

ALEXANDRA JAQUES ESPOSITO

**ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR $NbPO_4 \cdot nH_2O$ NA CONVERSÃO
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM FURFURAL**

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

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo

Coorientadores: Diego Morais Chaves
Jussara Valente Roque

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

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

T

E77e
2022

Esposito, Alexandra Jaques, 1997-

Estudo da reutilização do catalisador NbOPO₄.nH₂O na conversão do bagaço de cana-de-açúcar em furfural / Alexandra Jaques Esposito. – Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (53 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 45-51.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.439>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Catálise. 2. Furaldeído. 3. Cana-de-açúcar. 4. Fosfato de nióbio. I. Teófilo, Reinaldo Francisco, 1978-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 547.215

Bibliotecário(a) responsável: Euzebio Luiz Pinto CRB 6/3317

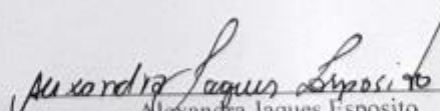
ALEXANDRA JAQUES ESPOSITO

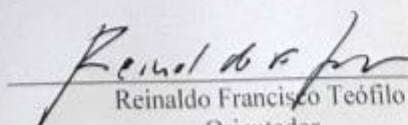
**ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR $NbPO_4 \cdot nH_2O$ NA CONVERSÃO
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR EM FURFURAL**

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

APROVADA: 06 de junho de 2022.

Assentimento:


Alexandra Jaques Esposito
Autora


Reinaldo Francisco Teófilo
Orientador

*Aos meus pais, Deliana e Elias
Aos meus avós, Maria da Penha e Sebastião
Ao meu amor, Vinicius
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais Deliana Macedo Jaques e Elias Flaviano Basto. Para vocês os meus maiores agradecimentos! Sem o apoio, a ajuda, o conforto emocional e toda motivação que vocês me deram, nada disso seria possível. Obrigada por sempre lutarem por mim e comigo, na busca pelos meus sonhos e objetivos.

Ao Diego Morais Chaves, por todo auxílio, paciência, por todos os ensinamentos, e companheirismo, você foi essencial no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Reinaldo Francisco Teófilo, obrigada por me tornar uma pesquisadora melhor e me tornar mais crítica e resiliente.

A todos meus colegas do MCDAlab, pelas conversas, pelos cafés, pelas risadas e por terem me acolhido tão bem.

A meu amor, Vinicius de Holanda Pasolini, obrigada por sempre estar do meu lado, me apoiando e sendo meu porto-seguro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos;

Todos vocês contribuíram direta ou indiretamente para minha formação e para construção deste projeto tão grande da minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Obrigada!

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”

(Josué 1:9)

RESUMO

ESPOSITO, Alexandra Jaques, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2022. **Estudo da reutilização do catalisador $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na conversão do bagaço de cana-de-açúcar em furfural.** Orientador: Prof. Reinado Francisco Teófilo. Coorientadores: Diego Morais Chaves e Jussara Valente Roque.

O estudo do reuso do catalisador fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, abreviado como NbP) na produção de furfural a partir do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) em meio aquoso é o objetivo deste trabalho. O catalisador heterogêneo NbP foi explorado para hidrolisar a hemicelulose do BCA e desidratar seu principal carboidrato liberado, *i.e.*, a xilose, em furfural. A relação biomassa / catalisador e o tempo de reação foram fixadas em 1/1 e 5 h. Duas temperaturas foram estudadas, *i.e.*, 110 e 150 °C. Os compostos foram separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Ao final de cada reação o catalisador foi separado da BCA por peneiração e tratado com (A) água, (B) 5 mL de acetona ou (C) calcinado a 500 °C por 5h. Após o tratamento o catalisador foi reutilizado por mais um ciclo. Os licores do primeiro e segundo ciclos foram analisados usando o HPLC. O tratamento (A) foi escolhido pois apresentou rendimentos de furfural de 76 g kg⁻¹ e recuperação de catalisador igual a 92 % em reações a 150 °C. A fim de analisar a atividade do catalisador durante 4 ciclos de reuso e o impacto no rendimento de furfural, reações foram conduzidas em um reator de alta pressão a 150 °C e 700 RPM. As massas de BCA e o volume de água foram ajustados a cada ciclo, com um rendimento de furfural igual a 73,63 g kg⁻¹ para o último ciclo. Estes valores de rendimento foram consistentes durante todos os ciclos de reuso. Em um último estudo, a reposição de catalisador foi realizada a cada ciclo mantendo a proporção de massa de NbP inicial constante nos ciclos, sem que fosse necessário um ajuste de BCA e o volume de água. Este estudo levou a rendimentos de furfural similares aos anteriores, 74,56 g kg⁻¹ para o último ciclo, porém com melhor recuperação. A reposição do catalisador apresentou uma economia de 64,9% de NbP durante a execução das reações. Por fim, uma titulação potenciométrica com *n*-butilamina foi executada para determinar o potencial de NbP. Os resultados obtidos para o catalisador *i*) com o catalisador íntegro, *ii*) após reuso e *iii*) após reuso e com reposição foram respectivamente 406,0; 341,0 e 355,8 mV, indicando que não há diferença significativa de potencial e que o catalisador mantém suas propriedades ácidas mesmo após consecutivas reações de reuso.

Palavras-Chave: Furfural. Cana-de-açúcar. Fosfato de Nióbio.

ABSTRACT

ESPOSITO, Alexandra Jaques, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2022. **Study of the reuse of NbOPO₄.nH₂O catalyst in the conversion of sugarcane bagasse into furfural.** Advisor: Reinaldo Francisco Teófilo. Co-advisers: Diego Morais Chaves and Jussara Valente Roque.

The study of the reuse of the niobium phosphate catalyst (NbOPO₄.nH₂O, abbreviated as NbP) in furfural production from sugarcane bagasse (BCA) in an aqueous medium is the objective of this work. The heterogeneous NbP catalyst was exploited to hydrolyze the BCA biopolymers and dehydrate the main released carbohydrate, i.e., xylose, into furfural. The biomass/catalyst ratio and reaction time were set at 1:1 and 5 h. The studied temperatures were 110 and 150 °C. The compounds were separated and quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC). At the end of each reaction, the catalyst was separated from the BCA by sieving and treated with (A) water, (B) 5 mL of acetone, or (C) calcined at 500 °C for 5 h. After the treatment, the catalyst was reused for another cycle. The first and second cycle liquors were analyzed using HPLC. Treatment (A) was chosen because it presented furfural yields of 76 g kg⁻¹ and catalyst recovery equal to 92 % in reactions at 150 °C. In order to analyze the catalyst activity during 4 reuse cycles and the impact on furfural yield, reactions were carried out in a high-pressure reactor at 150 °C and 700 RPM. BCA masses and water volume were adjusted for each cycle, resulting in a furfural yield equal to 73.63 g kg⁻¹ for the last cycle. These yield values remained consistent throughout all reuse cycles. In a previous study, the catalyst replacement was performed at each cycle, keeping the initial NbP mass ratio constant without adjusting BCA and the volume of water. This study yielded furfural yields similar to those obtained previously, 74.56 g kg⁻¹ for the last cycle, but with better recovery values. This study showed a saving of 64.9% of NbP during the execution of the reactions. Finally, a potentiometric titration with n-butylamine was performed to determine the NbP potential. The results obtained *i)* with the intact catalyst, *ii)* after reuse, and *iii)* after reuse and with replacement were respectively 406.0; 341.0, and 355.8 mV. The results indicate no significant difference in potential and that the catalyst maintains its acidic properties even after consecutive reuse reactions.

Keywords: Furfural. Sugar cane. Niobium phosphate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura simplificada da Celulose	15
Figura 2-Estrutura da Hemicelulose	15
Figura 3- Estrutura da lignina.....	16
Figura 4-Produção em milhões de tonelada de cana-de-açúcar por País	17
Figura 5-Representação esquemática simplificada para obtenção de moléculas plataforma a partir de Hemicelulose e Celulose.....	18
Figura 6. Fórmula estrutural da molécula de furfural.....	18
Figura 7-Caminhos para a conversão de furfural como molécula de plataforma em produtos químicos e combustíveis.....	19
Figura 8-Representação esquemática simplificada da conversão de xilana em furfural	21
Figura 9-Via acíclica para obtenção de furfural a partir da xilose	21
Figura 10-Mecanismo cíclico de desidratação de xilose para furfural inicialmente através da protonação do oxigênio na posição (A) C1 e (B) no átomo C2	22
Figura 11-Possíveis reações no processo de produção de furfural.....	22
Figura 12-Representação esquemática da ciclodesidratação de xilose para furfural sobre catalisador ácido de Brønsted e Lewis	23
Figura 13-Estrutura modelo do NbPO ₄	25
Figura 14. Propriedades ácidas NbPO ₄	25
Figura 15 Reações Catalíticas em vidro hermético.	27
Figura 16. Componentes e estrutura do reator de alta pressão	30
Figura 17-Cromatogramas dos padrões ¹	33
Figura 18-Rendimento de Xilose e Fufural a 110 e 150 °C, com e sem adição de NbP ¹	34
Figura 19-Perfil termogravimétrico, e curvas ATG/DTG A: BCA, B:BCA + NbP. , C: NbP	35
Figura 20-Rendimentos de xilose e furfural após os tratamentos A, B e C a 110 °C e 150 °C. A: lavagem com água, B: lavagem com acetona, C: calcinação ¹	36
Figura 21- Recuperação de NbP após diferentes pré-tratamentos, A: lavagem com água, B: lavagem com acetona, C: calcinação ^a	37
Figura 22-Gráfico de Pareto obtido para a obtenção de furfural a partir de BCA em reator de bancada de ultra-alta pressão.....	38

Figura 23- Rendimento de furfural após cinco ciclos consecutivos usando-se catalisador recuperado ¹	39
Figura 24-A: Análise termogravimétrica do NbP recuperado a cada ciclo B: massa de NbP perdida a cada ciclo a 400°C.....	40
Figura 25- Recuperação do NbP ao longo de cinco ciclos da reação de obtenção do furfural a partir do BCA ¹	40
Figura 26-A: Rendimento de furfural durante o reuso com reposição de catalisadora, B: Recuperação do NbP e adição de catalisador novo ao longo dos ciclos de reuso ¹	41
Figura 27-Gráfico referente a recuperação de NbP referente a i) massa de catalizador diminuindo ao longo dos ciclos (MCD) e ii) massa de catalizador constante em todos os ciclos (MCC).....	42
Figura 28- Curva de titulação para:NbP novo, NbP após reuso, e NbP após adição de catalisador novo	44

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	Biomassa lignocelulósica	13
2.1.1	Celulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n :	14
2.1.2	Hemicelulose (C ₅ H ₈ O ₄) _m :	15
2.1.3	Lignina [C ₉ H ₁₀ O ₃ (OCH ₃) _{0.9-1.7}] _x	15
2.2	Bagaço de cana-de açúcar.....	16
2.3	Furfural	18
2.4	Catalisador fosfato de nióbio.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1	Materiais	26
3.2	Métodos	26
3.2.1	Calibração do HPLC.....	26
3.2.2	Reações Catalíticas	27
3.2.3	Tratamentos para recuperação do catalisador.....	28
3.2.4	Estudo das variáveis da reação em reator de bancada	30
3.2.5	Experimentos de reuso e de reposição do catalisador	31
3.2.6	Comparação da força ácida do catalisador após o reuso	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Calibração do HPLC.....	32
4.2	Atividade do Catalisador	33
4.3	Análises termogravimétricas	34
4.4	Recuperação do Catalisador	35
4.5	Estudo das variáveis agitação e temperatura em reator de bancada	37
4.6	Reuso do Catalisador	39
4.6.1	Recuperação e reuso com reposição do catalisador.....	41
4.7	Determinação da acidez do catalisador	43
5	CONCLUSÃO.....	45
6	REFERÊNCIAS	45
7	APÊNDICE A	52
8	APÊNDICE B:.....	52

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis de energia tem se tornado uma pauta cada vez mais urgente, visto que a economia global é altamente dependente de recursos fósseis, sejam estes para a produção de combustíveis ou bens de consumo. A exploração contínua dessas fontes, juntamente com a degradação ambiental, o esgotamento de recursos, e a alta nos preços do petróleo tem impulsionado pesquisas sobre fontes alternativas (Londono- Pulgarin *et al.*, 2021). Nesse contexto se destaca a biomassa vegetal como o recurso sustentável mais abundante do planeta, e apresenta um grande potencial na produção de produtos químicos de valor agregado e biocombustíveis (Fang *et al.*, 2019).

Uma das fontes mais disponíveis de biomassa é a lignocelulósica, cujos componentes principais são celulose, hemicelulose e lignina (Rosatella *et al.*, 2011). A celulose é um polímero de cadeia linear unido através de ligações β glicosídicas (1-4), a hemicelulose é um heteropolímero composto principalmente de unidades de xilose, e a lignina um polímero amorfo contendo monômeros fenilpropanólicos (Pholjaroen *et al.*, 2013). Para viabilizar o aproveitamento estrutural da biomassa lignocelulósica, é necessário a separação destes componentes (Behrens *et al.*, 2013).

O bagaço de cana de açúcar é um exemplo de biomassa lignocelulósica constituída em maior parte de celulose e hemicelulose. A hemicelulose é responsável por 20,6 -35,8 % de sua composição (Barbosa *et al.*, 2021), sendo D-xilose o principal açúcar presente em sua estrutura. Esse açúcar é amplamente utilizado na indústria de alimentos e vem sendo explorado como substrato para a produção de uma variedade de compostos por processos químicos ou biotecnológicos (Mika *et al.*, 2018).

Outra molécula promissora que pode ser obtida a partir da xilose liberada do bagaço de cana é o furfural. O furfural possui uma ampla gama de aplicações industriais nos setores farmacêuticos, agroquímicos e no desenvolvimento de uma nova geração de biocombustíveis e bioplásticos (Zhang *et al.*, 2017).

O processo industrial para a obtenção de furfural consiste na hidrólise e desidratação de pentoses (como por exemplo, a xilose) na presença de catalisadores homogêneos, principalmente ácidos minerais tais como o ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico. Porém, esses catalisadores podem apresentar uma série de problemas como a dificuldade de separação e reutilização, corrosão de equipamentos, altos impactos ao meio ambiente e à saúde humana, e uma baixa seletividade na reação (De Carvalho *et al.*, 2019; Pholjaroen *et al.*, 2013).

Nesse contexto, o uso de catalisadores sólidos ácidos, como o fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), aqui chamado de NbP, surge como uma alternativa para a produção de furfural por apresentar diversas vantagens: são de fácil separação, ecologicamente corretos, tolerantes à água e possuem propriedades únicas de acidez de Bronsted-Lewis que os tornam resistentes a altas temperaturas, além da possibilidade de reutilização (Wei *et al.*, 2019).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o reuso do catalisador NbP após sucessivas reações de hidrólise do bagaço de cana de açúcar na produção de furfural. Especificamente, os objetivos foram: *i*) Produzir furfural a partir do bagaço de cana; *ii*) Avaliar diferentes tratamentos para o reuso do fosfato nióbio; *iii*) Otimizar o processo da reação em reator hidrotérmico de bancada; *iv*) Estudar a recuperação e o reuso do fosfato de nióbio após vários ciclos de reação; *v*) estudar a reutilização do fosfato de nióbio após reposição de catalisador r a cada ciclo de reação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica, é um recurso renovável e neutro em carbono uma vez que o dióxido de carbono emitido durante sua conversão em energia, representa o carbono capturado durante a fotossíntese (Wyman, 1999). Suas fontes incluem resíduos agrícolas, municipais, florestais e gramíneas. Com rendimento global de aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas por ano, pode ser considerada um recurso com grande potencial para compensar ou substituir os combustíveis fósseis (Gunasekaran *et.al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).

Uma das maiores vantagens das matérias-primas lignocelulósicas, em relação a outras fontes de biomassa, é não ser comestível. Portanto, não competem com o suprimento de alimentos, como é o caso por exemplo, do milho e da soja. Além disso, os resíduos lignocelulósicos são acumulados todos os anos em grandes quantidades, e seu descarte inadequado no solo ou em aterro pode causar sérios problemas ambientais (Isikgor *et al.*, 2015).

Os principais polímeros que compõe a biomassa lignocelulósica são celulose, hemicelulose e lignina, em proporções que podem variar de acordo com a fonte (Tabela 1). Esses polímeros conferem a biomassa uma recalcitrância que está diretamente ligada à sua estrutura e às interações entre seus componentes (Woiciechowski, *et al.*, 2020).

Tabela 1. Proporção de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes fontes de biomassa lignocelulósicas

Biomassa Lignocelulósica	Fonte	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Madeira	Pinus	50,2	21,3	22,5	(Li <i>et al.</i> ,2021)
	Eucalipto	54,1	18,4	21,5	(Isikgor, <i>et.al.</i> ,2015)
Resíduos Agrícolas	Palha de milho	35,0	20,0	12,0	(Glinska <i>et al.</i> ,2021)
	Bagaço de cana de açúcar	35,0-46,4	20,6-35,8	15,7-28,6	(Barbosa, <i>et al.</i> ,2021)
	Palha de trigo	35,0	22,3	15,6	(Bolado-Rodríguez, <i>et al.</i> , 2016)
Gramíneas	Capim-elefante	47,0	31,0	22,0	(Reddy, <i>et al.</i> ,2018)
	Sorgo	35,6	23,6	20,7	(Jung, <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: O autor, 2022.

Dentre os constituintes da biomassa, a hemicelulose se destaca visando a obtenção de produtos químicos de valor agregado, uma vez que consiste em um polímero curto e altamente ramificado.

Por conta de sua natureza amorfa e grau de polimerização muito menor em relação a celulose e lignina, a hemicelulose é mais instável, degradando-se facilmente quando submetida a tratamentos térmicos, ou a processos de hidrólise (Luo *et al.*, 2019; Qaseem *et al.*, 2021).

A utilização efetiva da hemicelulose na biomassa lignocelulósica inclui sua dissolução seletiva a partir da biomassa bruta e na formação de produtos alvo derivados (Luo *et al.*, 2019).

Nas paredes das células vegetais, acredita-se que a hemicelulose adere à celulose por meio de ligações de hidrogênio, e a lignina por meio de ligações covalentes, permitindo que a hemicelulose forme redes altamente resistentes com a celulose (Agger *et al.*, 2014; Langan *et al.*, 2013). A extração da hemicelulose acaba se restringido devido as interações físicas e / ou covalentes com outros componentes da parede celular, portanto, o desenvolvimento de métodos eficazes para a conversão seletiva de hemicelulose em produtos-alvo com alto rendimento e seletividade é crucial para facilitar a sua utilização, evitando a decomposição significativa de celulose e lignina (Luo, *et al.*, 2019).

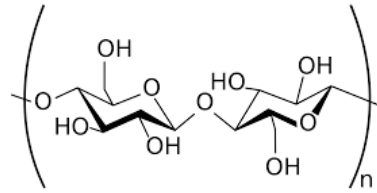
2.1.1 Celulose (C₆H₁₀O₅)_n :

A celulose (Fig.1) é o principal componente estrutural das paredes de células vegetais da biomassa lignocelulósica, sendo o polímero mais abundante na natureza.

Sua cadeia linear de unidades repetidas de β-D-glucopiranoose unidas covalentemente por ligações glicosídicas β- (1, 4) conferem rigidez e estabilidade à parede celular (Kumar *et al.*, 2018, Woiciechowski *et al.*, 2020).

A unidade de repetição da cadeia de celulose é o dissacarídeo celobiose (Isikigor, *et al.*, 2015). Na celulose, cada unidade de D-glucopiranoose possui três grupos hidroxila, que são altamente reativos e, portanto, conferem à celulose várias propriedades características, como hidrofiliabilidade e biodegradabilidade.

Além disso, as interações de grupos hidroxila também formam extensas redes de ligações de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares que ligam as cadeias de celulose fortemente formando uma estrutura cristalina e microfibrilada (Ashokkumar, *et al.*, 2022, Woiciechowski, *et al.*, 2020).

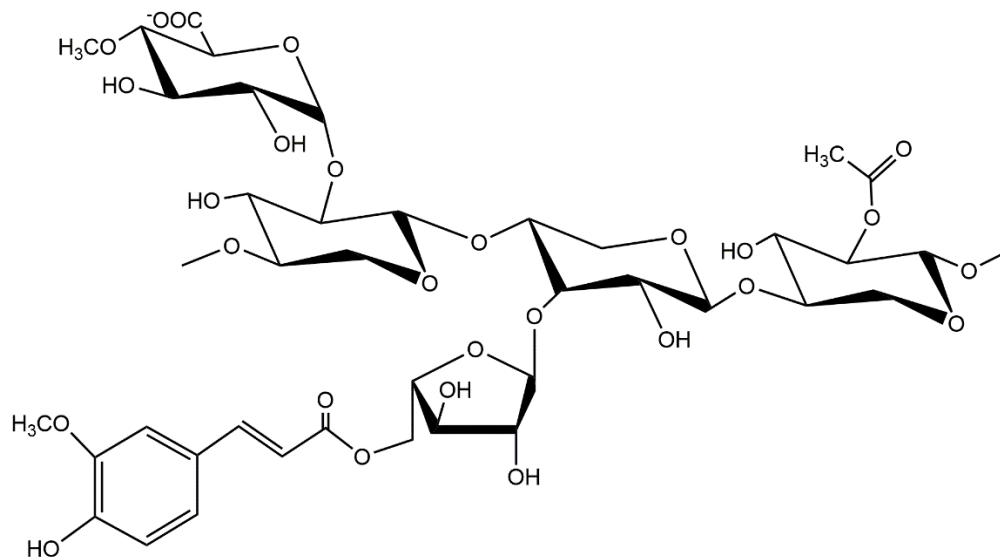
Figura 1- Estrutura simplificada da Celulose

Fonte: Santos *et al.*, 2012

2.1.2 Hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_m:

As hemiceluloses (Fig.2) são polímeros heterogêneos ramificados de pentoses (D-xilose, D-arabinose), hexoses (D-manose, D-glicose, D-galactose) e ácidos (glucurônico e galacturônico) (Khemthong *et al.*, 2020).

A hemicelulose possui peso molecular inferior a celulose e suas ramificações mais curtas e estrutura amorfa a tornam mais suscetível a processos de pré-tratamento e hidrólise, sendo a primeira fração de biomassa a ser degradada. (Agbor, *et al.*, 2011; Woiciechowski *et al.*, 2014).

Figura 2- Estrutura da Hemicelulose

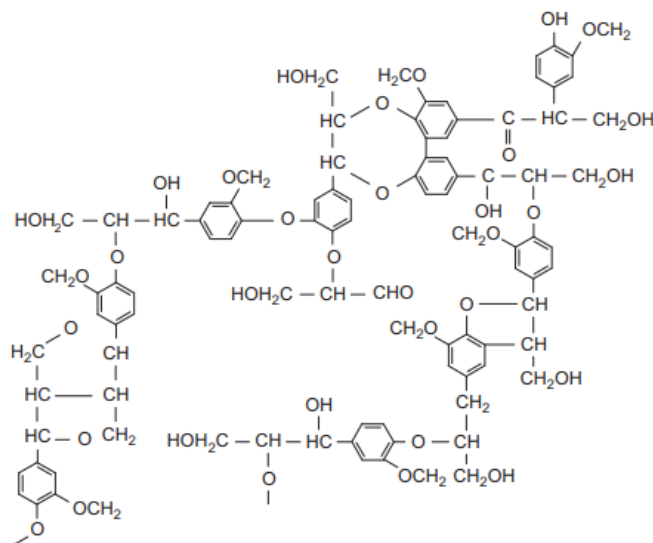
Fonte: S. Machmudah *et al.*, 2017

2.1.3 Lignina [$C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}$]_x

A lignina (Fig. 3) é o terceiro principal constituinte das paredes celulares da biomassa lignocelulósica.

É um polímero hidrofóbico, com uma estrutura amorfa que envolve cadeias de celulose e hemicelulose, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência às estruturas das plantas, sendo o principal fator na recalcitrância da biomassa. Sua natureza aromática resulta das diferentes unidades de fenilpropano (álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) presentes em sua estrutura (Hendriks *et al.*, 2009)

Figura 3- Estrutura da lignina



Fonte: Hendriks e Zeeman, 2009

2.2 Bagaço de cana-de-açúcar

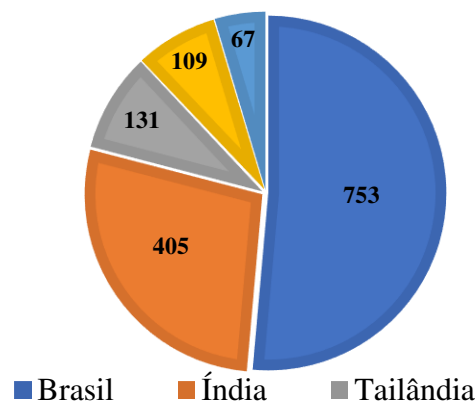
O Bagaço de cana de açúcar (BCA), resíduo lignocelulósico produzido pelas usinas sucroalcooleiras após a extração do caldo da cana-de-açúcar, é composto por cerca de 65% de polissacarídeos e com grande potencial para geração de biocombustíveis e produtos de alto valor agregado (Silveira *et al.*, 2018).

No início da década de 70 no Brasil, houve a implementação do programa Proálcool, que visava a substituição dos combustíveis fósseis por uma fonte renovável (etanol hidratado). Nesta época o BCA era considerado como resíduo e, como tal, era descartado por meio de sua queima em caldeiras, gerando parte da energia elétrica utilizada pela fábrica de produção. Ainda hoje, boa parte BCA é utilizado para geração de energia e seu potencial energético não é completamente explorado (Bizzo *et al.*, 2014)

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar seguido pela, Tailândia, China e Paquistão (Fig. 4). Em 2019 a produção mundial de cana-de-açúcar totalizou

1,9 bilhão de toneladas sendo a terceira *commodity* mais produzida no mundo (Miranda *et al.*, 2021). Portanto, considerando que cada tonelada de cana gera cerca de 270 kg de bagaço, a safra mundial de 2019 produziu cerca de 526 milhões de toneladas de BCA, tornando cada vez maior a necessidade de um aproveitamento efetivo desta matéria-prima em países nos quais sua produção é extensa. Do ponto de vista da biorrefinaria, o BCA acaba sendo o recurso economicamente mais viável devido à sua alta produção, facilidade logística e composição química (Miranda *et al.*, 2021; Barbosa *et al.*, 2021).

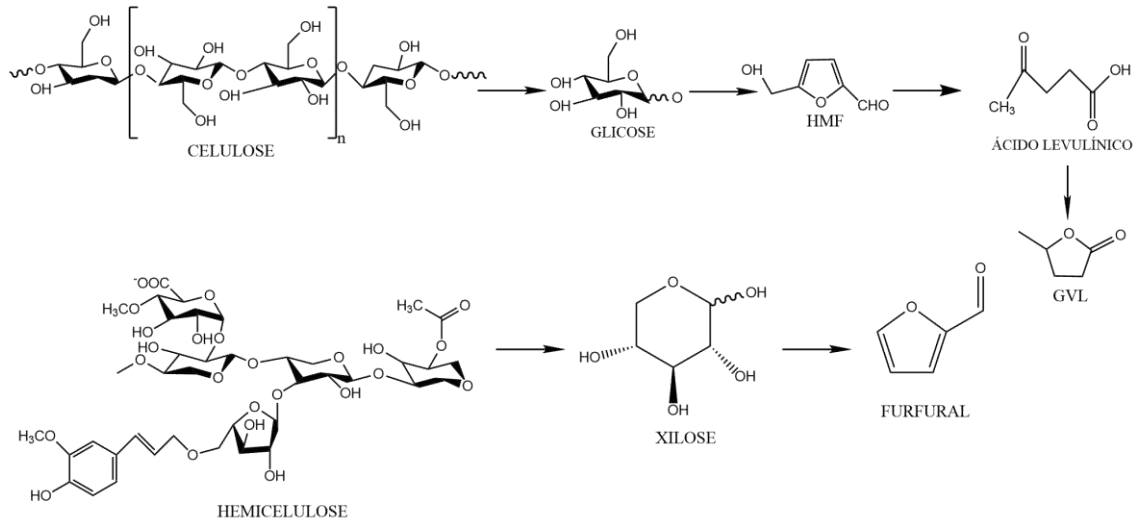
Figura 4-Produção em milhões de tonelada de cana-de-açúcar por País



Fonte: Adaptado de Miranda *et al.*, 2021.

A composição química do BCA pode variar de 1-15% de extrativos, 1-8% de cinzas, 34-55% de celulose, 15,7-28,6% de hemicelulose e 17-32% de lignina (Szczerbowski *et al.*, 2014). Os altos teores de celulose e hemicelulose presentes no BCA apontam um grande potencial para a geração de combustíveis de segunda geração (etanol 2G) (Barbosa *et al.*, 2021, Dionísio *et al.*, 2021) bem como a formação de produtos de alto valor agregado. Por exemplo, a partir da celulose, é possível a despolimerização da glicose e subsequente formação de hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico, e gama-valerolactona (GVL). Além disso, as pentoses presentes na hemicelulose (xilose e arabinose), atuam como substratos para obtenção de furfural (Fig. 5) (Girisuta *et al.*, 2013; Barbosa *et al.*, 2021).

Figura 5-Representação esquemática simplificada para obtenção de moléculas plataforma a partir de Hemicelulose e Celulose.



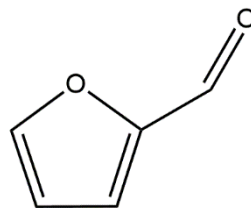
Fonte: Adaptado de Girisuta *et al.*, 2013.

Já os extrativos são substâncias que não fazem parte da estrutura polimérica da biomassa e podem ser analisados extraíndo-os com diferentes solventes, como água, etanol e tolueno. As cinzas, por sua vez, são formadas por compostos inorgânicos encontrados no bagaço, cuja composição depende da variedade da planta, o tipo de solo, e os métodos de fertilização. Os principais elementos que as compõe são sílica, potássio, cálcio e magnésio (Bizzo *et al.*, 2014).

2.3 Furfural

O Furfural (Fig.6) também denominado 2-furaldeído ou furfuraldeído é um anel de furano heteroaromático com um grupo funcional aldeído, possui um odor aromático que lembra amêndoas (Yan, *et al.*, 2014), e uma coloração amarelo claro quando recém destilado, que pode variar para marrom escuro devido à exposição à luz solar e ao ar (Sherif *et al.*, 2021)

Figura 6. Fórmula estrutural da molécula de furfural



Fonte: O autor, 2022

Além disso, furfural apresenta uma boa seletividade como solvente para compostos aromáticos e, em geral, insaturados, e sua polaridade intermediária o faz parcialmente solúvel em substâncias altamente polares e não polares (Mariscal *et al.*, 2016). As propriedades físico-químicas gerais do furfural são fornecidas na Tabela 2

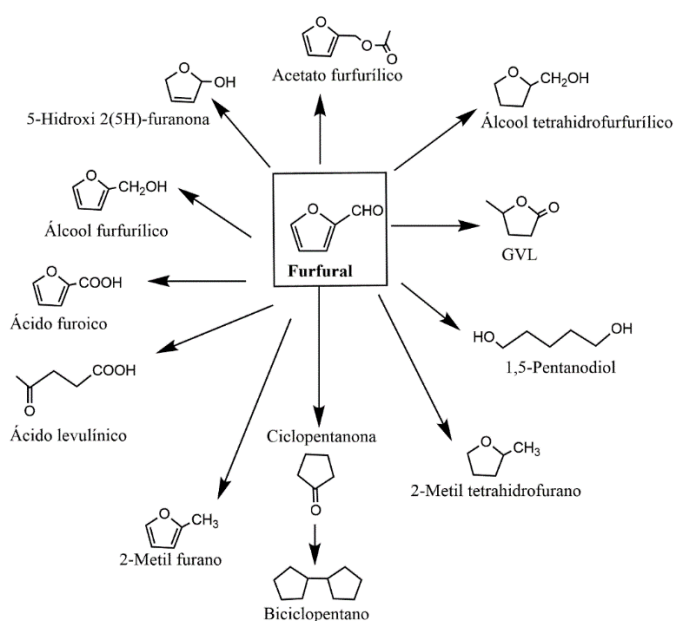
Tabela 2. Propriedades físico-químicas do furfural

Propriedade	
Fórmula molecular	$C_5H_4O_2$
Massa Molecular	$98,085 \text{ g mol}^{-1}$
Densidade	$1,1594 \text{ g cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de fusão	$-36,5$ a $-38,1 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de ebulição	$161,7 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de vapor	$2,21 \text{ mm Hg}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: Yan *et al.*, 2014.

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) identificou o furfural como sendo um dos 12 principais produtos de valor agregado, alcançando uma produção de cerca de 300.000 toneladas por ano (Luo *et al.*, 2019). É empregado como uma molécula chave para as indústrias química e de combustível, na substituição de compostos orgânicos de base fóssil, produção de resinas, lubrificantes, adesivos e plásticos, além de ser substrato na obtenção de produtos químicos de valor agregado, tais como, álcool furfurílico, álcool tetrahydrofurfurílico, ácido furanóico e tetrahydrofurano (Fig. 7) (Uppal *et al.*, 2011).

Figura 7- Caminhos para a conversão de furfural como molécula de plataforma em produtos químicos e combustíveis



Fonte: Luo *et al.*, 2019

O processo comercial para a produção de furfural baseia-se na utilização de um reator, em batelada ou contínuo, no qual estes resíduos são tratados com um ácido para converter a fração de hemicelulose em xilose, que por sua vez é desidratada para a formação de furfural. Este processo teve início em 1921 pela Quaker Oats empregando um sistema em batelada, ácido sulfúrico diluído como catalisador e cascas de aveia como matéria-prima (Mamman *et al.*, 2008; Cai *et al.*, 2013). Seguindo o processo Quaker Oats, outros processos de produção de furfural foram sendo desenvolvidos como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Processos industriais para produção de furfural

Processo	Matéria -Prima	Condições
WestPro	Espiga de milho	160-165 °C, ácido sulfúrico
SupraYield	Madeira	230-250 °C, ácido sulfúrico
Rosenlew	Bagaço	180 °C, ácido acético e ácido fórmico
DuPont	Espiga de milho	100-250 °C, ácido sulfúrico
Shell Oil Company	BCA	150-200 °C, ácido clorídrico
Quaker Oats	Casca de aveia	153 °C, ácido sulfúrico

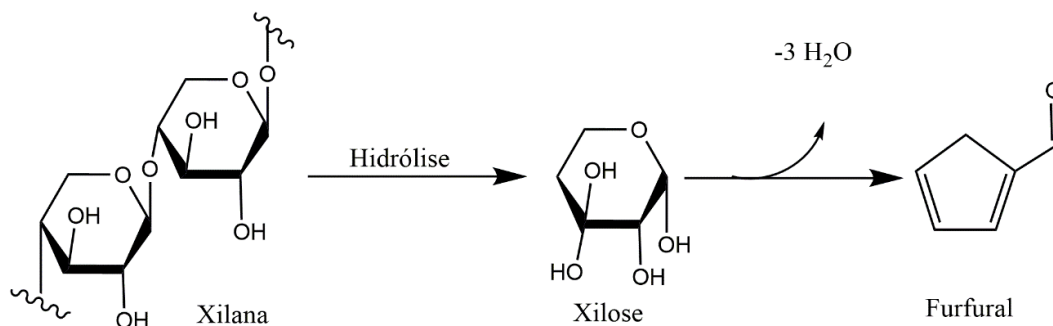
Fonte: Lee *et al.*, 2021.

Nos processos ilustrados acima é possível observar que a produção de furfural ocorre na presença de um catalisador ácido homogêneo, entretanto, o uso desses ácidos acarreta diversos problemas, principalmente em termos de segurança operacional, corrosão de equipamentos e destinação de resíduos, oriundos da neutralização de ácidos. Além disso, na prática industrial, tais processos operam com rendimentos limitados, em torno de 50%. (Bernal *et al.*, 2015).

Todas as limitações mencionadas dificultaram a expansão e modernização da indústria de furfural sendo de extrema importância um profundo conhecimento das abordagens mecânicas para a produção do furfural, bem como entender como a escolha do catalisador e do solvente influencia no rendimento e na sustentabilidade da produção (Catrinck *et al.*, 2018).

Em geral, a via do mecanismo de obtenção do furfural ocorre pela catálise ácida em várias etapas (Fig. 8). Primeiramente, a xilana (polissacarídeo feito de unidades de xilose) é hidrolisada em monômeros de xilose seguido por sua desidratação em furfural, em que três moléculas de água são consecutivamente removidas da molécula do açúcar (Mariscal *et al.*, 2016).

Figura 8-Representação esquemática simplificada da conversão de xilana em furfural

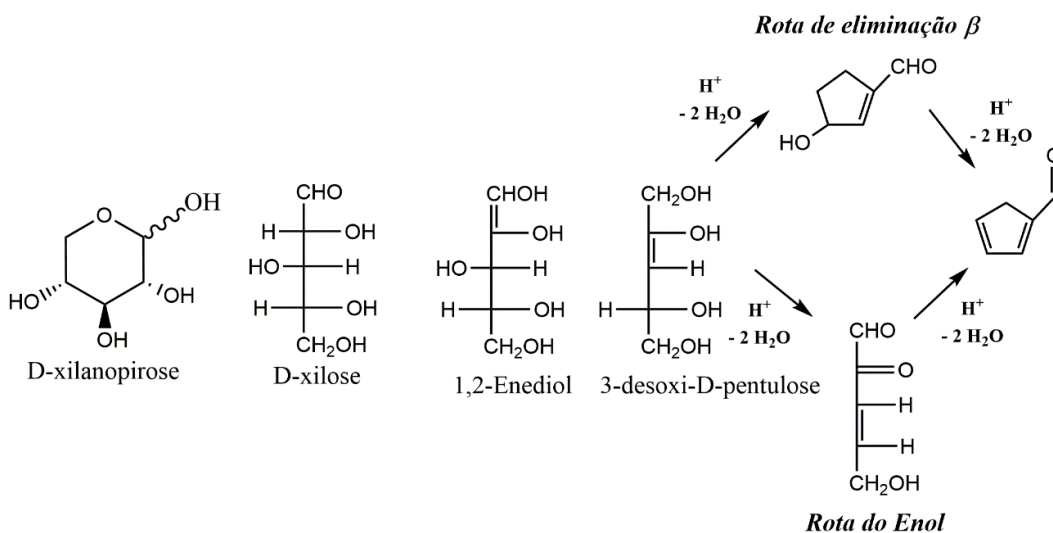


Fonte: Adaptado de Ye *et al.*, 2021.

Para compreender melhor o processo de desidratação de xilose em furfural, duas rotas possíveis foram discutidas, uma cíclica e outra acíclica, ambas bem aceitas na comunidade científica.

Na via de conversão acíclica (Fig. 9) uma pentose de cadeia aberta se transforma em um intermediário 1,2-enediol seguida por sua desidratação consecutiva via enolização e ciclização (rota "enol"). A formação de furfural, também pode ocorrer através de um intermediário cíclico que pode facilmente sofrer reidratação para formar furfural (rota de "eliminação β") (Mika *et al.*, 2018).

Figura 9-Via acíclica para obtenção de furfural a partir da xilose

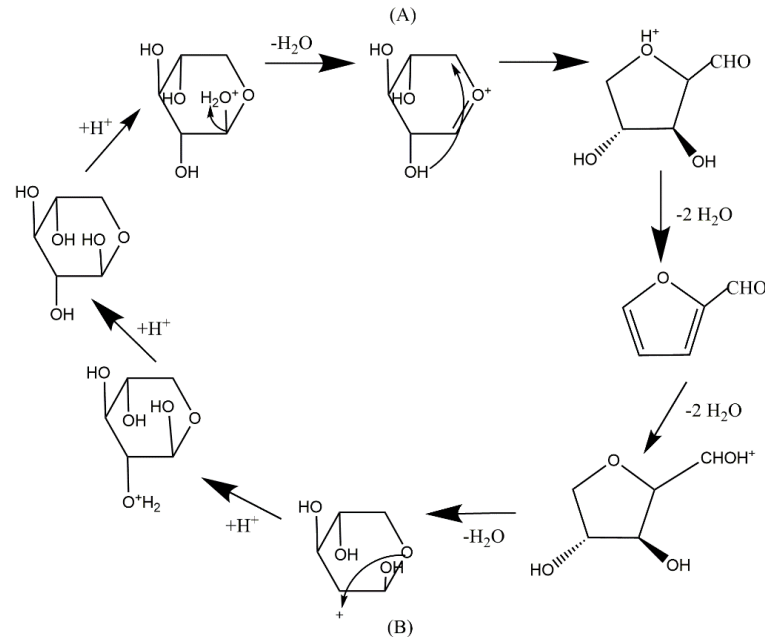


Fonte: Adaptado de Mika *et al.*, 2018.

As vias de desidratação cíclica (Fig. 10) foram posteriormente propostos através de outro mecanismo de desidratação, que envolvem o rearranjo direto da estrutura da piranose após

protonação e desidratação. A diferença entre estes últimos esquemas depende da protonação do oxigênio na posição C1 ou C2 (Yan *et al.*, 2014).

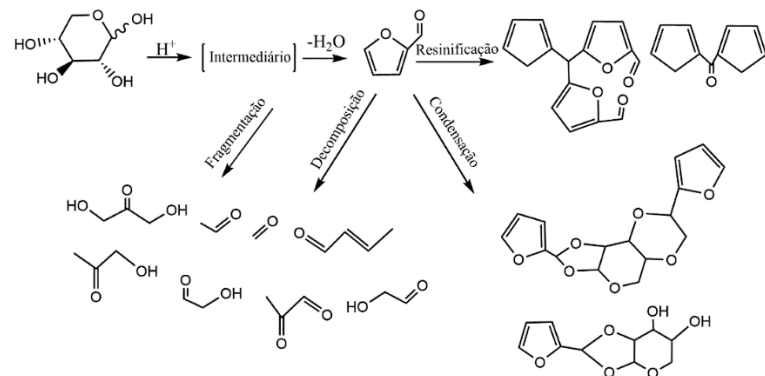
Figura 10-Mecanismo cíclico de desidratação de xilose para furfural inicialmente através da protonação do oxigênio na posição (A) C1 e (B) no átomo C2



Fonte: Catrinck *et al.*, 2018.

É importante destacar que os mecanismos citados acima foram realizados em meio aquoso utilizando catalisadores ácidos homogêneos, e este ambiente torna propício a formação de reações colaterais tais como, fragmentação, decomposição, condensação e resinificação (Fig.11), o que pode justificar o baixo rendimento de furfural quando se utilizam tais abordagens catalíticas (Yan *et al.*, 2014; Gallo *et al.*, 2013).

Figura 11-Possíveis reações no processo de produção de furfural



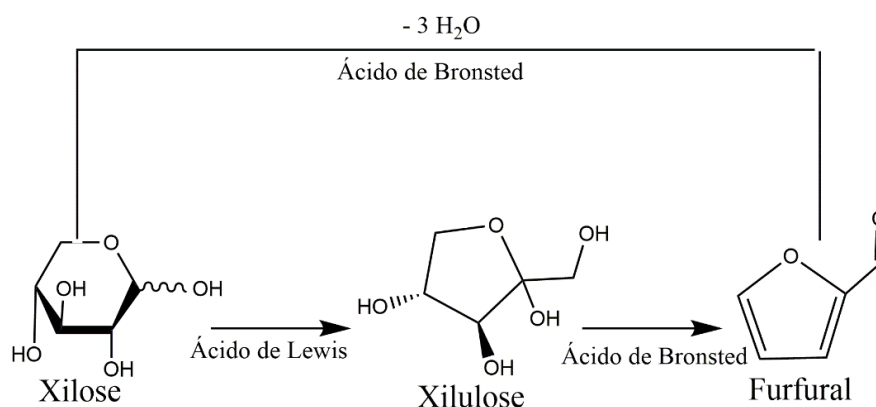
Fonte: Yan *et al.*, 2014.

Uma forma de contornar os problemas citados acima, envolve a utilização de catalisadores heterogêneos ao invés de homogêneos, devido às suas aplicações potenciais em processos mais sustentáveis e economicamente viáveis em escala industrial. Os catalisadores heterogêneos se baseiam normalmente em zeólitas protonadas, óxidos, sílica funcionalizada, catalisadores à base de carbono e catalisadores à base de fosfato (Zhao *et al.*, 2021). Uma outra abordagem é a aplicação de catalisador ácido sólido combinando sítios ácidos de Lewis e de Brønsted para acelerar a isomerização e a conversão da pentose, respectivamente (Mika *et al.*, 2018).

Em relação a utilização dos catalisadores heterogêneos combinando acidez de Lewis e Brønsted para desidratação da xilose em furfural, tem-se um mecanismo de duas etapas, na qual a primeira etapa é a isomerização da xilose em xilulose, enquanto a segunda etapa é a desidratação da xilulose em furfural (Fig. 12). Os sítios ativos de Lewis favorecem a primeira etapa da reação, na qual a xilose é convertida em xilulose pelo processo de isomerização.

Por outro lado, os sítios de ácido de Brønsted promovem o próximo estágio, a formação de furfural por reação de desidratação. A força ácida desses sítios também tem grande influência na reação. De acordo com Pholjaroen *et al.*, 2013, a seletividade do furfural aumenta com o aumento da razão dos sítios ácidos de Brønsted / Lewis (BAS / LAS) porque a reação nos sítios ácidos de Brønsted no segundo estágio de reação é mais rápida do que a reação nos sítios ácidos de Lewis na primeira etapa (Carvalho *et al.*, 2019).

Figura 12-Representação esquemática da ciclodesidratação de xilose para furfural sobre catalisador ácido de Brønsted e Lewis



Fonte: Li *et al.*, 2016

2.4 Catalisador fosfato de nióbio

Nos processos de conversão da biomassa os sistemas catalíticos homogêneos comumente utilizados apresentam uma série de desvantagens tais como, a demanda de grandes quantidades de ácidos minerais fortes para aumentar a seletividade de reação bem como, a necessidade de agentes neutralizantes e a consequente geração de resíduos (Catrinck *et al.*, 2018). Dessa forma o processo acaba não sendo viável economicamente, fazendo com que seja cada vez mais necessário a adoção de um sistema que utilize catalisadores heterogêneos para promover a reação, estes por sua vez, exigem uma menor carga de catalisador, são de fácil separação, e possuem a possibilidade de reutilização (Li *et al.*, 2014).

Na última década, pesquisas substanciais foram conduzidas no desenvolvimento de um catalisador ácido heterogêneo para a produção de furfural a partir de xilose (Karinen *et al.*, 2011). Peneiras moleculares mesoporosas contendo ácido organossulfônico mostraram resultados promissores, alcançando rendimentos de furfural de 68 % em um sistema de solvente bifásico água-tolueno (Shi *et al.*, 2011), entretanto, esta classe de materiais é conhecida por ter baixa estabilidade hidrotérmica (Gallo *et al.*, 2013).

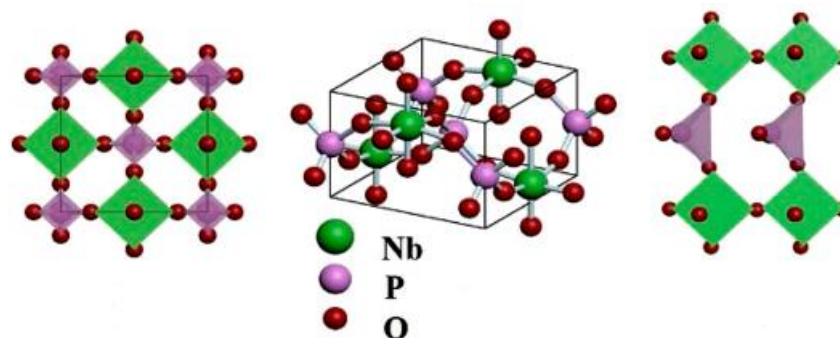
Um estudo realizado por Takagaki *et al.*, 2010 mostrou indicações de que a reação catalisada heterogeneamente é favorecida por mais de um tipo de sítio ativo, de forma que Choudhary *et al.*, 2011 estudaram os efeitos de misturas dos dois tipos de sítios ácidos em catalisadores heterogêneos, alcançando maiores valores de seletividade para furfural, no entanto o processo catalítico usando dois ou mais diferentes tipos de catalisadores acaba sendo complicado e caro (Fang *et al.*, 2017).

Para superar essas desvantagens, os catalisadores à base de nióbio surgem como uma alternativa para a produção de furfural. Em particular, o fosfato de nióbio (NbOPO_4 doravante denominado NbP) é um exemplo de catalisador ácido sólido ($H_0 \geq 8,2$) contendo sítios ácidos de Lewis e propriedades ácidas e catalíticas semelhantes ao catalisador de óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), mais popular, porém com menor estabilidade hidrotérmica (Carniti *et al.*, 2006, Carniti *et al.*, 2016). Okazaki *et al.*, 1993 mostraram que o fosfato de nióbio amorfo não cristaliza antes de 800 °C e exibe alta atividade catalítica, mesmo após tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 500 °C (Bernal *et al.*, 2015).

Na estrutura do fosfato de nióbio, um octaedro NbO_6 e um tetraedro PO_4 são formados por Nb e P com seus átomos de O (Fig. 13). O tetraedro PO_4 e o octaedro NbO_6 são conectados como um conjunto, compartilhando os átomos O das extremidades. Zhao *et al.*, 2018 relataram que os sítios de ácido de Lewis originados das estruturas de ligação Nb-O incluem NbO_6

octaédrico levemente distorcido, NbO_4 tetraédrico regular e NbO_6 octaédrico altamente distorcido (Kang *et al.*, 2021).

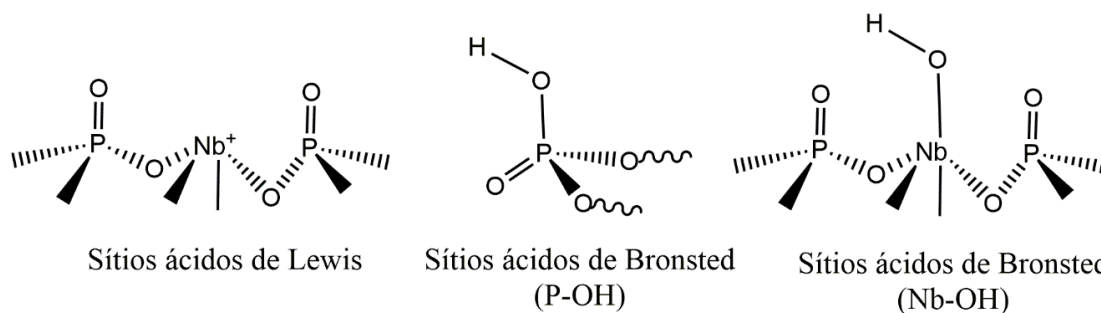
Figura 13- Estrutura modelo do NbPO_4



Fonte: Kang *et al.*, 2021.

Foram encontrados nos sítios ácidos de Brønsted grupos P-OH e Nb-OH (Fig. 14), que coexistem na superfície de NbP. Os grupos P-OH são ácidos de Brønsted mais fortes em comparação com o Nb-OH (Kang *et al.*, 2021).

Figura 14- Propriedades ácidas NbPO_4



Fonte: Pholjaroen *et al.*, 2013.

Uma outra vantagem em relação a utilização do NbP nos processos de valorização da biomassa refere-se a sua alta tolerância à água, uma vez que poucos catalisadores ácidos sólidos mantem as características desejáveis de atividade e estabilidade sem a desativação de seus sítios ácidos (Carniti *et al.*, 2016).

Visto todas as vantagens oferecidas pela utilização do NbP como catalisador ácido heterogêneo diversos trabalhos focados na obtenção de furfural foram desenvolvidos. Bernal *et al.*, 2014, Fang *et al.*, 2017 e Li *et al.*, 2013 obtiveram rendimentos de furfural de 43,5%, 55,9% e 49,8%, respectivamente, utilizando apenas água como solvente. Entretanto, todos estes trabalhos partem diretamente de moléculas padrão de xilose como substrato para produção de

furfural, e a utilização de NbP bem como seu reuso na hidrólise direta da biomassa bruta ainda é pouco estudado.

3 MATERIAIS E METÓDOS

3.1 Materiais

O $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NbP) foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Brasil), e foi lavado várias vezes em água quente e centrifugado antes de sua utilização, para remoção do excesso de H_3PO_4 . Os reagentes de glicose (99,5%), xilose (99,5%), arabinose (99,5%), 5-hidroximetilfurfural (HMF, 98%) e furfural (98%), Acetonitrila (99,9%), *n*-butilamina (99,5%), Ácido acético (99,9%), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os materiais foram usados sem purificação adicional. Água ultrapura foi usada para preparação de todas as soluções aquosas.

A acetona (Fmaia 99,5%) foi usada como fornecida. O BCA utilizado como substrato foi fornecido pelo Programa de Melhoramento Genético da Cana-de-Açúcar (PMGCA) do Departamento de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, UFV. O BCA foi moído, peneirado e teve seus extrativos removidos antes dos experimentos. O BCA fornecido foi caracterizado com a seguinte composição: 27,7% de celulose; 25,26% de hemicelulose; 18,34% de lignina. Da quantidade de hemicelulose, 19,56 % constituem-se de xilose e 5,69 % de arabinose (Barbosa *et al.*, 2021).

3.2 Métodos

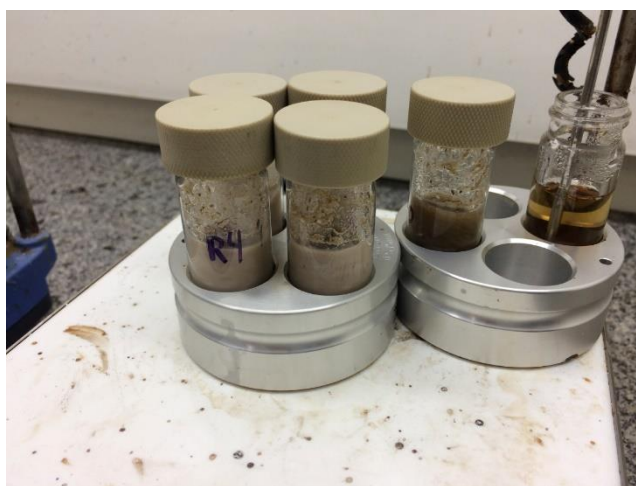
3.2.1 Calibração do HPLC

Foram construídos modelos de calibração para glicose, xilose, arabinose, HMF e furfural para quantificação destes compostos no licor. Foram estudados 11 níveis tanto para os carboidratos como para os compostos furânicos (i.e.; HMF e furfural). Para os carboidratos os níveis foram: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mg mL^{-1} . Para os furânicos os níveis foram: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,2; 1,5 mg mL^{-1} . Os modelos foram validados com padrões de validação contendo as concentrações 0,13; 0,22; 0,70; 1,6; 4,5 mg mL^{-1} para os carboidratos e 0,015; 0,025; 0,08; 0,40; 1,35 mg mL^{-1} para os furânicos.

3.2.2 Reações Catalíticas

As reações catalíticas foram desenvolvidas em tubos de vidro hermeticamente fechados, de 10 mL com fundo cônico sob agitação magnética, como exemplificado pela Fig.15.

Figura 15 Reações Catalíticas em vidro hermético.



Fonte: O autor, 2022.

Foram feitos três estudos com diferentes tratamentos da fase sólida (A, B e C, descritos no próximo item) em duas temperaturas: a 110 °C visando apenas a solubilização da hemicelulose, e a 150 °C visando a produção de furfural (Catrinck *et al*, 2018). Em todos os tubos foram adicionados inicialmente 0,3 g de BCA, 0,3 g do catalisador e 5 mL de água Milli-Q. Para aumentar a interação entre os componentes da mistura, os tubos foram agitados vigorosamente antes de se iniciar a reação usando um agitador de tubos do tipo vortex (CORNING – LSE). O tempo de reação foi de cinco horas. Após término da reação, os tubos foram resfriados em água a temperatura ambiente por aproximadamente 20 minutos. Após resfriados a mistura reacional foi centrifugada em tubos tipo Falcon (15 mL) por 5 min a 4000 rpm.

Estas amostras foram etiquetadas como A, B e C, e após o término da centrifugação, uma alíquota do sobrenadante de cada tubo foi retirada, filtrada em filtro de seringa de Nylon de 0,45 µm, e transferidas para vials de 1,5 mL. As amostras das reações que foram conduzidas a 150 °C foram diluídas por um fator de 3 antes de serem levadas para análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

As análises por HPLC foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu Prominence. Dois detectores foram utilizados: o detector de espalhamento de luz evaporativo (ELSD) para detecção dos carboidratos e o arranjo de fotodiodos (PDA) para análise dos furânicos. O volume

injetado foi de 20 μL e os compostos foram separados a uma vazão de 0,8 mL min^{-1} em uma coluna Bio-rad Aminex HPX-87H (300 mm \times 7,8 mm, tamanho de partícula de 9 μm) mantida a uma temperatura de 65 $^{\circ}\text{C}$.

Uma pré-coluna de mesmo material foi utilizada. A fase móvel foi empregada em modo isocrático (85:15, v/v) sendo 85% de uma solução aquosa de ácido acético 0,08% e 15% de acetonitrila. A temperatura do detector ELSD foi de 50 $^{\circ}\text{C}$ a uma pressão de gás de arraste de 350 kPa, e o tempo total de corrida foi de 19 minutos. O *Software* Labsolution da Shimadzu foi usado para configuração do método e obtenção dos dados.

A resposta usada para verificar a liberação de pentoses e a conversão em furfural é dada pela Equação 1.

$$\text{Rendimento } (g \text{ kg}^{-1}) = \frac{M_p (g)}{M_{BCA} (kg)} \quad \text{Equação 1}$$

em que M_p é a massa produzida em gramas, do composto (pentoses ou furfural) no reator e M_{BCA} é a massa de bagaço de cana-de-açúcar em kg, utilizada no experimento.

3.2.3 Tratamentos para recuperação do catalisador

Após a retirada do licor, as fases sólidas das reações foram submetidas a diferentes tratamentos (denominados de A, B e C) para verificar qual o mais adequado para remoção de impurezas do catalisador.

No tratamento A, a fase sólida remanescente no tubo foi submetida a lavagem apenas com água, seguida pela centrifugação (2 min, 4000 rpm), por quatro vezes.

Para as misturas submetidas ao tratamento B foram feitas duas lavagens com 5 mL de acetona cada, seguidas de centrifugação (2 min, 4000 rpm) (Bernal *et al.*, 2015).

As amostras do tratamento C foram reservadas para posterior calcinação à 550 $^{\circ}\text{C}$ em mufla (SP LABOR – SP 1200), por 5 horas (Zhang *et al.*, 2015) usando cadinhos de porcelana.

Os sólidos submetidos a cada tratamento, A, B e C, foram secos em estufa à 80 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h. A amostra C foi então submetida à calcinação. Para A e B a mistura seca de catalisador mais biomassa presente em cada cadinho, foi separada utilizando-se uma peneira de 80 mesh. A fração da mistura que passou pela peneira, foi pesada e a massa correspondente foi anotada. Em seguida, uma massa de aproximadamente 7,00 mg foi separada de cada uma das misturas para determinação da pureza do catalisador por análise termogravimétrica (TGA).

Para o tratamento C o sólido retirado da mufla foi considerado como catalisador recuperado, e embora após a calcinação tenha-se alguns resíduos de cinzas e substâncias inorgânicas presentes na mistura, a quantidade destes resíduos é insignificante, não impactando

a recuperação do catalisador. De forma que após sua calcinação considera-se sua pureza como 100%.

O ciclo de reuso foi realizado a partir da massa de catalisador puro presente na mistura.

A massa de bagaço e água adicionados foram reajustados de forma proporcional à massa de catalisador puro, considerando as mesmas condições reacionais do primeiro ciclo de reação.

Para determinar a pureza de catalisador nas misturas, bem como a temperatura ideal para calcinação do tratamento C, três amostras com massa de aproximadamente 7,00 mg cada foram submetidas a um TGA em um Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 da Perkin Elmer, sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), em uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min, em temperaturas registradas de 30 °C a 900 °C.

Para o estudo do perfil termogravimétrico do NbP pós reações, três amostras foram levadas ao TGA. A amostra A. contendo 7,043 mg de BCA, amostra B. contendo 10, 212 mg de NbP e uma amostra C. contendo 8,756 mg de uma mistura de NbP + BCA.

Possibilitando a construção de um sistema matemático expresso pelo sistema matemático abaixo, capaz de fornecer a pureza de NbP na mistura resultante após as reações. Uma vez conhecidas as massas iniciais de BCA, NbP e NbP+BCA bem como as suas porcentagens finais após TGA, tem-se:

$$M_{BCA} + M_{NbP} = M_{TG} \quad (I)$$

$$0.095M_{BCA} + M_{NbP} = M_f \quad (II)$$

em que, M_{BCA} = massa de bagaço presente na mistura, M_{NbP}= Massa de catalisador presente na mistura, M_{tg}= Massa levada para análise termogravimétrica, M_f= Massa final, calculada com base na porcentagem de massa da mistura após TGA., P_{cm}= Pureza do catalisador na mistura

Encontrada a massa do catalisador presente na mistura (M_{NbP}), sua pureza pode ser calculada através de um cálculo de porcentagem simples, apresentado na Equação 2.

$$P_{cm} = M_{NbP} \cdot \frac{100\%}{M_{TG}}$$

Equação 2

Esta pureza encontrada é referente a pureza da mistura levada para TGA, para ajustá-la basta relacionar a massa total que passou pela peneira de >80 mesh.

3.2.4 Estudo das variáveis da reação em reator de bancada

Um Planejamento experimental foi executado a fim de estudar se a variável agitação (RPM) seria significativa na reação da conversão direta do BCA em furfural.

As reações conduzidas anteriormente utilizando o tubo de vidro cônico como reator, não possibilitavam um controle rigoroso da agitação, sendo assim, foi utilizado um reator de alta pressão, Shangai Yanzheng, com capacidade de 250 mL, 20 mPa e 400 °C conforme mostrado na Fig. 16.

Figura 16. Componentes e estrutura do reator de alta pressão



Fonte: O autor, 2022.

Para otimização do experimento, o planejamento Doehlert foi escolhido, uma vez que mostra maior eficiência em comparação com outros planejamentos mais clássicos (Pińkowska *et al.*, 2013).

A massa medida de NbP e de BCA foi de 3 g cada. O volume de água foi de 50 mL, com tempo de reação de cinco horas. A resposta medida foi em função do rendimento de furfural.

Os níveis e as variáveis estudadas se encontram na Tabela 3. As análises estatísticas foram feitas utilizando as planilhas eletrônicas do Microsoft® Excel 2003 (Téofilo e Ferreira, 2006). O nível de significância (α) utilizado foi de 0,05.

Tabela 3. Níveis e variáveis do planejamento Doehlert completo.

Variáveis	Níveis da variável 1				
	-1	-0,5	0	0,5	1
Agitação (rpm)	200	325	450	575	700
	Níveis da variável 2				
	-0,866	0	0,866		
Temperatura (°C)	150	165	180		

Fonte: O autor, 2022.

Os pontos experimentais do planejamento são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Planejamento Doehlert decodificado

	Agitação (rpm)	Temperatura (T°C)
1	700	165
2	575	180
3	200	165
4	325	150
5	575	150
6	325	180
7	575	165
8	450	165
9	450	165

Fonte: O autor, 2022.

3.2.5 Experimentos de reuso e de reposição do catalisador

Definida as melhores condições de temperatura e agitação, deu-se início a uma nova série de reações catalíticas afim de estudar o reuso do catalisador e o reuso com reposição de catalisador novo, em reator de alta pressão.

Para o primeiro ciclo de reação de ambos os experimentos, foram utilizados 12 g NbP, 12 g de BCA e 200 mL de água homogeneizados com um bastão de vidro. A temperatura de reação foi de 150 °C com agitação de 700 rpm durante 5 h. Uma reação seguindo as mesmas condições reacionais, porém sem adição do catalisador, também foi realizada.

Após o término da reação o reator foi resfriado em banho de gelo. Após abertura do reator a fase líquida da reação foi transferida para tubos Falcon de 50 mL e levadas para centrifugação por 5 minutos a 4000 rpm. Uma alíquota do sobrenadante foi retirada para análise em HPLC conforme descrito anteriormente em 3.2.2.

A fase sólida foi lavada adicionando-se 12 mL de água destilada aos tubos Falcon, os quais foram agitados no agitador de tubos e em seguida levados para centrifugação, por 2 minutos a 4000 rpm. Esse procedimento foi repetido por 4 vezes até que o líquido sobrenadante pós-centrifugação adquirisse um tom incolor. O processo de secagem e determinação da pureza de catalisador foram realizados tal como descrito anteriormente em 3.2.3.

Para o experimento de reuso, após a determinação da pureza do catalisador, as quantidades, tanto de BCA quanto de água, foram ajustadas de forma proporcional ao catalisador recuperado para dar início ao segundo ciclo de reação, este procedimento foi adotado para todos os ciclos de reuso, *i.e.*, 2^o, 3^o, 4^o e 5^o ciclo de reação.

Para o estudo de reuso com reposição do catalisador, as massas dos reagentes foram fixadas para todos os ciclos de reação, *i.e.*, 12 g de BCA, 12 g de NbP e 200 mL de água. Neste experimento, a cada ciclo adicionou-se uma pequena massa de NbP novo, correspondente a massa perdida do ciclo anterior.

3.2.6 Comparação da força ácida do catalisador após o reuso

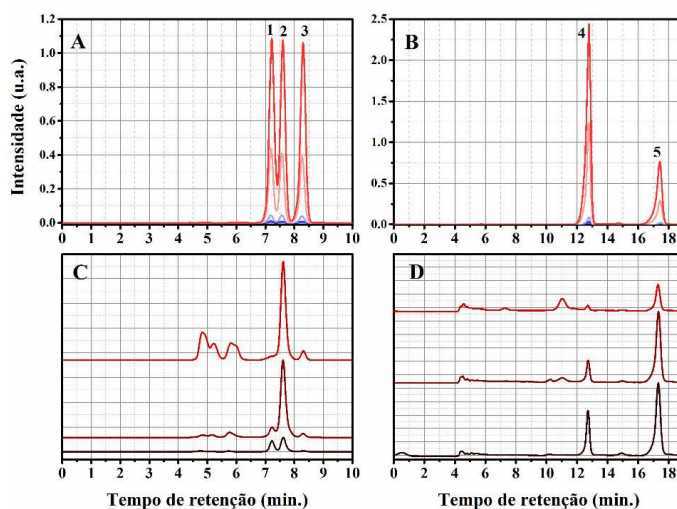
A força ácida do catalisador NbP foi determinada pelo método de titulação potenciométrica. Foram realizadas três titulações, com o NbP novo, com NbP após 4 ciclos de reuso e com o NbP após 4 ciclos de reuso com reposição de catalisador. 0,050 g do catalisador foi adicionado a 30 mL de acetonitrila e agitando por 3 h. A suspensão foi então titulada com adições de 0,1 mL de uma solução de 0,025 mol L⁻¹ de *n*-butilamina em acetonitrila. A variação do potencial do eletrodo foi medida com um potenciômetro digital Mettler Toledo SevenCompact. A adição de *n*-butilamina continuou até que nenhuma mudança adicional de mV fosse registrada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calibração do HPLC

Os resultados apresentados na Figura 17 mostram os cromatogramas dos carboidratos e compostos furânicos para os padrões e amostras. É possível observar que os tempos de retenção dos picos identificados para as amostras coincidem com os padrões.

Figura 17-Cromatogramas dos padrões¹



Fonte: O autor, 2022.

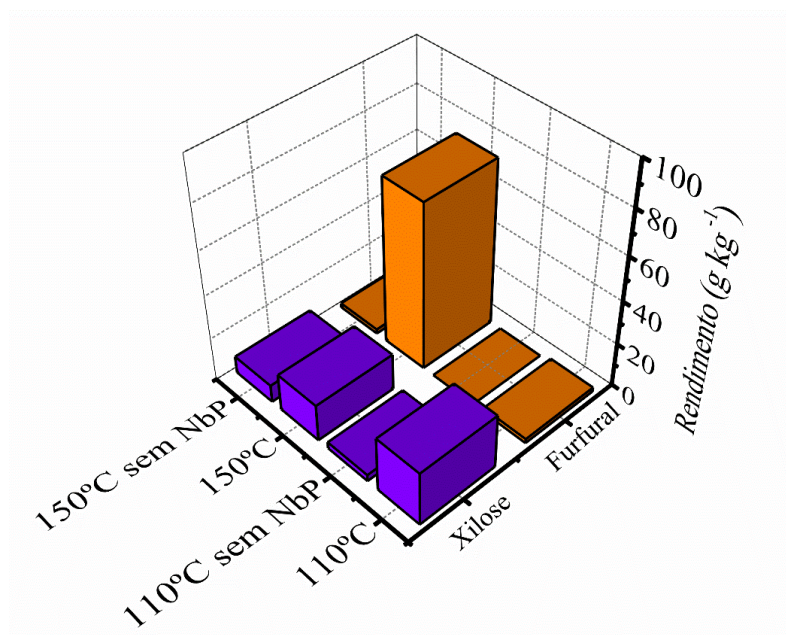
¹: A e C: Detector ELSD. B e D: Detector PDA. A: glicose (1), xilose (2), arabinose (3). B: HMF (4) e Furfural (5). C e D: Cromatogramas característicos de três amostras.

4.2 Atividade do Catalisador

Para se comprovar a atividade catalítica do NbP na reação de produção de furfural a partir do bagaço de cana, realizou-se reações na ausência do catalisador nas temperaturas de 110 e 150 °C, para comparação com reações após adição de catalisador. Os resultados são apresentados na Figura 18. Embora o rendimento de furfural seja menor a 110 °C um rendimento superior ao da reação sem catalisador sugere a presença de sítios ácidos de Lewis no NbP, capazes de catalisar a desidratação de pentoses com subsequente formação de furfural.

Em temperaturas tão baixas, os ácidos de Brønsted não foram capazes de catalisar a desidratação de xilose em furfural, reação esta que é favorecida em temperaturas entre 150 e 190 °C (Catrinck *et al*, 2018; Bernal *et al.*, 2014). Assim, os resultados apresentados destacam a atividade desse catalisador heterogêneo para promover a conversão de xilose em furfural, a 150 °C.

Figura 18-Rendimento de Xilose e Furfural a 110 e 150 °C, com e sem adição de NbP¹.



Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (3 g), água (50 mL), NbP (3 g), tempo (5 h).

4.3 Análises termogravimétricas

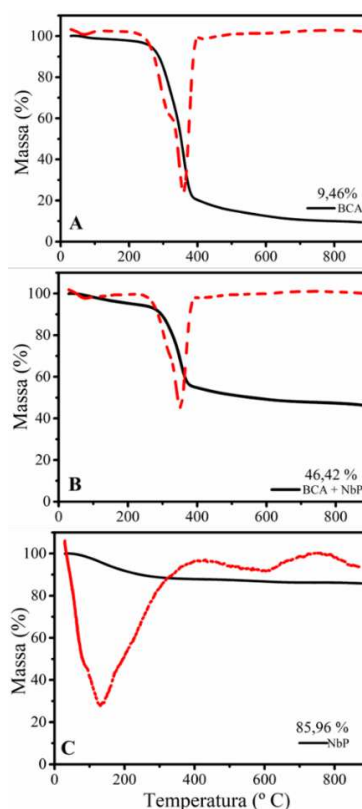
Os termogramas utilizados para o desenvolvimento do cálculo de pureza da mistura catalisador/biomassa, recuperado nos experimentos de reuso, são apresentados a seguir na Figura 19.

Com o auxílio da curva de DTG é possível notar a ocorrência de um evento térmico entre 50 e 200 °C nas amostras contendo BCA (Fig. 19-A e 19-B). Esse evento foi atribuído a perda de água proveniente da umidade do BCA. A degradação térmica do bagaço tem início em 200 °C, sendo a degradação térmica da celulose quase completa em aproximadamente 337 °C (Perez *et al.*, 2001). A partir de 400 °C, zona é referente a degradação térmica da lignina, é possível observar uma perda de massa bem menor (Varma *et al.*, 2016). Acima de 500 °C, o processo de degradação está quase completo.

No gráfico C para fosfato de Nióbio, a perda de massa até 400 °C corresponde às moléculas de água coordenadas aos átomos de nióbio e a perda de massa na faixa de 600–800 °C, corresponde a moléculas de água que interagem com o oxigênio dos grupos fosfato (PO₄). A calcinação em temperaturas maiores que 600 °C pode fazer com que o NbP perca sua acidez uma vez que ele deixa sua forma amorfa para a forma cristalina Tal mudança estrutural pode ser comprovada experimentalmente através de uma análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Bernal *et al.*, 2015, Florentino *et al.*, 1992).

Portanto, a temperatura escolhida para realizar a calcinação no processo de pré-tratamento do fosfato de nióbio foi de 550 °C, sendo esta alta suficiente para queimar toda biomassa presente no catalisador, mas não tão alta para que suas propriedades ácidas sejam perdidas.

Figura 19-Perfil termogravimétrico, e curvas ATG/DTG A: BCA, B:BCA + NbP., C: NbP



Fonte: O autor,2022.

O gráfico C nos fornece a informação da porcentagem de massa mistura NbP +BCA remanescente a 900 °C e possibilitou a construção dos sistemas de equações a que permitiram calcular a pureza do catalisador para o reuso descrito em 3.2.3.

4.4 Recuperação do Catalisador

Três diferentes tratamentos foram aplicados ao catalisador recuperado da reação de hidrólise do BCA a 110 e 150 °C. Os rendimentos encontrados para xilose e furfural, após o reuso do catalisador tratado, são apresentados na Fig. 20.

Para o tratamento A, é possível observar que o rendimento de xilose após o reuso (ciclo 2), tanto a 110 °C quanto a 150 °C, se manteve bem próximo ao obtido no primeiro ciclo, com o catalisador novo. O mesmo comportamento foi observado para o furfural, que a 150 °C manteve seu rendimento exato de 76 g kg⁻¹ após o reuso do catalisador.

Após o tratamento B, foi possível obter rendimentos superiores aos da reação na ausência do catalisador, porém observou-se uma diminuição no rendimento de xilose e furfural após o reuso. A 150 °C, onde há uma maior produção de furfural, o rendimento passou de 83 g kg⁻¹ para 63 g kg⁻¹, essa diminuição nos rendimentos de xilose e furfural podem ser justificadas pela ocupação dos sítios ácidos do catalisador por subprodutos de reação, os quais a lavagem com acetona não foi suficiente para remover integralmente (Zhang *et al.*, 2015)

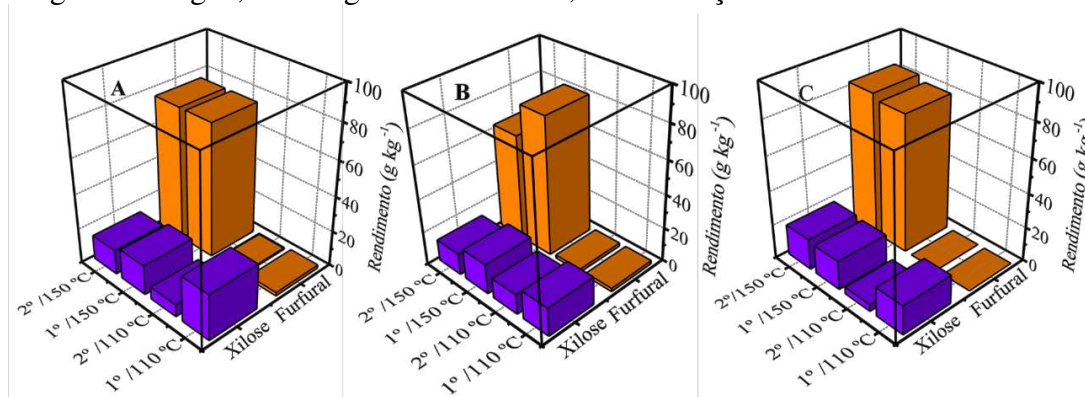
Para os tratamentos A e B, o catalisador mudou a coloração de branco para marrom, devido à deposição de huminas, e materiais carbonáceos insolúveis presentes em sua superfície (Bernal *et al.*, 2014, Bernal *et al.*, 2015). Apesar disso, o NbP apresentou boa atividade após suas reciclagens, demonstrando um bom potencial para reutilização.

Após o tratamento C, envolvendo a calcinação do catalisador, observou-se um acréscimo sutil nos rendimentos dos produtos a 150 °C, entretanto, a 110 °C o rendimento de xilose foi muito menor após o reuso, e não se observou formação de furfural nestas condições.

O acréscimo nos rendimentos dos produtos a 150 °C decorre do aumento da superfície de contato do catalisador, que pode ser comprovado através de um ensaio de área superficial (BET).

Esse aumento proporcionado pela calcinação, torna a reação mais favorável diminuindo-se o número de reações secundárias no processo de conversão da xilose a furfural (Liu *et al.*, 2022).

Figura 20-Rendimentos de xilose e furfural após os tratamentos A, B e C a 110 °C e 150 °C. A: lavagem com água, B: lavagem com acetona, C: calcinação¹.



Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (0,3 g), água (5 mL), NbP (0,3 g), tempo (5 h).

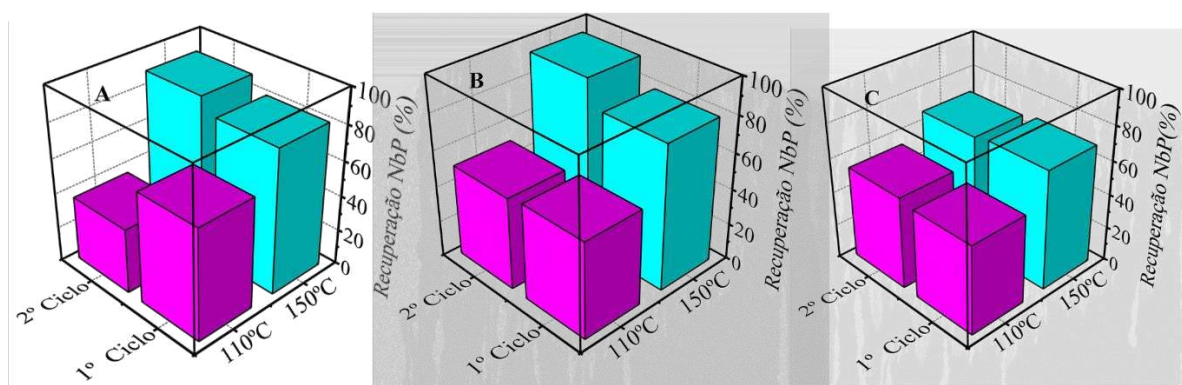
Além dos rendimentos de xilose e furfural, um outro fator que foi determinante para a escolha do tratamento foi a quantidade recuperada do catalisador, ou seja, a massa de NbP recuperado após o reuso, do segundo ciclo de reação (Fig. 21). Dentre os três tratamentos, o C

(calcinação) foi o que apresentou os piores valores de recuperação, i.e., 70 % a 110 °C e 68 % a 150 °C. Estes baixos valores de recuperação podem ser atribuídos à perda de pó de catalisador, por ser muito fino, durante o processo de reciclagem (Wei *et al.*, 2019). Portanto, embora a calcinação tenha resultado em bons rendimentos durante o reuso, sua baixa recuperação associada ao fato do consumo de energia necessário para executá-la, tornou este pré-tratamento o menos viável.

A lavagem com acetona B, por sua vez, mostrou excelente recuperação em ambas as temperaturas, entretanto, o rendimento de furfural após o reuso, foi o menor obtido.

Por fim, a lavagem com água do tratamento A demonstrou excelente recuperação para a reação, i.e., 92% a 150 °C, além de altos rendimentos de furfural. O tratamento A une bons resultados de rendimento e recuperação, sendo mais viável economicamente, pois não demanda gasto energético como no tratamento C, e não gera resíduos tóxicos como no tratamento B.

Figura 21- Recuperação de NbP após diferentes pré-tratamentos, A: lavagem com água, B: lavagem com acetona, C: calcinação¹.



Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (0,3 g), água (5 mL), NbP (0,3g), tempo (5 h).

4.5 Estudo das variáveis agitação e temperatura em reator de bancada

A temperatura de reação desempenha um papel muito importante na conversão do BCA em furfural, de forma que a 150 °C obtém-se um rendimento muito maior de furfural do que de xilose na reação (Fang *et al.*, 2017). Dessa forma, os resultados do planejamento experimental, são focados apenas no furfural, bem como na influência que a agitação exerce no seu rendimento. A Tabela 5 mostra os resultados experimentais obtidos a partir do planejamento Doehlert.

Tabela 5. Respostas experimentais para o planejamento Doehlert

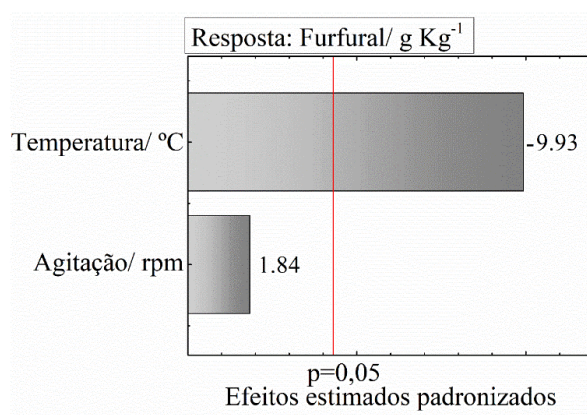
Ensaio	Agitação (RPM)	Temperatura (°C)	Rendimento de Furfural (g Kg ⁻¹)
1	700	165	43,0
2	575	180	50,0
3	200	165	54,0
4	325	150	56,0
5	575	150	74,0
6	325	180	30,0
7	575	165	74,0
8	450	165	71,0
9	450	165	76,0

Fonte: O autor, 2022.

É possível notar que os maiores rendimentos de furfural foram obtidos a 150 °C com 450 RPM, entretanto para ambos os modelos, linear e quadrático houve falta de ajuste não sendo possível uma análise da superfície de resposta.

A seguir é apresentado o gráfico de Pareto para o modelo mais simples (Fig. 21). A variável agitação não foi um parâmetro significativo na reação. A temperatura por sua vez, foi significativa de forma que, passando-se do maior nível testado para o menor tem-se um aumento da resposta de furfural, isso ocorre, pois, temperaturas mais altas favorecem reações colaterais, como, por exemplo, a formação de huminas (Ye *et al.*, 2021). Portanto, a temperatura de 150 °C foi mantida, uma vez que foi o menor nível testado, bem como já foi otimizada em trabalhos anteriores como o de Catrinck, *et al.*, 2018.

Figura 22-Gráfico de Pareto obtido para a obtenção de furfural a partir de BCA em reator de bancada de ultra-alta pressão.



Fonte: O autor, 2022.

Uma vez que a agitação não foi um parâmetro significativo, a agitação de 700 RPM foi escolhida por ser próxima a agitação máxima de 900 RPM alcançada pelo reator.

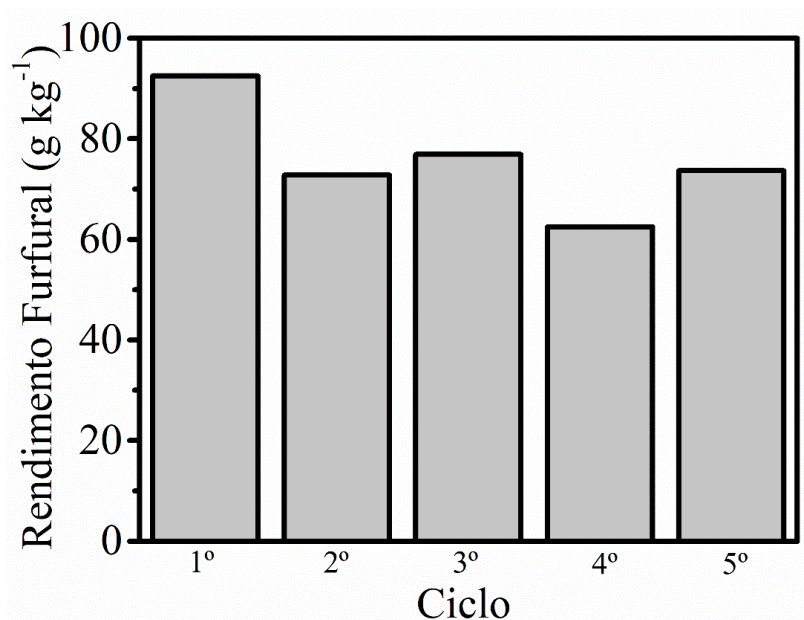
A seleção destes níveis de temperatura e agitação se mostrou assertiva, uma vez que os rendimentos de furfural obtidos nos experimentos subsequentes de reuso do catalisador foram superiores às respostas mais altas obtidas no planejamento (Tabela 5).

4.6 Reuso do Catalisador

Os resultados apresentados na (Fig.23), mostram o reuso do NbP para produção de furfural por cinco ciclos consecutivos. Foi possível observar um decréscimo de apenas 21,3% no rendimento de furfural do primeiro para o último ciclo.

Estes resultados se mostram promissores se comparados a outros trabalhos como o de Bernal *et al.* (2014), no qual apenas 2 ciclos de reuso foram feitos a fim de avaliar a atividade de NbP na conversão de furfural. Fang e colaboradores (2017), avaliaram a atividade de NbP por cinco ciclos e encontraram um decréscimo de 22,73% no rendimento de furfural do primeiro para o último ciclo. É importante ressaltar, que ambos os trabalhos citados partiram diretamente da xilose pura para estudar a conversão em furfural, ao passo que o presente trabalho estuda o reuso de furfural a partir da conversão do bagaço de cana-de-açúcar bruta.

Figura 23- Rendimento de furfural após cinco ciclos consecutivos usando-se catalisador recuperado¹.



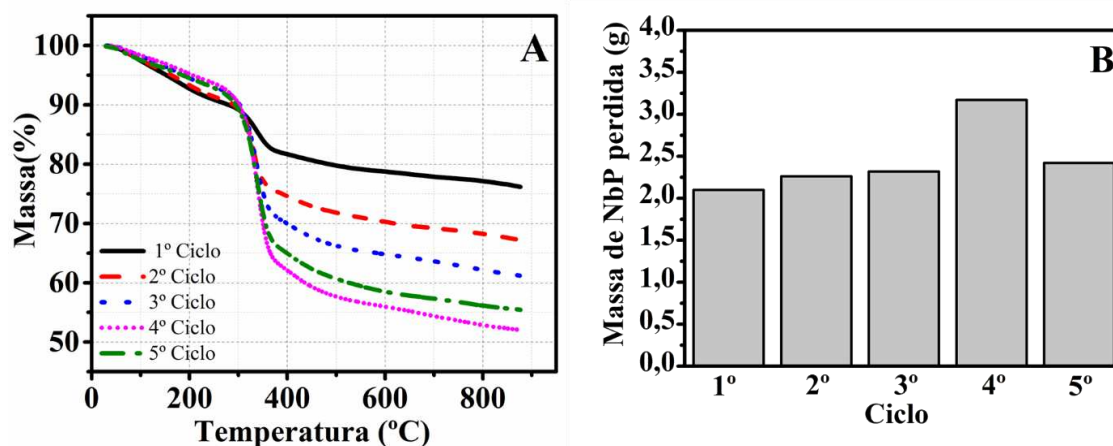
Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (12 g), água (200 mL), NbP (12 g), tempo (5 h).

É importante destacar que embora o catalisador tenha passado pelo tratamento de lavagem com água, após cada ciclo de reação, ainda assim houve acúmulo de matéria orgânica em sua

superfície. Isso diminui gradativamente sua pureza ao longo dos ciclos, fato este que pôde ser constatado através das análises termogravimétricas apresentadas na Fig. 24.

Figura 24-A: Análise termogravimétrica do NbP recuperado a cada ciclo **B:** massa de NbP perdida a cada ciclo a 400°C

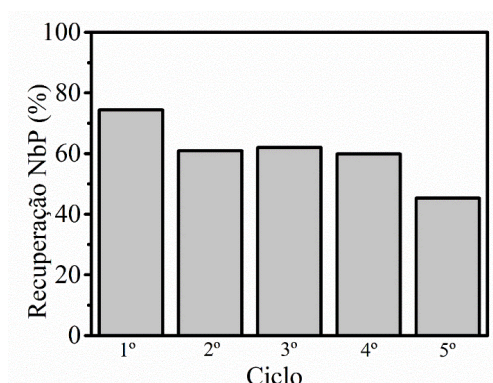


Fonte: O autor, 2022.

Essa diminuição na pureza do catalisador faz com que quantidades cada vez menores de BCA e água sejam adicionados de uma reação para outra, o que não impacta o rendimento de furfural, ou a atividade do catalisador, mas acarreta uma subutilização do volume do reator.

A recuperação do catalisador, se manteve praticamente na faixa de 75 a 60% após os ciclos de 1 a 4, apresentando uma queda somente no último ciclo como pode ser observado na (Fig.25). Essa queda na recuperação do catalisador após o último ciclo ocorre por se ter uma massa inicial de NbP muito menor no último ciclo do que se tinha na reação inicial.

Figura 25- Recuperação do NbP ao longo de cinco ciclos da reação de obtenção do furfural a partir do BCA¹.



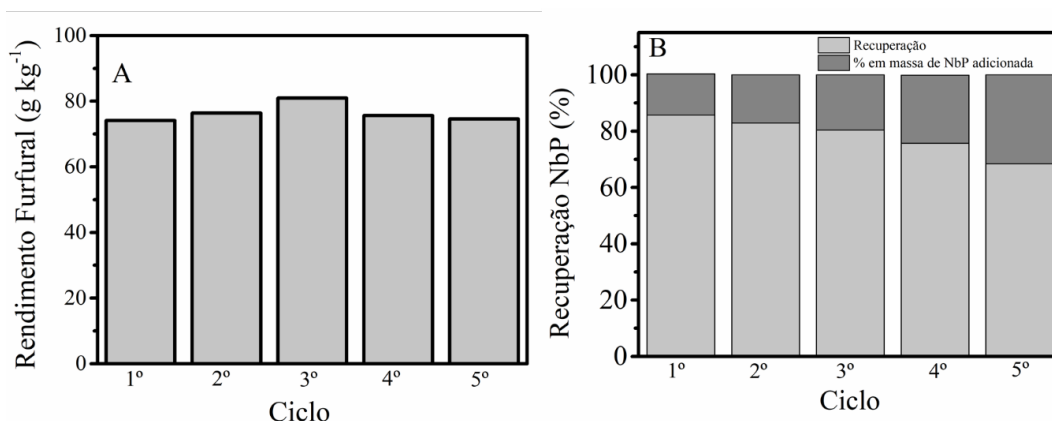
Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (3 g), água (50 mL), NbP (3 g), tempo (5 h).

4.6.1 Recuperação e reuso com reposição do catalisador

A fim de contornar o problema de subutilização do reator, uma reposição de NbP foi feita ao longo dos ciclos, e foi observado se o rendimento de furfural seria mantido, como ocorreu no reuso anterior. É possível observar através dos resultados apresentados na (Fig. 26A), que os rendimentos se mantiveram praticamente constantes, para todos os ciclos de reação. A vantagem na utilização desta abordagem é que não há necessidade de se ajustar a cada ciclo a quantidade de BCA ou volume de água a ser adicionado. Isso possibilita o aproveitamento do volume total do reator, que irá comportar a reação, e torna viável a adaptação para escala industrial.

Figura 26-A: Rendimento de furfural durante o reuso com reposição de catalisadora, B: Recuperação do NbP e adição de catalisador novo ao longo dos ciclos de reuso¹.



Fonte: O autor, 2022.

1: Condições experimentais: BCA (3 g), água (50 mL), NbP (3 g), tempo (5h).

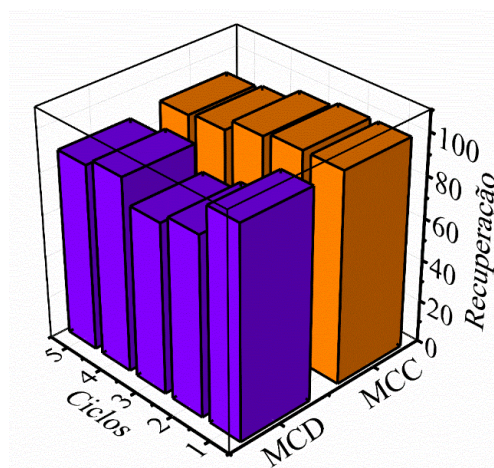
Como apresentado na (Fig. 26B), a recuperação do catalisador aumenta significativamente em relação ao reuso simples, o que faz com que apenas uma pequena quantidade de NbP seja adicionada a cada ciclo.

O objetivo do reuso do catalisador é tornar a reação economicamente mais viável, através do seu reaproveitamento a cada ciclo ao invés de seu descarte. Ao mesmo tempo mantém-se bons resultados de rendimentos e recuperação. É possível inferir a partir da Figura 25 que este objetivo foi alcançado, uma vez que a massa de NbP adicionada a cada ciclo é bem pequena. Ao compararmos essa reposição de massa, com um processo convencional, no qual 12g de NbP seriam adicionados a cada reação durante 5 reações, é possível observar uma economia de até 64,9% em massa de catalisador utilizado (Cálculos no Apêndice A).

Uma análise de variância (ANOVA) de duas variáveis foi executada com o objetivo de verificar se há diferença significativa entre os ciclos e entre os tipos de reuso sobre a recuperação do catalisador. Para a variável ciclo foram estudados cinco níveis, *i.e.*, os ciclos. Para a variável tipo de reuso os níveis foram: *i*) massa de catalizador diminuindo ao longo dos ciclos (MCD) e *ii*) massa de catalizador constante em todos os ciclos (MCC). A resposta usada foi a recuperação do catalisador.

Os resultados apresentados na (Fig.27), indicam que houve uma alta recuperação do catalisador nos ciclos. Estes resultados confirmam a viabilidade do NbP na desconstrução da biomassa crua em processo de industrial, ou seja, em biorefinarias.

Figura 27-Gráfico referente a recuperação de NbP referente a *i*) massa de catalizador diminuindo ao longo dos ciclos (MCD) e *ii*) massa de catalizador constante em todos os ciclos (MCC).



Fonte: O autor, 2022.

Conforme apresentado na Tabela 6, a ANOVA indicou que o valor *p* é maior que o nível de significância (0,05) para as duas variáveis. Portanto, não há diferença significativa entre os cinco ciclos e nem entre os tipos de reuso sobre a recuperação do catalisador.

Tabela 6. ANOVA de duas variáveis avaliando os ciclos e os tipos de reuso sobre a recuperação do catalisador NbP.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Ciclos	152,14	4	38,04	1,09	0,47
Reuso	113,72	1	113,72	3,27	0,14
Erro	139,15	4	34,79		
Total	405,01	9			

Fonte: O autor, 2022.

Legenda: FV: Fonte de variação. SQ: Soma Quadrática. GL: graus de liberdade. MQ: Média quadrática. F: Teste F. p: valor p. Nível de significância: 0,05. Se p é menor que o nível de significância, rejeita-se a hipótese nula.

Este resultado mostra que em uma biorrefinaria, pode ser optar tanto por diminuir a massa de NbP ao longo dos ciclos como por manter a massa de NbP em todos os ciclos, que a recuperação será mantida em até cinco ciclos.

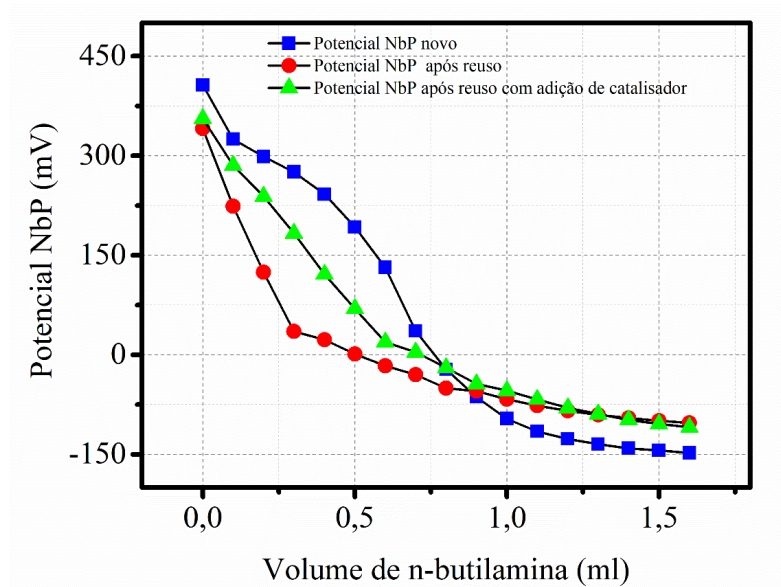
4.7 Determinação da acidez do catalisador

A titulação potenciométrica foi realizada de forma a verificar o impacto dos procedimentos de reuso sobre as características ácidas do catalisador, e o quanto estas reações de reuso iriam afetar seus valores de potencial.

A *n*-butilamina é considerada uma base forte, pK_a : 10,78. Portanto, sua adsorção pode ser esperada em sítios com diferentes forças ácidas. Logo, sugere-se que os resultados obtidos por meio da titulação potenciométrica possam ser analisados levando em consideração que o potencial de eletrodo inicial (mV) indica a maior força dos sítios ácidos, que pode ser classificada de acordo com a seguinte escala: $E_i > 100$ mV (sítios muito fortes); $0 < E_i < 100$ mV (sítios fortes); $-100 < E < 0$ mV (sítios fracos); e $E_i < -100$ mV (sítios muito fracos) (Villabrille *et al.*, 2002)

Através da (Fig. 28), é possível observar que tanto o catalisador novo, quanto os que passaram pelos ciclos de reuso exibem sítios ácidos muito fortes, uma vez que possuem valores de E_i mais altos na faixa de 340-406 mV. O que nos permite concluir que mesmo após sucessivos reusos, o NbP ainda é capaz de conservar sua acidez com o tratamento A escolhido.

Figura 28- Curva de titulação para: NbP novo, NbP após reuso, e NbP após adição de catalisador novo



Fonte: O autor, 2022.

A titulação com o catalisador novo forneceu o maior E_i , *i.e.*, 406 mV, ou seja, possui sítios ácidos mais fortes. O NbP após cinco ciclos de reuso, apresentou o menor valor de E_i , *i.e.*, 341 mV, uma vez que apresenta a menor pureza dentre os três, ou seja, possui uma quantidade maior de matéria orgânica adsorvida. A titulação feita para o catalisador que passou pelo processo de reuso com reposição, apresentou uma acidez intermediária, *i.e.*, 355,8, já que possui uma pureza maior, e uma maior proporção de catalisador remanescente na mistura final após os ciclos.

5 CONCLUSÃO

O estudo da reutilização do catalisador heterogêneo $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na conversão da BCA em furfural foi realizado com sucesso. Os resultados mostraram que é possível produzir furfural e reutilizar o catalisador mesmo usando BCA crua. Além disso, o trabalho mostrou que é possível separar de maneira eficiente o catalisador da biomassa por simples peneiração. Em relação à reutilização, todos os três tratamentos aplicados se mostraram eficientes na remoção de impurezas do catalisador, no entanto a lavagem com água apresentou os melhores resultados. Em relação à reutilização, o estudo apontou que a 150 °C onde há maior produção de furfural, o tratamento realizado usando apenas água é suficiente para regenerar o catalisador. Já para maiores escalas, utilizando reator de alta pressão, o estudo do reuso do catalisador também foi satisfatório uma vez que o rendimento de furfural foi consistente pelos 4 ciclos de reuso. No que se refere a reposição do catalisador, observou-se uma maior economia de NbP na realização das reações, uma vez que sua recuperação foi bem melhor se comparada ao reuso simples. Por um viés industrial, esse estudo se faz relevante uma vez que torna a produção de furfural mais economicamente viável.

Além disso, nota-se que os processos de tratamento e recuperação catalisador são ecologicamente favoráveis, não geram resíduos e os procedimentos necessários para tal, são de fácil execução.

6 REFERÊNCIAS

Agbor, V.B. *et al.* (2011) ‘Biomass pretreatment: fundamentals toward application’, *Biotechnology advances*, **29(6)**, 675-685.

Agger, J. W. *et al.* (2014) “Discovery of LPMO activity on hemicelluloses shows the importance of oxidative processes in plant cell wall degradation”. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111(17)**, 6287-6292.

Ashokkumar, V. *et al.* (2022). ‘Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts-A critical review’, *Bioresource technology*, **344**, 126195.

Barbosa, P. S. *et al.* (2021) ‘Improvements in the Extractive and Carbohydrate Analysis of Sugarcane Bagasse’, *Waste and Biomass Valorization*, **12(7)**, 3727-3740.

Bernal, H. G. *et al.* (2014) ‘Furfural from corn stover hemicelluloses. A mineral acid-free approach’, *Green Chemistry*, **16(8)**, 3734-3740.

Bernal, H. G. *et al.* (2015) ‘NbP catalyst for furfural production: FT IR studies of surface properties’. *Applied Catalysis A: General*, **502**, 388-398.

Behrens, M., & Datye, A. K. (Eds.). (2013). 'Catalysis for the conversion of biomass and its derivatives (Vol. 2). *epubli*.

Bizzo, W. A. *et al.* (2014) 'The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29**, 589-603.

Bolado-Rodríguez, S. T. *et al.* (2016) 'Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse', *Bioresource Technology*, **201**, 182-190.

Cai, C. M. *et al.* (2014) 'Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **89(1)**, 2-10.

Carniti, P. *et al.* (2016). 'Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water'. *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 93-102.

Carniti, P. *et al.* (2006). 'Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction'. *Catalysis Today*, **118(3-4)**, 373-378.

Catrinck, M. N. *et al.* (2020) 'One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium', *Fuel Processing Technology*, **207**, 106482.

Catrinck, M.N. (2018) 'The use of niobium-based solid acid catalysts in the reactions of biomass'. Tese. (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa.

Choudhary, V. *et al.* (2011). 'Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media'. *Acs Catalysis*, **1(12)**, 1724-17

de Carvalho, R.S. *et al.* (2019) 'Optimization of furfural synthesis from xylose using niobic acid and niobium phosphate as catalysts', *Waste and Biomass Valorization*, v. **10(9)**, 2673-2680.

Dionísio, S. R. *et al.* (2021) 'Second-generation ethanol process for integral use of hemicellulosic and cellulosic hydrolysates from diluted sulfuric acid pretreatment of sugarcane bagasse', *Fuel*, **304**, 121290.

Fang, C. *et al.* (2019) 'One pot cascade conversion of bio-based furfural to levulinic acid with Cu-doped niobium phosphate catalysts', *Waste and Biomass Valorization*, **10(5)**, 1141-1150.

Fang, C.*et al.* (2017). 'Production of bio-based furfural from xylose over a recyclable niobium phosphate (NbOPO₃) catalyst'. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **39(21)**, 2072-2077.

Florentino, A. *et al.* (1992) 'Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature', *Applied Catalysis A: General*, **89(2)**, 143-153.

Gallo, J. M. R. *et al.* (2013) 'Production of furfural from lignocellulosic biomass using beta zeolite and biomass-derived solvent', *Topics in Catalysis*, **56(18)**, 1775-1781.

García-Perez, M.*et al.* (2001). 'Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis'. *Fuel*, **80(9)**, 1245-1258.

Girisuta, B. D. *et al.* (2013) 'A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid'. *Chemical Engineering Journal*, **217**, 61-70.

Glińska, K. *et al.* (2021) 'Extraction of cellulose from corn stover using designed ionic liquids with improved reusing capabilities', *Process Safety and Environmental Protection*, **147**, 181-191.

Gunasekaran, M. *et al.* (2021) 'Lignocellulosic biomass as an optimistic feedstock for the production of biofuels as valuable energy source: Techno-economic analysis, Environmental Impact Analysis, Breakthrough and Perspectives', *Environmental Technology & Innovation*, **24**, 102080.

Hendriks, A. T. W. M. *et al.* (2009) 'Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass', *Bioresource technology*, **100(1)**, 10-18.

Isikgor, F. H. *et al.* (2015) 'Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers', *Polymer Chemistry*, **6(25)**, 4497-4559.

Jung, S. J.*et al.* (2015) 'Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops', *Biomass and Bioenergy*, **83**, 322-327.

Kang, S.*et al.* (2021). 'Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium-based catalysts: A review'. *Catalysis Today*, **374**, 61-76.

Karinen, R.*et al.* (2011). 'Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural'. *ChemSusChem*, **4(8)**, 1002-1016.

Khemthong, P. *et al.* (2021) 'Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass', *Biomass and Bioenergy*, **148**, 106033.

Kumar, S. *et al.* (2018). 'Improved levulinic acid production from agri-residue biomass in biphasic solvent system through synergistic catalytic effect of acid and products', *Bioresource technology*, **251**, 143-150.

Langan, P. *et al.* (2014) 'Common processes drive the thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass', *Green Chemistry*, **16(1)**, 63-68.

Lee, C. B. T. L., WU, T.Y. *et al.* (2021) 'A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **137**, 110172.

Li, Q. *et al.* (2021) 'Co-pyrolysis of swine manure and pinewood sawdust: Evidence of cross-interaction of the volatiles and profound impacts on product characteristics', *Renewable Energy*, **179**, 1370-1384.

Li, H. *et al.* (2013). 'One-step heterogeneous catalytic process for the dehydration of xylan into furfural'. *BioResources*, **8(3)**, 3200-3211.

Li, H. *et al.* (2014). 'Furan-type compounds from carbohydrates via heterogeneous catalysis'. *Current Organic Chemistry*, **18(5)**, 547-597.

Li, X. Tiefeng. *et al.* (2016) 'Promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals', *ACS catalysis*, **6(11)**, 7621-7640.

Liu, Q. *et al.* (2022) 'Establishing a kinetic model of biomass-derived disaccharide hydrolysis over solid acid: A case study on hierarchically porous niobium phosphate', *Chemical Engineering Journal*, **430**, 132756.

Londono-Pulgarin, D. *et al.* (2021) 'Fossil or bioenergy? Global fuel market trends', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **143**, 110905.

Luo, Y. *et al.* (2019) 'The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review', *Catalysis Today*, **319**, 14-24.

Mariscal, R. *et al.* (2016) 'Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels', *Energy & environmental science*, **9(4)**, 1144-1189. 2

Mamman, A. S. *et al.* (2008) 'Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical', *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, **2(5)**, 438-454.

Machmudah, S. *et al.* (2017) 'Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water in: Water Extraction of Bioactive Compounds', *Elsevier*, 69-107.

Miranda, N. T. et al. (2021) 'Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **149**, 111394.

Mika, L. T. et al. (2018) 'Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability', *Chemical reviews*, **118(2)**, 505-613.

Okazaki, S. et al. (1993). 'Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H₃PO₄-treated niobium oxide', *Catalysis today*, **16(3-4)**, 349-359.

Pińkowska, H. et al (2013). 'Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrothermolysis of rapeseed meal in subcritical water'. *Fuel*, **106**, 258-264.

Pholjaroen, B. et al. (2013) 'Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system', *Journal of energy chemistry*, **22(6)**, 826-832.

Qaseem, M. F. et al. (2021). Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **144**, 110996.

Yan, Kai et al. (2014) 'Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals', *Renewable and sustainable energy reviews*, **38**, 663-676.

Ye, Lei et al. (2021) 'Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection', *Molecular Catalysis*, **515**, 111899.

Reddy, K. O. et al. (2018) 'Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african napier grass', *Carbohydrate polymers*, **188**, 85-91.

Rosatella, A. A. et al. (2011) '5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications', *Green Chemistry*, **13(4)**, 754-793.

Santos, F. A. et al. (2012) 'Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol', *Química Nova*, **35**, 1004-1010.

Silveira, M.H. L. et al. (2018) 'Production of hemicellulosic sugars from sugarcane bagasse via steam explosion employing industrially feasible conditions: Pilot scale study', *Bioresource Technology Reports*, **3**, 138-146.

Sherif, N. et al. (2021) 'Acid-hydrolysed furfural production from rice straw bio-waste: Process synthesis, simulation, and optimisation', *South African Journal of Chemical Engineering*, **38**, 34-40.

Szczerbowski, D. *et al.* (2014). ‘Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. *Carbohydrate polymers*’, **114**, 95-101.

Shi, X.*et al.* (2011). ‘Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous Sba-15 materials. *Energies*’, **4(4)**, 669-684.

Teófilo, R. F., e Ferreira, M. (2006) ‘Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial’, *Química nova*, **29(2)**, 338-350

Takagaki, *et al.* (2010). ‘One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts’. *Chemistry letters*, **39(8)**, 838-840.

Uppal, S. K., Kaur R. (2011) ‘Hemicellulosic furfural production from sugarcane bagasse using different acids’, *Sugar Tech*, **13 (2)**, 166-169.

Villabrille, P. *et al.* (2002) ‘Equilibrium adsorption of molybdosilicic acid solutions on carbon and silica: basic studies for the preparation of ecofriendly acidic catalysts’, *Journal of colloid and interface science*, **251(1)**, 151-159

Wang, F. *et al.* (2021) ‘Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage’, *Journal of Energy Chemistry*, **57**, 247-280.

Wei, W. *et al.* (2019) ‘Efficient conversion of carbohydrates into levulinic acid over chromium modified niobium phosphate catalyst’, *Fuel*, **256**, 115940.

Wyman, C. E. (1999) ‘Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges’, *Annual review of energy and the environment*, **24(1)**, 189-226.

Woiciechowski, A. L. *et al.* (2020) ‘Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance—Conventional processing and recent advances’, *Bioresource technology*, **304**, 122848.

Varma, A. K., e Mondal, P. (2016) ‘Physicochemical characterization and pyrolysis kinetic study of sugarcane bagasse using thermogravimetric analysis’, *Journal of Energy Resources Technology*, **138(5)**.

Zhang, L. *et al.* (2017) ‘Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts’, *Industrial crops and products*, **98**, 68-75.

Zhang, Y. *et al.* (2015) ‘Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts’, *Fuel*, **139**, 301-307

Zhao, Y.*et al.* (2018). 'Influence of a Lewis acid and a Brønsted acid on the conversion of microcrystalline cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in a single-phase reaction system of water and 1, 2-dimethoxyethane. *RSC advances*', **8(13)**, 7235-7242.

Zhao, Y.*et al.* (2021). 'A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion'. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **139**, 110706.

7 APÊNDICE A

Cálculo da economia de catalisador através do processo de reposição

Sendo x a massa inicial de catalisador e y a massa adicionada, tem-se que:

$$Economia = x - y$$

$$Economia(\%) = \frac{x - y}{x} \cdot 100$$

$$1^\circ \text{ Ciclo} = Economia(1) = \frac{12g - 12g}{12}$$

$$2^\circ \text{ Ciclo} = Economia(2) = \frac{24g(12g + (1,76))}{24}$$

$$3^\circ \text{ Ciclo} = Economia(3) = \frac{36g(12g + (1,76) + (2,05))}{36}$$

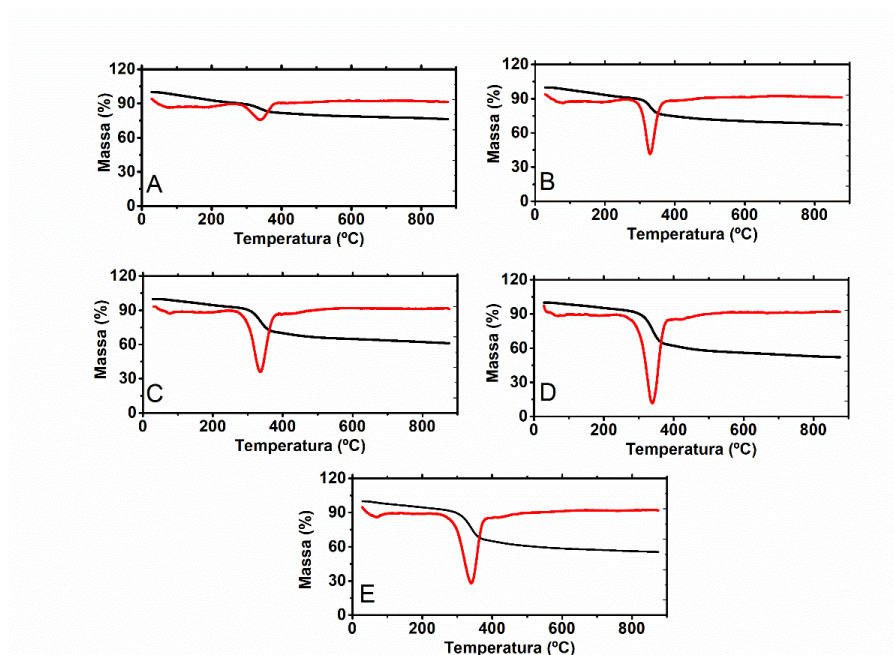
$$4^\circ \text{ Ciclo} = Economia(4) = \frac{48g(12g + (1,76) + (2,05) + (2,35))}{48}$$

$$5^\circ \text{ Ciclo} = Economia(5) = \frac{60g(12g + (1,76) + (2,05) + (2,35) + (2,9))}{60}$$

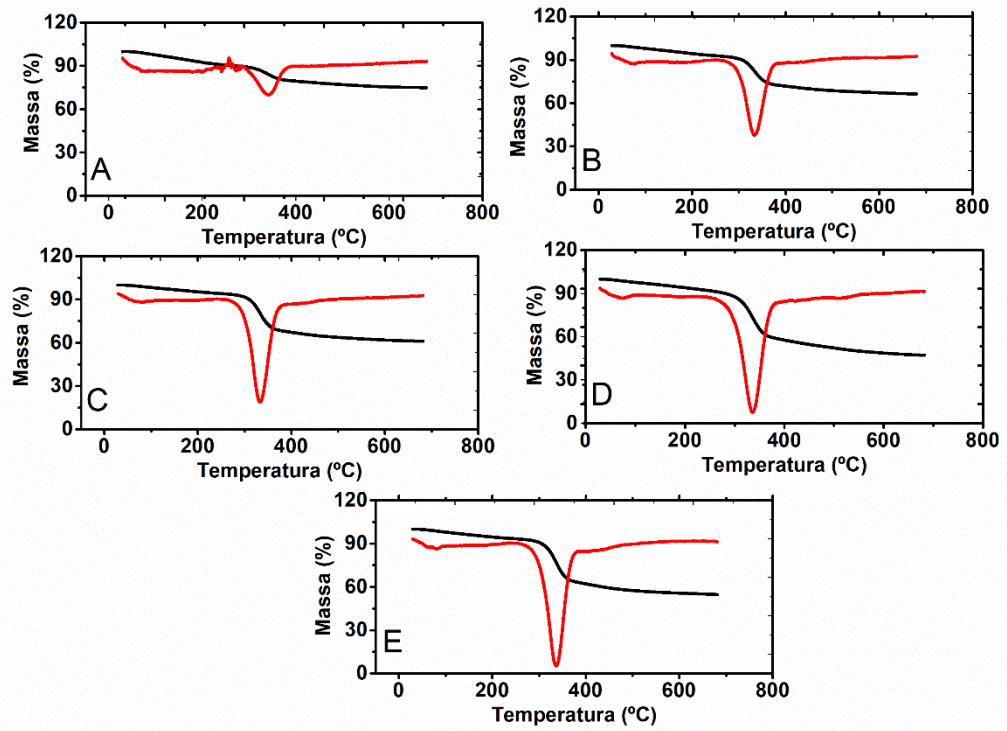
$$Economia \text{ total} = \frac{60g - 21,06}{60} = 64,9\%$$

8 APÊNDICE B:

Gráficos de pureza do Catalisador ao longo dos ciclos



Curvas TGA e DTGA para o NbP após reuso com reposição de catalisador



Perfil Gravimétrico NbP após, A. Primeiro uso, B: Ciclo1, C:Ciclo 2, D: Ciclo 3, E: Ciclo 4