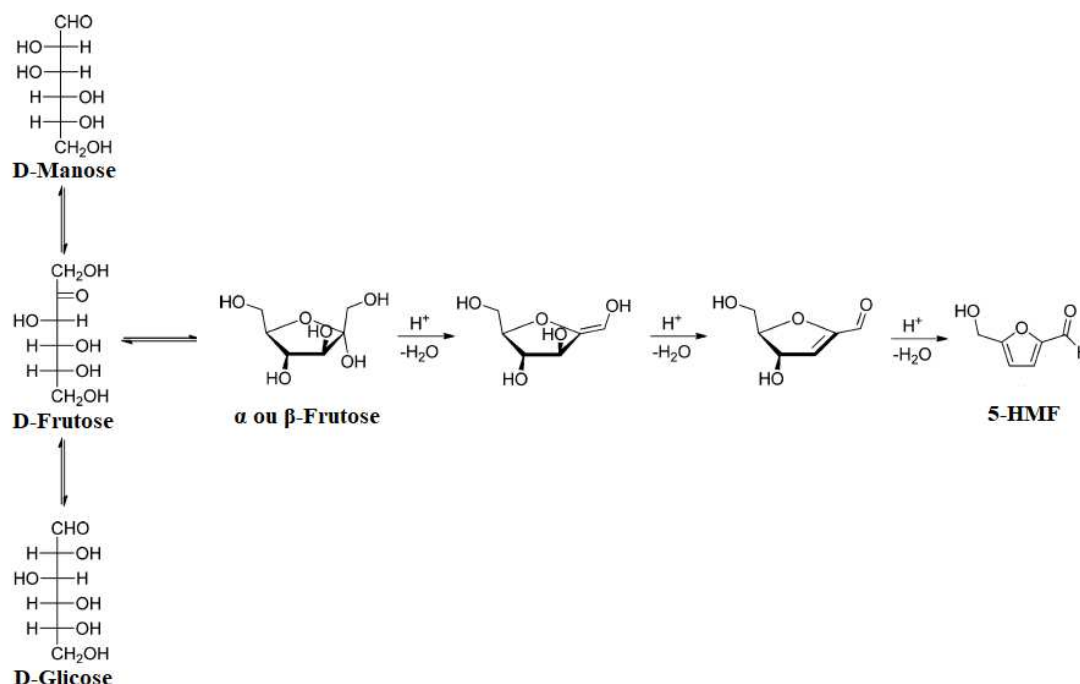


Figura 10 – Síntese de HMF por via cíclica.

Fonte: Putten et al. (2013), adaptado.

Recentemente, Yang et al. (2015) propuseram uma rota alternativa por via cíclica e catalisada por ácido, para a formação direta de HMF a partir da glicose, sem que ocorresse a etapa de isomerização. O mecanismo inicia com a protonação no grupo hidroxila da glicose no carbono 2, formando um anel intermediário de cinco membros, seguida de três etapas de desidratação. Contudo, como a energia de ativação para a desidratação direta da glicose é maior ($36,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) quando comparada à da frutose ($29,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), essa rota só é favorecida sob forte acidez de Brönsted (ENSLOW; BELL, 2015).

Algumas reações secundárias, como a reidratação de HMF para ácido levulínico e ácido fórmico, e polimerização cruzada para polímeros solúveis e insolúveis, chamados de huminas, podem afetar significativamente o rendimento e seletividade do produto. É importante destacar que as condições da reação, especialmente em termos de temperatura, solvente e catalisador, definem o caminho da reação (KOUGIOUMTZIS et al., 2018).

3.3.3.1 Solventes

Os solventes são substâncias químicas que atuam na reação promovendo uma maior interação entre catalisadores e reagentes por meio de uma adequada solubilização. Dessa forma, podem influenciar diretamente o rendimento da reação. Fatores como ponto de ebulição, estabilidade térmica e coeficiente de partição podem determinar o desempenho e a capacidade

de reciclagem de um solvente (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010; SAHA; ABU-OMAR, 2014).

A síntese de HMF pode ser realizada em meio aquoso ou utilizando solventes orgânicos. Contudo, apesar de a água ser o solvente mais acessível, ela pode promover a reidratação do HMF, formando ácido levulínico e ácido fórmico, e diminuir sua seletividade (KUSTER, 1977; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). Por outro lado, solventes orgânicos como dimetilsulfóxido (DMSO) e metil isobutil cetona (MIBK) atuam diminuindo essa reidratação, proporcionando bons rendimentos de HMF. Entretanto, devido ao alto ponto de ebulição desses solventes, o processo de separação torna-se bastante complexo (SAHA; ABU-OMAR, 2014).

A maioria dos trabalhos atuais utilizam a mistura de água e solventes orgânicos para conseguir aproveitar os benefícios de cada tipo de solvente. Quando essa combinação forma um sistema bifásico, a reação ocorre na fase aquosa e a fase orgânica é responsável por extrair o HMF produzido (GÜRBÜZ; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012).

3.3.3.2 *Catalisadores*

De acordo com Fogler (2012), um catalisador é uma substância capaz de influenciar a velocidade de uma reação, sem afetar o equilíbrio termodinâmico, e sair inalterado do processo, sendo responsável também pela distribuição dos produtos da reação.

Os catalisadores podem ser divididos em catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos. Os primeiros normalmente se encontram em fase líquida assim como os solventes e os produtos. Inicialmente, a maioria das pesquisas relacionadas à produção de HMF usavam ácidos de Brønsted homogêneos, como HCl e H₂SO₄. Entretanto, nos últimos anos, os estudos se concentraram principalmente na aplicação e desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, como zeólito H-beta (H-BEA), P-Nb e O-Nb. Estes catalisadores são materiais sólidos, facilmente recicláveis e versáteis, possuindo propriedades ajustáveis e funcionando como peneiras moleculares. Os catalisadores enzimáticos são catalisadores homogêneos utilizados em procedimentos nos quais a catálise é realizada por unidades biológicas (LIN; HUBER, 2009; YU; TSANG, 2017; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019).

A etapa de desidratação da glicose para a formação de HMF é normalmente catalisada por ácidos. Essa reação pode ser catalisada tanto por ácidos de Brønsted quanto por ácido de Lewis. Os ácidos de Brønsted atuam favorecendo a desidratação da frutose e da glicose como

também as reações de reidratação, enquanto que os ácidos de Lewis são responsáveis por promoverem a isomerização da glicose em frutose. (YU; TSANG, 2017). Segundo Wang, Nolte e Shanks (2014), a combinação de ácido de Lewis e Brønsted, na proporção certa, seria interessante para obter maiores rendimentos e seletividade de HMF. A Tabela 3 apresenta os resultados mais recentes da produção de HMF, a partir da glicose, utilizando diferentes catalisadores e solventes.

Tabela 3 – Resultados da literatura da produção de HMF.

Condições da reação				Resultados			Ref.
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Água	HCl	170 °C	45 min	20%	11%	2.00%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)
Água	AlCl ₃	120 °C	20 min	-	-	40.30%	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
Água	Ácido Nióbico	155 °C	150 min	42.20%	34%	14.30%	(WU et al., 2013)
Água	Fosfato de Nióbio	140 °C	60 min	68,1%	49,3%	33,6%	(ZHANG et al., 2015)
Água	Óxido de Nióbio	140 °C	60 min	50,9%	35,6%	18,2%	(ZHANG et al., 2015)
1,4-Dioxano	Resina de Troca Iônica (Amberlyst-15)	100 °C	3 h	~100%	80%	80%	(JEONG et al., 2013)
DMSO	AlCl ₃	140 °C	5 min	-	-	52,4%	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
DMSO	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (1:1)	130 °C	4 h	99,1%	48%	48,0%	(YAN et al., 2009)
DMSO	-	130 °C	4 h	94%	5%	4,3%	(YAN et al., 2009)
THF	AlCl ₃ /HCl	170 °C	20 min	90%	56%	50,4%	(GALLO et al., 2013)
Água-GVL	AlCl ₃ /HCl	170 °C	40 min	88%	70%	61,6%	(GALLO et al., 2013)

(Continuação)

Condições da reação				Resultados			Ref.
Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Água-DMSO-DCM	-	140 °C	4,5 h	62%	48%	30%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)
Água-2-butanol	Ácido Nióbico	160 °C	110 min	68%	72%	49%	(YANG et al., 2011)
Água-MIBK	Heteropoliácido Ag ₃ PW ₂ O ₄₀	130 °C	60 min	54,9%	77%	42,2%	(FAN et al., 2011)
Água-MIBK	Heteropoliácido Ag ₃ PW ₂ O ₄₀	130 °C	4 h	89,5%	85%	76,3%	(FAN et al., 2011)
Água-MIBK	AlCl ₃ /HCl	160 °C	16 min	95,8%	55,3%	53%	(GUO; HEERES; YUE, 2020)
Água-MIBK-NaCl	AlCl ₃ /HCl	160 °C	16 min	83,2%	79,6%	66,2%	(GUO; HEERES; YUE, 2020)
Água-THF	AlCl ₃ /HCl	160 °C	16 min	96,4%	68,9%	66,4%	(GUO; HEERES; YUE, 2020)
Água-THF-NaCl	CrCl ₃ /HCl	140 °C	180 min	95%	62%	59%	(CHOUDHARY et al., 2013)
Água-DMSO	HCl	170 °C	10 min	41%	26%	11%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)
Água-MIBK	Solução salina tamponada com fosfato (PBS)	180 °C	47 min	~100%	75,7%	75,7%	(MURANAKA et al., 2017)

3.3.4 Processos de separação e purificação

A etapa de separação e purificação depende diretamente do sistema de solvente usado na reação para que possa ser definida a estratégia de separação do produto de interesse de outros subprodutos, catalisadores e solventes (PUTTEN et al., 2013).

A separação do HMF constitui-se uma etapa complexa, uma vez que o a grande quantidade de compostos presentes no meio reacional dificulta e encarece o processo. Esta etapa se diferencia em três principais aspectos: (1) o tipo de solvente e catalisador empregado na reação de desidratação da glicose (homogêneo ou heterogêneo), (2) a utilização de uma etapa de extração líquido-líquido e (3) a necessidade de separar e purificar subprodutos, como o ácido levulínico, quando necessário.

Quando forem utilizados catalisadores heterogêneos, eles podem ser separados juntamente com a fração sólida (huminas) com o auxílio de um *filtro*. No caso da catálise homogênea, deve haver uma etapa de neutralização do ácido utilizado na reação antes da etapa de filtração para minimizar a corrosão de equipamentos e tubulações (BÖHLING et al., 2013; DASHTBAN; GILBERT; FATEHI, 2014; PUTTEN et al., 2013).

Após a etapa de filtração e/ou neutralização, em sistema aquoso, são propostas diferentes abordagens, entre elas a utilização da extração líquido-líquido antes da destilação, uma vez que contribuiria para a diminuição dos custos do processo. Contudo, quando a reação for realizada em sistema bifásico, utiliza-se uma etapa de decantação para separar a fase orgânica da fase aquosa, sendo a fase orgânica encaminhada para a destilação (DASHTBAN; GILBERT; FATEHI, 2014; PUTTEN et al., 2013). Por exemplo, um estudo realizado por Rigal et al. (1986), que patenteou um processo utilizando DMSO como solvente reacional, MIBK como solvente extrator e uma resina de troca iônica como catalisador reportou um rendimento de HMF superiores a 97%.

Na etapa de destilação, de acordo com o estudo realizado por Böhling et al. (2013), a destilação à vácuo é a mais indicada para separação e purificação do HMF. Segundo eles, quando a destilação é realizada em baixas pressões (1 mbar a 300 mbar) e temperaturas elevadas (100 °C a 200 °C) a degradação térmica do HMF é minimizada, contribuindo para um maior rendimento do produto.

3.3.5 Simulação Computacional

A simulação computacional tem se tornado de primordial importância no desenvolvimento de processos químicos, iniciados em escala laboratorial ou piloto, antes que ocorra a implementação industrial. A partir da simulação é possível determinar a viabilidade de processos complexos bem como as condições operacionais dos mesmos.

O simulador comercial ASPEN PLUS[®], incluído no pacote ASPEN[®], é o principal simulador de processos da indústria química devido a sua grande aplicabilidade. Por ser um programa computacional com uma ampla biblioteca de dados termodinâmicos de inúmeras substâncias, é possível empregá-lo em diversos processos.

Os inúmeros trabalhos de pesquisa que utilizam a simulação computacional na representação de processos aumentam a credibilidade das ferramentas computacionais. A utilização dessa técnica traz grandes benefícios que vão do desenvolvimento à otimização das operações da planta, melhorando a produtividade, o rendimento e a qualidade do produto, e minimizando os custos operacionais, além de reduzir o consumo de energia e a emissão de gases do efeito estufa (ASPEN TECH, 2020).

Na simulação de processos faz-se o uso da modelagem matemática, uma vez que é por meio desse conjunto de equações que se torna possível estudar o comportamento estacionário e dinâmico de um processo. Na resolução de um modelo, a simulação utiliza de métodos numéricos associados às condições iniciais e de contorno (MITTAL, 2007). Dentre os diversos modelos matemáticos disponíveis no simulador ASPEN PLUS[®] V11, o modelo UNIQUAC foi utilizado neste trabalho.

3.3.5.1 Modelo UNIQUAC

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), a equação UNIQUAC divide a energia de Gibbs em excesso em duas partes: (i) um termo combinatorial g^C , que leva em conta as diferenças de tamanho e de forma das moléculas, e (ii) um termo residual g^R , que considera as interações moleculares, como apresentado na Equação 1.

$$g \equiv \frac{G^E}{RT} \equiv g^C + g^R \quad (1)$$

Além disso, o termo combinatorial (g^C) considera apenas os parâmetros das espécies puras, enquanto que o termo residual (g^R) leva em consideração dois parâmetros binários para cada par de moléculas. As Equações 2 e 3 representam g^C e g^R para um sistema multicomponente, onde subscrito i indica a espécie e j indica a espécie que forma o par binário.

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2)$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (3)$$

Os parâmetros Φ e θ para cada espécie são calculados pelas Equações 4 e 5, respectivamente. Nessas equações r_i , é um volume molecular relativo, e q_i , é uma área molecular superficial relativa, são parâmetros de espécies puras.

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4)$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (5)$$

A influência da temperatura em g entra por meio dos parâmetros binários τ_{ji} , calculados com o auxílio da Equação 6.

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (6)$$

Os valores para os parâmetros $(u_{ji} - u_{ii})$ podem ser encontrados através da regressão de dados do equilíbrio líquido-vapor para cada binário na literatura.

Utilizando a Equação 7, pode ser calculado o coeficiente de atividade (γ_i).

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (7)$$

Adicionando a Equação 7 às Equações UNIQUAC (Equações 1, 2 e 3), tem-se as Equações 8, 9 e 10 descritas abaixo.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (10)$$

Nessas equações, os termos J_i , L_i e s_i são calculados pelas Equações 11, 12 e 13, respectivamente.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (11)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (12)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (13)$$

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Simulação Computacional

A simulação do processo de produção de HMF a partir da biomassa do sorgo sacarino (*Sorghum bicolor L. Moench*) foi realizada utilizando o simulador ASPEN PLUSTM, disponível no Laboratório de Simulação, Projetos e Catálise do Departamento de Química na Universidade Federal de Viçosa.

A simulação computacional foi dividida em quatro etapas: pré-tratamento da biomassa, hidrólise enzimática da celulose, desidratação da glicose, separação e purificação do HMF, como representado na Figura 11. Na etapa de pré-tratamento foram simuladas três plantas químicas: (i) pré-tratamento hidrotérmico, (ii) pré-tratamento por explosão a vapor e (iii) pré-tratamento ácido diluído, sendo todas acompanhadas de uma etapa alcalina para deslignificação.

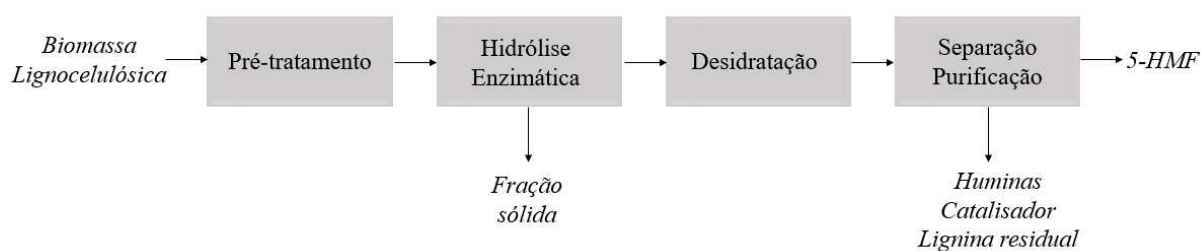


Figura 11 – Fluxograma das etapas da simulação computacional

Para atingir os objetivos propostos nesse trabalho a pesquisa foi desenvolvida com análises de dados obtidos na literatura, comparando os resultados da simulação com os valores encontrados. Assim, foi possível construir o diagrama do fluxo do processo (PFD).

4.1.1 Configuração do ambiente de simulação

4.1.1.1 Especificação dos componentes

O processo de simulação da planta iniciou com a seleção dos componentes envolvidos no processo incluindo os reagentes e catalisadores que foram utilizados. Na corrente de entrada da matéria-prima no processo, foi inserido a composição do sorgo sacarino baseada na caracterização conduzida por Barcelos et al. (2011), como apresentada na Tabela 4. É importante destacar que outros estudos, como os de Ray et al. (2019) e Diallo et al. (2019), mostraram que as composições de celulose, hemicelulose e lignina presentes no bagaço do

sorgo sacarino foram próximas às obtidas no estudo de Barcelos et al. (2011), corroborando com os valores usados neste trabalho. Além disso, no simulador, foram inseridos apenas os componentes de interesse para o pré-tratamento, excluindo a necessidade de adicionar as cinzas e os extrativos, uma vez que são extraídos pelo solvente (PATTIYA, 2018).

Tabela 4 – Composição do bagaço do sorgo sacarino.

Componente	% base seca (m/m)
Celulose	40,42 ± 2,62
Hemicelulose	20,05 ± 2,48
Lignina	19,79 ± 0,31
Cinzas	0,49 ± 0,06
Extrativos	4,49 ± 0,08

Fonte: Barcelos et al. (2011)

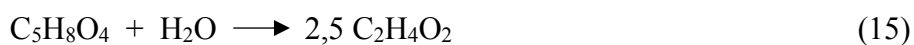
4.1.1.2 Pacote Termodinâmico

Neste trabalho foi utilizada a modelagem termodinâmica baseada nos parâmetros da Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC), uma vez que esse modelo oferece uma boa precisão na representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio-líquido-líquido-vapor (ELLV) e pode ser aplicado a uma larga faixa de misturas contendo água, álcool, nitrilas, aminas, ésteres, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos.

4.1.2 Pré-tratamento

Nesse processo, o bagaço do sorgo sacarino sofreu três diferentes tratamentos para reduzir sua recalcitrância, aumentar sua digestibilidade na etapa de hidrólise enzimática e degradar a hemicelulose presente em sua estrutura.

As reações envolvidas em todos os pré-tratamentos foram inseridas no simulador e estão descritas nas Equações 14, 15 e 16, que representam a formação de xilose ($C_5H_{10}O_5$) e ácido acético ($C_2H_4O_2$) a partir da hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e a formação de furfural ($C_5H_4O_2$) a partir da xilose, respectivamente.



4.1.2.1 Pré-tratamento com ácido diluído

Os parâmetros apresentados na Tabela 5 descrevem as condições inseridas no reator de pré-tratamento ácido diluído. Os parâmetros descritos foram obtidos por meio dos experimentos conduzidos por Barcelos et al. (2011) e Dias (2008).

Tabela 5 – Parâmetros adotados no pré-tratamento ácido diluído.

Parâmetro	Valor
Concentração de H ₂ SO ₄ (v/v)	1,39
Relação sólido-líquido (g.mL ⁻¹)	0,22
Temperatura do reator (°C)	120
Pressão do reator (bar)	2
Tempo de residência (min)	46,7
Conversão de hemicelulose à xilose (%)	77
Conversão de hemicelulose a ácido acético (%)	17
Conversão de xilose a furfural (%)	0,5
Razão entre a quantidade de água de lavagem e a vazão de saída	2

Fonte: Barcelos et al. (2011); Dias (2008).

4.1.2.2 Pré-tratamento hidrotérmico

Na simulação do pré-tratamento hidrotérmico, foram utilizados os parâmetros baseados no estudo realizado por Dogaris et al. (2009) e estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros adotados no pré-tratamento hidrotérmico.

Parâmetro	Valor
Relação sólido-líquido (m/m)	6,7
Temperatura do reator (°C)	210
Pressão do reator (bar)	21
Conversão de hemicelulose à xilose (%)	75
Conversão de hemicelulose a ácido acético (%)	8,3
Conversão de xilose a furfural (%)	2,66

Fonte: Dogaris et al. (2009)

4.1.2.3 Pré-tratamento explosão a vapor

Os parâmetros descritos na Tabela 7, baseados nos trabalhos realizados por Bereche (2011) e Sipos et al. (2009), foram usados para simular o pré-tratamento explosão a vapor.

Tabela 7 - Parâmetros adotados no pré-tratamento explosão a vapor.

Parâmetro	Valor
Relação sólido-vapor (m/m)	1,82
Temperatura do reator (°C)	200
Pressão do reator (bar)	12,5
Umidade do bagaço (m/m)	50 %
Quantidade de SO ₂ (m/m)	2%
Conversão de hemicelulose à xilose (%)	61
Conversão de hemicelulose a ácido acético (%)	12
Conversão de xilose a furfural (%)	5,5

Fonte: Bereche (2011); Sipos et al. (2009)

4.1.2.4 Etapa Alcalina - Deslignificação

Com a finalidade de solubilizar a lignina presente na biomassa lignocelulósica, foi adicionada uma etapa alcalina no final de cada pré-tratamento estudado. Os parâmetros introduzidos na simulação estão apresentados na Tabela 8.

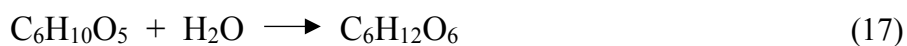
Tabela 8– Parâmetros adotados na etapa alcalina em todos os pré-tratamentos.

Parâmetro	Valor
Concentração de NaOH (M)	0,25
Temperatura do reator (°C)	120
Razão de sólidos e solvente (g.mL ⁻¹)	1/21

Fonte: Barcelos et al. (2011)

4.1.3 Hidrólise enzimática

A Equação 17 descreve a etapa de hidrólise enzimática, responsável pela decomposição da celulose em glicose catalisadas por enzimas celulasas.



Nessa etapa do processo, a celulose presente no bagaço do sorgo sacarino é hidrolisada à glicose em um reator pela ação das enzimas celulasas. Os parâmetros que foram adotados para simular essa etapa estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros adotados na hidrólise enzimática.

Parâmetro	Valor
Teor mássico de sólidos (%)	10
Carga enzimática (FPU/g de biomassa)	15
Temperatura do reator (°C)	50
Conversão de celulose à glicose (%) - Ácido diluído e alcalino	82
Conversão de celulose à glicose (%) - Hidrotérmico	90
Conversão de celulose à glicose (%) – Explosão a vapor	61,1

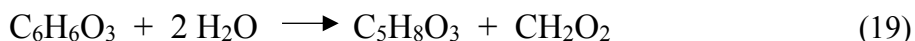
Fonte: Albarelli (2013); Barcelos et al. (2011); Dias (2011); Dogaris et al. (2009); Sipos et al. (2009).

4.1.4 Síntese do HMF

Na obtenção de HMF, ocorre a isomerização da glicose a frutose e três posteriores etapas de desidratação, como descrito resumidamente pela Equação 18.



Durante a reação também pode ocorrer a produção de produtos secundários através da reidratação do HMF produzido, formando ácido levulínico e ácido fórmico, como representado na reação da Equação 19.



A etapa de síntese de HMF foi conduzida em reator de fluxo contínuo (PFR) e seis diferentes modelos cinéticos, provenientes da literatura, foram simulados. Os estudos foram conduzidos em meio aquoso com diferentes catalisadores e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Catalisadores utilizados nas cinéticas simuladas.

Modelo Cinético	Catalisador	Referência
Modelo 1	H ₂ SO ₄	Chang, Ma e Cen (2006)
Modelo 2	Sem Catalisador	Jing e Lü (2008)
Modelo 3	HCl	Huber et al. (2012)
Modelo 4	FeCl ₃	Jiang et al. (2015)
Modelo 5	Zeólita Fe/HY	Ramli e Amin (2016)
Modelo 6	CrCl ₃ e H ₃ PO ₄	Weiqi e Shubin (2017)

Em todos os modelos cinéticos estudados, a conversão da matéria-prima (Glicose) e HMF), o rendimento e a seletividade do produto (HMF) foram calculados de acordo com as Equações 20, 21 e 22, respectivamente.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[\text{GLI}]_{\text{inicial}} - [\text{GLI}]_{\text{final}}}{[\text{GLI}]_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{[\text{HMF}]}{[\text{GLI}]_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (21)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Rendimento (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \cdot 100 \quad (22)$$

Na Figura 12 mostra o esquema representativo usado no desenvolvimento dos modelos cinéticos escolhidos neste trabalho, com exceção do Modelo 1 que não considerou a degradação do HMF à huminas (k_4) em seus estudos. As cinéticas estudadas consideraram (1) uma abordagem pseudo-primeira ordem, (2) que todas as reações são irreversíveis, (3) a formação de intermediários é desprezível e (4) que todos os subprodutos sólidos insolúveis e solúveis são considerados huminas.

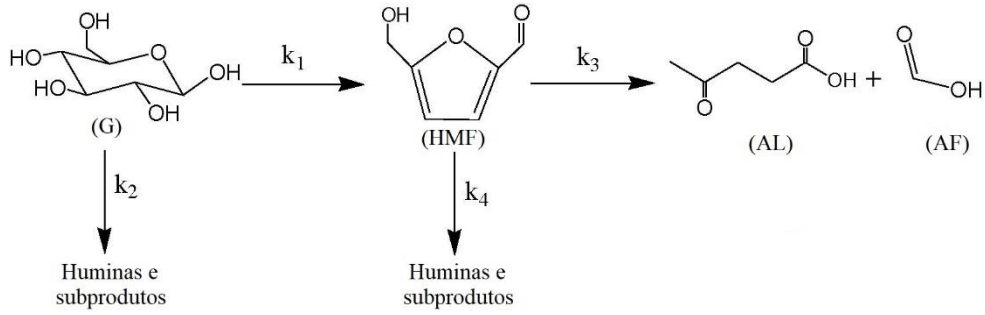


Figura 12 – Esquema da síntese de HMF e produtos secundários.

Dessa maneira, a taxa da reação de decomposição da glicose está apresentada na Equação 23.

$$R_G = (k_1 + k_2) [G] \quad (23)$$

Com base no esquema de síntese apresentado anteriormente na Figura 11, foram obtidas as equações diferenciais apresentadas nas Equações 24, 25 e 26.

$$\frac{d[G]}{d\tau} = -(k_1 + k_2)[G] \quad (24)$$

$$\frac{d[HMF]}{d\tau} = k_1[G] - (k_3 + k_4)[HMF] \quad (25)$$

$$\frac{d[AL]}{d\tau} = k_3[HMF] \quad (26)$$

As equações diferenciais foram resolvidas e as expressões analíticas da concentração da glicose, do 5-hidroximetilfurfural e do ácido levulínico foram obtidas, estando descritas pelas Equações 27, 28 e 29, considerando as Equações 30 e 31 nos cálculos.

$$[G] = [G_0]e^{-k_G\tau} \quad (27)$$

$$[HMF] = \frac{k_1[G_0]}{k_{HMF} - k_G} (e^{-k_G\tau} - e^{-k_{HMF}\tau}) \quad (28)$$

$$[AL] = \frac{k_1 k_3 [G]_0}{k_{HMF} - k_G} \left[\frac{k_{HMF}(1 - e^{-k_G\tau}) - k_G(1 - e^{-k_{HMF}\tau})}{k_G k_{HMF}} \right] \quad (29)$$

$$k_G = k_1 + k_2 \quad (30)$$

$$k_{HMF} = k_3 + k_4 \quad (31)$$

Nos estudos usado nas simulações, a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram obtidos a partir da equação de Arrhenius, descrita pela Equação 32.

$$k_i = A_i \exp\left[-\left(\frac{E_{a_i}}{RT}\right)\right] \quad (32)$$

Visto isso, os parâmetros cinéticos de cada modelo estudado para a desidratação da glicose, estão apresentados nas Tabela 11 e 12.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de cada modelo estudado.

	[G] ₀ (g.L ⁻¹)	T (°C)	[C] ¹	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	k ₃ (min ⁻¹)	k ₄ (min ⁻¹)
Modelo 1	50	170	1 %	0,0458	0,0108	0,1018	
			3 %	0,0605	0,024	0,2382	
			5 %	0,0837	0,0127	0,3170	
		190	1 %	0,1089	0,185	0,1230	
			3 %	0,1734	0,119	0,4382	
			5 %	0,2537	0,232	1,0510	
Modelo 2	10,8	180		0,00178	0,00082		0,001
		190		0,00355	0,00225	0,00023	0,00187
		200		0,00562	0,00618	0,00032	0,00358
		210		0,00982	0,00808	0,00059	0,00527
		220		0,0196	0,0165	0,00091	0,0112
Modelo 3	100	140	0,1 M	0,0007415	0,0008361	0,02158	0,005544
			0,5 M	0,006336	0,001239	0,1479	0,03387
		150	0,1 M	0,00223	0,00118	0,0414	0,0147
			0,5 M	0,01907	0,0017555	0,2838	0,08994
		160	0,1 M	0,00638	0,00165	0,0796	0,03439
			0,5 M	0,054556	0,002448	0,5285	0,2283
		170	0,1 M	0,0174	0,00227	0,14416	0,0837
			0,5 M	0,1488	0,003363	0,9568	0,5556

¹%(m/m)

(Continuação)

	[G] ₀ (g.L ⁻¹)	T (°C)	[C] ¹	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	k ₃ (min ⁻¹)	k ₄ (min ⁻¹)
Modelo 3	100	180	0,1 M	0,04546	0,003075	0,2542	0,1959
			0,5 M	0,3884	0,004556	1,6874	1,3
Modelo 4	45	140	0,1 M	0,13518	0,06	0,0288	0,0138
			0,025 M	0,02352	0,0078	0,0066	0,00342
Modelo 5	5	120	10 %	0,0015	0,0008	0,0019	0,0013
		140		0,0029	0,0016	0,0043	0,0032
		160		0,0067	0,0041	0,0104	0,0101
		180		0,0128	0,0105	0,0217	0,0192
		200		0,0463	0,0435	0,0432	0,0499
Modelo 6	10	150	0,02 M (cada)	0.0053	0.0031	0.0089	0.0046
		160		0.0077	0.0047	0.0154	0.0095
		170		0.0114	0.0079	0.0193	0.0134
		180		0.0183	0.0157	0.0273	0.0248

¹%(m/m)

Tabela 12 – Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.

Parâmetros	Reação			
	1	2	3	4
Modelo 1				
Ea (kJ.mol ⁻¹)	86,33	209,5	56,95	
A (min ⁻¹)	4,597.10 ⁹	1,20.10 ²³	4,318.10 ⁷	
R ²	0,994	0,940	0,958	
Modelo 2				
Ea (kJ.mol ⁻¹)	108,03	135,71	89,28	108,91
A (min ⁻¹)	5,06.10 ⁹	4,29.10 ¹²	2,62.10 ⁶	3,57.10 ⁹
R ²	0,994	0,970	0,986	0,993
Modelo 3				
Ea (kJ.mol ⁻¹)	160,16	50,68	94,72	141,94
A (min ⁻¹)	1,32.10 ¹⁷	2,14.10 ³	2,04.10 ¹⁰	4,89.10 ¹⁵
R ²	0,95	0,95	0,95	0,95

(Continuação)

Parâmetros	Reação			
	1	2 Modelo 5	3	4
Ea (kJ.mol ⁻¹)	64,0	75,7	60,8	70,2
A (min ⁻¹)	39,9.10 ⁴	69,3.10 ⁵	22,3.10 ⁴	27.10 ⁵
R ²	0,969	0,967	0,994	0,995
Modelo 6				
Ea (kJ.mol ⁻¹)	65,4	85,6	60,64	82,12
A (min ⁻¹)	9,16.10 ⁵	7,21.10 ⁷	2,88.10 ⁵	6,79.10 ⁷
R ²	0,9942	0,9825	0,9791	0,9841

4.1.5 Processos de separação e purificação

De acordo com Foust et al. (1982), o processo de separação envolve o uso de operações unitárias que utilizam a transferência de massa e energia para separação dos componentes. Desse modo, equipamentos como filtro, colunas de extração e de destilação foram utilizados.

O processo de separação (Figura 13) tem início com a remoção das partes sólidas. Nessa etapa, um filtro foi utilizado de modo que ocorra a separação total das huminas e catalisadores sólidos, quando utilizados. Posteriormente, a fração líquida foi enviada para um extrator líquido-líquido, onde o HMF extraído foi separado da lignina residual e de outros subprodutos da reação. O solvente extrator juntamente com o HMF foram conduzidos para as colunas de destilação a vácuo onde a maior parte do HMF foi purificado e o solvente foi separado e recuperado. A glicose que não reagiu e o solvente recuperado retornaram para o processo (KOUGIOUMTZIS et al., 2018).

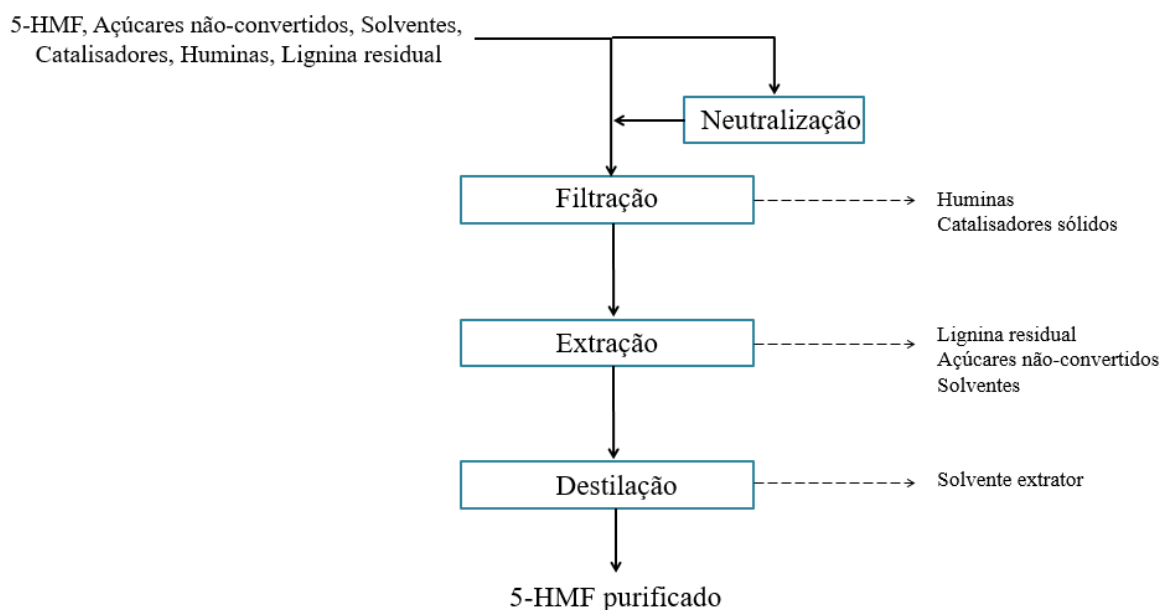


Figura 13 – Processo de separação e purificação do HMF.
Fonte: Própria autora.

4.2 Análise Econômica

Segundo Turton (2008), a análise econômica deve ser realizada levando em consideração custo de capital para construção da fábrica de processos químicos, o custo operacional da fábrica, análise de rentabilidade do processo proposto, análise e seleção do

melhor processo para geração do produto final, estipulação do valor de venda e análise do potencial econômico do produto no mercado.

Assim, a análise econômica neste trabalho foi baseada na planilha do Microsoft Office Excel proposta por Peters, Timmerhaus e West (2002) que se divide em capital investido, materiais e custos de pessoal, utilidades e depreciação.

Inicialmente, foi inserido na aba “Capital Inv” a estimativa de custo de equipamento utilizado no processo. Esses valores foram fornecidos pelo Aspen Plus V11 após a finalização das simulações. Como o custo dos equipamentos leva em consideração o estado físico que se encontram os reagentes e produtos, foi utilizada a coluna Líquido-Sólido para os cálculos. Essa aba é responsável pelo cálculo de investimento de capital fixo e capital de giro de cada processo.

Em seguida, foram inseridos na aba “Material & Labor” os valores de venda dos produtos e os custos com matérias-primas utilizados na simulação, assim como as quantidades produzidas e consumidas dos mesmos. Com isso, foi possível calcular os valores totais de custos com reagentes e venda de produtos. Além disso, foi adicionado os valores da mão-de-obra requerida. A Tabela 13 apresenta os custos das matérias-primas, solventes, catalisadores e utilidades utilizados nos processos estudados, obtidos por meio da literatura.

Tabela 13 – Preços estimados dos materiais utilizados nos processos.

Material	Preço (\$·kg⁻¹)	Referência
Bagaço do sorgo sacarino	0,0142	Junqueira (2015)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	0,0862	Davis et al. (2013)
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,144	Davis et al. (2013)
Enzimas celulasas	0,15	Dias (2011)
Água	0,00053	Peters, Timmerhaus e West (2002)
MIBK	2,7	ICIS, 2009
Dióxido de enxofre (SO ₂)	0,4	ICIS, 2016
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	0,45	ICIS, 2016
Zeólita	5,0	Athaley et al. (2019)
Cloreto de ferro III (FeCl ₃)	0,048	Athaley et al. (2019)
Cloreto de cromo III (CrCl ₃)	2,20	Davis et al. (2013)
Ácido clorídrico (HCl)	0,0937	Kazi et al. (2011)
Ácido levulínico (AL)	5,0	Mukherjee et al. (2015)

Em “Utilities” foram adicionados a quantidade de vapor, de água de resfriamento e de eletricidade utilizados em cada processo. Esses valores foram obtidos por meio do software Aspen Plus V11 após a finalização de cada simulação.

Na aba “Depreciation” o método de depreciação dos equipamentos escolhido foi o padrão do documento, com seis anos de depreciação.

Por fim, após serem inseridos os dados obtidos em cada uma das simulações, em “Evaluation” é fornecido os resultados de fluxo de caixa, além dos valores de rentabilidade comum, tais como, tempo de retorno de investimento (TRI ou *Payback*), taxa de retorno sobre o investimento (ROI) e retorno líquido (RL). Os cálculos dessas medidas de rentabilidade foram calculados conforme as Equações 33, 34 e 35, em que m_{AR} é a taxa de desconto anual fixada em 15 %.

$$TRI \text{ (anos)} = \frac{\text{Capital de investido fixo}}{\text{Fluxo de caixa médio}} \quad (33)$$

$$ROI \text{ (\%/ano)} = \frac{\text{Lucro líquido médio}}{\text{Capital de investido total}} \cdot 100 \quad (34)$$

$$RL \text{ (10}^6\text{\$)} = \text{Lucro líquido médio} - (\text{Capital de investido total} \cdot m_{AR}) \quad (35)$$

Após a determinação dos custos de capital e operação de cada simulação, foram determinados os custos por unidade de produção de HMF. O custo foi calculado dividindo o custo total de produção, fornecido na aba “Annual TPC”, pela produção total de HMF.

4.3 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade consiste na variação de parâmetros com o objetivo de observar a sua influência nos custos do processo, mais precisamente no custo do HMF. Foram analisados cinco parâmetros: (1) Preço do bagaço de sorgo sacarino; (2) Preço das matérias-primas; (3) Vazão do bagaço; (4) Conversão de glicose; (5) Seletividade para HMF; (6) Capacidade de processamento da planta. Para isso, foi feita uma nova análise econômica alterando o valor de cada parâmetro em 25 % para mais e para menos, com os demais parâmetros fixados no seu valor original.

4.4 Estudo comparativo

O estudo comparativo foi realizado com o intuito de avaliar a existência de pesquisas que alcançaram um menor custo do HMF, independente da biomassa lignocelulósica utilizada, identificando os principais motivos que podem ter contribuído ou prejudicado os resultados dos trabalhos selecionados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as simulações apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando o programa computacional Aspen Plus V11.

5.1 Especificação dos componentes

A Tabela 14 apresenta todos os componentes inseridos no ambiente de simulação do Aspen Plus de acordo com os processos simulados. Nas simulações, por não participar dos cálculos de equilíbrio termodinâmico, a Enzima foi adicionada como componente não-convencional e as propriedades inseridas foram obtidas por meio dos estudos de Wooley e Putsche (NRTL, 1996).

Tabela 14 – Lista de componentes presente nas simulações.

Componente	Nome no Aspen Plus	Tipo
Água	WATER	Convencional
Celulose	DILACTIC ACID	Sólido
Hemicelulose	GLUTARIC ACID	Sólido
Lignina	ETHYL BENZOATE	Sólido
5-hidroximetilfurfural	5-HYDROXYMETHYLFURFURAL	Convencional
Ácido levulínico	LEVULINIC ACID	Convencional
Furfural	FURFURAL	Convencional
Ácido acético	ACETIC ACID	Convencional
Xilose	D-XYLOSE	Convencional
Ácido sulfúrico	SULFURIC ACID	Convencional
Hidróxido de sódio	SODIUM HYDROXIDE	Convencional
Glicose	DEXTROSE	Convencional
Ácido Fórmico	FORMIC ACID	Convencional
Enzima (Celulase)	ENZYME	Não convencional
Metilisobutilcetona	METHYL ISOBUTYL KETONE	Convencional
Cloreto de cromo (III)	CHROMIUM TRICHLORIDE	Sólido
Ácido fosfórico	ORTHOPHOSPHORIC ACID	Convencional
Fosfato trissódico	TRISODIUM PHOSPHATE	Convencional
Dióxido de enxofre	SULFUR-DIOXIDE	Convencional

5.2 Pré-tratamento

As simulações da etapa de pré-tratamento foram conduzidas utilizando os parâmetros anteriormente apresentados no tópico de materiais e métodos. Em todos os processos, a vazão mássica do bagaço processada foi padronizada em 1 ton.h^{-1} . É importante destacar que, devido a necessidade de remover a lignina e solubilizar o restante da hemicelulose presente na biomassa, todos os pré-tratamentos simulados neste trabalho apresentam uma etapa alcalina.

Os processos simulados consideraram que a celulose da biomassa não sofreu nenhuma degradação durante os tratamentos. Dessa maneira, as $4.414,558 \text{ ton.ano}^{-1}$ de celulose presente em $8.000 \text{ ton.ano}^{-1}$ de bagaço de sorgo sacarino foram mantidas e conduzidas para hidrólise enzimática. Entretanto, a eficiência de cada tratamento está na capacidade de remoção da hemicelulose e lignina presente na biomassa, uma vez que ambas dificultam o acesso das enzimas à celulose na etapa de hidrólise, interferindo no seu rendimento (YOO et al., 2020; ALVIRA et al., 2010; ZHAO et al., 2009).

Devido à complexidade da estrutura química e a ausência de dados na literatura, não foi possível simular as reações de solubilização da lignina na etapa correspondente ao pré-tratamento alcalino (YOO et al., 2020).

5.2.1 Pré-tratamento ácido diluído e alcalino

A simulação do pré-tratamento ácido diluído e alcalino, apresentada pela Figura 14, tem início com a mistura do bagaço do sorgo sacarino com a água e o ácido sulfúrico (MIX-1). A mistura é bombeada, aquecida a $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ no equipamento TC-1 e encaminhada ao reator (REATOR-P), representado no simulador como reator de conversão. Posteriormente, o material é enviado para um sistema de separação, onde é lavado (MIX-2) e filtrado (FILTRO-1), obtendo-se um licor de pentoses e uma pasta de sólidos contendo celulose, lignina e o restante de hemicelulose que não solubilizou.

Em seguida, inicia-se a etapa de deslignificação (pré-tratamento alcalino), onde a pasta de sólidos é misturada com hidróxido de sódio (MIX-3), aquecida a $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (TC-2) e conduzida ao tanque de solubilização (TANQ-SOL). O material solubilizado e o solvente são separados da pasta celulósica por filtração (FILTRO-2). A corrente de celulose (CELULOSE) é, então, enviada para o processo de hidrólise enzimática.

Nessa simulação, 94,5 % do vapor produzido no tanque de solubilização foi recuperado e retornou (REC-H2O2) para o processo. A Tabela 15 apresenta os resultados do balanço de massa e energia do reator de pré-tratamento ácido diluído.

Tabela 15 – Balanço de massa e energia do reator de pré-tratamento ácido diluído.

Corrente		Entrada (P3)	Saída (P4)
Composição (fração mássica)	Água	0,7996	0,7947
	Furfural	0	0,00013
	Ácido acético	0	0,00199
	Xilose	0	0,0391
	Ácido sulfúrico	0,0206	0,0206
	Celulose	0,0905	0,0905
	Hemicelulose	0,0449	0,0086
	Lignina	0,0443	0,0443
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)		48.767,55	48.767,55
Temperatura (°C)		120	120
Pressão (bar)		2	2
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)		-13.458,49	-13.401,61

5.2.2 Pré-tratamento hidrotérmico e alcalino

O processo hidrotérmico se baseia em utilizar água no estado líquido, pressurizada e em altas temperaturas. Na simulação desse pré-tratamento (Figura 15), o bagaço e a água são misturados (MIX-1) e bombeados (BOMBA-1), aquecidos e pressurizados (TC-1) de modo a atingir 210 °C e 2100 kPa antes de entrar no reator. Após a reação, o material é encaminhado para um trocador de calor, com o intuito de diminuir sua temperatura (95 °C), e direcionado para filtração (FILTR-1), separando o licor de pentoses da pasta celulósica. Posteriormente, o material é encaminhado para o pré-tratamento alcalino, anteriormente descrito, e a celulose é obtida.

Por se tratar de um pré-tratamento que requer grandes quantidades de água, foram simuladas correntes de reciclo (REC-H2O e REC-H2O2) para economizar e reutilizar o máximo da água no processo. Assim, 88 % do vapor produzido no tanque de solubilização (TANQ-SOL) e 89 % da água utilizada para resfriamento no trocador de calor (TC-2) foram recuperadas e reutilizadas.

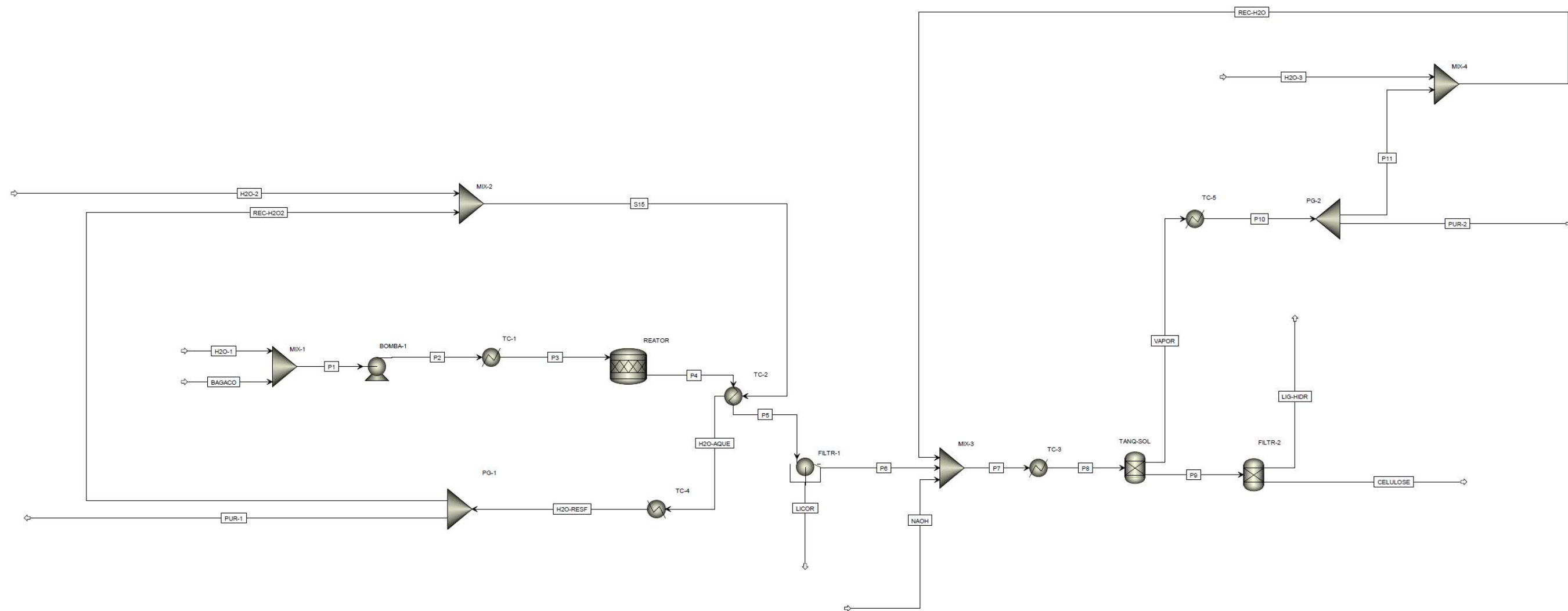


Figura 15 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de pré-tratamento hidrotérmico e alcalino.

A Tabela 16 mostra o balanço de massa e energia do reator do pré-tratamento hidrotérmico.

Tabela 16 – Balanço de massa e energia do reator do pré-tratamento hidrotérmico.

Corrente		Entrada (P3)	Saída (P4)
Composição (fração mássica)	Água	0,8742	0,8712
	Furfural	0	0,0005
	Ácido acético	0	0,0007
	Xilose	0	0,0261
	Celulose	0,0633	0,0633
	Hemicelulose	0,0314	0,0072
	Lignina	0,0310	0,0310
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)		69.689,7	69.689,7
Temperatura (°C)		210	210
Pressão (bar)		21	21
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)		-13.805,71	-13.765,09

5.2.3 Pré-tratamento por explosão a vapor e alcalino

A simulação do pré-tratamento por explosão a vapor e alcalino, apresentada pela Figura 16, inicia com a pressurização (BOMBA-1) e aquecimento (TC-1) da água para formação de vapor. A corrente de vapor (P2-2) é então encaminhada para o reator juntamente com a corrente (P2-1) contendo a mistura de água, bagaço e dióxido de enxofre (MIX-1) pressurizados (BOMBA-2).

Após a reação, o material é despressurizado (VALV) até pressão ambiente e enviado para separação (FLASH). Em seguida, o material sólido úmido passa por um trocador de calor para diminuição da sua temperatura (85 °C) e é conduzido para filtração (FILTRO), de modo a obter uma pasta celulósica ausente de resíduos que poderia interferir na eficiência da hidrólise da celulose. A fase alcalina simulada no processo acontece em seguida, como descrito anteriormente.

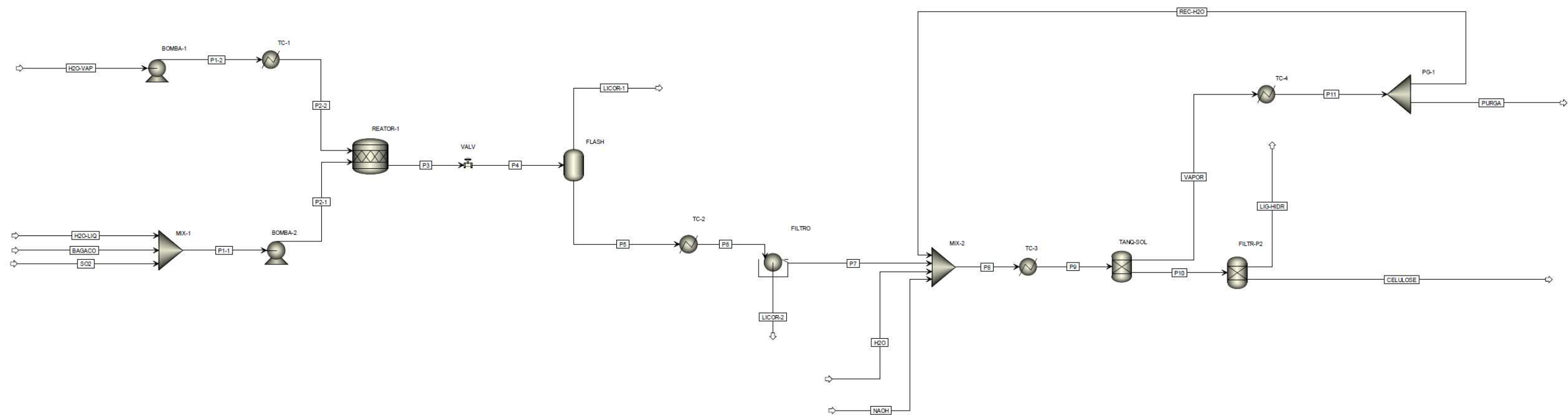


Figura 16 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de pré-tratamento explosão a vapor e alcalino.

Nesse tratamento, 88 % do vapor produzido no tanque de solubilização (TANQ-SOL) foi reciclado (REC-H2O) e retornou para a etapa alcalina. A Tabela 17 apresenta o balanço de massa e energia do reator de pré-tratamento explosão a vapor.

Tabela 17 – Balanço de massa e energia do reator do pré-tratamento por explosão a vapor.

Corrente		Entrada		Saída
		P2-1	P2-2	P3
Composição (fração mássica)	Água	0,49	1	0,6537
	Furfural	0	0	0,0020
	Ácido acético	0	0	0,0044
	Xilose	0	0	0,0545
	Ácido sulfúrico	0,01	0	0,0067
	Celulose	0,2518	0	0,1679
	Hemicelulose	0,1249	0	0,0286
	Lignina	0,1233	0	0,0822
Vazão mássica (ton.dia ⁻¹)		17.532,0	8.766,0	26.298,0
Temperatura (°C)		26,85	200	200
Pressão (bar)		12,5	12,5	12,5
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)		-10.469,53	-13.090,99	-10.320,46

Para essa simulação foi utilizada, aproximadamente, 175 toneladas de dióxido de enxofre em um ano de processo. Entretanto, não foi possível a recuperação e, consequentemente, reutilização desse catalisador. Contudo, uma simulação de recuperação faz necessário uma vez que diminui o custo da planta e a contaminação do meio ambiente.

5.3 Hidrólise enzimática

Na simulação do processo de hidrólise enzimática (Figura 17), a celulose obtida na etapa de pré-tratamento é misturada com a água e enzimas celulasas sendo, posteriormente, conduzidas para aquecimento (TC-1) até atingir a temperatura de 50 °C, ideal para o processo. Após a reação (REATOR-H), o material sólido que não reagiu é separado (FILTRO) do licor de hexoses que é encaminhado para a etapa de síntese do HMF.

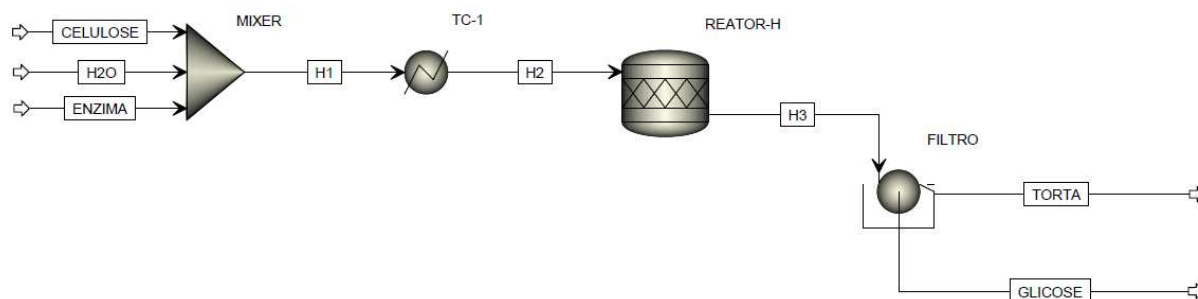


Figura 17 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de hidrólise enzimática.

Os processos simulados foram capazes de produzir 4414,54 e ton.ano^{-1} e 4022,14 ton.ano^{-1} de glicose utilizando dados do processo do pré-tratamento hidrotérmico e ácido diluído, respectivamente, enquanto que o processo utilizando explosão a vapor produziu 2996,99 ton.ano^{-1} . Os balanços de massa e energia dos reatores de hidrólise é mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 – Balanço de massa e energia do reator de hidrólise enzimática.

	Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Água	0,8996	0,8907	0,8996	0,8898	0,8996	0,8930
	Celulose	0,0983	0,0177	0,0983	0,0098	0,0983	0,0382
	Glicose	0	0,0895	0	0,0983	0	0,0667
	Enzimas	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021
Vazão mássica (ton.ano^{-1})		44.930,25	44.930,25	44.930,25	44.930,25	44.930,25	44.930,25
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		50	50	50	50	50	50
Pressão (bar)		1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Entalpia (kJ.kg^{-1})		-14.855,2	-14.788,2	-14.855,2	-14.781,6	-14.855,2	-14.805,3

A glicose obtida nos pré-tratamentos ácido diluído/alcalino, hidrotérmico/alcalino e explosão a vapor/alcalino estava nas concentrações de 94,005 g.L^{-1} , 102,683 g.L^{-1} e 70,938 g.L^{-1} , respectivamente. Além disso, ao considerar que o tempo de vida das enzimas são de dois anos, os processos demandariam, aproximadamente, 47,34 toneladas de enzimas por ano.

5.4 Síntese, separação e purificação do HMF

A etapa de síntese do 5-hidroximetilfurfural foi simulada em reator de conversão de modo a representar um reator de fluxo contínuo (PFR). Para isso, foi necessário definir o tempo de residência e a conversão que favorecessem a formação do HMF em cada estudo e condição cinética.

Inicialmente, foram obtidos os valores de conversão de glicose em função do tempo de residência para cada condição cinética utilizando as equações apresentadas no Tópico 4.1.4 desta dissertação e com o auxílio do Microsoft Office Excel. Em seguida, para cada uma dessas condições simuladas, foi selecionada a que melhor favoreceu a formação de HMF. Por fim, para cada modelo, foi definida a cinética que seria utilizada no processo, totalizando seis diferentes condições cinéticas.

A separação do HMF do meio reacional constitui-se uma etapa complexa devido à dificuldade e o alto custo. Nessa etapa, foram simuladas seis plantas químicas contendo o processo completo de produção do HMF: pré-tratamento, hidrólise enzimática, etapa de síntese, separação e purificação. Cada uma dessas seis condições foi simulada com os três pré-tratamentos estudados neste trabalho, produzindo um total de 18 plantas completas.

As separações simuladas se diferenciaram em três principais aspectos: no tipo de catalisador empregado na reação de desidratação da glicose (homogêneo ou heterogêneo), na utilização de uma etapa de extração líquido-líquido e na purificação do ácido levulínico quando possível.

De um modo geral, a etapa de separação tem início com a remoção dos sólidos presentes na mistura reacional proveniente do processo de síntese. Durante a reação de desidratação da glicose são formados produtos de polimerização (huminas) devido a reidratação da glicose e do HMF. As huminas juntamente com os catalisadores sólidos, quando utilizados, são removidos nesta etapa. O modelo *Filter* foi utilizado na opção separador de sólidos, com fração de líquido na corrente líquida e fração de sólidos na corrente sólida iguais a 1, o que implica na separação total dos sólidos. Entretanto, na simulação que utilizou o Modelo 2 (Figura 21), antes da etapa

de filtração, é utilizado um tanque tipo flash com o intuito de aumentar a concentração do HMF para que a etapa de extração seja mais eficiente.

No caso de catálise homogênea, uma etapa de neutralização do efluente do reator foi realizada antes do processo de filtração para minimizar a corrosão dos equipamentos e tubulações. Para isto, foi utilizado NaOH como reagente. A corrente proveniente da etapa de síntese é encaminhada para o tanque de neutralização, representado por um reator de conversão (TANQ-NEU), assim como o NaOH. Na simulação do tanque, foi adotada uma conversão de 100 %, considerando uma neutralização completa da mistura.

A solução contendo HMF é, então, encaminhada para extração líquido-líquido (EXTRATOR) utilizando MIBK como solvente extrator. O extrator foi simulado em condições adiabáticas, com o número de estágios e a vazão do solvente variando de acordo com a demanda do processo. Em seguida, a corrente de extrato contendo o HMF e o solvente segue para destilação a vácuo (DEST) utilizando o modelo DSTWU dentre as colunas disponíveis no simulador.

A destilação à vácuo tem sido muito estudada para purificação do HMF uma vez que destilações em baixas pressões (1 a 300 mbar) e temperatura entre 100 °C e 200 °C diminuem a temperatura da coluna e a degradação térmica do HMF (BÖHLING et al., 2013). Em algumas simulações realizadas neste trabalho, devido a menor quantidade de HMF, a etapa de separação não passa pela etapa de extração, sendo diretamente conduzida à destilação.

Após a destilação, a corrente contendo HMF e glicose que não reagiu é enviada a um separador tipo flash, operado em baixas pressões, para total purificação do HMF. O HMF, agora com grau de pureza superior a 95 % (m/m), é resfriado em trocador de calor (TC) para fins de estocagem. Em alguns processos foi possível obter, também, ácido levulínico com alto grau de pureza.

A glicose que não reagiu e o solvente extrator são recuperados e retornam (REC-GLIC e REC-SOLV) para a etapa de síntese e separação, respectivamente. Em algumas simulações, parte desses produtos foram retirados na purga (*FSplit*).

5.4.1 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 1

A simulação geral do modelo cinético 1 está apresentada na Figura 18. Primeiramente a glicose, proveniente da hidrólise enzimática, é diluída (MIX-1) de modo a obter uma concentração de 50 g.L^{-1} . A mistura é, então, aquecida (TC-1) e encaminhada para o reator utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Após a reação, a solução é resfriada (TC-2) a 25°C e encaminhada para neutralização (TAN-NEUT) e posterior separação.

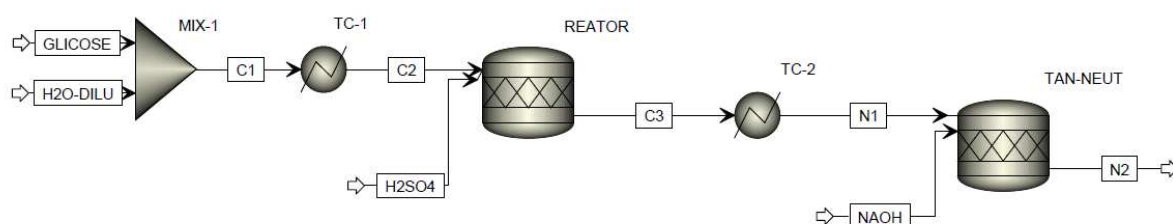


Figura 18 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 1.

Para este modelo, foram simuladas seis diferentes condições cinéticas variando a temperatura (170°C e 190°C) e a concentração do catalisador (1 %, 3 % e 5 %). A reação foi estudada em tempos de residência que variaram de 0 min a 60 min. A Tabela 19 apresenta os resultados que favoreceram a formação do HMF.

Tabela 19 – Melhores resultados das simulações realizadas utilizando o Modelo 1.

Condições da reação						Resultados								
T (°C)	[C] ¹	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
						HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²
170	1 %	8	36,42%	19,55%	53,69%	454,11	525,91	208,46	498,41	577,22	228,80	338,36	391,87	155,33
	3 %	4	28,68%	12,89%	44,95%	311,42	456,77	181,05	341,81	501,33	198,71	232,05	340,35	134,91
	5 %	3	25,11%	13,75%	54,77%	273,19	399,51	158,36	299,84	438,49	173,81	203,56	297,68	117,99
190	1 %	4	69,14%	19,29%	27,91%	1190,13	696,48	276,07	1306,24	764,43	302,99	886,79	518,96	205,7
	3 %	2	44,28%	16,76%	37,86%	518,96	670,03	265,58	569,59	735,4	291,49	386,69	499,26	197,89
	5 %	1	38,41%	11,93%	31,06%	378,08	647,67	256,72	414,96	710,86	281,77	281,71	482,59	191,29

¹m/m²ton.ano⁻¹

Como apresentado, uma maior produção de HMF é obtida quando o reator opera a 190 °C e a reação é catalisada com ácido sulfúrico na concentração de 1 % por 4 minutos. Diante dos resultados, a simulação proveniente do pré-tratamento hidrotérmico e alcalino teve uma produção superior 1306 toneladas por ano de HMF, sendo a maior produção alcançada com esse modelo.

Visto que essa condição foi a que melhor favoreceu a formação de HMF e a mesma foi utilizada nos processos contínuos simulados utilizando o Modelo 1 e os balanços de massa e energia para os reatores desses processos podem ser vistos na Tabela 20.

Tabela 20 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 1.

	Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Água	0,9022	0,9096	0,8976	0,9057	0,6075	0,6165
	Glicose	0,049	0,015	0,0535	0,0165	0,0627	0,0194
	Ácido sulfúrico	0,0182	0,0182	0,0182	0,0182	0,0233	0,0233
	Hidróxido de sódio	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$3,81 \cdot 10^{-6}$	$3,81 \cdot 10^{-6}$
	HMF	0,00097	0,0151	0,00098	0,0164	0,0061	0,0223
	Ácido levulínico	$2,37 \cdot 10^{-8}$	0,0088	$2,36 \cdot 10^{-8}$	0,0096	$2,96 \cdot 10^{-7}$	0,0130
	Ácido fórmico	0	0,0035	0	0,0038	0	0,0052
	MIBK	$3,59 \cdot 10^{-17}$	$3,59 \cdot 10^{-17}$	$3,13 \cdot 10^{-17}$	$3,13 \cdot 10^{-17}$	$2,87 \cdot 10^{-15}$	0
	Sulfato de sódio	0,0296	0,0296	0,0297	0,0297	0,3004	0,3004
	Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)	117.288,6	117.288,6	117.839,2	117.839,2	66.038,9	66.038,9
	Temperatura (°C)	186,62	190	186,62	190	186,62	190
	Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
	Entalpia (kJ.kg ⁻¹)	-12.569,8	-12.541,1	-12.544,9	-12.509,7	-11.359,2	-11.336

Pode-se notar a presença de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e MIBK nas correntes de entrada e saída devido a corrente de reciclo da glicose proveniente da etapa de separação. O Na₂SO₄ é produto da reação de neutralização realizada posterior ao processo de síntese. Parte desse composto foi separado durante a extração, contudo, não foi possível a sua separação total devido a sua afinidade com o solvente MIBK utilizado no extrator (ROMÁN-LESHKOV; DUMESIC, 2009). A Figura 19 apresenta o processo de separação das simulações que utilizaram o Modelo 1. Os balanços de massas e energia para as correntes dos processos estão expostos nas Tabelas 21, Tabela 22 e Tabela 23.

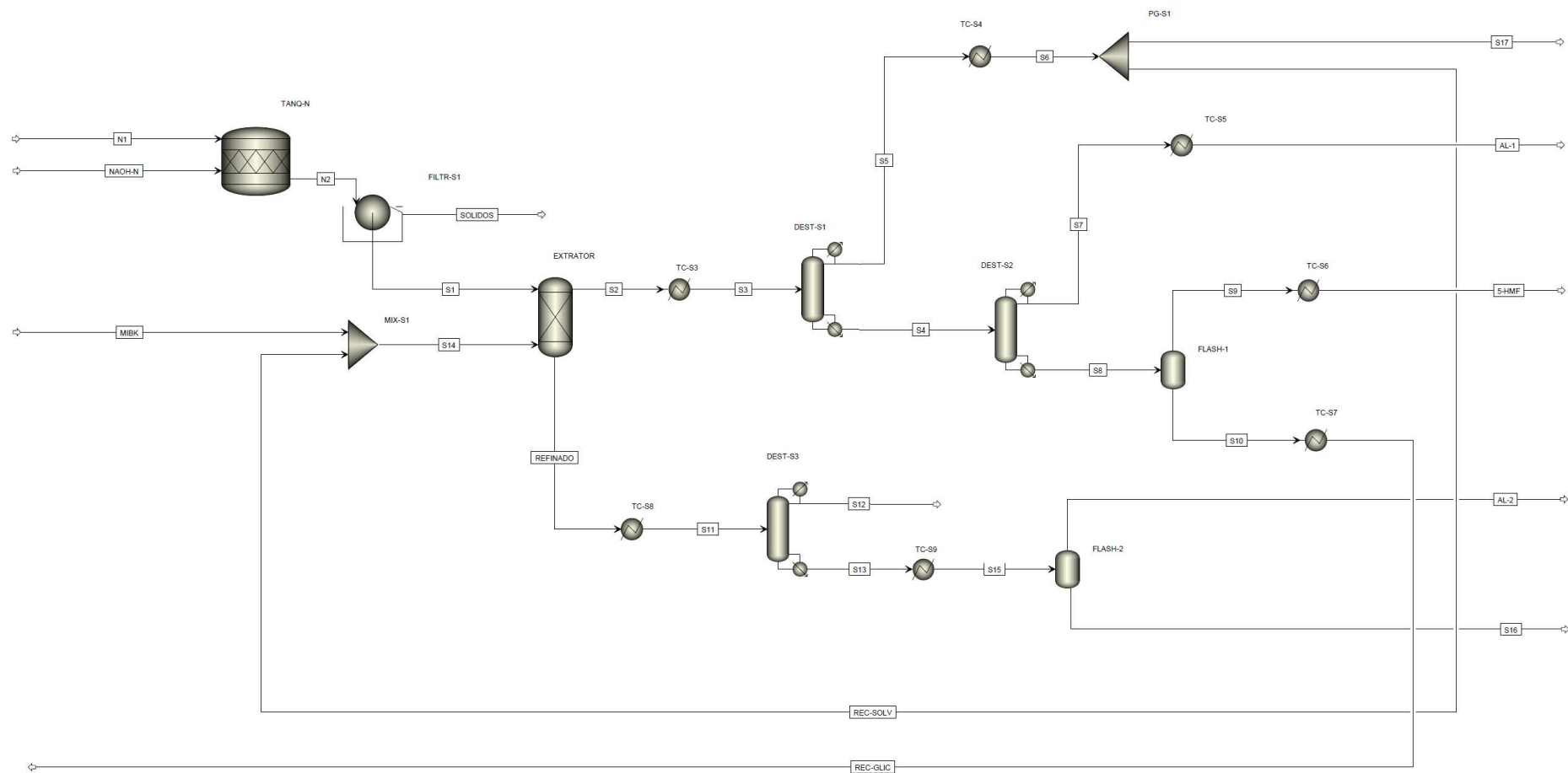


Figura 19 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 1.

Tabela 21 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 1.

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄	NaOH				
S1	0,9029	0,0149	0,0149	0,0035	0,0087	0	0,0551	0	119.026,03	1,013	25	-15.073,3
S14	0,0174	0,0001	0	0,0003	0,0004	0,9818	0	0	83.538,8	1,013	26,17	-3.477,7
S2	0,0233	0,0199	0,0198	0,0004	0,0091	0,8886	0,03885	0,0273	895.187,0	1,013	25,45	-3.885,7
REFINADO	0,9451	0	0	0,0035	0,0022	0,0219	0,0273	0	113.046,2	1,013	25,66	-15.363,5
S3	0,0233	0,0199	0,0198	0,0004	0,0092	0,8886	0,03885	0	89.518,7	0,05	120	-3.311,9
S5	0,0255	0,0002	0	0,0004	0,0005	0,9734	0	0	81.712,2	0,05	21,20	-3.588,9
S17	0,0255	0,0002	0	0,0004	0,0005	0,9734	0	0	24.513,7	1,013	25	-3.580,2
REC-SOLV	0,0255	0,0002	0	0,0004	0,0005	0,9734	0	0	57.198,6	1,013	25	-3.580,2
S4	0	0,2259	0,2275	0	0,1001	0,0010	0,4455	0	7.806,48	0,05	198,18	-6.775,3
S7	0	0,0219	0	0	0,9682	0,0099	0	0	806,59	0,02	122,39	-5.622
AL-1	0	0,0219	0	0	0,9682	0,0099	0	0	806,59	1,013	25	-5.851,9
S8	0	0,2494	0,2537	0	0	0	0,4969	0	6.999,89	0,02	195,2	-6.934,4
S9	0	0,9736	0,0263	0	0	0	0	0	1.675,91	0,001	180	-2.292,9
HMF	0	0,9736	0,0263	0	0	0	0	0	1.675,91	1,013	25	-3.161,7

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄	NaOH				
S11	0,9451	0	0	0,0035	0,0023	0,0219	0,0273	0	113.046,2	0,05	120	-12.870,3
S12	0,9738	0	0	0,0037	2,2.10-5	0,0225	0	0	109.714,9	0,05	23,04	-15.564,0
S13	0,0005	0,0010	0	0	0,0724	0	0,9261	0	3.331,3	0,05	164,32	-89.84,4
S15	0,0005	0,0010	0	0	0,0724	0	0,9261	0	3.331,3	1,013	25	-9.114,2
AL-2	0,0091	0,0136	0	0,0002	0,9771	0	0	0	187,8	0,001	200	-5.010,3
S16	0	0,0003	0	0	0,0183	0	0,9814	0	3.143,5	0,001	200	-9.150,3

Tabela 22– Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 1.

Correntes	Composição (fração mássica)							Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄				
S1	0,8991	0,0162	0,0163	0,0037	0,0094	0	0,0552	119.583,3	1,013	25	-15.034,3
S14	0,0178	0,00016	0	0,0003	0,0004	0,9813	0	83.568,1	1,013	26,15	-3.483,1
S2	0,0236	0,0216	0,0216	0,0004	0,01	0,8837	0,0389	89.994,1	1,013	25,45	-3.900,6
REFINADO	0,9445	0	0	0,0038	0,0024	0,0219	0,0274	113.157,3	1,013	25,67	-15.358,3
S3	0,0237	0,0216	0,0216	0,0004	0,0100	0,8837	0,0389	89.994,1	0,05	120	-3.326,8
S5	0,0261	0,0002	0	0,0005	0,0006	0,9727	0	81.754,1	0,05	21,11	-3.597,0
S17	0,0261	0,0002	0	0,0005	0,0006	0,9727	0	24.526,2	1,013	25	-3.588,0
REC-SOLV	0,0261	0,0002	0	0,0005	0,0006	0,9727	0	57.227,9	1,013	25	-3.588,0
S4	0	0,2339	0,2363	0	0,1036	0,0010	0,4252	8.240,02	0,05	197,3	-6.688,8
S7	0	0,0219	0	0	0,9691	0,0090	0	880,7	0,020	124,05	-5.620,3
AL-1	0	0,0219	0	0	0,9691	0,0090	0	880,7	1,013	25	-5.854,0
S8	0	0,2593	0,2645	0	0	0	0,4761	7.359,3	0,020	193,99	-6.843,7
S9	0	0,9710	0,0290	0	0	0	0	1.846,1	0,001	180	-2.302,6
HMF	0	0,9710	0,0290	0	0	0	0	1.846,1	1,013	25	-3.172,4

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)							Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄				
REC-GLIC	0	0,0210	0,3434	0	0	0	0,6356	5.513,2	1,013	25	-8.448,2
S11	0,9445	0	0	0,0039	0,0024	0,0219	0,0274	113.157,4	0,05	120	-12.866,5
S12	0,973	0	0	0,0040	0	0,0226	0	109.791,4	0,05	23,044	-15.561,2
S13	0,0005	0,0011	0	0	0,0783	0	0,9201	3.365,9	0,05	164,7	-8.961,8
AL-2	0,0081	0,0137	0	0,0002	0,9780	0	0	210,04	0,001	200	-5.002,1

Tabela 23 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 1.

Correntes	Composição (fração mássica)							Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄				
S1	0,6134	0,0218	0,0190	0,0051	0,0128	0	0,3279	67.293,8	1,013	25	-13.123,9
S14	0,0218	0,0001	0	0,0007	0,0002	0,9772	0	87.640,5	1,013	25,97	-3.532,9
S2	0,0241	0,0131	0,0113	0,0007	0,0077	0,7484	0,1947	113.209,4	1,013	25,6	-4.814,5
REFINADO	0,9697	0	0	0,0076	0,0002	0,0219	0,0006	41.724,7	1,013	26,39	-15.524,5
S3	0,0241	0,0131	0,0113	0,0007	0,0077	0,7484	0,1947	113.209,4	0,05	120	-4.318,3
S5	0,0311	0,0002	0	0,0010	0,0003	0,9675	0	87.571,8	0,05	20,39	-3.663,0
S17	0,0311	0,0002	0	0,0010	0,0003	0,9675	0	26.271,5	1,013	25	-3.652,2
REC-SOLV	0,0311	0,0002	0	0,0010	0,0003	0,9675	0	61.300,2	1,013	25	-3.652,2
S4	0	0,0571	0,0499	0	0,0330	0,0003	0,8597	25.637,7	0,05	260,31	-8.522,6
S7	0	0,0169	0	0	0,9734	0,0098	0	868	0,02	122,69	-5.635,7
AL-1	0	0,0169	0	0	0,9734	0,0098	0	868	1,013	25	-5.866,4
S8	0	0,0585	0,0516	0	0	0	0,8898	24.769,6	0,02	254,34	-8.642,3
S9	0	0,9939	0,0061	0	0,0001	0	0	1.011,9	0,001	200	-2.188,4
HMF	0	0,9939	0,0061	0	0,0001	0	0	1.011,9	1,013	25	-3.080,1

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)							Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK	Na ₂ SO ₄				
REC-GLIC	0	0,0187	0,0536	0	0	0	0,9277	21.381,9	1,013	15,09	-9.124,9
S11	0,9697	0	0	0,0076	0,0002	0,0219	0,0006	41.724,7	0,05	120	-12.970,5
S12	0,9923	0	0	0,0077	0	0	0	40.777,1	0,05	32,9	-15.777,1
S13	0	0,0011	0	0	0,0082	0,9655	0,0251	947,6	0,05	37,49	-3.414,6
AL-2	0	0,0011	0	0	0,0084	0,9904	0	923,7	0,001	200	-2.570

5.4.2 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 2

O estudo realizado por Jing e Lü (2008), Modelo 2, utiliza água pressurizada a 10 MPa em altas temperaturas sem o uso de catalisadores. A simulação apresentada pela Figura 20, a glicose é misturada (MIX-1) com água para sua diluição até a concentração de $10,8 \text{ g.L}^{-1}$. Em seguida, a solução é pressurizada (BOMBA-1), aquecida (TC-1) e encaminhada para o reator. Após a reação, a mistura é resfriada (TC-2) e direcionada para separação.

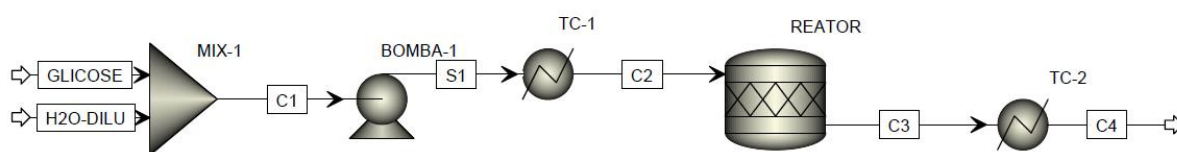


Figura 20 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 2.

No modelo 2, foram simuladas cinco diferentes condições cinéticas utilizando diferentes temperaturas (180°C a 220°C). A simulação foi realizada no tempo de residência de 0 min a 180 min e a Tabela 24 expõe os resultados que apresentaram maior produção de HMF.

Tabela 24 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 2.

Condições da reação					Resultados								
T (°C)	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
					HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹
180	180	37,37 %	23,25 %	62,22 %	878,95	159,61	63,26	964,70	175,18	69,44	654,92	118,93	47,14
190	180	64,79 %	31,97 %	49,34 %	1250,09	528,73	209,58	1372,05	580,32	230,02	931,47	393,97	156,16
200	118	75,15 %	27,22 %	36,22 %	1335,49	718,59	284,83	1465,78	788,7	312,62	995,1	535,44	212,23
210	78	75,25 %	31,45 %	41,79 %	1341,34	715,64	283,66	1472,21	785,46	311,34	999,46	533,24	211,36
220	38	74,64 %	30,92 %	41,43 %	1331,88	708,51	280,83	1461,82	777,63	308,23	992,41	527,92	209,26

¹ton.ano⁻¹

Como exposto, uma maior produção de HMF foi observada a 210 °C e um tempo de residência de 78 minutos. Essa condição foi considerada nas simulações para o Modelo 2 e os balanços de massa e energia para os reatores de síntese estão disponíveis na Tabela 25.

Tabela 25 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 2.

		Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
Corrente		Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Água	0,9886	0,9904	0,9890	0,9908	0,9876	0,9891
	Glicose	0,0111	0,0027	0,0109	0,0027	0,0123	0,0053
	HMF	0,0003	0,0039	0,0001	0,0037	0,0002	0,0032
	Ácido levulínico	0	0,0021	0	0,0020	0	0,0017
	Ácido fórmico	0	0,0008	0	0,0008	0	0,0007
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)		480.257,7	480.257,7	531.947,4	531.947,4	373.376,3	373.376,3
Temperatura (°C)		210	210	210	210	210	210
Pressão (bar)		100	100	100	100	100	100
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)		-12.987,2	-14.872,9	-12.990,8	-14.877,0	-12.981,4	-14.864,8

A etapa de separação das simulações que utilizaram o Modelo 2 em seu processo é apresentada pela Figura 21. Nesse processo fez-se necessário a utilização de um tanque tipo *flash* (FLASH-1) para remoção da água de modo a facilitar a interação do solvente com o HMF na etapa de extração reduzindo ao máximo a quantidade de MIBK no processo. As Tabelas 26, 27 e 28 apresentam os resultados de balanço de massa e energia dos processos simulados.

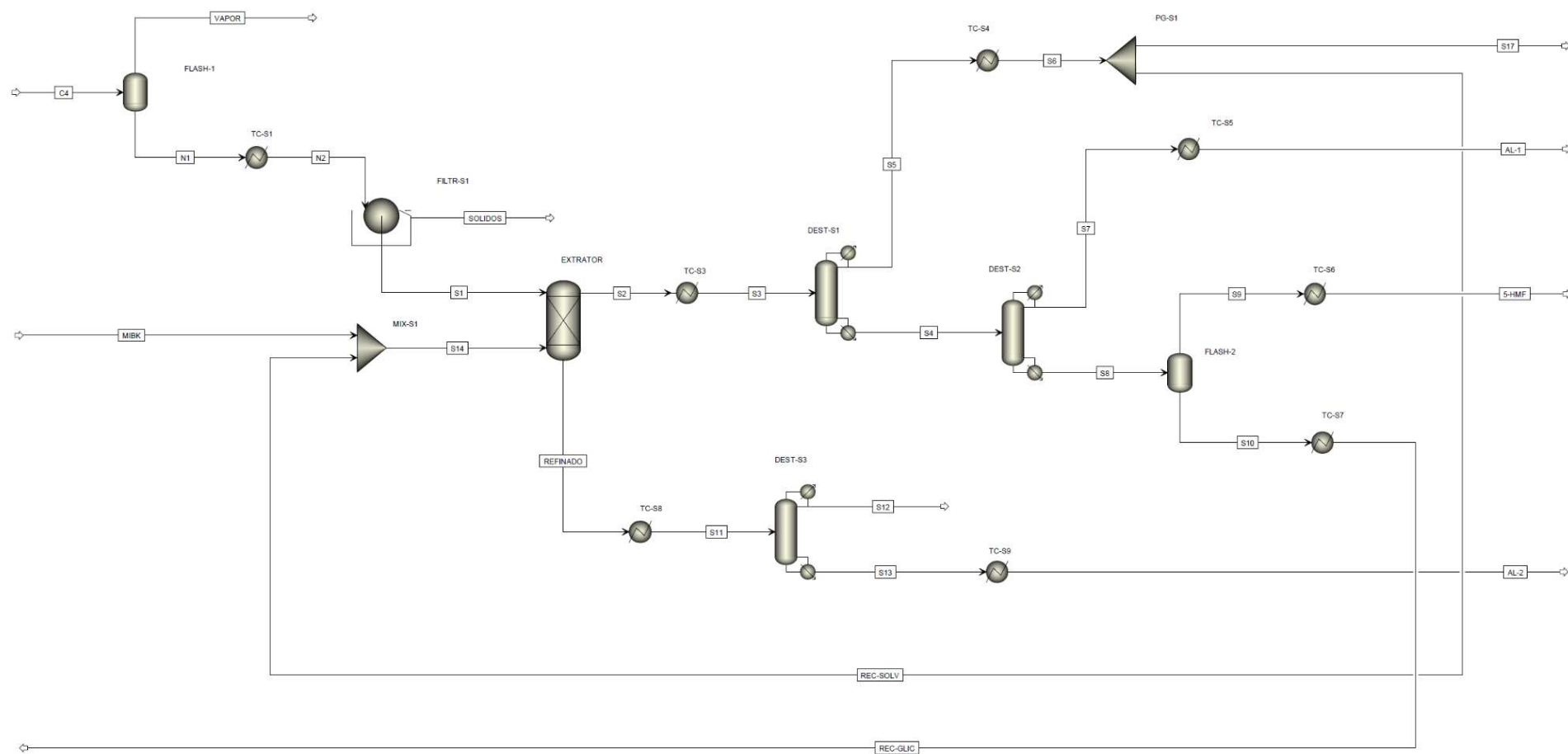


Figura 21 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 2.

Tabela 26 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 2.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
C4	0,9904	0,0039	0,0027	0,0008	0,0021	0	480.257,7	1,013	100	-15.441,8
VAPOR	0,9987	0,0004	0	0,0007	0,0001	0	437.083,1	1,013	100,35	-13.272,5
N1	0,9060	0,0395	0,0306	0,0018	0,0221	0	43.174,6	1,013	100,35	-14.547,4
S1	0,9060	0,0395	0,0306	0,0018	0,0221	0	43.174,6	1,013	25	-14.857,4
S14	0,0190	0,0003	0	0,0001	0,0009	0,9796	32.267,3	1,013	26,38	-3.497,4
S2	0,0287	0,0481	0,0371	0,0002	0,0224	0,8634	35.596,2	1,013	25,47	-3.812,6
REFINADO	0,9714	0,0001	0	0,0019	0,0047	0,0220	39.847,0	1,013	25,88	-15.524,6
S3	0,0287	0,0481	0,0371	0,0002	0,0224	0,8634	35.596,2	0,05	120	-3.214,1
S5	0,0321	0,0005	0	0,0002	0,0016	0,9655	31.828,5	0,05	20,28	-3.675,5
S17	0,0321	0,0005	0	0,0002	0,0016	0,9655	12.731,4	1,013	25	-3.664,4
REC-SOLV	0,0321	0,0005	0	0,0002	0,0016	0,9655	19.097,1	1,013	25	-3.664,4
S4	0	0,4503	0,3505	0	0,1984	0,0008	3.767,6	0,05	180,96	-4.672,6
S7	0	0,0221	0	0	0,9739	0,0040	767,4	0,02	135,17	-5.606,7

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
AL-1	0	0,0221	0	0	0,9739	0.0040	767,4	1,013	25	-5.866,8
S8	0	0.5599	0.4401	0	0	0	3.000,3	0,02	174,99	-4.476,9
S9	0	0.9946	0.0053	0	0	0	1.524,1	0,02	150	-2.261,0
HMF	0	0.9946	0.0053	0	0	0	1.524,1	1,013	25	-3.077,0
REC-GLIC	0	0.1109	0.8891	0	0	0	1.476,1	1,013	25	-6.634,5
S11	0.9714	0.0001	0	0.0019	0.0047	0.0220	39.847,0	0,05	120	-12.964,1
S12	0.9760	0	0	0.0019	0.0001	0.0221	39.658,9	0,05	23,13	-15.581,2
S13	0.0050	0.0140	0.0001	0	0.9808	0	188	0,05	107,86	-5.753,8
AL-2	0.0050	0.0140	0.0001	0	0.9808	0	188	1,013	25	-5.950,4

Tabela 27 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 2.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
C4	0,9908	0,0037	0,0027	0,0008	0,0020	0	531.947,4	1,013	100	-15.446,0
VAPOR	0,9988	0,0004	0	0,0007	0,0001	0	486.387,4	1,013	100,35	-13.272,7
N1	0,9056	0,0392	0,0316	0,0017	0,0220	0	45.560,0	1,013	100,35	-14.545,2
S1	0,9056	0,0392	0,0316	0,0017	0,0220	0	45.560,0	1,013	25	-14.855,1
S14	0,0195	0,0003	0	0,0001	0,0009	0,9791	32.203,8	1,013	26,35	-3.503,2
S2	0,0293	0,0502	0,0403	0,0002	0,0225	0,8575	35.691,5	1,013	25,48	-3.831,7
REFINADO	0,9707	0,0001	0	0,0018	0,0054	0,0220	42.072,3	1,013	25,88	-15.517,5
S3	0,0293	0,0502	0,0403	0,0002	0,0225	0,8575	35.691,5	1,013	120	-3.234,2
S5	0,0330	0,0006	0	0,0002	0,0016	0,9646	31.722,8	1,013	20,19	-3.686,0
S17	0,0330	0,0006	0	0,0002	0,0016	0,9646	12.689,1	1,013	25	-3.674,7
REC-SOLV	0,0330	0,0006	0	0,0002	0,0016	0,9646	19.033,7	1,013	25	-3.674,7
S4	0	0,4471	0,3625	0	0,1896	0,0008	3.968,7	0,05	181,65	-4.692,8
S7	0	0,0229	0	0	0,9731	0,0040	773,3	0,02	135,28	-5.604,2

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
AL-1	0	0,0229	0	0	0,9731	0,0040	773,3	1,013	25	-5.864,5
S8	0	0,5498	0,4502	0	0	0	3.195,4	0,02	175.33	-4.515,2
S9	0	0,9763	0,0237	0	0	0	1.733,4	0,001	160	-2.313,2
HMF	0	0,9763	0,0237	0	0	0	1.733,4	1,013	25	-3.151,0
REC-GLIC	0	0,0440	0,9560	0	0	0	1.462,0	1,013	25	-6.903,9
S11	0,9707	0,0001	0	0,0018	0,0054	0,0220	42.072,3	0,05	120	-12.958,2
S12	0,9760	0	0	0,0018	0,0001	0,0221	41.844,0	0,05	23.12	-15.581,0
S13	0,0041	0,0128	0,0002	0	0,9828	0	228,3	0,05	112.94	-5.736,7
AL-2	0,0041	0,0128	0,0002	0	0,9828	0	228,3	1,013	25	-5.945,4

Tabela 28 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 2.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
C4	0,9917	0,0034	0,0025	0,0007	0,0018	0	372.462,2	1,013	100,35	-15.454,9
VAPOR	0,9988	0,0004	0	0,0006	0,0001	0	343.859,9	1,013	100,35	-13.273,0
N1	0,9053	0,0391	0,0321	0,0016	0,0220	0	28.602,3	1,013	100,35	-14.542,7
S1	0,9053	0,0391	0,0321	0,0016	0,0220	0	28.602,3	1,013	25	-14.852,7
S14	0,0164	0,0002	0	0,0001	0,0007	0,9825	32.636,2	1,013	26,5	-3.464,6
S2	0,0255	0,0320	0,0261	0,0002	0,0179	0,8983	35.062,8	1,013	25,45	-3.720,4
REFINADO	0,9755	0	0	0,0016	0,0010	0,0218	26.175,8	1,013	25,91	-15.565,8
S3	0,0255	0,0320	0,0261	0,0002	0,0179	0,8983	35.062,8	0,05	120	-3.120,8
S5	0,0275	0,0003	0	0,0002	0,0012	0,9707	32.443,4	0,05	20,87	-3.615,8
S17	0,0275	0,0003	0	0,0002	0,0012	0,9707	12.977,4	1,013	25	-3.606,2
REC-SOLV	0,0275	0,0003	0	0,0002	0,0012	0,9707	19.466,1	1,013	25	-3.606,2
S4	0	0,4245	0,3500	0	0,2243	0,0012	2.619,3	0,05	178,71	-4.749,6
S7	0	0,0185	0	0	0,9763	0,0052	601,9	0,02	132,23	-5.620,7

(continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	MIBK				
AL-1	0	0,0185	0	0	0,9763	0,0052	601,9	1,013	25	-5.874,0
S8	0	0,5456	0,4544	0	0	0	2.017,5	0,02	175,47	-4.531,1
S9	0	0,9598	0,0402	0	0,0001	0	1.107,4	0,002	170	-2.358,2
HMF	0	0,9598	0,0402	0	0,0001	0	1.107,4	1,013	25	-3.217,4
REC-GLIC	0	0,0415	0,9585	0	0	0	737,2	1,013	25	-6.914,0
S11	0,9755	0	0	0,0016	0,0010	0,0218	26.175,8	0,05	120	-12.997,9
S12	0,9766	0	0	0,0016	0	0,0218	26.147,0	0,05	23,21	-15.587,2
S13	0,0141	0,0347	0	0,0001	0,9511	0	28,9	0,05	63,05	-6.076,2
AL-2	0,0141	0,0347	0	0,0001	0,9511	0	28,9	1,013	25	-6.167,9

5.4.3 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 3

No estudo realizado por Huber et al. (2012), a concentração inicial da glicose foi de 100g.L^{-1} . Visto que as concentrações da glicose provenientes da hidrólise enzimática variaram com o pré-tratamento utilizado, foi necessário a simulação de duas plantas que se diferenciam somente da etapa inicial do processo.

As simulações cinéticas realizadas que utilizaram o tratamento ácido diluído/alcalino e explosão a vapor/alcalino foram realizadas como mostrado na Figura 22. Inicialmente, a glicose é concentrada (FLASH) e aquecida (TC-1) na temperatura desejada. Posteriormente, ela é direcionada para reação (REATOR) utilizando ácido clorídrico como catalisador. Finalizada a reação, a corrente contendo HMF é resfriada (TC-2) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e enviada para neutralização e separação.

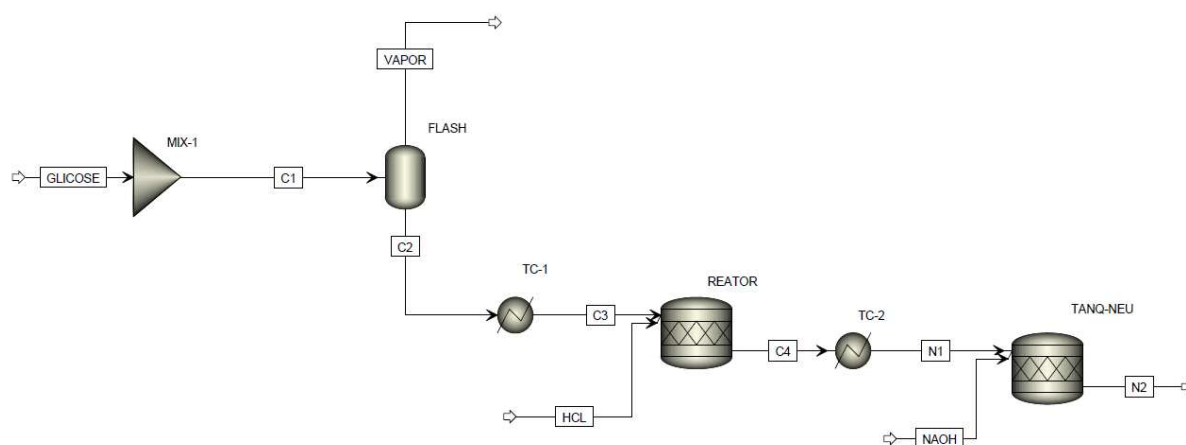


Figura 22 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o modelo cinético 3 para os processos que iniciam com o pré-tratamento ácido diluído/alcalino e explosão a vapor/alcalino.

As condições cinéticas realizadas a partir do processo com o pré-tratamento hidrotérmico foram simuladas como representado na Figura 23. O processo é análogo ao anteriormente descrito, diferenciando apenas na etapa de diluição da glicose (MIX-1) devido a maior concentração de glicose obtida nesse tratamento.

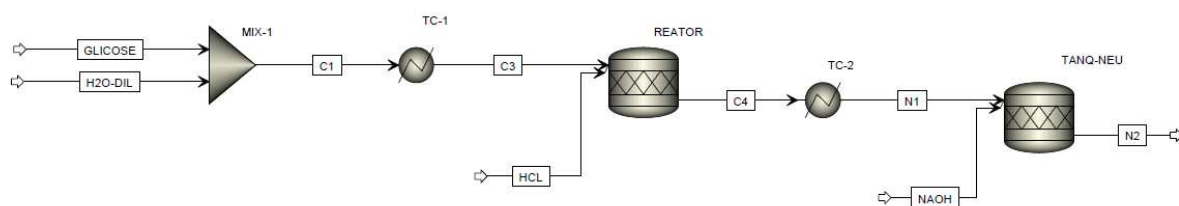


Figura 23 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 3 para os processos que iniciam com o pré-tratamento hidrotérmico.

No Modelo 3, foram testadas dez condições cinéticas com diferentes temperaturas de reação (140 °C a 180 °C) e diferentes concentrações do catalisador (0,1 M e 0,5 M). Para todas as condições, o tempo de residência de 0 min a 240 min foi estudado e os melhores resultados podem ser vistos na Tabela 29.

Tabela 29 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 3.

Condições da reação						Resultados								
T (°C)	[C] M	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
						HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹
140	0,1	36	5,52%	1,65%	29,87%	58,55	89,22	35,37	64,26	97,92	38,82	43,63	66,48	26,35
	0,5	5	3,72%	2,04%	54,79%	42,17	57,52	22,80	46,28	63,13	25,03	31,42	42,86	16,99
150	0,1	17	5,63%	2,36%	41,96%	61,11	89,75	35,57	67,06	98,51	39,04	45,53	66,87	26,51
	0,5	3	6,06%	3,32%	54,74%	55,57	105,84	41,95	60,99	116,17	46,06	41,41	78,87	31,26
160	0,1	8	6,22%	3,23%	51,87%	70,38	96,49	38,25	77,25	105,91	41,98	52,44	71,90	28,49
	0,5	1	5,54%	3,71%	66,89%	73,19	76,25	30,22	80,33	83,69	33,17	54,54	56,82	22,52
170	0,1	4	7,57%	4,37%	57,7%	85,63	117,31	46,49	93,98	128,75	51,03	63,80	87,41	34,65
	0,5	0,75	10,79%	6,24%	57,87%	97,67	189,66	75,18	107,2	208,17	82,51	72,78	141,32	56,02
180	0,1	2	9,25%	5,67%	61,31%	105,87	142,33	56,42	116,21	156,22	61,92	78,89	106,06	42,04
	0,5	0,25	9,36%	6,48%	69,21%	124,83	127,62	50,59	137,01	140,07	55,52	93,02	95,09	37,69

¹ton.ano⁻¹

Em todas as simulações realizadas usando o Modelo 3 ocorreu o favorecimento da produção de ácido levulínico em comparação com a formação de HMF. Embora, nessas condições, a seletividade para HMF seja boa (69,21 %), a conversão da glicose foi baixa (9,36 %) o que contribui para a baixa produção de HMF. Apesar disso, uma reação conduzida em um tempo de residência de 0,25 minutos, a 180 °C e utilizando 0,5 M de catalizador foi a que mais produziu HMF. Os balanços de massa e energia dos reatores simulados utilizando o Modelo 3 estão disponíveis na Tabela 30.

Tabela 30 - Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 3.

Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Água	0,8497	0,8516	0,8669	0,8683	0,8482	0,8496
Composição (fração mássica)	0,1101	0,0998	0,0991	0,0898	0,0996	0,0903
	Glicose					
	Ácido clorídrico	0,0061	0,0061	0,0049	0,0049	0,0067
	Cloreto de Sódio	0,0329	0,0329	0,0265	0,0265	0,0427
	HMF	0,0011	0,0040	0,0025	0,0043	0,0044
	Ácido levulínico	0	0,0040	0	0,0044	0
	Ácido fórmico	0	0,0016	0	0,0017	0
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)	118.792,1	118.792,1	147.238,7	147.238,7	109.313,7	109.313,7
Temperatura (°C)	179,63	180	179,7	180	179,6	180
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)	-12.102,4	-12.095,7	-12.217,5	-12.213,0	-12.070,8	-12.066,5

A etapa de separação foi conduzida conforme a Figura 24 e os balanços de massa e energia das correntes dos processos estão apresentados nas Tabelas 31, 32 e 33.

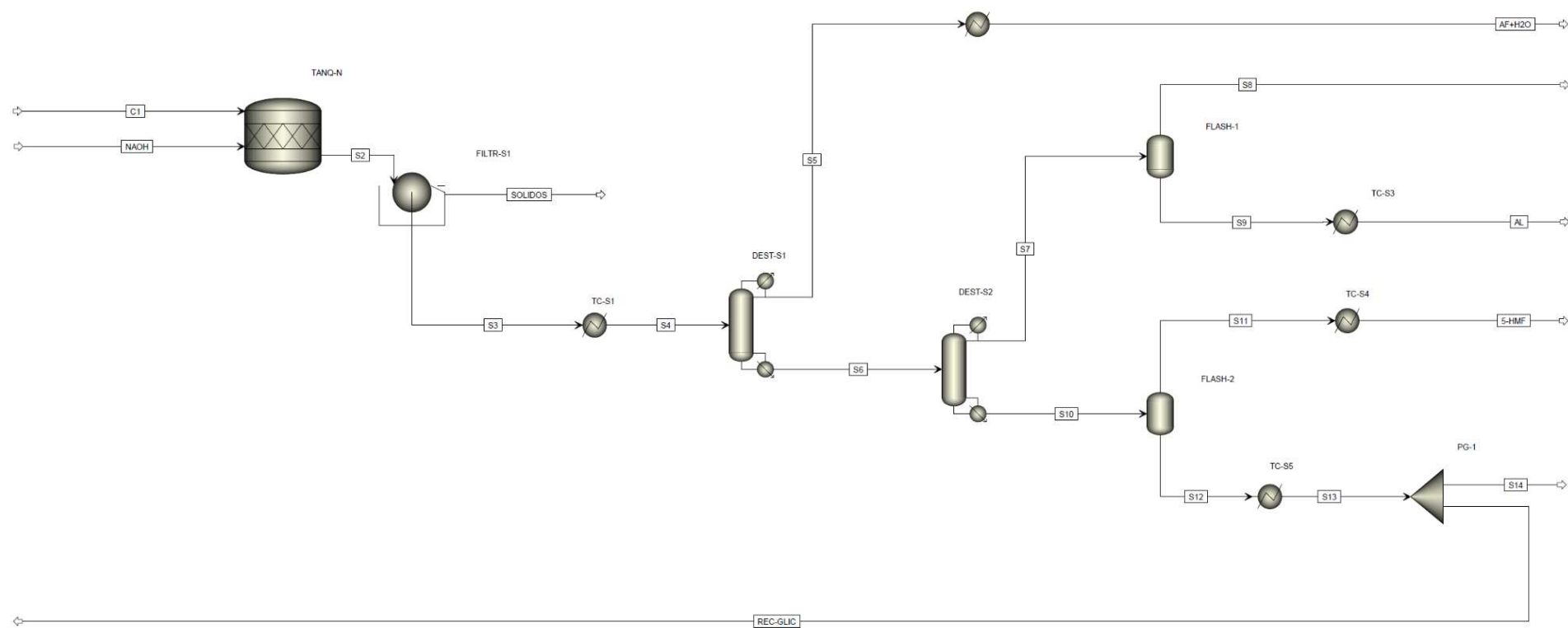


Figura 24 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 3.

Tabela 31 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 3.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaCl				
S4	0,8489	0,0039	0,0991	0,0016	0,0040	0,0424	119.590,8	0,05	120	-12.207,2
S5	0,9980	0	0	0,0019	0,0001	0	101.115,9	0,05	32,88	-15.816,9
S6	0,0330	0,0252	0,6417	0,0001	0,0254	0,2747	18.474,9	0,05	57,95	-6.879,4
S7	0,5617	0,0043	0	0,0019	0,4321	0	1.084,4	0,02	18,69	-11.529,3
S8	0,9445	0,0003	0	0,0030	0,0522	0	617,4	1,013	135	-12.772,5
S9	0,0556	0,0096	0	0,0004	0,9345	0	466,9	1,013	135	-6.193,4
S10	0	0,0265	0,6817	0	0	0,2918	17.390,5	0,02	256,3	-6.152,0
S11	0	0,9557	0,0442	0	0,0001	0	377,9	0,001	200	-3.052,2
HMF	0	0,9557	0,0442	0	0,0001	0	377,9	1,013	25	-3.468,4
S12	0	0,0103	0,6915	0	0	0,2983	17.012,7	0,001	200	-6.337,9
S14	1,0000	0	0	0	0	0	97.385,9	1,013	25	-15.864,3
REC-GLIC	0	0,0103	0,6914	0	0	0,2983	13.099,3	1,013	25	-6.636,2

Tabela 32– Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 3.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaCl				
S4	0,8661	0,0042	0,0894	0,0017	0,0043	0,0343	148.037,5	0,05	120	-12.324,7
S5	0,9979	0	0	0,0020	0,0001	0	127.714,8	0,05	32,88	-15.815,9
S6	0,0379	0,0306	0,6509	0,0001	0,0308	0,2497	20.322,7	0,05	55,42	-6.924,5
S7	0,5475	0,0044	0	0,0019	0,4461	0	1.405	0,02	18,74	-11.387,7
S8	0,9444	0,0003	0	0,0031	0,0522	0	777,6	1,013	135	-12.771,8
S9	0,0556	0,0095	0	0,0004	0,9345	0	627,3	1,013	135	-6.193,4
S10	0	0,0326	0,6992	0	0	0,2682	18.917,7	0,02	251,15	-6.153,2
S11	0	0,9533	0,0465	0	0,0002	0	143	0,001	180	-2.402,7
HMF	0	0,9533	0,0465	0	0,0002	0	143	1,013	25	-2.571,9
S12	0	0,0256	0,7041	0	0	0,2702	18.774,7	0,001	180	-6.343,6
S14	0	0,0256	0,7041	0	0	0,2702	4.318,2	1,013	25	-6.599,8
REC-GLIC	0	0,0256	0,7041	0	0	0,2702	14.456,5	1,013	25	-6.599,8

Tabela 33 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 3.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaCl				
S4	0,8467	0,0044	0	0,0018	0,0045	0,0530	110.112,5	0,05	120	-12.177,1
S5	0,9977	0,0001	0	0,0021	0,0001	0	92.880,4	0,05	32,88	-15.815,1
S6	0,0325	0,0279	0,5727	0,0001	0,0281	0,3386	17.232,0	0,05	59,02	-6.795,6
S7	0,5322	0,0046	0	0,0020	0,4612	0	1.051,1	0,02	18,8	-11.234,8
S8	0,9442	0,0003	0	0,0034	0,0522	0	563,8	1,013	135	-12.770,8
S9	0,0556	0,0095	0	0,0004	0,9344	0	487,3	1,013	135	-6.193,6
S10	0	0,0294	0,6100	0	0	0,3606	16.180,9	0,02	259,2	-6.098,4
S11	0	0,9519	0,0480	0	0,0002	0	91,8	0,001	185	-2.400,3
HMF	0	0,9519	0,0480	0	0,0002	0	91,8	1,013	25	-2.578,8
S12	0	0,0242	0,6131	0	0	0,3627	16.089,1	0,001	185	-6.273,3
S14	0	0,0242	0,6131	0	0	0,3627	3.217,8	1,013	25	-6.484,8
REC-GLIC	0	0,0242	0,6131	0	0	0,3627	12.871,3	1,013	25	-6.484,8

5.4.4 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 4

O processo de simulação do modelo 4 (Figura 25) é similar ao modelo 1. Água (H₂O-DIL) e glicose são misturadas, aquecidas (TC-1) e direcionadas para a reação com concentração inicial de glicose de 45 g.L⁻¹. A corrente (C2) chega ao reator juntamente com a corrente contendo Cloreto de ferro III (FECL₃), responsável por catalisar a reação. A corrente efluente do reator é resfriada a 25 °C em TC-2, levada para o processo de neutralização (TANQ-NEUT) e separação.

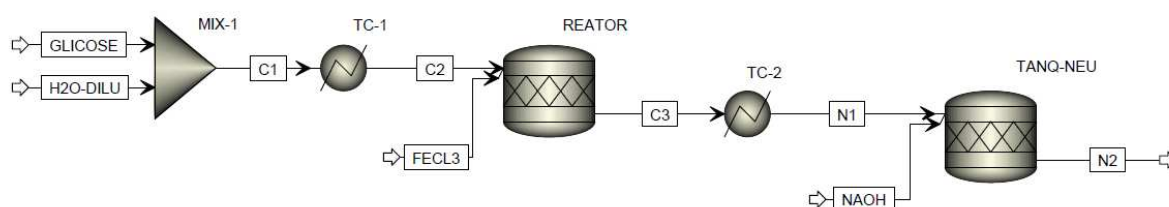


Figura 25 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 4.

Foram simuladas duas condições diferentes, ambas na temperatura de 140 °C, alterando apenas a concentração do catalisador. Para cada uma delas, o tempo de residência de 0 min a 240 min foi avaliado. A Tabela 34 apresenta os melhores resultados referente as simulações do Modelo 4.

Tabela 34 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 4.

Condições de reação						Resultados								
T (°C)	[C] M	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
						HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹	HMF ¹	AL ¹	AF ¹
140	0,025	45	75,57%	43,37%	57,39%	1.355,48	711,04	281,84	1.487,72	780,41	309,34	1.009,99	529,81	210,01
	0,1	9	82,74%	45,09%	54,5%	1.587,64	683,05	270,74	1.742,53	749,69	297,16	1.182,99	508,96	201,74

¹ton.ano⁻¹

Como apresentado, as maiores produções de HMF foram alcançadas no tempo de residência de 9 minutos, quando a concentração do catalisador foi de 0,01 M. Assim, essa foi a condição usada nos processos simulados com o Modelo 4 e os resultados dos balanços de massa e energia para os reatores podem ser visualizados na Tabela 35.

Tabela 35 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 4.

Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Água	0,9246	0,9328	0,9303	0,9389	0,9247	0,9332
Glicose	0,0446	0,0077	0,0449	0,0078	0,0439	0,0076
HMF	0,0058	0,0216	0,0011	0,0185	0,0006	0,0177
Ácido levulínico	0	0,0093	0	0,0080	0	0,0076
Ácido fórmico	0	0,0037	0	0,0032	0	0,0030
Cloreto de ferro	0,0158	0,0158	0,0159	0,0159	0,0158	0,0158
Cloreto de sódio	0,0091	0,0091	0,0079	0,0079	0,0150	0,0150
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)	108.850,7	108.850,7	118.216,7	118.216,7	81.235,6	81.235,6
Temperatura (°C)	138,18	140	139,26	140	138,91	140
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)	-12.616,9	-12.591,6	-12.673,5	-12.644,8	-12.634,9	-12.609,3

Após a etapa de neutralização, os produtos do processo são encaminhados para a fase de separação, como mostrado pela Figura 26. A composição de cada corrente dessa etapa está apresentada nas Tabela 36, 37 e 38.

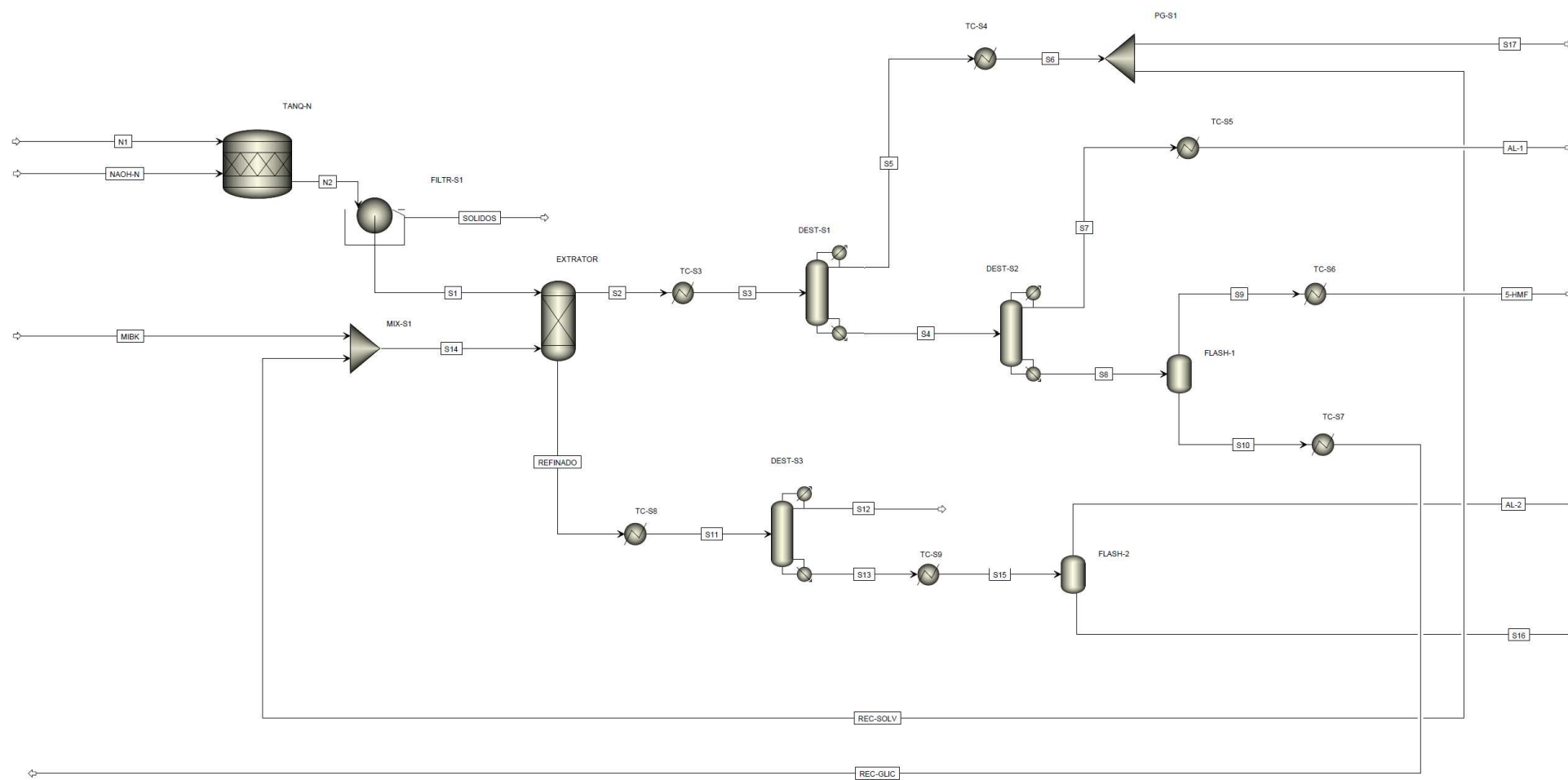


Figura 26 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 4.

Tabela 36 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 4.

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl				
S1	0,9316	0,0216	0,0077	0,0037	0,0093	0,0001	0	0,0261	108.995,9	1,013	30	-15.124,8
S14	0,0142	0,0002	0	0,0002	0,0003	0	0,9851	0	51.149,9	1,013	30,04	-3.435,9
S2	0,0267	0,0434	0,0155	0,0004	0,0098	0,0001	0,8859	0,0182	54.290,5	1,013	30,4	-3.711,9
REFINADO	0,9523	0	0	0,0037	0,0047	0,0001	0,0216	0,0176	105.855,1	1,013	29,19	-15.330,0
S3	0,0267	0,0434	0,0155	0,0004	0,0098	0,0001	0,8859	0,0182	54.290,5	0,05	120	-3.136,4
S5	0,0293	0,0005	0	0,0005	0,0006	0	0,9692	0	49.619,2	0,05	20,62	-3.637,6
S17	0,0293	0,0005	0	0,0005	0,0006	0	0,9692	0	24.809,6	1,013	30	-3.627,5
REC-SOLV	0,0293	0,0005	0	0,0005	0,0006	0	0,9692	0	24.809,6	1,013	30	-3.627,5
S4	0	0,4994	0,1796	0	0,1076	0,0007	0,0010	0,2117	4.671,3	0,05	194,51	-4.401,9
S7	0	0,0439	0	0	0,9470	0	0,0091	0	530,8	0,02	124,07	-5.557,8
AL-1	0	0,0439	0	0	0,9470	0	0,0091	0	530,8	1,013	25	-5.790,3
S8	0	0,5578	0,2026	0	0	0,0008	0	0,2388	4.140,4	0,02	183,83	-4.296,6
S9	0	0,9994	0,0006	0	0	0	0	0	1.677,5	0,002	150	-2.243,7
HMF	0	0,9994	0,0006	0	0	0	0	0	1.677,5	1,013	25	-3.057,9

(Continuação)

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl				
S10	0	0,2571	0,3402	0	0	0,0013	0	0,4014	2.462,9	0,002	150	-5.409,7
REC-GLIC	0	0,2571	0,3402	0	0	0,0013	0	0,4014	2.462,9	1,013	25	-5.321,2
S11	0,9523	0	0	0,0037	0,0047	0,0001	0,0216	0,0176	105.855,1	0,05	120	-1.283,5
S12	0,9741	0	0	0,0038	0	0	0,0221	0	103.493,1	0,05	23,16	-15.567,5
S13	0,0006	0,0021	0	0	0,2066	0,0025	0	0,7881	2362	0,05	186,7	-5.850,2
AL-2	0,0035	0,0100	0	0,0001	0,9864	0	0	0	405,8	0,001	200	-4.974,4
S16	0	0,0005	0,0001	0	0,0449	0,0030	0	0,9516	1.956,2	0,001	200	-5.900,7

Tabela 37 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 4.

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl				
S1	0,9377	0,0185	0,0077	0,0031	0,0079	0	0	0,0250	118.368,9	1,013	30	-15.193,2
S14	0,0139	0,0002	0	0,0002	0,0003	0	0,9854	0	50.923,8	1,013	30,04	-3.432,1
S2	0,0264	0,0409	0,0171	0,0004	0,0084	0	0,8895	0,0173	53.612,5	1,013	30,4	-3.707,9
REFINADO	0,9534	0	0	0,0031	0,0043	0	0,0216	0,0175	115.680	1,013	29,29	-15.338,8
S3	0,0264	0,0409	0,0171	0,0004	0,0084	0	0,8895	0,0173	53.612,5	0,05	120	-3.132,4
S5	0,0288	0,0004	0	0,0004	0,0005	0	0,9698	0	49.167,1	0,05	20,67	-3.631,3
S17	0,0288	0,0004	0	0,0004	0,0005	0	0,9698	0	24.583,5	1,013	30	-3.621,3
REC-SOLV	0,0288	0,0004	0	0,0004	0,0005	0	0,9698	0	24.583,5	1,013	30	-3.621,3
S4	0	0,4879	0,2060	0	0,0957	0,0001	0,0011	0,2092	4.445,5	0,05	195,3	-4.458,4
S7	0	0,0480	0	0	0,9414	0	0,0106	0	452	0,02	121,13	-5.549,3
AL-1	0	0,0480	0	0	0,9414	0	0,0106	0	452	1,013	25	-5.774,6
S8	0	0,5377	0,2293	0	0	0,0001	0	0,2329	3.993,5	0,02	184,23	-4.377,4
S9	0	0,9887	0,0113	0	0	0	0	0	2.037,9	0,002	180	-2.238,2
HMF	0	0,9887	0,0113	0	0	0	0	0	2.037,9	1,013	25	-3.101,0

(Continuação)

Composição (fração mássica)										Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
Correntes	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl	Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)			
S10	0	0.0677	0.4565	0	0	0.0001	0	0.4756	1.955,6	0,002	180	-6.035,9
REC-GLIC	0	0.0677	0.4565	0	0	0.0001	0	0.4756	1.955,6	1,013	25	-6.128,3
S11	0.9534	0	0	0.0031	0.0043	0	0.0216	0.0175	115.680,0	0,05	120	-12.838,5
S12	0.9747	0	0	0.0032	0	0	0.0220	0	113.150,2	0,05	23,17	-15.572,5
S13	0.0006	0.0020	0.0002	0	0.1963	0.0002	0	0.8006	2.529,8	0,05	186,32	-5.851,9
AL-2	0.0038	0.0100	0	0.0001	0.9861	0	0	0	407,4	0,001	200	-4.977,0
S16	0	0.0005	0.0002	0	0.0447	0.0003	0	0.9543	2.122,4	0,001	200	-5.897,1

Tabela 38 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 4.

Correntes	Composição (fração mássica)								Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl				
S1	0,9320	0,0177	0,0076	0,0030	0,0076	0,0001	0	0,0321	81.343,5	1,013	30	-15.138,6
S14	0,0131	0,0001	0	0,0002	0,0002	0	0,9864	0	51.683,4	1,013	30,03	-3.421,8
S2	0,0249	0,0265	0,0113	0,0003	0,0080	0,0001	0,9064	0,0224	54.371,3	1,013	30,40	-3.682,8
REFINADO	0,9552	0	0	0,0030	0,0025	0	0,0216	0,0177	78.655,5	1,013	28,74	-15.358,6
S3	0,0249	0,0265	0,0113	0,0003	0,0080	0,0001	0,9064	0,0224	54.371,3	0,05	120	-3.109,7
S5	0,0267	0,0003	0	0,0004	0,0004	0	0,9722	0	50.686,4	0,05	20,98	-3.604,4
S17	0,0267	0,0003	0	0,0004	0,0004	0	0,9722	0	25.343,2	1,013	30	-3.594,7
REC-SOLV	0,0267	0,0003	0	0,0004	0,0004	0	0,9722	0	25.343,2	1,013	30	-3.594,7
S4	0	0,3877	0,1669	0	0,1125	0,0009	0,0013	0,3306	3.684,9	0,05	202,71	-4.732,4
S7	0	0,0329	0	0	0,9557	0	0,0114	0	433,9	0,02	119,62	-5.593,3
AL-1	0	0,0329	0	0	0,9557	0	0,0114	0	433,9	1,013	25	-5.815,9
S8	0	0,4350	0,1892	0	0	0,0010	0	0,3747	3.251,0	0,02	194,92	-4.658,0
S9	0	0,9656	0,0344	0	0	0	0	0	1.416,7	0,001	200	-2.291,0
HMF	0	0,9656	0,0344	0	0	0	0	0	1.416,7	1,013	25	-3.194,0

(Continuação)

Composição (fração mássica)									Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
Correntes	Água	HMF	Glicose	AF	AL	NaOH	MIBK	NaCl				
S10	0	0,0253	0,3088	0	0	0,0018	0	0,6641	1.834,3	0,001	200	-6.040,6
REC-GLIC	0	0,0253	0,3088	0	0	0,0018	0	0,6641	1.834,3	1,013	25	-6.082,7
S11	0,9552	0	0	0,0030	0,0025	0	0,0216	0,0177	78.655,5	0,05	120	-12.852,9
S12	0,9749	0	0	0,0031	0	0	0,0220	0	77.066,7	0,05	23,17	-15.574,0
S13	0,0007	0,0014	0	0	0,1203	0,0024	0	0,8752	1.588,8	0,05	186,72	-5.884,7
AL-2	0,0082	0,0112	0	0,0002	0,9804	0	0	0	129,9	0,001	200	-5.009,7
S16	0	0,0005	0	0	0,0437	0,0026	0	0,9531	1.458,9	0,001	200	-5.900,4

5.4.5 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 5

O processo representado pelo modelo 5 é semelhante aos anteriores e pode ser visto na Figura 27. Assim, ele se inicia com a mistura (MIX-1) dos reagentes, água e glicose, de maneira que a corrente C1 tenha uma concentração de glicose igual a 5 g.L^{-1} . A mistura é aquecida (120°C a 200°C) em trocador de calor (TC-1) e conduzida ao reator junto com a zeólita Fe/HY, responsável por catalisar a reação. Após o tempo de residência (0 min a 240 min), vinculado à conversão da glicose, a corrente (C3) é resfriada a 25°C em TC-2 e destinada para a etapa de separação. A Tabela 39 apresenta os melhores resultados para cada condição simulada.

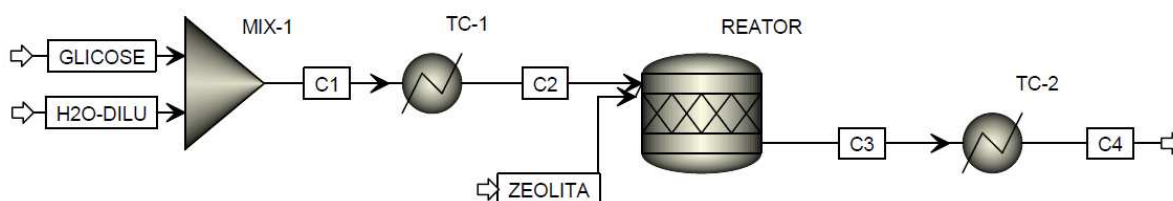


Figura 27 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 5.

Tabela 39 – Melhores resultados para as simulações realizadas com Modelo 5.

Condições de reação						Resultados								
T (°C)	[C] ¹	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
						HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²
120		235	41,75%	18,51%	44,32%	554,21	572,15	226,78	608,27	627,97	248,91	412,95	426,32	168,98
140		104	37,37%	16,23%	43,41%	482,38	524,75	207,99	529,44	575,94	228,29	359,43	391,00	154,98
160	10%	39	34,37 %	14,28%	41,54%	435,08	490,51	194,42	477,53	538,36	213,39	324,19	365,49	144,87
180		19	35,77%	13,28%	37,12%	463,01	500,98	198,58	508,18	549,86	217,95	344,99	373,29	147,96
200		8	51,64%	17,75%	34,38%	690,31	702,99	278,65	757,66	771,57	305,83	514,37	523,81	207,62

¹m/m²ton.ano⁻¹

Os resultados das simulações (Tabela 39) mostram que, assim como na simulação do modelo cinético 3, em todas as condições ocorreu uma maior produção de ácido levulínico em comparação com a de HMF. Porém, as simulações utilizando o modelo 5 foram capazes de produzir uma maior quantidade de HMF.

Assim como observado por Ramli e Amin (2016) em seus estudos cinéticos utilizados nessa simulação, a formação de HMF foi favorecida em condições de altas temperaturas (200°C) e baixo tempo de residência (8 minutos). Dessa maneira, essas condições foram utilizadas nas simulações realizadas com o Modelo 5 e os resultados dos balanços de massa e energia para os reatores de cada simulação são mostrados na Tabela 40.

Tabela 40 – Balanços de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 5.

Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Água	0,9948	0,9953	0,9943	0,9949	0,9954
	Glicose	0,0051	0,0025	0,0056	0,0027	0,0024
	HMF	0,0001	0,0009	0,0001	0,0010	0,0009
	Ácido levulínico	0	0,0009	0	0,0010	0,0009
	Ácido fórmico	0	0,0004	0	0,0004	0,0004
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)		1,509.10 ⁶	1,509.10 ⁶	1,51.10 ⁶	1,51.10 ⁶	1,14.10 ⁶
Temperatura (°C)		200	200	200	200	200
Pressão (bar)		1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)		-13.052,9	-13.053,5	-13.049,5	-13.049,9	-13.053,3
						-13.054,0

A Figura 28 apresenta a etapa de separação das simulações realizada empregando o Modelo 5. Os resultados dos balanços de massa e energia para as correntes desses processos estão disponíveis nas Tabelas 41, 42 e 43.

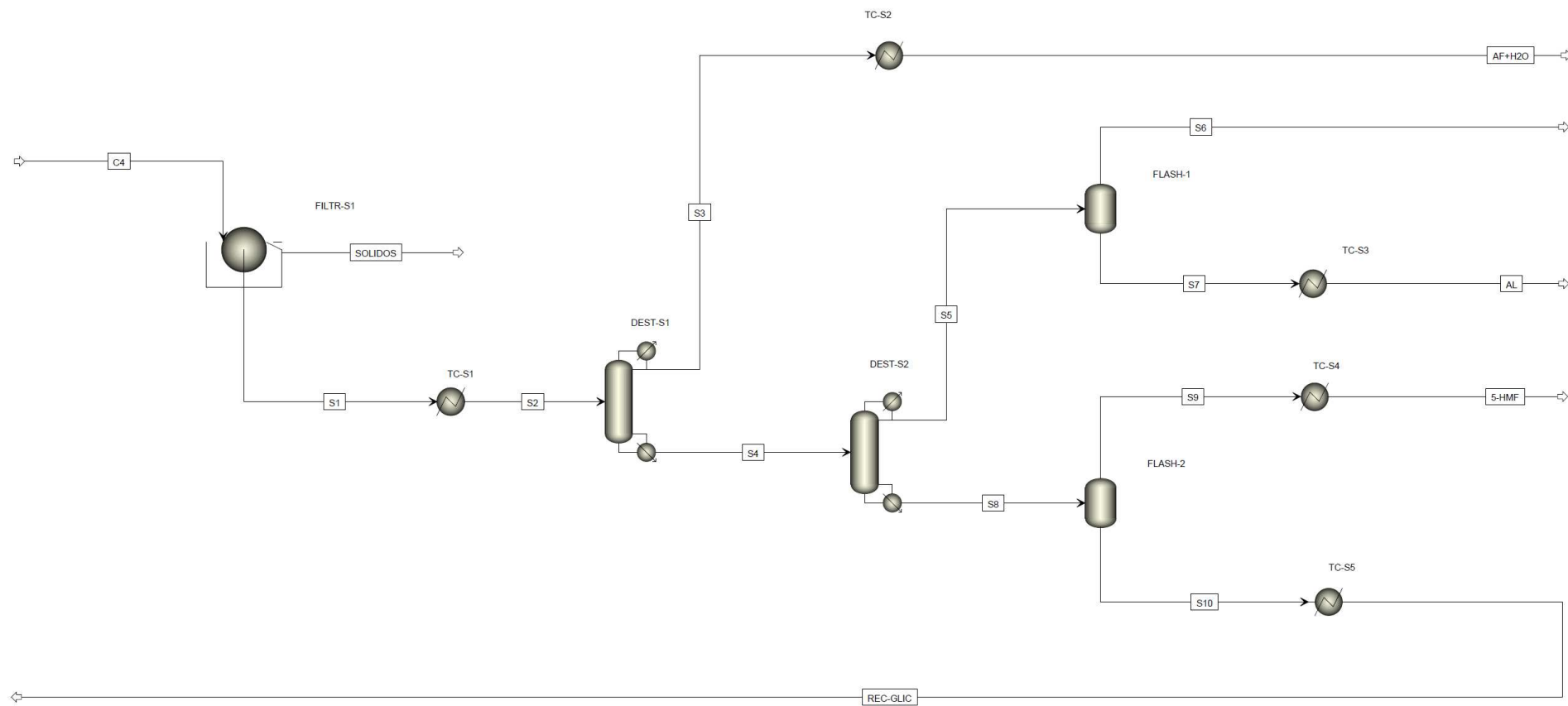


Figura 28 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 5.

Tabela 41 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 5.

Correntes	Composição (fração mássica)					Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL				
S2	0,9953	0,0009	0,0025	0,0004	0,0009	1.508.950,1	0,05	120	-13.209,0
S3	0,9996	0	0	0,0004	0	1.493.441,9	0,05	32,87	-15.829,0
AF+H2O	0,9996	0	0	0,0004	0	1.493.441,9	1,013	25	-15.861,5
S4	0,5811	0,0883	0,2399	0,0006	0,0901	15.508,2	0,05	33,56	-11.698,6
S5	0,8638	0,0013	0	0,0010	0,1339	10.432,1	0,02	17,83	-14.539,5
S6	0,9714	0,0002	0	0,0011	0,0274	9.167,7	1,013	125	-13.004,6
S7	0,0838	0,0096	0	0,0002	0,9064	1.264,3	1,013	125	-6.491,8
S8	0	0,2670	0,7330	0	0	5.076,1	0,02	190,25	-5.570,4
S9	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	1.273,1	0,001	165	-2.359,5
HMF	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	1.273,1	1,013	25	-3.210,5
S10	0	0,0345	0,9655	0	0	3.803,0	0,001	165	-6.544,1
REC-GLIC	0	0,0345	0,9655	0	0	3.803,0	1,013	25	-6.913,3

Tabela 42 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 5.

Correntes	Composição (fração mássica)					Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL				
S2	0,9949	0,0010	0,0027	0,0004	0,0010	1.509.674,2	0,05	120	-13.205,6
S3	0,9996	0	0	0,0004	0	1.493.532,6	0,05	32,87	-15.828,7
AF+H2O	0,9996	0	0	0,0004	0	1.493.532,6	1,013	25	-15.861,3
S4	0,5583	0,0931	0,2530	0,0007	0,0950	16.141,6	0,05	33,59	-11.473,8
S5	0,8525	0,0014	0	0,0010	0,1450	10.570,4	0,02	17,86	-14.427,1
S6	0,9713	0,0002	0	0,0011	0,0274	9.155,8	1,013	125	-13.004,2
S7	0,0838	0,0095	0	0,0002	0,9064	1.414,5	1,013	125	-6.492,1
S8	0	0,2670	0,7330	0	0	5.571,2	0,02	190,25	-5.570,4
S9	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	1.397,3	0,001	165	-2.359,5
HMF	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	1.397,3	1,013	25	-3.210,5
S10	0	0,0345	0,9655	0	0	4.174,0	0,001	165	-6.544,1
REC-GLIC	0	0,0345	0,9655	0	0	4.174,0	1,013	25	-6.913,3

Tabela 43 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 5.

Correntes	Composição (fração mássica)					Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL				
S2	0,9954	0,0009	0,0024	0,0004	0,0009	1.139.594,3	0,05	120	-13.209,5
S3	0,9996	0	0	0,0004	0	1.127.947,3	0,05	32,87	-15.829,0
AF+H2O	0,9996	0	0	0,0004	0	1.127.947,3	1,013	25	-15.861,6
S4	0,5844	0,0876	0,2380	0,0006	0,0894	11.647,0	0,05	33,55	-11.731,0
S5	0,8654	0,0013	0	0,0009	0,1324	7.864,7	0,02	17,83	-14.555,2
S6	0,9714	0,0002	0	0,0010	0,0274	6.925,4	1,013	125	-13.004,7
S7	0,0838	0,0096	0	0,0002	0,9064	939,3	1,013	125	-6.491,8
S8	0	0,2670	0,7330	0	0	3.782,3	0,02	190,25	-5.570,4
S9	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	948,6	0,001	165	-2.359,5
HMF	0	0,9615	0,0384	0	0,0001	948,6	1,013	25	-3.210,5
S10	0	0,0345	0,9655	0	0	2.833,7	0,001	165	-6.544,1
REC-GLIC	0	0,0345	0,9655	0	0	2.833,7	1,013	25	-6.913,3

5.4.6 Síntese e separação dos processos simulados utilizando o Modelo 6

Os processos que adotaram o modelo cinético 6 (Figura 29) se inicia com a diluição da glicose (MIX-1) de modo a obter uma concentração de 10 g.L^{-1} na corrente (C1). A mistura é aquecida ($150 \text{ }^{\circ}\text{C} - 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$) em um trocador de calor (TC-1) e enviada ao reator. A reação de desidratação da glicose para obtenção do HMF é catalisada pela sinergia do Cloreto de cromo III (ácido de Lewis) com o Ácido fosfórico (ácido de Bronsted) na mesma proporção. A mistura é conduzida ao TC-2 para resfriamento a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, encaminhada para neutralização (TANQU-NEU) e posterior etapa de separação.

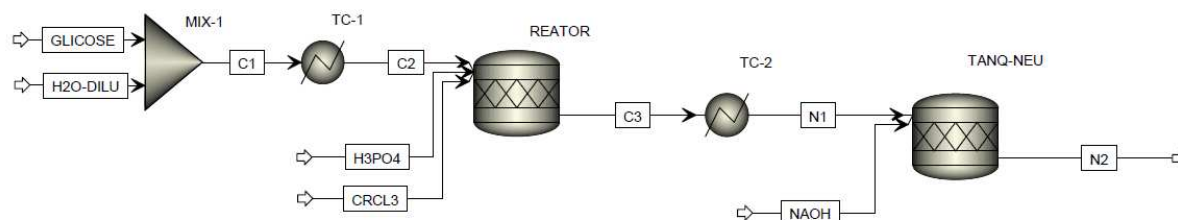


Figura 29 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de síntese utilizando o Modelo 6.

Esse processo foi simulado nas temperaturas de $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a 180°C com uma variação do tempo de residência de 0 a 360 minutos de modo a verificar as condições que favorecem a formação de HMF. Os melhores resultados são mostrados na Tabela 44.

Tabela 44 – Melhores resultados para as simulações realizadas com o Modelo 6.

Condições de reação						Resultados								
T (°C)	[C] ¹ M	τ (min)	Conv.	Rend.	Selet.	Ácido diluído e alcalino			Hidrotérmico e alcalino			Expl. a vapor e alcalino		
						HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²	HMF ²	AL ²	AF ²
150	0,02 de cada	58	38,57%	16,35%	42,39%	496,26	542,84	215,17	530,52	580,32	230,02	369,77	404,48	160,33
160		33	33,58%	13,83%	41,18%	415,72	487,79	193,35	444,43	521,47	206,69	309,77	363,47	144,07
170		24	37,07%	14,72%	39,71%	476,21	522,63	207,16	509,08	558,71	221,46	354,83	389,42	154,36
180		15	39,95%	14,44%	36,13%	514,85	561,62	222,61	550,41	600,39	237,98	383,63	418,48	165,87

¹m/m²ton.ano⁻¹

A partir desses resultados, as reações utilizando o Modelo 6 foram conduzidas a 180°C e por 15 minutos. Os resultados dos balanços de massa e energia para os reatores de cada simulação estão expostos na Tabela 45.

Tabela 45 – Balanço de massa e energia para os reatores simulados com o Modelo 6.

Corrente	Ácido diluído e alcalino		Hidrotérmico e alcalino		Explosão a vapor e alcalino	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Água	0,9657	0,9664	0,9579	0,9586	0,9634	0,9641
Glicose	0,0100	0,0060	0,0104	0,0062	0,0100	0,0060
HMF	0,0005	0,0015	0,0006	0,0016	0,0003	0,0014
Ácido levulínico	0	0,0016	0	0,0018	0	0,0016
Ácido fórmico	0	0,0006	0	0,0007	0	0,0006
Ácido fosfórico	0,0020	0,0020	0,0019	0,0019	0,0021	0,0021
Fosfato trissódico	0,0219	0,0219	0,0291	0,0291	0,0242	0,0242
Vazão mássica (ton.ano ⁻¹)	8,39.10 ⁵	8,39.10 ⁵	9,23.10 ⁵	9,23.10 ⁵	6,22.10 ⁵	6,22.10 ⁵
Temperatura (°C)	180,42	180	180,49	180	180,43	180
Pressão (bar)	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Entalpia (kJ.kg ⁻¹)	-12.960,3	-12.958,1	-12.923,6	-12.921,5	-12.951,6	-12.949,3

A Figura 30 apresenta o processo de separação simulado para o Modelo 6 e os valores dos balanços de massa e energia para cada corrente dessa etapa podem ser vistos na Tabela 46, Tabela 47 e Tabela 48.

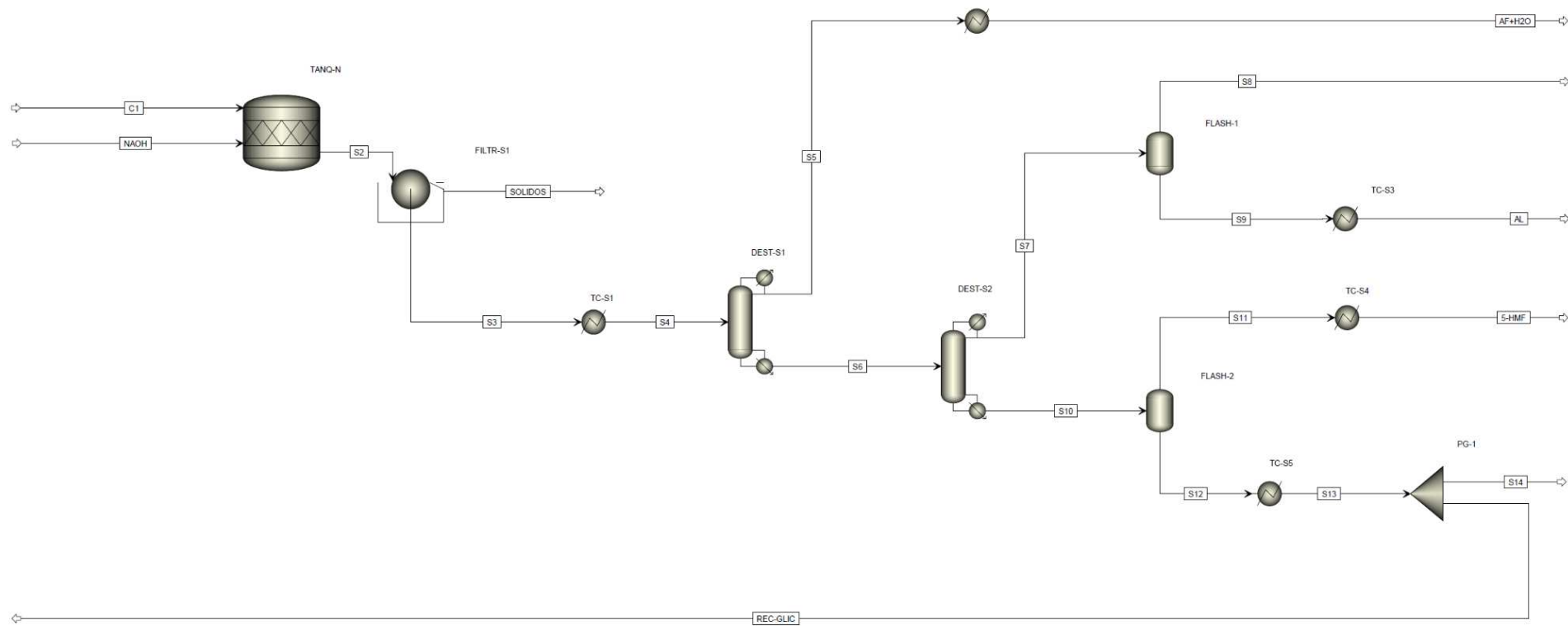


Figura 30 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) da etapa de separação para os processos simulados com o Modelo 6.

Tabela 46 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento ácido diluído/alcalino e o Modelo 6.

Correntes	Composição (fração mássica)							Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	Na ₃ PO ₄	NaOH				
S4	0,9651	0,0015	0,0060	0,0006	0,0016	0,0251	0	840.743,6	0,050	120	-13.059,2
S5	0,9993	0	0	0,0007	0	0	0	807.126,8	0,050	32,87	-15.826,6
AF+H2O	0,9993	0	0	0,0007	0	0	0	807.126,8	1,013	25	-15.859,2
S6	0,1448	0,0370	0,1495	0,0002	0,0403	0,6282	0,0001	33.616,8	0,050	38,39	-9.236,2
S7	0,7803	0,0020	0	0,0009	0,2169	0	0	6.239,7	0,020	18,04	-13.706,3
S8	0,9603	0,0002	0	0,0011	0,0384	0	0	4.981,0	1,013	130	-12.905,0
S9	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	0	1.258,8	1,013	130	-6.324,2
AL	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	0	1.258,8	1,013	25	-6.587,3
S10	0	0,0450	0,1836	0	0	0,7714	0,0001	27.377,1	0,020	244,91	-7.786,1
S11	0	0,9652	0,0347	0	0,0001	0	0	795,9	0,002	200	-2.292,5
HMF	0	0,9652	0,0347	0	0,0001	0	0	795,9	1,013	25	-3.195,7
S12	0	0,0174	0,1881	0	0	0,7945	0,0001	26.581,2	0,002	200	-8.083,7
S13	0	0,0174	0,1881	0	0	0,7945	0,0001	26.581,2	1,013	25	-8.407,1
S14	0	0,0174	0,1881	0	0	0,7945	0,0001	3.455,6	1,013	25	-8.407,1
REC-GLI	0	0,0174	0,1881	0	0	0,7945	0,0001	23.125,6	1,013	25	-8.407,1

Tabela 47 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento hidrotérmico/alcalino e o Modelo 6.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	Na ₃ PO ₄				
S4	0,9574	0,0016	0,0062	0,0007	0,0018	0,0323	925.277,7	0,050	120	-13.022,7
S5	0,9992	0	0	0,0007	0	0	881.259,6	0,050	32,87	-15.826,2
AF+H2O	0,9992	0	0	0,0007	0	0	881.259,6	1,013	25	-15.858,7
S6	0,1208	0,0336	0,1304	0,0001	0,0366	0,6785	44.018,1	0,050	39,55	-9.130,1
S7	0,7653	0,0021	0	0,0009	0,2317	0	6.945,7	0,020	18,07	-13.557,0
S8	0,9603	0,0002	0	0,0011	0,0384	0	5.428,2	1,013	130	-12.904,9
S9	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	1.517,5	1,013	130	-6.324,5
AL	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	1.517,5	1,013	25	-6.587,5
S10	0	0,0395	0,1549	0	0	0,8056	37.072,4	0,020	251,25	-7.864,5
S11	0	0,9735	0,0264	0	0,0001	0	830,6	0,002	200	-2.262,2
HMF	0	0,9735	0,0264	0	0,0001	0	830,6	1,013	25	-3.162,0
S12	0	0,0181	0,1578	0	0	0,8241	36.241,8	0,002	200	-8.139,8
S13	0	0,0181	0,1578	0	0	0,8241	36.241,8	1,013	25	-8.456,4
S14	0	0,0181	0,1578	0	0	0,8241	3.624,2	1,013	25	-8.456,4
REC-GLI	0	0,0181	0,1578	0	0	0,8241	32.617,6	1,013	25	-8.456,4

Tabela 48 – Balanço de massa e energia da etapa de separação dos processos simulados com pré-tratamento explosão a vapor/alcalino e o Modelo 6.

Correntes	Composição (fração mássica)						Vazão Mássica (ton.ano ⁻¹)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entalpia (kJ/kg)
	Água	HMF	Glicose	AF	AL	Na ₃ PO ₄				
S4	0,9628	0,0014	0,0060	0,0006	0,0016	0,0276	624.422,6	0,050	120	-13.049,6
S5	0,9993	0	0	0,0006	0	0	598.019,1	0,050	32,87	-15.826,9
AF+H2O	0,9993	0	0	0,0006	0	0	598.019,1	1,013	25	-15.859,4
S6	0,1366	0,0333	0,1421	0,0001	0,0362	0,6516	26.403,5	0,050	38,78	-9.224,4
S7	0,7882	0,0019	0	0,0008	0,2091	0	4.576,9	0,020	18,02	-13.785,2
S8	0,9604	0,0002	0	0,0010	0,0384	0	3.693,9	1,013	130	-12.905,4
S9	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	883,0	1,013	130	-6.324,1
AL	0,0677	0,0090	0	0,0002	0,9231	0	883,0	1,013	25	-6.587,2
S10	0	0,0399	0,1719	0	0	0,7882	21.826,6	0,020	249,57	-7.831,2
S11	0	0,9588	0,0411	0	0,0001	0	685,5	0,001	200	-2.352,0
HMF	0	0,9588	0,0411	0	0,0001	0	685,5	1,013	25	-3.261,7
S12	0	0,0104	0,1758	0	0	0,8137	21.141,1	0,001	200	-8.148,9
S13	0	0,0104	0,1758	0	0	0,8137	21.141,1	1,013	25	-8.469,2
S14	0	0,0104	0,1758	0	0	0,8137	2.642,6	1,013	25	-8.469,2
REC-GLI	0	0,0104	0,1758	0	0	0,8137	18.498,4	1,013	25	-8.469,2

5.5 Análise econômica

O principal objetivo da realização da análise econômica das simulações realizadas neste trabalho é determinar o processo mais viável economicamente e compreender os principais fatores que influenciaram o custo da unidade de HMF.

Em todos os cenários simulados foi considerado que as plantas operaram em modo contínuo por 8000 horas por ano. Foi definido um tempo de vida da planta em 10 anos, uma taxa de retorno sobre o investimento de 15 % ao ano, um tempo de retorno de 3,6 anos e um retorno líquido igual a zero (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2002). Além disso, como as matérias-primas utilizadas nos processos de produção do HMF variam de acordo com o tipo de pré-tratamento, cinética e método de separação, os custos dos processos também variaram.

5.5.1 Capital de investimento total (TCI)

Na implementação de uma indústria, o investimento total se subdivide em investimento fixo e capital de giro. O investimento fixo, ou capital fixo, está associado ao custo de construção da planta e se mantém constante independentemente da capacidade de produção utilizada. O capital de giro está relacionado à quantidade de recursos financeiros necessária para cobrir os custos de funcionamento da planta antes que haja receita, ou seja, gastos com salários, vendas a prazo e aquisição de matérias-primas (SANT'ANA, 2015; COSTA et al., 2011; PEREZ et al., 2008).

A Tabela 49 apresenta os custos de investimento total para cada processo simulado. Os valores de equipamentos foram estimando por meio do software Aspen Plus V11.

Tabela 49 – Custos de investimentos para os processos simulados.

			Custo (US\$)							
Modelo	Pré-tratamento	Equipamentos	Tubulações	Elétrica	Civil	Instrumentação	Instalações	Outros*	Total	
1	A	Ácido diluído	1.404.678,9	435.450,5	140.467,9	575.918,3	365.216,5	1.320.398,1	1.769.895,4	7.065.534,74
	B	Hidrotérmico	1.394.881,9	432.413,4	139.488,2	571.901,6	362.669,3	1.311.188,9	1.757.551,1	7.016.255,77
	C	Explosão a vapor	1.456.591,9	451.543,5	145.659,2	597.202,7	378.713,9	1.369.196,6	1.835.305,7	7.326.657,07
2	A	Ácido diluído	1.248.040,5	386.892,6	124.804,1	511.696,6	324.490,5	1.173.158,1	1.572.531,1	6.277.643,87
	B	Hidrotérmico	1.256.290,5	389.450,1	125.629,1	515.079,1	326.635,5	1.180.913,1	1.582.926,1	6.319.141,37
	C	Explosão a vapor	1.140.790,5	353.645,1	11.407,1	467.724,1	296.605,5	1.072.343,1	1.437.396,1	5.738.176,37
3	A	Ácido diluído	2.801.231,9	868.381,9	280.123,2	1.148.505,1	728.320,3	2.633.157,9	3.529.552,2	14.090.196,27
	B	Hidrotérmico	2.395.991,9	742.757,5	239.599,2	982.356,7	622.957,9	2.252.232,6	3.018.949,8	12.051.839,07
	C	Explosão a vapor	4.478.621,9	1.388.372,8	447.862,2	1.836.234,9	1.164.441,9	4.209.904,6	5.643.063,6	22.527.467,97
4	A	Ácido diluído	1.319.861,9	409.157,2	131.986,2	541.143,4	343.164,1	1.240.670,2	1.663.025,9	6.638.905,17
	B	Hidrotérmico	1.336.691,9	414.374,5	133.669,2	548.043,7	347.539,9	1.256.490,2	1.684.231,8	6.723.560,07
	C	Explosão a vapor	1.334.491,9	413.692,5	133.449,2	387.002,6	346.967,9	1.254.422,2	1.681.459,7	6.712.494,07
5	A	Ácido diluído	2.546.649,9	789.461,5	254.664,9	1.044.126,4	662.128,9	2.393.850,9	3.208.778,8	12.809.648,73
	B	Hidrotérmico	2.538.069,6	786.801,6	253.806,9	1.040.608,5	659.898,1	2.385.785,4	3.197.967,7	12.766.490,02
	C	Explosão a vapor	2.493.424,3	772.961,5	249.342,4	1.022.303,9	648.290,3	2.343.818,8	3.141.714,6	12.541.923,96
6	A	Ácido diluído	7.134.184,7	2.211.597,3	713.418,5	2.925.015,7	1.854.888,1	6.706.133,6	8.989.072,7	35.884.949,05
	B	Hidrotérmico	7.299.256,1	2.262.769,4	729.925,6	2.992.694,9	1.897.806,6	6.861.300,7	9.197.062,7	36.715.258,13
	C	Explosão a vapor	6.702.126,6	2.077.659,2	670.212,7	1.943.616,7	1.742.552,9	6.299.998,9	8.444.679,5	33.711.696,61

*Inclui custos indiretos como: Engenharia e supervisão, despesas de construção e legais, taxas de contrato e contingências.

Com relação aos custos com equipamentos, os processos simulados com o modelo cinético 6 apresentaram custos significativamente maiores, superiores a 6,7 milhões de dólares. Esses valores podem ser explicados pela dificuldade de separação dos produtos de reação, principalmente devido à alta concentração do Na_3PO_4 , produto formado na reação de neutralização, que dificultou a separação dos produtos de interesse. Com isso, gastos com tubulações, instalações e supervisão são diretamente afetados. As simulações realizadas com o modelo cinético 2 foram as que apresentaram o menor custo com equipamentos. Além da ausência de catalisadores no processo de síntese, uma maior conversão diminui a quantidade de glicose encaminhada ao reator devido ao reciclo, promovendo a diminuição da quantidade de solvente e, logo, equipamentos menores.

Apesar da variação do capital de investimento entre os modelos cinéticos estudados, a simulação 2C, que utilizou o pré-tratamento por explosão a vapor/alcalino e o modelo cinético 2, apresentou o menor custo de investimento total (US\$ 5.738.176,37). Esse valor foi inferior aos custos obtidos no estudo de Carvalho (2016) (US\$ 11.367.126,40), que simulou a produção de HMF a partir da frutose utilizando água e 2-butanol como solvente e ácido de nióbio como catalisador.

5.5.2 Custos operacionais

Os custos operacionais ou variáveis estão relacionados com grau de utilização da planta. Elementos como matéria-prima, utilidades, depreciação, taxas, seguros, reparos, contabilidade, segurança, pesquisa, etc., influenciam diretamente no custo de produção de substâncias como o HMF (TURTON et al., 2009).

Com o intuito de facilitar a comparação, a quantidade de matéria-prima utilizada nas plantas foi de $8000 \text{ ton.ano}^{-1}$ com um custo de $168.367,93 \text{ US$.ano}^{-1}$ do bagaço de sorgo sacarino, incluído no valor total dos custos operacionais apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 – Custos de operação para os processos simulados (US\$.ano⁻¹).

Modelo	Pré- tratamento	Solventes	Catalisadores	Utilidades				Total	
				Eletricidade	Água de resfriamento	Vapor	Outros*		
1	A	Ácido diluído	71.255.353,9	810.202,47	36.267,91	1.149.123,29	3.135.395,2	10.933.067,6	87.504.110,003
	B	Hidrotérmico	71.227.483,9	659.120,77	39.813,12	1.011.629,68	2.963.078,75	10.879.154,8	86.964.980,68
	C	Explosão a vapor	71.160.346,5	599.354,34	35.522,71	719.151,34	1.824.119,65	10705529,0	85.228.723,16
2	A	Ácido diluído	35.891.919,7	376.978,68	40.755,31	1.129.506,26	6.391.723,15	7.315.794,4	51.331.377,1
	B	Hidrotérmico	35.891.316,9	224.229,09	45.855,72	1.034.094,31	6.752.198,09	7.328.773,5	51.461.167,21
	C	Explosão a vapor	35.775.491,6	286.429,39	39.148,27	860.637,25	4.973.255,32	7.105.136,5	49.224.797,93
3	A	Ácido diluído	134.077,82	902.381,40	36.267,91	1.127.655,11	2,591.429,14	2.978.119,74	7.954.630,74
	B	Hidrotérmico	120.404,9	879.279,36	39.813,12	1.092.703,36	2.788.715,27	2.992.464,70	8.098.080,32
	C	Explosão a vapor	69.584,79	767.863,53	34.314,52	917.007,03	2.243.454,06	2.893.721,14	7.110.644,69
4	A	Ácido diluído	71.252.609,2	643.541,72	34.575,98	1.106.400,60	2.623.787,22	10.852.464,6	86.698.078,91
	B	Hidrotérmico	71.218.894,8	513.441,50	39.329,71	1.003.714,85	2.567.813,01	10.817.162,3	86.345.055,74
	C	Explosão a vapor	71.178.929,7	485.474,43	33.830,78	833.042,16	2.045.202,46	10.731.971,7	85.493.150,89
5	A	Ácido diluído	877.574,66	382.581,92	22.107,82	6.088.335,46	24.909.095,4	6.032.329,1	38.496.723,96
	B	Hidrotérmico	849.704,76	229.835,01	25.653,02	5.951.238,69	24.737.253,8	5.978.327,98	37.956.712,88
	C	Explosão a vapor	622.380,36	290.661,09	21.120,91	546.304,80	1.032.974,52	2.724.967,6	5.423.108,86
6	A	Ácido diluído	510.557,06	1.420.838,62	44.123,29	3.882.158,30	11.846.745,9	4.412.854,45	22.301.977,24
	B	Hidrotérmico	522.176,4	1.360.158,7	50.085,54	4.039.338,69	12.650.178,3	4,514,800.49	23.321.437,74
	C	Explosão a vapor	338.987,03	1.104.212,96	43.378,09	2.889.018,37	8.853.963,54	3,915,647.37	17.329.906,98

*Custos com: trabalho operacional, manutenção, desenvolvimento e pesquisa, administração, encargos operacionais e despesas gerais

Como pode ser observado, os custos com solventes foram muito maiores nos processos que utilizaram a extração líquido-líquido na etapa de separação, representando mais de 80 % nas simulações que utilizaram o Modelo 1 e Modelo 4, e superiores a 69 % de todo os custos das simulações que empregaram o Modelo 2, como mostra a Figura 31. A aplicação do MIBK como solvente extrator nas soluções contendo HMF vem sendo estudada desde 1959 e desde então tem sido usada. Apesar de ser considerado um solvente orgânico barato e não perigoso, ele possui um menor coeficiente de partição do HMF para MIBK/água, sendo necessárias maiores quantidades de MIBK para extrair o HMF, justificando o alto custo com solventes nessas nove plantas (KUSTER; DER VAN STEEN, 1977; RIGAL; GASET; GORRICHON, 1891; TORRES; MOREAU et al., 1996; DAOUIDIS; TSAPATIS, 2010; TORRES; DAOUIDIS; TSAPATIS, 2010).

Para resolver esse problema, estudos utilizando associações de solventes com o intuito de aumentar esse coeficiente de partição têm sido relatados na literatura. Torres, Tsapatis e Daoutidis (2012) utilizaram uma mistura de MIBK e 2-butanol na proporção 7:3 (m/m) e, como resultado, alcançaram uma melhor extração do HMF. Essa condição foi testada neste trabalho, contudo, não foram obtidos resultados de extração significativos.

A Figura 31 apresenta as proporções relativas dos fatores que mais contribuíram para os gastos operacionais nas dezoito simulações. As simulações conduzidas com o Modelo 3, Modelo 5 e Modelo 6, apresentaram um maior custo de utilidades (variando de 29,51 % a 90,82%), principalmente vapor superaquecido. Apesar da grande vantagem proporcionada pelo baixo custo de solvente (água), esses processos possuem conversões mais baixas de glicose, aumentando a quantidade de solvente requerida e, conseqüentemente, de energia necessária para o aquecimento. Devido a essa menor conversão, a etapa de extração realizadas nos outros processos foi ineficiente.

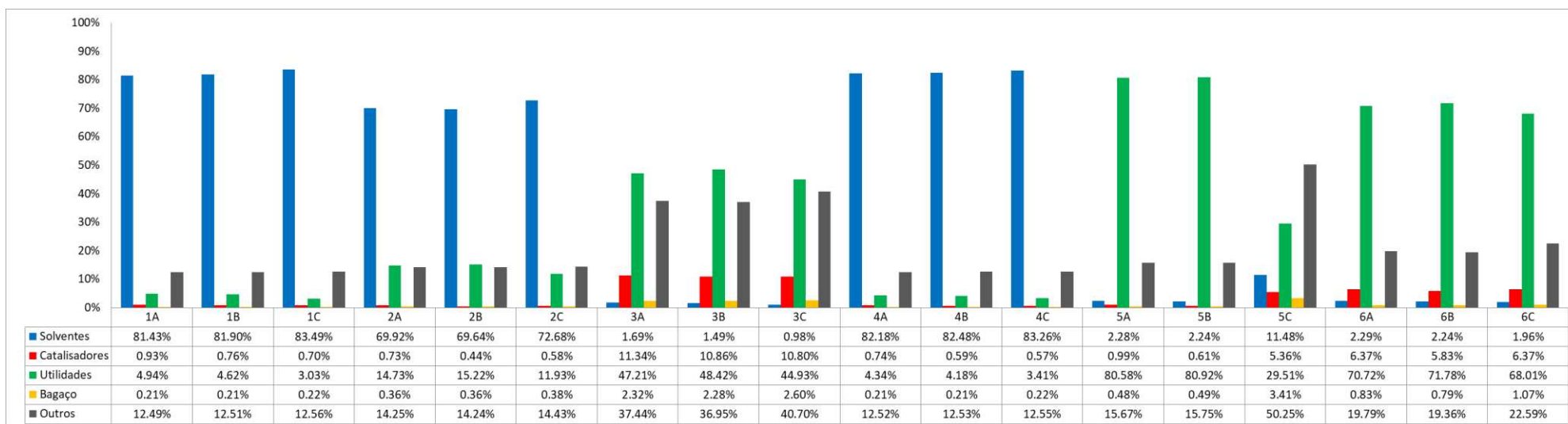


Figura 31 – Maiores contribuições para o custo de operação dos processos simulados.

5.5.3 Produção e custo do HMF

A quantidade produzida de HMF e os custos obtidos em cada processo simulado são mostrados na Tabela 51.

Tabela 51 – Produção e custo do HMF para cada simulação.

Modelo	Pré-tratamento	Produção de HMF (kg.ano ⁻¹)	Custo do HMF (US\$.kg ⁻¹)	
1	A	Ácido diluído	1,632.10 ⁶	53,63
	B	Hidrotérmico	1,792.10 ⁶	48,52
	C	Explosão a vapor	1,006.10 ⁶	84,74
2	A	Ácido diluído	1,516.10 ⁶	33,86
	B	Hidrotérmico	1,692.10 ⁶	30,41
	C	Explosão a vapor	1,063.10 ⁶	46,31
3	A	Ácido diluído	0,286.10 ⁶	27,86
	B	Hidrotérmico	0,135.10 ⁶	60,03
	C	Explosão a vapor	0,087.10 ⁶	82,19
4	A	Ácido diluído	1,676.10 ⁶	51,71
	B	Hidrotérmico	2,015.10 ⁶	42,85
	C	Explosão a vapor	1,368.10 ⁶	62,49
5	A	Ácido diluído	1,224.10 ⁶	31,45
	B	Hidrotérmico	1,343.10 ⁶	28,25
	C	Explosão a vapor	0,912.10 ⁶	5,95
6	A	Ácido diluído	0,768.10 ⁶	29,03
	B	Hidrotérmico	0,809.10 ⁶	28,84
	C	Explosão a vapor	0,650.10 ⁶	26,64

A partir dos resultados, é possível notar que as variáveis que mais influenciaram o custo foram a produção total do HMF e os custos com utilidades e equipamento. Dessa maneira, a simulação 3C foi a que apresentou o maior custo entre os processos simulados (82,19 US\$/kg).

Essa simulação apresentou a menor produção de HMF entre os modelos testados (87 ton/ano), o que favoreceu o gasto com utilidades e a necessidade de equipamentos maiores.

O menor custo do HMF foi proveniente da simulação realizada utilizando o pré-tratamento por explosão a vapor e as condições cinéticas obtidas pelo Modelo 5. Para essa simulação, o valor de 5,95 US\$.kg⁻¹ foi alcançado e esse processo completo pode ser visto na Figura 32.

Apesar de ser o menor valor entre as simulações deste estudo, o processo 5C não obteve um custo inferior ao p-xileno, um dos componentes que o HMF é capaz de substituir. Atualmente, o valor do p-xileno está entre 1,35 US\$.kg⁻¹ e 1,54 US\$.kg⁻¹, tornando inviável a implementação da produção em escala piloto de HMF para essa finalidade (ATHALEY et al., 2019). Contudo, como apresentado no Tópico 3.1 deste trabalho, a aplicação do HMF não se limita a substituição do p-xileno, sendo ele apenas uma das matérias-primas capaz de ser substituída. Além disso, é importante levar em consideração que se trata de um processo de química verde, que utiliza matéria-prima sustentável, altamente disponível e passível à otimização, o que diminuiria ainda mais o custo (5,95 US\$.kg⁻¹) obtido nesta pesquisa.

Os valores apresentados na Tabela 52 foram obtidos a partir do fluxo de caixa (Tabela 53) da implementação desse processo e usado para calcular as medidas de rentabilidade com o auxílio das equações 33, 34 e 35 apresentadas no tópico 4.2 deste trabalho. Para as outras simulações, os cálculos foram realizados de maneira semelhante.

Tabela 52– Parâmetros e medidas de rentabilidade do processo 5C.

Capital de investimento fixo (10 ⁶ US\$)	10,96
Capital de investimento total (10 ⁶ US\$)	12,88
Lucro líquido médio (10 ⁶ US\$.ano ⁻¹)	1,93
Fluxo de caixa médio (10 ⁶ US\$.ano ⁻¹)	3,03
ROI (%.ano ⁻¹)	15
TRI (ano)	3,6
RL (US\$)	0,00

Como exposto anteriormente, foi considerado um período de 10 anos e a taxa de desconto anual fixada em 15%. Embora essas medidas tornam o processo viável economicamente, o custo do HMF ainda é considerado alto.

Tabela 53 – Fluxo de caixa para a simulação 5C.

Ano	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Custo fixo de investimento (10 ⁶ \$)	-1.60	-3.81	-5.55										
Terreno (10 ⁶ \$)	0	0	0										
Capital de giro (10 ⁶ \$)			-1.92										
Investimento total de capital (10 ⁶ \$)	-1,60	-3,81	-7,47										
Custo inicial (10 ⁶ \$)				-1.10									
Taxa de operação (10 ⁶ \$)				0.50	0.90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vendas anuais (10 ⁶ \$)				5.48	9.86	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96
Custo de operação (10 ⁶ \$)				-3.63	-5.44	-5.99	-6.11	-6.23	-6.35	-6.48	-6.61	-6.74	-6.88
Fator de depreciação anual (1/ano)				0.20	0.320	0.192	0.115	0.058					
Depreciação anual (10 ⁶ \$/ano)				2.19	3.51	2.10	1.26	1.26	0.63				
Lucro bruto anual (10 ⁶ \$)				-1.44	0.92	2.87	3.59	3.47	3.98	4.48	4.35	4.22	4.08
Lucro líquido anual (10 ⁶ \$)				-1.44	0.60	1.86	2.33	2.25	2.58	2.91	2.83	2.74	2.65
Fluxo de caixa operacional anual (10 ⁶ \$)				0.75	4.11	3.97	3.60	3.52	3.22	2.91	2.83	2.74	2.65
Fluxo de caixa anual total (10 ⁶ \$)				0.75	4.11	3.97	3.60	3.52	3.22	2.91	2.83	2.74	2.65

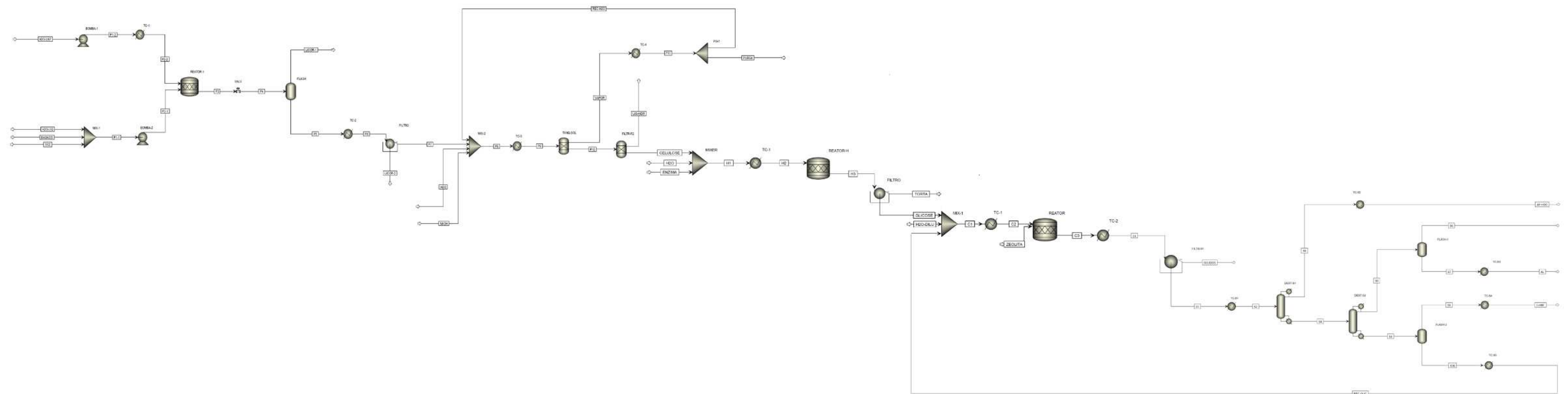


Figura 32 – Planta completa da simulação 5C.

5.6 Análise de sensibilidade

As análises de sensibilidade para os dezoito processos simulados são mostradas pelas Figuras 33, 34 e 35. O ponto de encontro entre todos os gráficos corresponde ao custo de HMF calculado para cada sistema. No eixo horizontal dos gráficos tem-se a variação percentual de cada variável frente ao seu valor original. No eixo vertical de cada figura visualiza-se os novos valores obtidos para o custo do HMF.

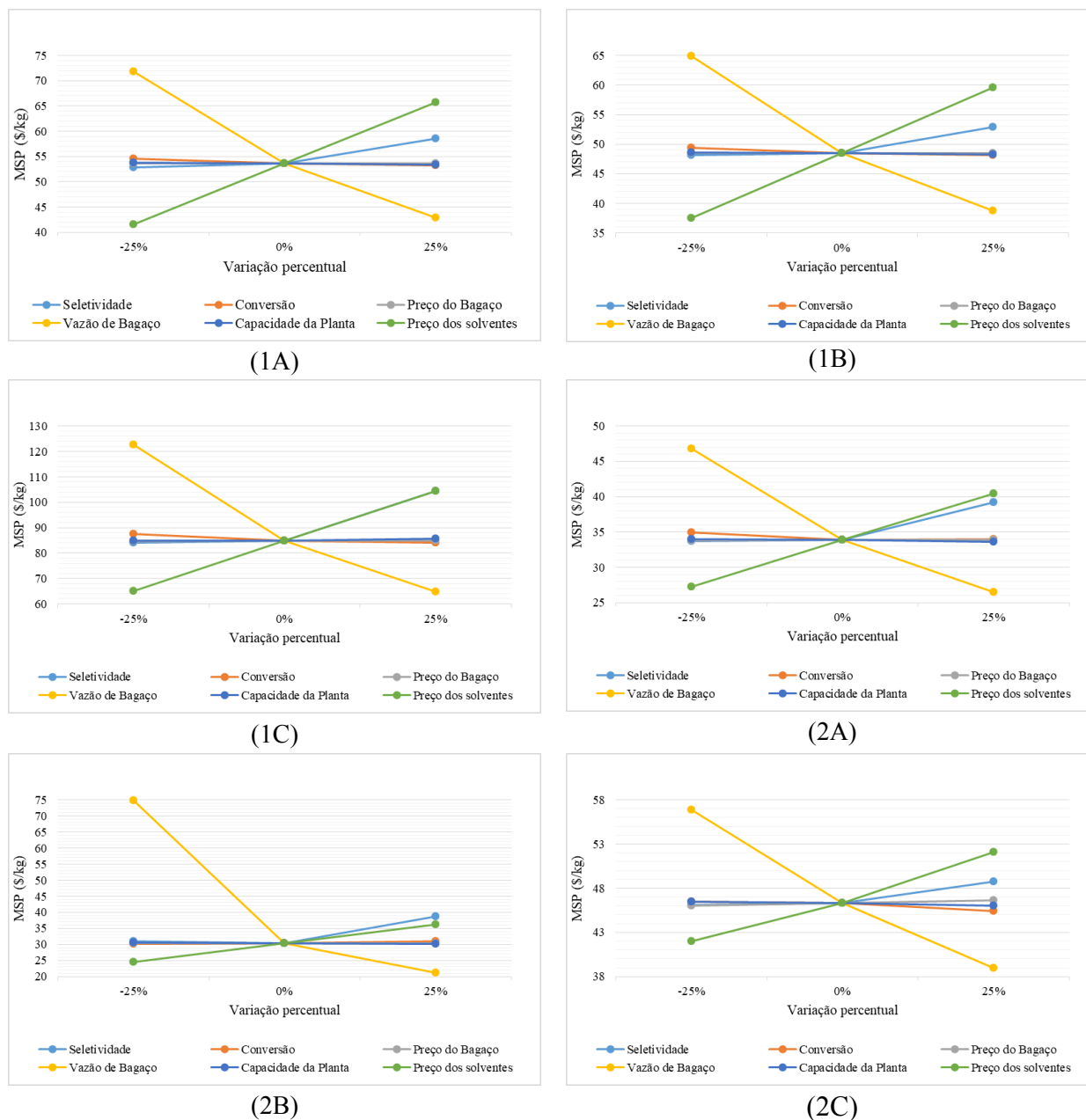
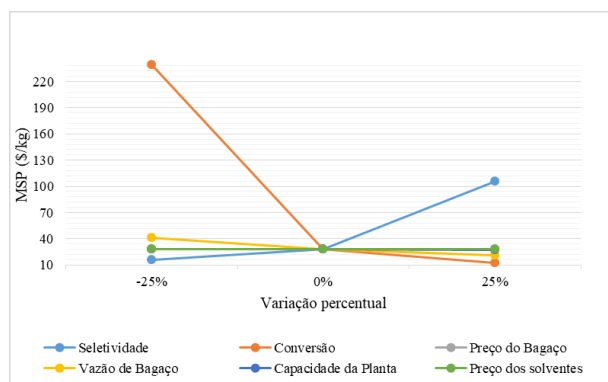
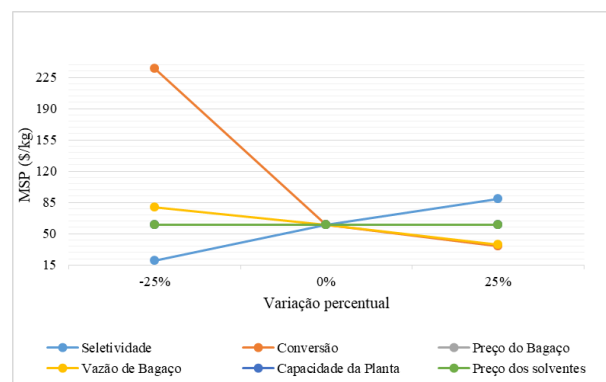


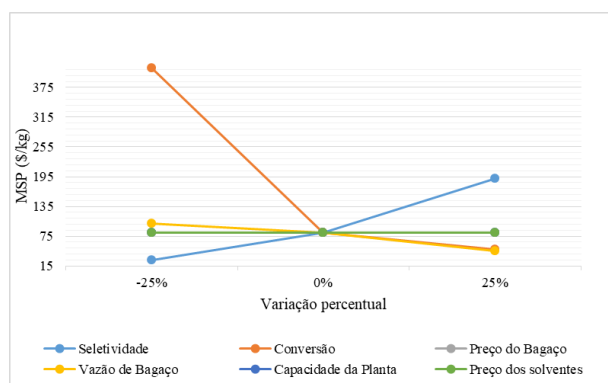
Figura 33 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (a).



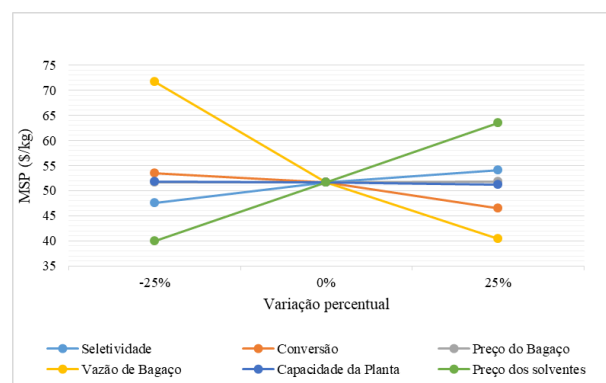
(3A)



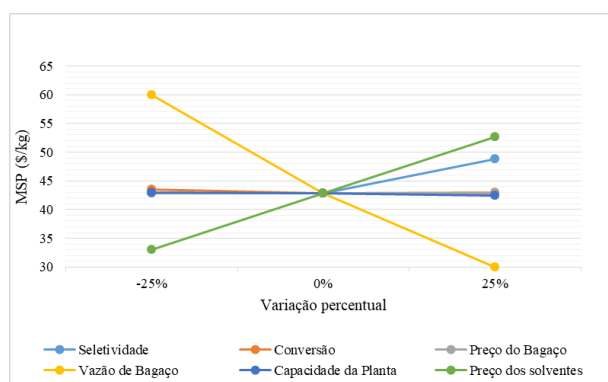
(3B)



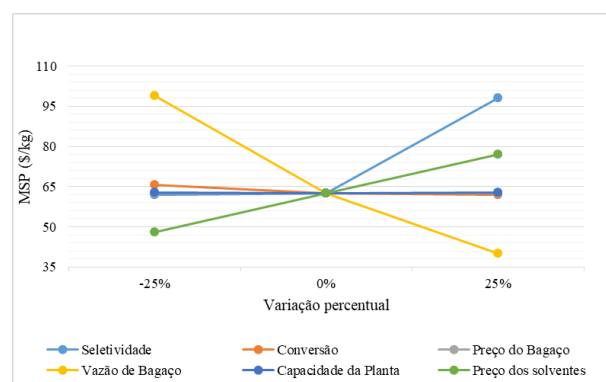
(3C)



(4A)

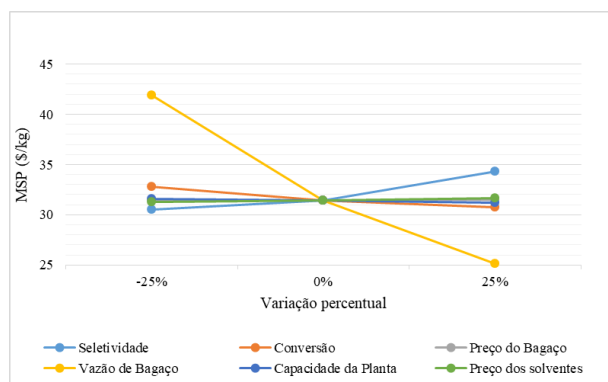


(4B)

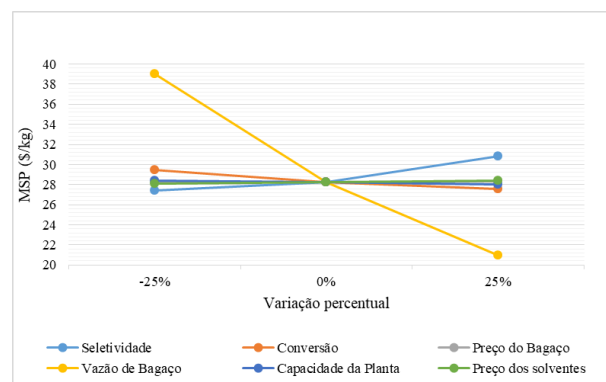


(4C)

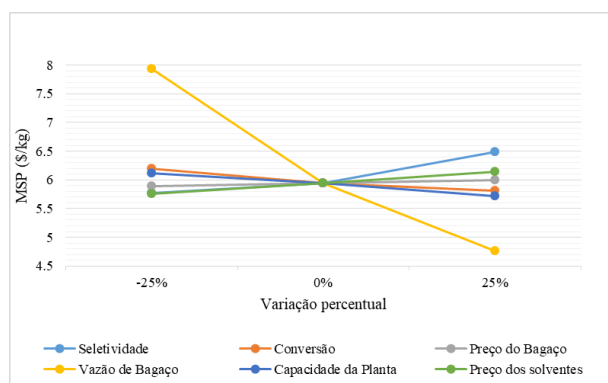
Figura 34 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (b).



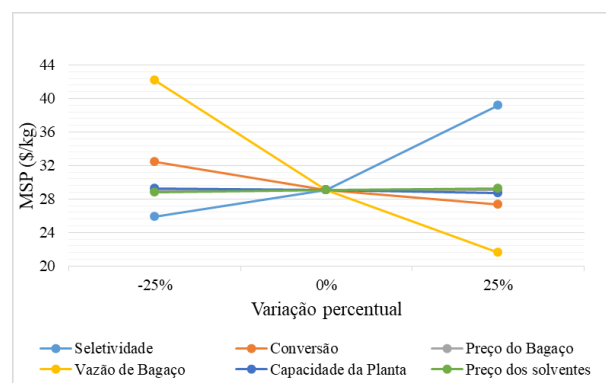
(5A)



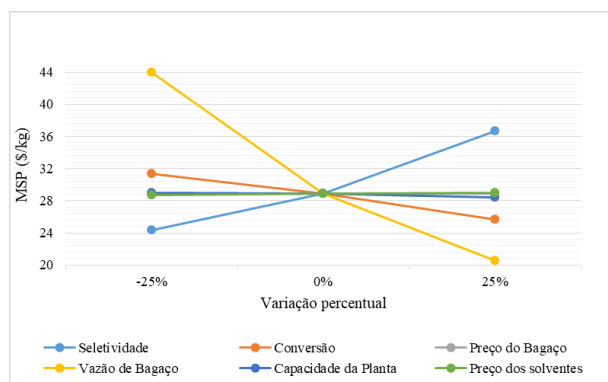
(5B)



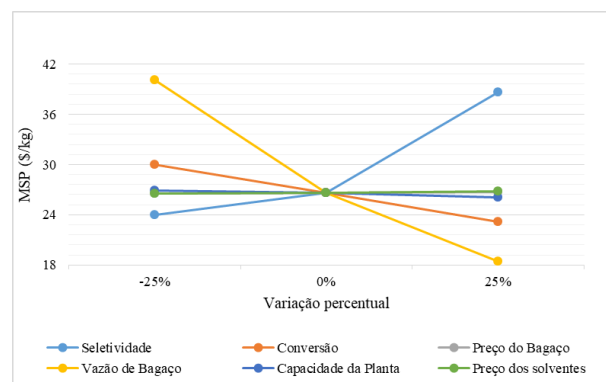
(5C)



(6A)



(6B)



(6C)

Figura 35 – Influência do preço do bagaço do sorgo sacarino, preço dos solventes, vazão do sorgo no reator, conversão de glicose e seletividade para HMF sobre o custo do HMF (c).

Com exceção dos processos simulados utilizando as condições cinéticas do modelo 3, os resultados obtidos indicam que a vazão do bagaço foi o parâmetro que mais influenciou o custo do HMF. Isso ocorre devido à economia de escala, uma vez que uma maior quantidade de glicose é formada e processada com menor quantidade de solvente provocando uma redução dos custos de investimento e produção.

Outro fator de grande importância é a seletividade. Na etapa de síntese, foi observada uma maior seletividade para a formação de HMF no período inicial da reação e, com o distanciamento do tempo inicial, ocorre a degradação desse produto em huminas e sua reidratação em ácido levulínico e ácido fórmico. Visto isso, ao aumentar a seletividade em 25% ocorre uma diminuição da conversão da glicose que, como discutido no Tópico 3.6.2, tem grande impacto nos custos com equipamentos, solventes e utilidades, favorecendo o aumento do custo do HMF.

Nas simulações que utilizaram o Modelo 3, que já apresentava baixa conversão de glicose (9,36%) em sua melhor condição cinética, ao diminuir o seu valor de conversão o custo do HMF obtido foi 238,94 US\$/kg, 234,92 US\$/kg e 413,6 US\$/kg nas simulações 3A, 3B e 3C, respectivamente. Porém, ao aumentar a conversão em 25 %, o custo diminuiu pela metade. Apesar disso, esses processos são inviáveis devido à baixa produção de HMF.

Como esperado, o preço do solvente foi um parâmetro que influenciou diretamente as simulações que utilizavam em seus processos o MIBK. Contudo, nos processos que utilizaram somente a água como solvente, sem a etapa de extração, não apresentaram impacto no custo do HMF.

A capacidade da planta e o preço do bagaço não se mostrou um fator muito importante. Apesar de uma capacidade levar a maior produção de HMF, o que tende a diminuir o custo por unidade, ela provoca o aumento nos custos com solventes, equipamentos e utilidades. Em todas as simulações, o lado positivo do aumento de capacidade foi ligeiramente maior, mas ainda assim pouco significativo em todos os processos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os diagramas de fluxos foram desenvolvidos para dezoito processos distintos de produção de HMF baseados em resultados descritos na literatura. Com o auxílio do programa computacional Aspen Plus V11, os processos foram simulados utilizando o modelo UNIQUAC para previsão do comportamento termodinâmico do sistema, e foram executados os balanços de massa e energia dos processos.

O processo de síntese foi realizado em meio aquoso, utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos, baseado em seis condições cinéticas distintas de modo a avaliar a produção de HMF. Os resultados mostraram que a simulação realizada com o pré-tratamento hidrotérmico e o modelo cinético obtido no estudo de Jiang et al. (2015), utilizando FeCl_3 como catalisador, foi capaz de produzir $2015 \text{ ton.ano}^{-1}$ de HMF, sendo a maior produção obtida. Contudo, o menor custo do HMF ($5,95 \text{ US}\$. \text{kg}^{-1}$) foi alcançado utilizando o modelo proveniente do estudo de Ramli e Amin (2016), que utilizou a zeólita Fe/HY para catalisar a reação.

A separação do HMF da água e subprodutos foi realizada por meio da extração líquido-líquido com o auxílio do solvente MIBK sendo, posteriormente, encaminhada para a destilação a vácuo. Em alguns processos, a separação foi realizada somente em colunas de destilação, seja devido a afinidade do solvente com os produtos provenientes da etapa de neutralização ou devido à baixa produção do HMF.

Diversos fatores influenciaram o custo total do processo de produção do HMF, dentre eles o solvente e utilidades foram os que mais se destacaram. Os processos que empregaram a extração líquido-líquido tiveram o solvente MIBK como maior influência em seus custos, enquanto que os custos totais dos processos das outras simulações foram diretamente influenciados pelo gasto com utilidades, visto que toda separação foi conduzida em torres de destilação.

De um modo geral, a vazão de bagaço do sorgo sacarino, como observado nos gráficos de sensibilidade, foi um dos fatores mais influentes no custo do HMF. Sendo assim, é essencial a utilização de maiores vazões do bagaço para uma eventual aplicação desse processo.

Finalmente, a simulação mostrou-se uma ferramenta útil para avaliar o desenvolvimento dos processos de produção de HMF, uma vez que foi capaz de representar de maneira

simplificada as principais operações unitárias, estimando a quantidade de matérias-primas e produtos necessários para uma possível aplicação industrial.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para os trabalhos futuros:

- Testar outros tipos de solventes extratores na etapa de separação líquido-líquido, visto que neste trabalho a extração foi realizada somente com o MIBK.
- Realizar novas simulações alterando a vazão mássica de bagaço do sorgo sacarino no início do processo, uma vez que a análise de sensibilidade indicou a influência desse fator no custo do HMF.
- Simular a etapa de pré-tratamento considerando as reações de degradação da lignina.
- Simular a etapa de cogeração de energia e otimizar as simulações realizadas neste trabalho.
- Testar outras biomassas lignocelulósicas além do sorgo sacarino.
- Determinar os dados de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor para a etapa de separação de modo a validá-la.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARELLI, J. Q. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica**. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.
- ALMODARES, A.; HADI, M. R. H. S.; KHARAZIAN, Z. A. **Sweet Sorghum: Salt Tolerance and High Biomass Sugar Crop**, 2012. Disponível em: <www.intechopen.com>.
- ALVIRA, P.; PEJÓ, E. T.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4851-4861, 2010.
- APPIAH-NKANSAH, N. B.; LI, J.; ROONEY, W.; WANG, D. A review of sweet sorghum as a viable renewable bioenergy crop and its techno-economic analysis. **Renewable Energy**, v.143, p. 1121-1132, 2019.
- ASPEN TECH, **Technology That Loves Complexity**, disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus>>, acesso em 05 março. 2020.
- ATHALEY, A.; ANNAM, P.; SAHA, B.; IERAPETRITOU, M. Techno-economic and life cycle analysis of different types of hydrolysis process for the production of p-xylene. **Computers and Chemical Engineering**, v. 121, p. 685-695, 2019.
- AVA BIOCHEM. **About**. Disponível em: <<http://www.avabiochem.com/pages/en/about.php>>. Acesso em: 14 outubro. 2018.
- AVANTIUM. **YXY Technology**. Disponível em: <<https://www.avantium.com/yxy/yxy-technology/>>. Acesso em: 14 outubro. 2018.
- BARCELOS, C. A.; ANNA, L. M. M. S.; MAEDA, R. N.; JUNIOR, N. P. Utilization of saccharine, starchy and lignocellulosic fractions of sweet sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] for bioethanol production. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 54, n. 3, p. 29-46, 2011.
- BERECHE, R. P. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.
- BHUTTO, A. W.; QURESHI, K.; HARIJAN, K.; ABRO, R.; ABBAS, T.; BAZMI, A. A.; KARIM, S.; YU, G. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 122, p. 724-745, 2017.
- BÖHLING, R.; BLANK, B.; KINDLER, A.; FELDNER, C.; UMLAUF, S. **Separating off 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from reaction solutions by steam distillation**. US 2013/0345450 A1, 2013.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. **Green Chemistry**, v. 12, p. 539-554, 2010.
- CARERE, C. R.; SPARLING, R.; CICEK, N.; LEVIS, D. B. Third Generation Biofuels via Direct Cellulose Fermentation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, p. 1342-1360, 2008.

CARRASCO, C.; BAUDEL, H.; SENDELIUS, J.; MODIG, T.; ROSLANDER, C.; GALBE, M.; HAHN-HÄGERDAL, B.; ZACCHI, G.; LIDÉN, G. SO₂-Catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v.46, p. 67-73, 2010.

CARVALHO, E. G. L. **Avaliação da produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da frutose catalisada por composto de nióbio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2016.

CHANG, C.; MA, X.; CEN, P. Kinetic of levulinic acid formation from glucose decomposition at high temperature. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 5, p. 708-712, 2006.

CHHEDA, J. N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 342, 2007.

CHEN, J.; LI, K.; CHEN, L.; LIU, R.; HUANG, X.; YE, D. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. **Green Chemistry**, v. 15, p. 2490-2499, 2014.

CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, Y.; LIU, P.; LIN, H.; HAN, S. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 196-206, 2017.

CIOLACU, D. E. Biochemical modification of lignocellulosic biomass. **Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value**, Chapter 9, p. 315-350, 2018.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

DAR, R. A.; DAR, E. A.; KAUR, A.; PHUTELA, U. G. Sweet sorghum-a promising alternative feedstock for biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 4070-4090, 2018.

DASHTBAN, M.; GILBERT, A.; FATEHI, P. Recent advancements in the production of hydroxymethylfurfural. **RSC Advances**, v. 4, p. 2037-2050, 2014.

DAVIS, R.; TAO, L.; TAN, E. C. D.; BIDDY, M. J.; BECKHAM, G. T.; SCARLATA, C. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Biological Conversion of Sugars to Hydrocarbons. Golden, Colorado: **National Renewable Energy Laboratory**, 2013. Relatório Técnico. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/fy14osti/60223.pdf>>. Acesso em: 08 set. 2019.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2859, 2011

DIALLO, B.; LI, M.; TANG, C.; AMEEN, A.; ZHANG, W.; XIE, G. H. Biomass yield, chemical composition and theoretical ethanol yield for different genotypes of energy sorghum cultivated on marginal land in China. **Industrial Crops & Products**, v. 137, p. 221-230, 2019.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

DIAS, M. O. S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

DOGARIS, I.; KARAPATI, S.; MAMMA, D.; KALOGERIS, E.; KEKOS, D. Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6543-6549, 2009.

DUTTA, S.; PAL, S. Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: Combined solvent-nanocatalysis approach for biorefinery. **Biomass and Bioenergy**, v. 62, p. 182–197, 2014.

ENSLOW, K. R.; BELL, A. T. SnCl₄-catalyzed isomerization/dehydration of xylose and glucose to furanics in water. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 2839-2847, 2015.

FAN, C. et al. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2659–2665, 2011.

FAN, G.; WANG, Y.; HU, Z.; YAN, J.; LI, J.; SONG, G. Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose via a two-step process in polar aprotic solvent. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 529-535, 2018.

FAN, L. T.; LEE, Y. H.; BEARDMORE, D. R. The influence of major structural features of cellulose on rate of enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, p. 419-424, 1981.

FOCKINK, D. H.; MORAIS, A. R. C.; RAMOS, L. P.; LUKASIK, R. M. Insight into the high-pressure CO₂ pre-treatment of sugarcane bagasse for a delivery of upgradable sugars. **Energy**, v. 151, p. 536-544, 2018.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2^aed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FSD. Food Security Department. **Chapter VII sorghum: post-harvest operations**. 2007. Disponível em: < <https://www.fastonline.org> >. Acesso em: 23 janeiro. 2019

GALAVARNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n° 1, p. 248–273, 2017.

GALLO, J. M. R. et al. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. **Green Chem.**, v. 15, n. 1, p. 85–90, 2013.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **The Royal Society of Chemistry**, v. 41, p. 1538–1558, 2012.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green chemicals: A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 339-349, 2006a.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. **Green Chemistry**, v. 8, p. 701-709, 2006b.

GUO, W.; HEERES, H. J.; YUE, J. Continuous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of AlCl_3 and HCl as catalyst in a biphasic slug flow capillary microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, 2020.

GÜRBÜZ, E. I.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid using biphasic reactors with alkylphenol solvents. **ChemSusChem**, v. 5, p. 383-387, 2012.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HAN, X. GUO, Y.; LIU, X.; XIA, Q.; WANG, Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 2-13, 2019.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310-318, 2018.

HIMMEL, M. E.; DING, S. Y.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY, J. W.; FOUST, T. D. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804-807, 2007.

HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; KUAN, W. H.; LO, S. L. Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. **Energy**, v. 100, p. 137-144, 2016.

HUBER, G. W.; WEINGARTEN, R.; CHO, J.; XING, R.; CONNER JR, W. C. Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions. **ChemSusChen**, v. 5, p. 1280-1290, 2012.

ICIS - CHEMICAL INDUSTRY NEWS & CHEMICAL MARKET INTELLIGENCE. Indicative Chemical Prices A-Z. Site do Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence (ICIS), 2016. Disponível em: <<https://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>>. Acesso em: 21 nov. 2019.

JEONG, J. et al. Commercially attractive process for production of 5-hydroxymethyl-2-furfural from high fructose corn syrup. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1106–1111, 2013.

JIANG, Y.; YANG, L.; BOHN, C. M.; LI, G.; HAN, D.; MOSIER, N. S.; MILLER, J. T.; KENTTÄMAA, H. I.; ABU-OMAR, M. M. Speciation and kinetic study of iron promoted sugar conversion to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid (LA). **Organic Chemistry Frontiers**. v. 10, n. 2, p. 1388-1396, 2015.

JIAO, H.; ZHAO, X.; LV, C.; WANG, Y.; YANG, D.; LI, Z.; YAO, X. Nb₂O₅- γ -Al₂O₃ nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-9, 2016.

JING, Q.; LÜ, X. Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.16, n. 6, p. 890-894, 2008.

JONG, W. DE; MARCOTULLIO, G. Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments. **International journal of chemical reactor engineering**, v. 8, p. 1–24, 2010.

JUNQUEIRA, T. L. **Análise de viabilidade técnico-econômica de alternativas de processos de produção de etanol no Brasil**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de São Paulo, Campinas-SP, 2015.

KAZI, F. K.; PATEL, A. D.; SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A.; ANEX, R. P. Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, p. 329-339, 2011.

KIM, H.; AHN, Y.; KWAK, S. Y. Comparing the influence of acetate and chloride anions on the structure of ionic liquid pretreated lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 243-253, 2016.

KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v.15, p. 1740-1763, 2013.

KOUGIOUMTZIS, M. A.; MARIANOU, A.; ATSONIOS, K.; MICHAÏLOF, C.; NIKOLOPOULOS, N.; KOUKOUZAS, N.; TRIANTAFYLIDIS, K.; LAPPAS, A.; KAKARAS, E. Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, p. 2433-2445, 2018.

KUSTER, B. F. M. The influence of water concentration on the dehydration of d-fructose. **Carbohydrate Research**, v. 54, p. 177-183, 1977.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos**. 1ªed. v. 3. São Paulo: Blucher, 2001.

LIN, Y. C.; HUBER, G. W. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. **Energy and Environmental Science**, v. 2, p. 68-80, 2009.

LOPES, M.; DUSSAN, K.; LEAHY, J. J.; SILVA, V. T. Conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al₂O₃-promoted sulphated tin oxide as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 233–243, 2017.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemical: Chemistry and sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 505-613, 2018.

MITTAL, G. S. Food Process Modeling, Simulation and optimization. Myer Kutz (ed.), **Handbook of Farm, Dairy, and Food Machinery**, p. 449–484, 2007.

MOREAU, C.; DURAND, R.; RAZIGADE, S.; DUHAMET, J.; FAUGERAS, P.; RIVALIER, P.; ROS, P.; AVIGNON, G. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 211-224, 1996.

- MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: challenges and opportunities. **Biomass & Bioenergy**, v. 72, p. 143-183, 2015.
- MURANAKA, Y.; NAKAGAWA, H.; MASAKI, R.; MAKI, T.; MAE, K. Continuous 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in a Microreactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 10998-11005, 2017.
- NGUYEN, C. V.; LEWIS, D.; CHEN, W. H.; HUANG, H. W.; ALOTHMAN, Z. A.; YAMAUCHI, Y.; WU, K. C. W. Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass. **Catalysis Today**, v. 278, p. 344-349, 2016.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1-2, p. 1-56, 2010.
- PAREEK, N.; GILLGREN, T.; JÖNSSON, L. J. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 70-77, 2013.
- PATTIYA, A. Fast pyrolysis. **Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications**, Chapter 1, p. 3-28, 2018.
- PEREZ, G. P.; MUKHERJEE, A.; DUMONT, M. J. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1-34, 2019.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5th ed. McGraw-Hill Education. Colorado. 2002.
- PUTTEN, R. J. van.; WALL, J. C. van der; JONG, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; VRIES, J. G. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chemical Reviews**. American Chemical Society (ACS), v. 113, p. 1499-1597, 2013.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 150-159, 2016.
- RAY, R. C.; UPPULURI, K. B.; TRILOKESH, C.; LAREO, C. Sweet Sorghum for Bioethanol Production: Scope, Technology, and Economics. **Bioethanol Production From Food Crops**, cap. 5, p. 81-100, 2019.
- REGO, F.; DIAS, A. P. S.; CASQUILHO, M.; ROSA, F. C.; RODRIGUES, A. Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 375-380, 2019.
- RIGAL, L. et al. **Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural**. US4590283, 1986.
- RIGAL, L.; GASET, A.; GORRICHON, J.P. Selective conversion of D-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde using a water-solvent-ion-exchange resin triphasic system. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.20, n. 4, p-719-721, 1981.
- REGASSA, T. H.; WORTMANN, C. S. Sweet sorghum as a bioenergy crop: Literature review. **Biomass & Bioenergy**, v. 64, p. 348-355, 2014.

- RINCÓN, L. E.; BECERRA, L. A.; MONCADA, J.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis of the use of fired cogeneration systems based on sugar cane bagasse in south eastern and mid-western regions of Mexico. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, p. 189-198, 2014.
- ROCHA, M. S. R. S.; PRATTO, B.; JÚNIOR, R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 176-185, 2017.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. **Top. Catal.**, v. 52, p. 297-303, 2009.
- ROSEN, M. A. Reductions in energy use and environmental emissions achievable with utility based cogeneration: Simplified illustrations for Ontario. **Applied Energy**, v. 61, p. 163-174, 1998.
- ROSEN, M. A. Energy, environmental, health and cost benefits of cogeneration from fossil fuels and nuclear energy using the electrical utility facilities of a province. **Energy for Sustainable Development**, v. 13, p. 43-51, 2009.
- SAHA, B.; ABU-OMAR, M. M. Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. **Green Chemistry**, v. 16, p. 24-38, 2014.
- SANTOS, V. T. O.; SIQUEIRA, G.; MILAGRES, A. M. F.; FERRAZ, A. Role of hemicellulose removal during dilute acid pretreatment on the cellulose accessibility and enzymatic hydrolysis of compositionally diverse sugarcane hybrids. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 722-730, 2018.
- SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19-27, 2012.
- SATLEWAL, A.; AGRAWAL, R.; BHAGIA, S.; SANGORO, J.; RAGAUSKAS, A. J.; Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 8, p. 2032-2050, 2018.
- SEIDL, P. R.; GOULART, A. K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 48-53, 2016.
- SIGMA-ALDRICH. **Properties**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/h40807?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 02 fevereiro. 2019.
- SIPOS, B.; RÉCZEY, J.; SOMORAI, Z.; KÁDÁR, Z.; DIENES, D.; RÉCZEY, K. Sweet sorghum as feedstock for ethanol production: Enzymatic hydrolysis of steam-pretreated bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 153, n. 1-3, p. 151-162, 2009.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SUBHEDAR, P. B.; RAY, P.; GOGATE, P. R. Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 140-150, 2018.

SUN, S.; SUN, S.; CAO, X.; SUN, R. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 49-58, 2016.

SUN, Y.; CHENG, J. J. Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1599-1606, 2005.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, p. 1-13, 2010.

TORRES, A. I.; DAOUIDIS, P.; TSAPATIS, M. Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study. **Energy & Environmental Science**, v. 3, p. 1560-1572, 2010.

TORRES, A. I.; TSAPATIS, M.; DAOUIDIS, P. Biomass to chemicals: Design of an extractive-reaction process for the production of 5-hydroxymethylfurfural. **Computers and Chemical Engineering**, v. 42, p. 130-137, 2012.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAUWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis and design of chemical processes**. 3^a ed. New Jersey. Prentice Hall. 987p. 2008.

VEGI, S.; SHASTRI, Y. Optimal control of dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis for processing lignocellulosic feedstock. **Journal of Process Control**, v. 56, p. 100-111, 2017.

VENKATESWARAN, K.; ELANGOVAR, M.; SIVARAJ, N. Origin, Domestication and Diffusion of Sorghum bicolor. **Breeding Sorghum for Diverse End Uses**, 2019.

WANG, T.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chemistry**, v. 16, n^o 2, p. 548-572, 2014.

WEB OF SCIENCE. **Clarivate Analytics**. Disponível em: <http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=7E8Xq4SMCBOWeuSOypB&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true>. Acesso em: 10 janeiro. 2020.

WEIQI, W.; SHUBIN, W. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of lewis and bronsted acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 389-398, 2017.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. **National Renewable Energy Laboratory-NREL**, 1996.

WU, Q. et al. Catalytic dehydration of carbohydrates on in situ exfoliatable layered niobic acid in an aqueous system under microwave irradiation. **ChemSusChem**, v. 6, n. 5, p. 820-825, 2013.

YAN, H. et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1558-1563, 2009.

YANG, F. et al. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3424-3429, 2011.

- YANG, L.; TSILOMELEKIS, G.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G. Mechanism of Brönsted Acid-Catalyzed Glucose Dehydration. **ChemSusChem**, v. 8, n. 8, p. 1334-1341, 2015.
- YOO, C. G.; MENG, X.; YUNQIAO, P.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 301, 122-132, 2020.
- YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W. Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 716-732, 2017.
- ZAKARIA, M. R.; HIRATA, S.; HASSAN, M. A. Hydrothermal pretreatment enhanced enzymatic hydrolysis and glucose production from oil palm biomass. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 142-148, 2015.
- ZHANG, X.; LIU, H.; SAMB, A.; WANG, G. CFD simulation of homogeneous reaction characteristics of dehydration of fructose to HMF in micro-channel reactors. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1340-1349, 2018.
- ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, 2015.
- ZHAO, H.; JONES, C. L.; BAKER, G. A.; XIA, S.; OLUBAJO, O.; PERSON, V. N. Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis. **Journal of Biotechnology**, v. 139, n. 1, p. 47-54, 2009.
- ZHU, L.; O'DWYER, J. P.; CHANG, V. S.; GRANDA, C. B.; HOLTZAPPLE Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3817-3828, 2008.