

SARAH DE PAIVA SILVA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSAS E
GLICOSE EM PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

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

Orientador: Sergio Antonio Fernandes

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

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

T

P436d
2024

Pereira, Sarah de Paiva Silva, 1992-
Desenvolvimento de tecnologias de conversão de biomassas
e glicose em produtos de alto valor agregado / Sarah de Paiva
Silva Pereira. – Viçosa, MG, 2024.
1 tese eletrônica (145 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Sergio Antonio Fernandes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 111-133.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.300>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biomassa vegetal. 2. Química vegetal. 3. Solventes.
4. Calixarenos. 5. Organocatálise. 6. Microondas. I. Fernandes,
Sergio Antonio, 1975-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 662.88

SARAH DE PAIVA SILVA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSAS E
GLICOSE EM PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

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

APROVADA: 19 de fevereiro de 2024.

Assentimento:



Documento assinado digitalmente

SARAH DE PAIVA SILVA PEREIRA

Data: 29/05/2024 15:24:59-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sarah de Paiva Silva Pereira
Autor



Documento assinado digitalmente

SERGIO ANTONIO FERNANDES

Data: 07/06/2024 08:12:11-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sergio Antonio Fernandes
Orientador

Ao meu melhor trabalho: minha filha Laura.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, e sempre, agradecer a Deus e à Nossa Senhora, pela proteção, pela vida e persistência.

Também quero expressar minha gratidão e reconhecimento ao professor Sergio, orientador desta tese, foram quase 13 anos de portas abertas. Gostaria de agradecer por anos de amizade, apoio, disponibilidade e principalmente de compreensão em diversos momentos. Obrigada por não medir esforços para que possamos ter as melhores condições de trabalho possíveis, por todo incentivo, por acreditar em mim muito mais do que eu mesma muitas vezes e por estar sempre presente. Não poderia ter tido orientação melhor, fica aqui a minha gratidão pela oportunidade de trabalhar com você.

Agradeço ainda ao professor Marcelo Moreira da Costa e ao Geraldo Ferreira David que gentilmente nos cederam as biomassas para a realização desse trabalho.

À professora Angélica de Cássia Oliveria Carneiro pela prestatividade com o uso do moinho para o preparo das amostras.

À pesquisadora Lorena Andrade e ao Professor Renê Chagas da Silva pela realização do MEV.

Aos membros da banca pela disponibilidade e valiosas contribuições.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação, em especial ao Departamento de Química por proporcionar a realização deste trabalho e pela oportunidade de trabalho.

Aos membros antigos e atuais do GQSB e do Lab 428, companheiros e amigos com quem muito aprendi, foram inúmeras as contribuições, companhias, trabalhos, lanches, saídas e festinhas, que tornaram a jornada mais fácil.

Um agradecimento especial a Natália, hoje uma grande amiga/irmã, foi quem me ensinou a dar os primeiros passos dentro do laboratório. Foram ensinamentos valiosíssimos que me ajudaram a chegar até aqui. Agradeço também pela “família” que escolhemos formar, e por me presentear com alguns dos meus bens mais preciosos, minha afilhada Amanda e meu sobrinho Dani.

Também agradeço imensamente aos amigos Amanda e Tiago (e família) (e Amendoim), por estarem sempre presentes, pelos inúmeros momentos compartilhados, pela amizade e por toda ajuda no trabalho e apoio psicológico.

Um agradecimento especial também ao Gabriel pela amizade e pelas contribuições ao trabalho.

Quero ainda expressar meu reconhecimento e gratidão a minha família e amigos. Agradeço imensamente à minha amada mãe, obrigada por toda confiança, amor, dedicação, abdicção, torcida e incentivo. Sua base e esforço foram imprescindíveis para chegar até aqui.

Quero agradecer também ao meu pai, que hoje já não está mais aqui, mas que foi um exemplo de determinação e muito me preparou pra vida, me ensinando que, às vezes, a única opção que temos é ser forte.

Um agradecimento especial ao meu marido, Guilherme. Obrigada por todo amor, companheirismo, apoio, incentivo e motivação. Obrigada por todas as vezes que me acompanhou ao laboratório, por todas as vezes que torceu por mim, por todo otimismo e por me permitir ter tranquilidade em realizar o trabalho. Juntos somos melhores e estar com você torna o caminho mais fácil.

À minha amada filha Laura, a melhor parte de mim e a minha melhor síntese, muito obrigada. O seu amor incondicional e o seu sorriso todos os dias me motivam a ser uma pessoa melhor. Você é o meu melhor trabalho e eu agradeço todos os dias por você existir.

Agradeço também aos meus sogros, Eduardo e Edith, por me acolherem tão bem na família, serem minha rede de apoio imprescindível e por tanto carinho e incentivo, torcida e orações.

Ao “meu amigo” pelo amor e carinho de pai, por todo apoio, amparo, torcida, presença e confiança. E obrigada por um dos meus melhores presentes da vida também, minha “irmã” Isabela, por quem eu tenho tanto amor e carinho.

À tia Cida, obrigada pela presença, conversas, torcida e confiança em mim desde sempre.

A minha prima Yasmin, uma das pessoas que mais me conhece, e mais me apoia desde sempre. Obrigada por tanto amor (do seu jeito) por toda vida.

Aos meus avós Ginica e Cornélio, que já não estão mais aqui, mas sempre foram grandes incentivadores dos meus estudos e tenho certeza que, de onde quer que estejam, estão a olhar e a torcer por mim.

Aos meus padrinhos Joab e Ediza por se fazerem presentes nos momentos certos, pelas palavras de incentivo e por tanto carinho.

À cunhada e amiga Aline, por todas as conversas e conselhos, ajuda e torcida. Obrigada também por me presentear com os meus três outros amores: Matheus, Isabella e Pedro.

À cunhada Renata por toda torcida, incentivo e ajuda desde sempre.

Aos amigos do fundão do COLUNI: Thalita, Rafael, Van, Thales, Riva, Renan e Yara. Saudades de todas as manhãs junto dos melhores amigos que alguém poderia ter.

A toda a minha família: avós, tios, padrinhos, primos e afilhados por estarem presentes, me darem tanto apoio e amor.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. E também gostaria de agradecer as agências de fomento, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*“Sem sonhos, a vida não tem brilho
Sem metas, os sonhos não têm alicerce.
Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais.
Sonhe, trace metas estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos.
Melhor é errar por tentar do que errar por se omitir.”
(Augusto Cury)*

RESUMO

PEREIRA, Sarah de Paiva Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Desenvolvimento de tecnologias de conversão de biomassas e glicose em produtos de alto valor agregado.** Orientador: Sergio Antonio Fernandes.

As preocupações com as mudanças climáticas globais bem como as previsões de esgotamento dos recursos fósseis trazem uma demanda urgente por novas tecnologias para produção de energia. Nesse contexto, as biorrefinarias, análogas às refinarias de petróleo que convertem os componentes de fontes renováveis, especialmente biomassa, em energia e produtos comercializáveis, substituindo o uso de combustíveis fósseis como matéria-prima na produção de energia e produtos químicos verdes surgem como uma alternativa. Assim, a biomassa lignocelulósica, composta principalmente por lignina, hemicelulose e celulose e oriunda, geralmente, de resíduos agrícolas e florestais, é um importante recurso e tem sido reconhecida como matéria-prima sustentável para esse fim. Neste trabalho, focamos no processo de conversão da serragem de bambu, do bagaço de cana e da glicose em produtos de alto valor agregado como a levoglucosana (LGA), o 2,3-diidrobenzofurano (DHB), e o 5-hidroximetilfural (HMF). No capítulo I foi avaliada a conversão do bagaço de cana em LGA pré-tratada com solvente eutético profundo (cloreto de colina ([Ch]Cl) e ácido láctico (ac. Lat.)) assistida por IMO, seguida de pirólise rápida. Parâmetros de pré-tratamento como temperatura, tempo e razão entre os constituintes dos DES foram avaliados. Nas condições otimizadas [Ch]Cl/ac. Lat. (1:10), 10 minutos, 140 °C, IMO como fonte de aquecimento e potência de 300 W, foi obtido a conversão do bagaço de cana em LGA após pirólise rápida com 33,6% de rendimento. No capítulo II foi avaliada a conversão pirolítica da serragem de bambu pré-tratada com ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (CX4SO₃H) em LGA e a conversão pirolítica da serragem de pré tratada por lixiviação com água em DHB. Parâmetros como temperatura de pirólise, carga de catalisador, tempo, temperatura de pré-tratamento foram avaliados. Nas condições otimizadas: 23 °C, 90 minutos, 8% m/m CX4SO₃H a LGA foi obtida com 31,2% de rendimento. Resultado 19,5 vezes superior ao obtido com a pirólise da serragem do bambu sem pré-tratamento, que foi de apenas 1,6%. Já o DHB foi obtido com 1,5% de rendimento nas condições otimizadas de pré-tratamento (40 °C, 120 minutos), aproximadamente o dobro do rendimento obtido a partir da pirólise da

serragem de bambu sem pré-tratamento. No capítulo III, foi utilizado um consórcio catalítico entre o CX4SO₃H e o cloreto de alumínio (AlCl₃) para a conversão de glicose em HMF. Diferentes parâmetros reacionais foram avaliados, como concentração de glicose, tempo, temperatura, quantidade e tipo de catalisador. Nas condições otimizadas, utilizando DMSO como solvente, 70 mg mL⁻¹ de glicose, 1 mol% de CX4SO₃H e 10 mol% de AlCl₃, a 130 °C e 10 minutos sob IMO, com potência máxima de 100 W, a glicose foi convertida em HMF com 58% de rendimento sendo quantificada por RMN de ¹H. Pelos resultados obtidos as metodologias utilizadas se mostram promissoras, podendo ser utilizada em diversas biomassas.

Palavras-chave: Solvente eutético profundo; Calixarenos; Organocatálise; Biomassa; Micro-ondas; Química verde.

ABSTRACT

PEREIRA, Sarah de Paiva Silva, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Development of technologies for biomass and glucose conversion into high added value products**. Adviser: Sergio Antonio Fernandes.

Concerns about global climate change and the depletion of fossil resources increase an urgent demand for alternative sources of energy. Analogous to oil refineries, biorefineries convert components from renewable sources, especially biomass, into energy and industrial products, replacing the use of fossil fuels as raw materials in the production of energy and chemical products. Thus, lignocellulosic biomass, composed mainly of lignin, hemicellulose and cellulose and generally originating from agricultural and forestry residues, is an important resource and has been recognized as a sustainable raw material for this purpose. In this work, we focus on the process of converting bamboo sawdust, sugarcane bagasse and glucose into high-value-added products such as levoglucosan (LGA), 2,3-dihydrobenzofuran (DHB) and 5-hydroxymethylfural (HMF). In chapter I, the conversion of sugarcane bagasse into LGA pretreated with a deep eutectic solvent (choline chloride and lactic acid assisted by microwave followed by rapid pyrolysis) was evaluated. Reaction parameters such as temperature, time and ratio between DES constituents were evaluated. Under the optimized conditions [Ch]Cl/ac. Lat. (1:10), 10 minutes, 140 °C, microwave as heating source and 300 W power, the sugarcane bagasse conversion into LGA after fast pyrolysis was obtained with 33.6% yield. In chapter II, the pyrolytic conversion of bamboo sawdust pretreated by *p*-sulfonic acid calix[4]arene (CX4SO₃H) into LGA and the pyrolytic conversion of bamboo sawdust pretreated by washing into DHB was studied. Parameters such as pyrolysis temperature, catalyst load, time, pretreatment temperature were evaluated. Under the optimized conditions 23 °C, 90 minutes, 8% m/m CX4SO₃H, LGA was obtained with 31,2% yield. A result 19.5 times higher than that obtained by the pyrolysis of biomass without pre-treatment, which was just 1.6%. DHB was obtained with 1.5% yield under the optimized conditions (40 °C, 120 min), nearly the double the yield obtained from pyrolysis without pre-treatment. In chapter III, a catalytic consortium between CX4SO₃H and aluminum chloride (AlCl₃) was used to convert glucose into HMF. Different reaction parameters were evaluated, such as glucose concentration, time, temperature, quantity and type of catalyst. Under

optimized conditions, using DMSO as solvent, 70 mg mL⁻¹ of glucose, 1 mol% of CX4SO₃H and 10 mol% of AlCl₃, at 130 °C for 10 minutes under microwave irradiation with maximum power of 100 W, the glucose was converted to HMF in 58% yield. The HMF yield was quantified by ¹H NMR. Based on the results obtained, the methodologies used appear promising and can be used in different biomasses.

Keywords: Deep eutectic solvent; Calixarenes; Organocatalysis; Biomass; Microwave; Green chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura lignocelulósica da biomassa contendo celulose, hemiceluloses e lignina. Adaptado de Hoang <i>et al.</i>	22
Figura 2: Estrutura química da LGA.	38
Figura 3: Exemplos de produtos obtidos após transformações químicas e bioquímicas da LGA.	39
Figura 4: Estrutura química do cloreto de colina e ácido lático empregados para obtenção do DES.	42
Figura 5: Curva analítica para quantificação da LGA.	45
Figura 6: Gráfico comparativo do efeito da temperatura de pré-tratamento com DES do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.	46
Figura 7: Gráfico comparativo do efeito do tempo no pré-tratamento com DES do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.	47
Figura 8: Gráfico comparativo do efeito da proporção entre os componentes do DES ([Ch]Cl/ác. Lát.) no pré-tratamento do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.	48
Figura 9: Imagens MEV do bagaço de cana de açúcar sem pré-tratamento à esquerda (a.1 e a.2, 50 e 200 μm respectivamente); e do bagaço após pré-tratamento ^a à direita (b.1 e b.2, 50 e 200 μm , respectivamente).	50
Figura 10: Estrutura química do DHB.	53
Figura 11: Alguns exemplos de produtos naturais contendo o núcleo DHB e suas atividades biológicas.	54
Figura 12: Estrutura química do CX4SO ₃ H.	57
Figura 13: Curva de calibração para quantificação da LGA.	61
Figura 14: Curva de calibração para quantificação do DHB.	62
Figura 15: Efeito da carga de CX4SO ₃ H no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.	63
Figura 16: Efeito do tempo no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.	64
Figura 17: Efeito da temperatura no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.	65
Figura 18: Rendimento da LGA após pirólise rápida da serragem de bambu pré-tratada após reuso do CX4SO ₃ H.	70

Figura 19: Imagens MEV da serragem de bambu (imagem (escala; zoom)): Sem pré-tratamento imagens superiores (a.1 (100 μm ; x100), a.2 (100 μm ; x150), a.3 (100 μm ; x200), respectivamente); e as imagens inferiores correspondem a serragem de bambu pré-tratada com CX4SO ₃ H (b.1 (100 μm ; x100), b.2 (100 μm ; x150), b.3 (100 μm ; x250), respectivamente).....	71
Figura 20: Rendimento de DHB empregando diferentes temperaturas de pirólise rápida da serragem de bambu sem pré-tratamento	72
Figura 21: Efeito da carga de catalítica do CX4SO ₃ H no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.....	73
Figura 22: Efeito do tempo de pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.....	74
Figura 23: Efeito da temperatura de pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.....	75
Figura 24: Imagens MEV da serragem de bambu (imagem (escala; zoom)): Sem pré-tratamento imagens superiores (a.1 (100 μm ; x100), a.2 (100 μm ; x150), a.3 (100 μm ; x200), respectivamente); e as imagens inferiores correspondem a serragem de bambu lixiviada com água MilliQ® (b.1 (100 μm ; x100), b.2 (100 μm ; x250), b.3 (50 μm ; x300), respectivamente).....	78
Figura 25: Estruturas químicas das formas cíclica e acíclica da glicose.	81
Figura 26: Estrutura química do 5-hidroximetilfurfural (HMF).....	82
Figura 27: Espectros de RMN de ¹ H (300,069 MHz, DMSO/i-PrOH, DMSO- <i>d</i> ₆ 2,49). a) TMB; b) mistura reacional com adição de TMB.....	87
Figura 28: Gráfico comparativo da concentração da glicose no rendimento de HMF. ^a Reagentes e condições: CX4SO ₃ H (1 mol%), AlCl ₃ (10 mol%), DMSO (1 mL), 10 minutos, IMO, 100 W, 140 °C, tubo fechado. ^b Rendimento calculado por RMN de ¹ H.	92
Figura 30: Gráfico comparativo da temperatura no rendimento de HMF.	92
Figura 31: Gráfico comparativo do tempo no rendimento de HMF.....	93
Figura 32: Espectro de RMN de ¹ H (300,069 Hz) típico para a reação de conversão de glicose em HMF.	95
Figura 33: Proposta mecanística para conversão da glicose em HMF. ¹⁹⁹ ,	99
Figura 34: Espectro no Infravermelho (ATR) PTCX4.	104

Figura 35: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CDCl_3 ; δCHCl_3 7,26 ppm) do composto PTCX4	105
Figura 36: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz; CDCl_3 ; δCDCl_3 77,00) do composto PTCX4.....	105
Figura 37: Espectro no infravermelho (ATR) do CX4.	107
Figura 38: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CDCl_3 ; δCHCl_3 7,26 ppm) do composto CX4.....	107
Figura 39: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3 ; δCDCl_3 77,00) do composto CX4	108
Figura 40: Espectro no infravermelho (ATR) do CX4.	109
Figura 41: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; D_2O ; $\delta \text{D}_2\text{O}$ 4,71 ppm) do composto CX4SO ₃ H.	110
Figura 42: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz; D_2O) do composto CX4SO ₃ H.	110
Figura 43: Cromatograma Py-CG-EM do bagaço de cana a) sem pré-tratamento b) pré-tratado com DES [Ch]Cl/ác. lát. com os respectivos compostos identificados....	134
Figura 44: Comparação dos pirogramas obtidos após pirólise rápida da serragem do bambu a 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 e 650 °C, respectivamente.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diversos tipos de DES aplicados a diferentes biomassas para extração ou remoção da lignina	37
Tabela 2: Produção de LGA por pirólise rápida de biomassa de diversas fontes	41
Tabela 3: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise do bagaço da cana de açúcar	49
Tabela 4: Efeito de diferentes catalisadores ácidos sulfônicos no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida	66
Tabela 5: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise da serragem de bambu	68
Tabela 6: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise rápida da serragem de bambu	76
Tabela 7: Algumas condições aplicadas na conversão da glicose em HMF	83
Tabela 8: Avaliação do efeito da quantidade de catalisador na conversão da glicose em HMF ^a	91
Tabela 9: Avaliação de diferentes tipos de catalisadores na conversão da glicose em HMF ^a	94
Tabela 10: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise do bagaço da cana de açúcar	135
Tabela 11: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise da serragem de bambu sem pré-tratamento	137
Tabela 12: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise da serragem de bambu lixiviada com água	140

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Rota sintética para obtenção do CX4SO ₃ H.....	60
Esquema 2: Esquema de reação da conversão <i>D</i> -frutose isotopicamente marcada em HMF.	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAEMs	Metais alcalinos e alcalinos terrosos
ALH	Aceptor de ligação de hidrogênio
ATR	Reflexão total atenuada
[Ch]Cl	Cloreto de colina
CX4	Calix[4]areno
CX4SO ₃ H	Ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno
CX6SO ₃ H	Ácido <i>p</i> -sulfônico calix[6]areno
DES	Solvente eutético profundo
DHB	2,3-diidrobenzofurano
DLH	Doador de ligação de hidrogênio
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
HMF	5-hidroximetilfurfural
IMO	Irradiação de micro-ondas
IV	Infravermelho
LGA	Levogluocosana
LI	Líquido iônico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ONU	Organização das Nações Unidas
PHSA	Ácido <i>p</i> -hidróxibenzeno sulfônico
PNMCB	Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu
PTCX4	<i>p</i> - <i>tert</i> -butil calix[4]areno
PTSA	Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
Py-CG/EM	Pirólisador acoplado a cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massas
RMN	Ressonância magnética nuclear
TMB	1,3,5-trimetóxibenzeno

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	21
1.1.	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	22
1.2.	PIRÓLISE RÁPIDA PARA CONVERSÃO DE BIOMASSA	26
1.3.	PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA BIOMASSA	31
1.4.	USO DE MICRO-ONDAS EM PROCESSOS QUÍMICOS.....	32
2.	CAPÍTULO 1: PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA POR PIRÓLISE RÁPIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO.....	34
2.1.	INTRODUÇÃO	34
2.1.1.	LEVOGLUCOSANA	38
2.2.	OBJETIVOS	42
2.2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
2.3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
2.3.1.	PROCEDIMENTO PARA PREPARO DO DES	42
2.3.2.	PROCEDIMENTO GERAL PARA PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA.....	43
2.3.3.	PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR POR PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (PY-CG/EM).....	43
2.3.4.	QUANTIFICAÇÃO DA LGA.....	44
2.3.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
2.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
2.4.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
2.5.	CONCLUSÕES	51
3.	CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E DE 2,3-DIIDROBENZOFURANO A PARTIR DE SERRAGEM DE BAMBU POR PIRÓLISE RÁPIDA.....	52
3.1.	INTRODUÇÃO	52
3.1.1.	2,3-DIIDROBENZOFURANO	53
3.1.2.	ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (CX ₄ SO ₃ H) PARA PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA	56
3.2.	OBJETIVOS	58
3.2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	58
3.3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.3.1.	REAGENTES	59

3.3.2.	OBTENÇÃO DA BIOMASSA.....	59
3.3.3.	PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DO ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (CX ₄ SO ₃ H)	59
3.3.4.	PROCEDIMENTO GERAL PARA PRÉ-TRATAMENTO DA SERRAGEM DO BAMBU	60
3.3.5.	Py-GC/EM DA SERRAGEM DO BAMBU.....	60
3.3.6.	QUANTIFICAÇÃO DA LGA.....	61
3.3.7.	QUANTIFICAÇÃO DO DHB	61
3.3.8.	REUSO DO CATALISADOR.....	62
3.3.9.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	62
3.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
3.4.1.	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PRÉ-TRATAMENTO DA SERRAGEM DE BAMBU PARA OBTENÇÃO DE LGA APÓS PIRÓLISE RÁPIDA	63
3.4.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
3.4.3.	PRODUÇÃO DE DHB A PARTIR DE SERRAGEM DE BAMBU POR Py-CG/EM.....	72
3.4.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	78
3.5.	CONCLUSÕES	79
4.	CAPÍTULO 3: CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICOSE EM 5-HIDROXIMETILFURFURAL.....	81
4.1.	INTRODUÇÃO	81
4.1.1.	5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF).....	81
4.2.	OBJETIVOS	84
4.2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	84
4.3.	METODOLOGIA.....	84
4.3.1.	METODOLOGIA GERAL.....	84
4.3.2.	CONVERSÃO DA GLICOSE EM HMF ASSISTIDA POR IMO	85
4.3.3.	METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO HMF POR RMN DE ¹ H	85
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.4.1.	AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A CONVERSÃO DE GLICOSE EM HMF ASSISTIDA POR IMO.....	89
4.4.2.	CARACTERIZAÇÃO DO HMF	94
4.4.3.	PROPOSTA MECANÍSTICA PARA CONVERSÃO DA GLICOSE EM HMF	96
4.5.	CONCLUSÕES	100
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101

6.	PARTE EXPERIMENTAL	102
6.1.	MATERIAL E MÉTODOS	102
6.2.	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E ESPECTROMÉTRICAS.....	102
6.2.1.	INFRAVERMELHO.....	102
6.2.2.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	102
6.2.3.	ESPECTROMETRIA DE MASSAS	102
6.3.	SÍNTESE DO ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO	103
6.3.1.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO <i>p</i> -TERT-BUTILCALIX[4]ARENO.....	103
6.3.2.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CALIX[4]ARENO.....	106
6.3.3.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO.....	108
7.	REFERÊNCIAS	111
8.	APÊNDICE	134

1. INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, houve um aumento exponencial no consumo de combustíveis fósseis em todo o mundo, desencadeando uma série de desafios ambientais.¹ Isso se manifesta através do aumento dos gases de efeito estufa e da deterioração da qualidade do ar devido a poluentes tais como SO_x, NO_x e partículas finas. Além disso, a volatilidade nos preços dos combustíveis fósseis e a escassez dos recursos apresentam desafios à estabilidade da economia global. Nesse cenário, a produção de combustíveis neutros em CO₂ e de baixas emissões,² provenientes de fontes renováveis como biomassa lignocelulósica, torna-se fundamental para a transição gradual dos combustíveis fósseis convencionais para alternativas renováveis.³ Isso vai ao encontro da proposta de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU) que objetivam erradicar a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima.⁴

Em dezembro de 2023, pela primeira vez, foi proposto um acordo para promover a “transição em direção ao fim do uso dos combustíveis fósseis”. Isso ocorreu durante a COP 28, conferência do clima da ONU, realizada nos Emirados Árabes Unidos. O texto propõe que os países-membros da convenção apressem as suas ações para alcançarem a neutralidade de carbono até 2050 e que ocorram mudanças nos sistemas energéticos dos países de maneira “justa, ordenada e equitativa”.^{5,6}

O desenvolvimento de biorrefinarias e suas respectivas tecnologias, que convertem biomassa em energia, produtos químicos e materiais sustentáveis é crucial para viabilizar essa transição.⁷ Análoga às refinarias de petróleo, as biorrefinarias convertem todos os componentes de fontes renováveis, especialmente biomassa, em energia e produtos químicos comercializáveis. O objetivo é substituir o uso de combustíveis fósseis como matéria-prima na produção de energia e produtos químicos.⁸

Globalmente, estima-se que todas as biomatérias-primas, incluindo resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos e estrume animal, gerem bioenergia a uma taxa anual de cerca de 100 EJ (EJ = 10¹⁸ joule).⁹ A biomassa, como uma matéria-prima sustentável, tem o potencial de aumentar a independência energética do mundo.¹⁰

Prevê-se que o potencial total da bioenergia represente 15 a 50% do consumo global de energia até 2050.¹¹

1.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa é comumente conhecida como uma importante fonte renovável, na qual a energia solar é armazenada como energia química através da fotossíntese durante o crescimento das plantas.¹⁰ A biomassa lignocelulósica pode ser proveniente de resíduos agrícolas, florestais, processamento de alimentos, culturas dedicadas para produção energética, esterco de gado, dentre outros,⁷ podendo ser armazenadas na forma sólida, líquida ou gasosa.¹² A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) estima que anualmente sejam geradas cerca de 1,3 bilhão de toneladas de resíduos agroindustriais em todo o mundo.¹³

Composto por celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de extrativos e constituintes inorgânicos,^{3,14} a biomassa lignocelulósica pode ser eficientemente convertida em biocombustíveis e produtos químicos, como biogás, bioóleo, biocarvão, fenóis e açúcares anidros.²

Os componentes da biomassa lignocelulósica, distribuídos de maneira desigual na parede celular, são celulose, formadora de microfibras resistentes, hemicelulose e lignina, que confere rigidez às paredes celulares (Figura 1).^{3,15}

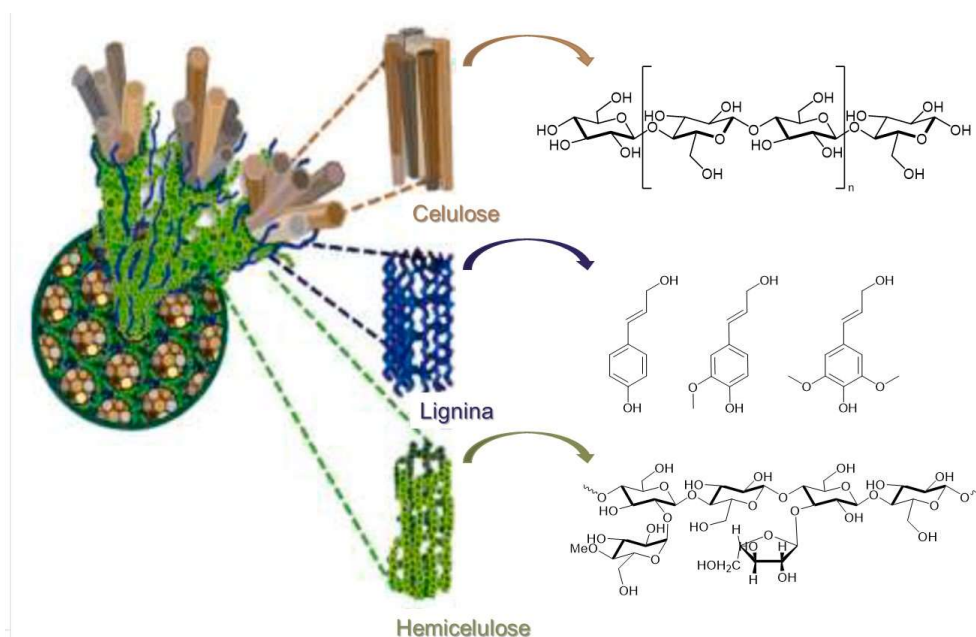


Figura 1: Estrutura lignocelulósica da biomassa contendo celulose, hemiceluloses e lignina. Adaptado de Hoang *et al.*¹⁶

Os teores desses componentes variam, sendo a celulose entre 40-60%, hemicelulose entre 15-30%, e lignina³ aproximadamente 10-25% e esses componentes da biomassa se decompõem termicamente em diferentes temperaturas na faixa de 220 – 315 °C, 315 - 400 °C e 100 – 900 °C, respectivamente.¹⁷

A celulose, o polissacarídeo cristalino mais abundante no planeta,¹⁸ consiste em uma longa cadeia de unidades de glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Sua elevada cristalinidade lhe confere resistência, porém suas ligações tendem a clivar sob condições ácidas ou de alta temperatura.¹⁹ As hemiceluloses são compostas por heteropolissacarídeos e apresentam estrutura amorfa e ramificada, por isso é mais suscetível à degradação biológica, térmica e química, devido à sua composição heterogênea.¹⁹ As unidades monossacarídicas que constituem a hemicelulose incluem principalmente hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose), bem como alguns outros sacarídeos de baixo teor (ramnose e frutose). Além disso, existem alguns ácidos urônicos (ácido 4-O-metil-*D*-glucurônico, ácido *D*-glucurônico e ácido *D*-galacturônico) e grupos acetil na estrutura da hemicelulose.³

Por outro lado, a lignina, o segundo composto mais abundante na natureza,²⁰ possui uma matriz aromática que confere resistência e rigidez às paredes celulares. O conteúdo de lignina varia de acordo com a origem da biomassa e até mesmo entre partes morfológicas de uma planta. Por exemplo, a lignina de coníferas representa 25-35% da massa total da planta, enquanto a lignina de folhosas e de gramíneas representam 20-25% e 10-15%, respectivamente. A lignina desempenha um papel importante na formação da estrutura tridimensional da parede celular, por isso é resistente à diversos tratamentos, como decomposição microbiana, enzimática ou catalítica, devido à sua rigidez.²⁰ Essa resistência aos tratamentos se tornou o gargalo quando se considera o uso desses materiais na biorrefinação²¹, por ser considerado o processo mais caro e trabalhoso na conversão de materiais lignocelulósicos.²²

A biomassa lignocelulósica pode ser convertida em uma variedade de produtos com diferentes aplicações industriais.²³ Os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa são alternativas promissoras frente aos combustíveis convencionais, podendo existir no estado líquido como por exemplo bioóleo, bioetanol, biobutanol e combustível para aviação e na forma gasosa, como syngás, biogás, biometano e biohidrogênio. A produção desses biocombustíveis pode ser alcançada

através de conversões bio e termoquímicas.²⁴ Rutkowski²⁵ estudou a estrutura química do bioóleo formado a partir da pirólise de celulose, hemicelulose e lignina a 450 °C, pré-tratada ou não com ZnCl₂ e K₂CO₃. A adição de 10% de catalisador elevou o rendimento do bioóleo para 44%. O autor concluiu que o tipo de biopolímero e o pré-tratamento impactam diretamente no rendimento do bioóleo. Outro combustível produzido a partir da biomassa é o bioetanol, por meio de processos enzimáticos, hidrólise ou fermentação, vem sendo usado como combustível de transporte.²⁶ O biometano também é um outro exemplo de biocombustível já em aplicação industrial, pode ser obtido de diferentes biomassas lignocelulósicas através de digestão anaeróbicas. Ele é um substituto para o gás natural para geração de calor e/ou energia.²⁷

Além dos biocombustíveis, a biomassa lignocelulósica está emergindo como uma plataforma útil para a produção de produtos químicos de valor agregado devido à química de seus principais biocomponentes.²⁴

O xilitol (carboidrato C5), é um importante produto químico produzido a partir da hidrólise da hemicelulose, que pode ser usado como alternativa à sacarose em adoçantes alimentares e gomas de mascar, em indústrias farmacêuticas, alimentícias, nutracêuticas e de bebidas.²⁸ A produção de xilitol a partir da hemicelulose e seus derivados têm sido objeto de imenso interesse entre pesquisadores. López-Linares *et al.*²⁹ avaliaram o uso de palha de colza para a produção de xilitol utilizando duas cepas de leveduras como *Debaryomyces hansenii* e *Candida guilliermondii*. Eles obtiveram a conversão máxima de xilose (YPE/S) de 0,55 g/g e 0,45 g/g para *C. guilliermondii* e *D. hansenii*, respectivamente. O YPE/S no estudo é definido como a razão entre a quantidade de xilitol produzido e a xilose consumida. Ping *et al.*³⁰ estudaram a produção de xilitol a partir do sabugo de milho. Após realizarem hidrólise ácida para concentração de xilose do sabugo de milho, foi feita fermentação do sabugo de milho pré-tratado com o fungo *Candida tropicalis* CCTCC M201246, sendo obtido um rendimento de 0,76 g de xilitol / g de xilose após 84 h de fermentação. Unrean *et al.*³¹ pesquisaram a co-produção de etanol e xilitol a partir do bagaço de cana, dois produtos de interesse industrial. Na fase inicial do estudo, foi feito pré-tratamento da amostra com H₂SO₄ a 121 °C por 30 min para realizar a hidrólise da celulose e separá-la da hemicelulose. O etanol foi obtido na concentração de 0,44 g / g de glicose após fermentação do bagaço de cana pré-tratado com *Saccharomyces cerevisiae*. Já o

xilitol foi obtido na concentração de 0,50 g / g de xilose após fermentação do bagaço de cana pré-tratado com *Candida tropicalis*.

A vanilina e o ácido gálico são outros dois produtos químicos valiosos que atraíram interesse recentemente como materiais monoméricos iniciais para a produção de novos polímeros, como poliésteres, epóxi e policarbonatos.^{32,33} A vanilina pode ser produzida através da despolimerização da lignina. Mais de 18000 toneladas de vanilina são produzidas anualmente.^{34,35} A vanilina é utilizada nas indústrias alimentícias devido ao seu sabor semelhante ao da baunilha, nas indústrias farmacêuticas, na produção de herbicidas, medicamentos e agentes antiespumantes e como intermediário para a síntese de produtos químicos finos.³⁶ O ácido gálico é usado como antioxidante em formulações de chá, fabricação de papel, corantes de tinta e indústrias de curtume.³⁷

Nirwana *et al.*³⁸ reportaram a extração assistida por ultrassom para extração de ácido ferúlico de espigas de milho utilizando pré-tratamento alcalino com NaOH, seguido da bioconversão de ácido ferúlico a partir de hidrolisado bruto de espigas de milho em vanilina empregando *Amycolatopsis thermoflava* BCRC 16371. Rejani e Radhakrishnan³⁹ empregaram técnicas de pré-tratamento químico, como hidrólise alcalina, acidificação e extração líquido-líquido para obter ácido ferúlico a partir de fibra de coco. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para analisar o ácido ferúlico extraído, que apresentou concentração de 1,2 g / 50 g. Posteriormente, *Aspergillus niger* foi empregado para transformar ácido ferúlico em ácido vanílico, que, por sua vez, foi fermentado com *Phanerochaete chrysosporium* em vanilina com rendimento de 0,628 g / L. Cabezudo *et al.*⁴⁰ reportaram a síntese de ácido gálico a partir da combinação das biomassas de bagaço de uva e casca de soja pré-tratadas com ácido tânico fermentadas com *Aspergillus oryzae*, sendo obtido rendimento de 0,36 g de ácido gálico / g de ácido tânico empregado Pakaweerachat *et al.*⁴¹ reportaram a obtenção de ácido gálico com rendimento de 156,6 mg / g de biomassa a partir da do pré-tratamento do Triphala por extração hidrotermal seguido por fermentação por *Aspergillus niger*.

O furfural é outro produto químico de plataforma valioso, com uma produção anual de cerca de 250.000 toneladas.⁴² É frequentemente empregado no refino de óleo lubrificante e como intermediário para a produção de produtos químicos importantes, como furano, álcool furfúrico e tetrahydrofurano.⁴³ Castro *et al.*⁴⁴

destacaram a síntese de furfural, alcançando rendimentos de 77% e 56%, utilizando xilose e espiga de milho, respectivamente, empregando CX4SO₃H como organocatalisador da reação. Zhao *et al.*⁴⁵ reportaram a conversão de xilose em furfural empregando um sistema de solvente composto por água e butanona, empregando como catalisador o líquido iônico composto por FeCl₃ e [Bmim]Cl. O furfural foi obtido com 75% de rendimento.

São numerosos os produtos químicos de plataforma que podem ser obtidos a partir de biomassa lignocelulósica através através das mais diferentes rotas de transformação físicas, biológicas e/ou químicas.

Diante desse contexto, diversos métodos de conversão de biomassa vêm sendo estudados, como processos de hidrólise, combustão, pirólise, fermentação e gaseificação, dentre outros para utilizar efetivamente a biomassa lignocelulósica disponível.²³ Dentre as várias rotas de conversão termoquímica, a pirólise rápida emerge como uma técnica promissora para a produção de bioóleo em comparação aos demais métodos disponíveis.¹⁴

1.2. PIRÓLISE RÁPIDA PARA CONVERSÃO DE BIOMASSA

A degradação térmica da madeira tem uma história que remonta há milhares de anos e para um grande número de aplicações,⁴⁶ como por exemplo para redução de minérios, na indústria de fundições e fábricas de vidro.⁴⁷ Trabalhos reportados por Violette em 1851⁴⁸ e em 1853⁴⁹ sobre a carbonização madeira oriunda de diversas espécies de árvores diferentes apontaram a forte influência das condições experimentais nas características dos produtos da pirólise. Outro trabalho importante foi relatado por Gruner⁵⁰ no “Traité de Métallurgie” em 1875, no qual também foi apontado que as condições de operação influenciavam nas frações líquido/sólido obtidas após a pirólise: aumento lento da temperatura e baixa intensidade de calor produz mais carvão, enquanto o calor intenso aplicado rapidamente aumentava a produção de óleos e alcatrões, bem como os gases formados após a pirólise. Nestas condições, as frações de carvão vegetal podem diminuir de 24-28% para 15-18%, resultando em diferentes estruturas físicas. Claramente, aqui, as diferenças entre a pirólise lenta e rápida já foram descobertas.

Klar,⁵¹ em 1925, também relatou em seu livro o efeito da taxa de aumento da temperatura no rendimento dos produtos. Ainda em trabalhos pioneiros, Klason⁵²

observou que a madeira destilada em aquecimento rápido e sob vácuo resultava em produtos diferentes daqueles derivados da destilação comum: as frações de alcatrão aumentavam de 10 para até 44% e eram obtidos com uma cor mais clara, enquanto a fração de carvão diminuía de 30 para 10%. As novas conclusões dos autores foram que as condições de vácuo evitavam as reações secundárias. As noções de reações primárias e secundárias, amplamente discutidas em meados do século XX, já eram evidenciadas.⁴⁶

Os líquidos de pirólise da madeira também têm sido recuperados há muito tempo pelas antigas civilizações orientais, mediterrâneas e do Norte, após a separação do carvão da fornalha. As suas utilizações variadas iam, por exemplo, desde o revestimento de barcos, até o embalsamamento de cadáveres. Um grande número de trabalhos pioneiros realizados nos séculos XVIII e XIX mostram que os líquidos obtidos pela destilação da madeira contêm diversas fases (água, “aguardente da madeira”, óleos leves, ácido pirolítico, alcatrão, etc.) e um grande número de substâncias químicas não identificadas.⁴⁶ No entanto, o interesse significativo na pirólise rápida aumentou na década de 1980 devido à crise do petróleo, resultando em pesquisas intensivas globalmente e no desenvolvimento de diversas tecnologias.³

A pirólise consiste na decomposição térmica de compostos orgânicos na ausência parcial ou total de oxigênio em temperaturas entre 300 e 800 °C.^{10,53} De acordo com a taxa de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo de residência da amostra no reator de pirólise, pode ser classificada em pirólise lenta, rápida e flash. A pirólise lenta ocorre em temperaturas relativamente mais baixas (<500 °C) com longo tempo de residência da amostra no reator (>2 min) e geralmente é utilizada para produção de biocarvão. A pirólise rápida ocorre a uma taxa de aquecimento mais elevado (10-200 °C/s), em temperaturas entre 500 e 700 °C e um tempo de residência reduzido, de 0,5 a 2 s, geralmente empregada na produção de bioóleo. A pirólise flash ocorre quando a taxa de aquecimento é ainda mais alta (10^3 - 10^4 °C/s), em temperaturas entre 500 e 800 °C, e um tempo de residência da amostra no reator ainda menor (<0,5 s), geralmente levando a rendimentos de bioóleo maiores que a pirólise rápida. Para escolher o processo de pirólise da biomassa mais eficiente, vários parâmetros devem ser levados em consideração, incluindo tipo de biomassa, tamanho da partícula, condições de reação, tipo de reator e produto desejado.^{53,54,55,56}

Amplamente explorada como um método promissor para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de diferentes tipos de biomassa, a pirólise da biomassa resulta em produtos carbonizados, líquidos e gasosos, conhecidos como biochar, bioóleo e biogás, respectivamente. A distribuição destes produtos depende diretamente das condições de reação.³ Vale ressaltar que a pirólise da biomassa lignocelulósica não é uma simples sobreposição dos três componentes principais (hemicelulose, celulose e lignina), pois a decomposição de seus componentes interage entre si, alterando a composição dos produtos finais.⁵⁷

Dentre as diversas tecnologias de pirólise desenvolvidas, a pirólise analítica destaca-se por sua utilidade na identificação dos principais compostos gerados nas reações pirolíticas, flexibilidade operacional e custos operacionais mais baixos em comparação com a pirólise em escala piloto. Além disso, a micropirólise utiliza pequenas quantidades de material. A pirólise acoplada a cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (Py-CG/EM) permite separar, identificar e quantificar os compostos formados.¹⁰ Em comparação com os vários segundos de tempo de residência em reatores convencionais de escala laboratorial, o micropirólizador permite trabalhar com tempos de residência curtos, entre, entre 15 e 20 ms, para voláteis, diminuindo a ocorrência de reações secundárias.³

Os bioóleos formados durante a pirólise vem sendo testados como candidatos a combustíveis para produção de eletricidade e calor em caldeira, fornos, motores a diesel e turbinas a gás.⁵⁴ O bioóleo apresenta comportamento semelhante ao diesel em termos de parâmetros do motor e emissões, então o interesse em testes em motores a diesel é algo despertado há bastante tempo nos pesquisadores.⁵⁸ Entretanto, seu uso direto enquanto combustível é limitado devido à má qualidade do bioóleo bruto obtido diretamente pela pirólise como baixa volatilidade, alta viscosidade e corrosividade, além de alto teor de produtos oxigenados. Isso porque o alto teor de umidade pode reduzir o poder calorífico do bioóleo, além de levar à separação das fases aquosa e orgânica e a presença de compostos oxigenados aumenta o teor de oxigênio do bioóleo bruto, que também é responsável pela menor densidade energética, corrosividade e instabilidade.⁵⁹

Devido à má qualidade do bioóleo bruto mencionado acima, ele vem sendo utilizado principalmente em caldeiras como combustíveis para aquecimento ou produção de energia, em vez de ser diretamente utilizado como combustíveis e

produtos de alta qualidade.⁵⁹ Por exemplo, a Envergent Technologies forneceu mais de 15 milhões de galões de bioóleo bruto para alguns queimadores comerciais para fornecer calor para alguns processos industriais.⁶⁰ O BTG, na Holanda, aplicou com sucesso bioóleo bruto para co-combustão com gás natural para geração de energia.⁶¹

Então, é um consenso a necessidade de aprimoração na obtenção do bioóleo a fim de obter combustíveis e produtos de alta qualidade antes da sua aplicação prática.^{54,59} Tshikesho *et al.*⁶² reportaram melhoria das propriedades do bioóleo através da co-pirólise de cedro vermelho com metano sobre catalisadores de molibdênio / zinco (MoZn/ZHSM-5) e de zeólitas de aluminossilicatos (HZSM-5). A copirólise foi conduzida a 650 °C e 750 °C em um reator de microescala e em um reator de bancada. O maior rendimento de bioóleo foi de 53,4%. Alvarez *et al.*⁶³ estudaram a pirólise rápida da casca de arroz na faixa de 400-600°C em uma planta de pirólise contínua em escala de bancada com remoção contínua do carvão. O bioóleo foi obtido com 70% de rendimento. O elevado rendimento é atribuído pelos autores à alta capacidade de transferência de massa e calor do sistema, bem como ao reduzido tempo de residência. Wang e Lee⁶⁴ realizaram a pirólise rápida do *Miscanthus* variando os parâmetros experimentais como temperatura de reação, vazão de gás transportador, taxa de alimentação de matéria-prima e tamanho de partícula de matéria-prima, buscando estudar a distribuições dos produtos formados em relação as condições empregadas. O melhor rendimento do bioóleo obtido foi de 34,3% e eles ainda concluíram que o bioóleo obtido ainda era desfavorável para aplicação em motores de combustão sem processos de atualização.

Essas características que culminam na má qualidade do bioóleo e nos seus produtos constituintes obtidos da pirólise são frequentemente atribuídas à composição da biomassa e à presença de constituintes inorgânicos e extrativos, que contêm uma ampla variedade de metais alcalinos e alcalino-terrosos (AAEMs), como Na, K, Mg e Ca assim como outros elementos em menores quantidades como Si, Fe, Al, Mn, S e P.⁶⁵ Esses compostos inorgânicos exercem efeitos catalíticos durante o processo de decomposição térmica, gerando um efeito adverso na qualidade do bioóleo,¹⁴ apresentando efeito significativo nas características de distribuição dos produtos obtidos após a pirólise.⁶⁶

Diversos relatos na literatura vêm estudando o papel dos componentes inorgânicos durante a conversão da biomassa e entre eles. Por exemplo, já foi relatado

que a presença de substâncias inorgânicas na biomassa reduz a energia de ativação das reações durante a pirólise, dificultando a formação de carboidratos, especialmente LGA, durante a pirólise, favorecendo, em vez disso, a produção de compostos de menor peso molecular, como o hidroxiacetaldeído.⁶⁷

Além disso, estudos, como os conduzidos por Hwang *et al.*,⁶⁸ revelaram uma redução de 17,4% no rendimento do bioóleo após a impregnação de potássio na madeira de choupo. Outros estudos, como os de Wang *et al.*,⁶⁹ relataram uma diminuição de 16% no rendimento do bioóleo após a impregnação de sódio na lignina.

Patwardhan *et al.*⁷⁰ estudaram os efeitos dos sais inorgânicos no rendimento da LGA, sendo observados à seguinte tendência de redução no rendimento de LGA $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Wang *et al.*⁷¹ investigaram o efeito dos sais inorgânicos na pirólise da celulose, que resultou em uma redução de 19,8% e 21,5% no rendimento do bioóleo após a impregnação de cálcio e magnésio, respectivamente. Portanto, torna-se essencial a remoção desse material inorgânico antes do processo de pirólise para melhorar a qualidade do bioóleo obtido.

Como um importante subproduto líquido da pirólise da biomassa, a otimização das condições de pirólise para obtenção do bioóleo tem recebido atenção crescente.⁷² Com esse objetivo, diversos pré-tratamentos têm sido estudados para simplificar a matriz da biomassa, aumentando assim o rendimento do bioóleo e seus produtos derivados após a pirólise rápida. Essas modificações são atribuídas principalmente à remoção seletiva dos compostos inorgânicos, frações de lignina e/ou frações de hemicelulose da biomassa durante o pré-tratamento, pré-concentrando a fração celulósica.⁷³

Ma *et al.*⁶⁶ demonstraram que o pré-tratamento com HCl na casca de arroz remove com eficiência 98% K, 93% Ca, 100% Na, 91% Mg além de provocar um aumento de 87% na produção de carboidratos pirolíticos. Chen *et al.*⁷⁴ empregaram o pré-tratamento de lavagem com HCl do bagaço de sorgo doce, seguido de pirólise rápida. Eles observaram remoção de metais, mudanças na morfologia da parede celular e um aumento no rendimento do bioóleo, no qual foi notado diminuição da quantidade de fenóis, aldeídos, furanos e álcoois formados, enquanto teores muito maiores de *D*-alose e cetonas foram encontrados, sendo a produção de carboidratos aumentada em 87%. Usino *et al.*¹⁴ também reportaram aumento em 70% dos

açúcares pirolíticos após pré-tratamento com H_2SO_4 de resíduos agrícolas de óleo de palma, serragem de mogno e serragem de gameleira

Contudo, essas etapas consomem energia e reagentes, representando desafios econômicos e ambientais. Assim, a busca por pré-tratamentos mais acessíveis, sustentáveis e eficientes é uma prioridade na transformação da biomassa lignocelulósica.⁷⁵

1.3. PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO DA BIOMASSA

Atualmente, diversas tecnologias de pré-tratamento de biomassa estão em constante desenvolvimento, categorizadas em cinco grupos principais: pré-tratamento físico (englobando moagem e densificação), pré-tratamento químico (incluindo métodos ácidos e básicos), pré-tratamento hidrotérmico (explosão por vapor e expansão de fibra de amônia), pré-tratamento térmico (compreendendo secagem e torrefação) e pré-tratamento biológico. Cada um desses métodos de pré-tratamento exerce uma influência significativa no rendimento dos compostos obtidos após pirólise da biomassa.³ Esses métodos têm a tendência de superar a resistência natural dessas biomassas por meio da desorganização da lignina. Esse processo resulta no aumento da suscetibilidade da celulose e da hemicelulose a uma variedade de reações.¹⁶

Dentre os métodos de pré-tratamentos utilizados, o pré-tratamento ácido tem sido uma das principais abordagens para a conversão de biomassa lignocelulósica em carboidratos pirolíticos.⁶⁶ Após o pré-tratamento ácido, observa-se a remoção dos componentes inorgânicos presentes na biomassa, especialmente os AAEMs. Por exemplo, Yoo *et al.*⁷⁶ reportaram que o pré-tratamento com HNO_3 é capaz de remover mais de 80% em massa de AAEMs. Além disso, o pré-tratamento ácido pode aumentar o rendimento do bioóleo, principalmente dos carboidratos pirolíticos.⁶⁶

Além disso, o pré-tratamento ácido pode alterar a composição química e a microestrutura da biomassa, modificações essas que resultam em melhorias na produção de bioóleo.^{2,3} Cao *et al.*⁷⁷ reportaram que o pré-tratamento com ácido sulfúrico dissolveu as hemiceluloses e alterou as estruturas da lignina e dos polissacarídeos. Sun *et al.*⁷⁸ mostraram que o pré-tratamento com ácido sulfúrico removeu cerca de 40% da lignina do álamo híbrido. Colodette *et al.*⁷⁹ também reportaram a remoção de hemicelulose e formação abundante de estruturas de pseudo-lignina após pré-tratamento com ácido sulfúrico de diversas biomassas.

Além disso, o pré-tratamento com lavagem ácida apresenta vantagens como baixo custo e facilidade de transformação do processo para escala industrial, aspectos de grande relevância para os pesquisadores e para a indústria.⁸⁰

1.4. USO DE MICRO-ONDAS EM PROCESSOS QUÍMICOS

Outro fator importante no processo de valorização da biomassa e derivados é a fonte de aquecimento, já que em grande parte das reações é necessário atingir altas temperaturas para alcançar a energia de ativação necessária para que ocorra a transformação química.⁸¹ Nesse contexto, o aquecimento assistido por irradiação micro-ondas (IMO) vem sendo amplamente aplicado nos processos de biorrefinaria, já que permite alcançar altas taxas de reação e seletividade, juntamente com significativas reduções no tempo reacional e consumo de energia.^{81,82,83} No espectro eletromagnético, a região de IMO situa-se entre as frequências de rádio e infravermelho, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 cm e 1 m, isto é, frequências em torno de 30 GHz a 300 MHz, respectivamente.

O aquecimento dielétrico por IMO usa o potencial intrínseco de compostos polares para transformar energia eletromagnética em calor, provocando e conduzindo reações químicas. Contrastando com o aquecimento convencional, o aquecimento assistido por IMO não envolve calor radiante, o que significa que os próprios materiais absorvem e dissipam a energia, aumentando a velocidade e a seletividade do processo reacional. Esta característica da IMO é importante para processamento de materiais que apresentam baixa condutividade térmica, como a madeira, por exemplo.^{84,85}

Além de proporcionar um aquecimento mais eficiente, as IMO induzem efeitos não térmicos, causada pelas interações entre o campo eletromagnético e os componentes da biomassa, resultando em produtos com perfis químicos distintos em comparação com o aquecimento convencional.⁸⁶ O pré-tratamento por IMO em biorrefinarias tem ganhado destaque por suas vantagens, incluindo aquecimento volumétrico sem contato, tempo de reação reduzido, baixo consumo de solvente e menor ocorrência de reações laterais.⁸⁷

Estudos indicam que o uso da IMO efetivamente rompe a estrutura da lignina e as ligações de hidrogênio presentes na biomassa, o que pode levar à destruição das

paredes celulares e ao fracionamento das cadeias de celulose. Como resultado, altera a cristalinidade da celulose, facilitando, por exemplo, sua hidrólise.^{87,88}

Apesar dos desafios, como garantir a homogeneidade de aquecimento e fazer medições de temperatura dos sistemas com IMO, existem diversas instalações industriais eficientes em vários setores, onde se destacam numerosas plantas de produção, como na indústria alimentar, na indústria da borracha, na indústria madeireira e até mesmo no processamento de resíduos, no qual a IMO vem sendo empregada em diversas áreas no esforço de diminuir custos no processamento de resíduos, que incluem tratamento de resíduos hospitalares e municipais, vitrificação de resíduos nucleares, tratamento de substâncias altamente tóxicas, recuperação de resíduos de plásticos, aquecimento de resinas, polimerização, aquecimento de areias betuminosas e remediação de solos. No caso da esterilização de resíduos hospitalares, pode-se conseguir uma economia de 50% nos custos de descarte com o emprego da IMO.⁸⁹

Além disso, as pesquisas visando o escalonamento das reações assistidas por IMO tem avançado, viabilizando essa técnica para fins industriais. Uma abordagem para ampliar a escala das reações sob IMO é utilizar um aplicador multimodo, projetado para distribuir uniformemente a energia nas cavidades do sistema. Além dessa opção, o sistema de reação em fluxo também oferece uma alternativa para a ampliação das reações. Nesse sistema, a mistura reacional é bombeada para um recipiente submetido à IMO, permitindo que a reação ocorra durante o percurso pelo recipiente. Posteriormente, a mistura de produtos é conduzida para fora do recipiente, sob a IMO.^{90,91,92,93}

Esses exemplos representam um avanço promissor para a otimização de processos e a implementação de tecnologias mais sustentáveis na indústria.⁸⁹ Portanto, a IMO emerge como uma ferramenta valiosa no processo de valorização da biomassa, contribuindo para a eficiência e sustentabilidade dessas transformações químicas.

2. CAPÍTULO 1: PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA POR PIRÓLISE RÁPIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA PRÉ-TRATADO COM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO

2.1. INTRODUÇÃO

Dentre as biomassas disponíveis, podemos destacar o bagaço de cana. Oriundo como subproduto após o processamento cana de açúcar, um importante cultivar agrícola de países tropicais e subtropicais do mundo, pertencente à família *Gramineae* e *Saccharum officinarum* é seu nome botânico. O bagaço de cana de açúcar é um resíduo fibroso, constituído por cerca de 32 - 45% de celulose, 20 – 32% de hemicelulose, 17 – 32% de lignina, 1,0 – 9,0% de compostos inorgânicos e outros componentes.^{94, 95} Estima-se que sejam gerados 540 milhões de toneladas de bagaço de cana por ano mundialmente.⁹⁶ Devido ao excesso de produção, o bagaço é queimado como forma de destinação de resíduos sólidos que causam poluição ambiental. Portanto, a reciclagem de resíduos tornou-se a principal questão da pesquisa científica devido às preocupações ambientais. A utilização deste resíduo da indústria açucareira não é apenas importante em termos ambientais, mas também atua como um substrato eficaz para a produção de produtos novos e valiosos em larga escala. O bagaço da cana-de-açúcar também é considerado uma alternativa sustentável de biomassa para a produção de biocombustíveis de segunda geração (etanol), eletricidade, açúcares e diversos outros produtos de valor agregado.⁹⁷

Além disso, devido ao menor teor de compostos inorgânicos, o bagaço apresenta vantagens na bioconversão microbiana em comparação com outras biomassas como palha de trigo e palha de arroz que apresentam teor de compostos inorgânicos entre 11,0 e 17,5%, respectivamente.⁹⁷ Portanto, há necessidade de utilizar esse excesso de bagaço para a produção de diversas substâncias de valor agregado e com grandes aplicações biotecnológicas.⁹⁸

Os açúcares estruturais do bagaço, relacionados à celulose e à hemicelulose, tornam-no um substrato potencial para a produção de biocombustíveis, ácidos orgânicos, enzimas e outros produtos de valor agregado.⁹⁷ Entretanto, a presença de lignina dificulta o processo de sacarificação atuando como uma barreira importante para a conversão eficaz de celulose e hemicelulose em vários açúcares monoméricos para a produção de biocombustíveis, por exemplo.⁹⁹ Portanto, uma estratégia de pré-

tratamento apropriada se faz necessária para proporcionar o aproveitamento do bagaço e a sua conversão em compostos de interesse.

Desde o surgimento dos doze princípios da química verde, diversas metodologias vêm sendo desenvolvidas para se adequar a esses princípios. De maneira geral, a química verde ou a química verde moderna visam projetar processos ou produtos químicos que reduzam, ou ainda eliminem, a utilização e a geração de substâncias perigosas. Dessa maneira, buscar substitutos ao uso de solventes tradicionais, isto é, usar os chamados solventes verdes, se torna um alvo.¹⁰⁰

Há alguns anos, os Solventes Eutéticos Profundos (DES - do inglês: Deep Eutetic Solvents) derivados de componentes naturais e renováveis, vem sendo tratados como potenciais solventes verdes alternativos para o processo de valorização da biomassa. O DES é considerado um análogo dos líquidos iônicos (LI), devido as propriedades físico-químicas semelhantes a essa classe de solventes - tais como baixa viscosidade, baixo ponto de fusão, baixa volatilidade, alta estabilidade térmica, alta condutividade, alta tensão superficial, baixa toxicidade e biocompatibilidade.²¹ Os DES apresentam a vantagem frente ao LI como facilidade de preparo, processos de purificação mais simples, utilização de materiais renováveis e menor preço e toxicidade.¹⁰¹ Sendo assim, os DES surgem como uma alternativa barata e ambientalmente benignas quando comparado aos solventes tradicionais.¹⁰²

Apesar de comumente se fazer a analogia entre o LI e o DES, os DES não são classificados como LI porque eles podem não ser constituído inteiramente por espécies iônicas, podendo também ser obtido por espécies moleculares.¹⁰³

Em 2001, o grupo de pesquisa do professor Abbott¹⁰⁴ na busca de alternativas aos líquidos iônicos e aos solventes orgânicos e tradicionalmente usados, desenvolveram uma nova classe de solventes: os solventes eutéticos profundos, que consistem em dois ou mais componentes nos quais um atua como doador de ligações de hidrogênio (DLH) e outro comoceptor de ligação de hidrogênio (ALH). Através de ligações de hidrogênio forma-se o DES, sempre com uma temperatura de fusão inferior aos componentes individuais puros, isso porque, durante a sua formação ocorre uma deslocalização de cargas entre as espécies presentes. Assim, forma-se um líquido à temperatura ambiente chamado de mistura eutética.^{105,106}

De acordo com a sua composição, os DES podem ser categorizados em cinco grupos principais. São considerados do tipo I, aqueles em que o ALH é um sal quaternário de amônio e o DLH um ácido de Lewis não hidratado. Os do tipo II diferem do tipo I apenas pelo fato do DLH ser um ácido de Lewis hidratado. O DES tipo III também apresenta um ALH formado por um sal quaternário de amônio e o DLH pode ser composto por aminas, álcoois, açúcares e ácidos. Já o DES tipo IV é sintetizado pela mistura de um sal a base de um metal de transição como ALH com o DLH que pode ser constituído por amidas, polióis e também por outros sais metálicos. A partir de 2022, uma nova classe de DES do tipo V foi reportada, ela se baseia na diferença de acidez dos grupos hidroxila alifático e fenólicos, resultando em uma forte ligação de hidrogênio entre eles, crucial para a formação do DES tipo V. Como o DES do tipo III frequentemente apresenta DLH e/ou ALH oriundos de metabólitos naturais, tais como ácidos orgânicos, açúcares, aminoácidos e sais de colina (classificados como DES naturais), isso o torna a escolha ideal nos processos de valorização de biomassa, já que são os que contemplam a maior quantidade dos princípios da química verde.^{21,107,108,109,110}

Nos últimos anos, tem sido crescente o número de publicações que empregam os DES como uma tecnologia de pré-tratamento promissora no processo de valorização da biomassa. Como os DES são formados por aceptores e doadores de ligação de hidrogênio, a interação desse solvente com a biomassa ajuda na remoção de lignina e na despolimerização da celulose e hemicelulose, promovendo a ruptura da estrutura física, melhorando, assim, a produção de, por exemplo, açúcares fermentáveis a partir de biomassa.^{21,75,111,112}

Tem havido um número crescente de estudos mostrando o bom desempenho do DES como solventes/catalisador para a deslignificação de biomassa. Além disso, os DES formado à base de ácido têm se destacado por sua capacidade de romper as ligações β -O-4 na estrutura da lignina.^{113,114}

Visando aprimorar esses processos, diversos estudos vêm empregando DES em processos de valorização/transformação de biomassa (Tabela 1). Alguns autores reportaram que a eficiência de extração de lignina e hemicelulose dependem do tipo de biomassa e da variação estrutural da porção da lignina.¹⁰²

Tabela 1: Diversos tipos de DES aplicados a diferentes biomassas para extração ou remoção da lignina

Biomassa	DES	Rendimento / Eficiência	Objetivo do procedimento	Ref.
Palha de trigo	[Ch]OH	Celulose: 83% HMF: 93%	Remover hemicelulose e lignina e avaliar a conversão da celulose em HMF	115
Madeira de abeto-de-Douglas	[Ch]Cl-Ac. Lát.	78,5%	Extração da lignina	116
Madeira de álamo	[Ch]Cl-Ac. Lát.	54%	Delignificação da madeira	117
Palha de milho	[Ch]Cl-Ac. Lát.	>65%	Extração de lignina	22
Switchgrass	[Ch]Cl-gly	34-36%	Extração da lignina	117
Switchgrass	[Ch]Cl-etilenoglicol	65%	Extração de lignina	118
Cortex albiziae	[Ch]Cl-ác. <i>p</i> -cumárico	31%	Remoção da lignina	119
Switchgrass	[Ch]Cl-Ac. Lát.	83,4%	Remoção de lignina e xilano	120
Palha de trigo	[Ch]Cl-ácido bórico-PEG 200	90%	Remoção de lignina	20
Sorgo	[Ch]Cl-Ac. Lát.	78%	Extração de lignina	121
Palha de milho	[Ch]Cl-Ac. Lát.	75%	Extração de lignina	122
Casca de melancia	[Ch]Cl-Ac. Lát.	43%	Extração de lignina	123
Palha de trigo	[Ch]Cl+ac. Lát.+glicerol	45%	Extração de lignina	124
Miscanthus	[Ch]Cl+glycerol	56,5 – 89,5%	Extração de lignina	125
Sabugo de milho	Cloreto de Benziltrimetilamônio / ác. Lát.	63,4%	Extração de lignina	126
Folha de Dendezeiro	[Ch]Cl-CuCl ₂ .2H ₂ O	~55%	Extração de lignina	127
Miscanthus	[Ch]Cl- ác. Oxálico	> 80%	Extração de lignina	102
Switchgrass	[Ch]Cl- Ác. <i>p</i> -cumárico	60,8%	Extração de lignina	128
Palha de trigo	[Ch]Cl-ác. oxálico + n-butanol	~50%	Extração de lignina	129
Palha de arroz	[Ch]Cl-Ác. Lát.	60%	Extração de lignina	130
Bambu	[Ch]Cl-Ác Lát.	84%	Remoção de lignina	75
Salgueiro	ChCl : Ác Lát.	91,82%	Remoção de lignina	131
Palha de arroz	[Ch]Cl-Ác Lát. / Água		Remoção de lignina	132
Casca de arroz	K ₂ CO ₃ -glicerol	73%	Despoldamento de casca de arroz	133
Madeira de álamo	Lactato de colina-Ác. Lát.	>90%	Extração de lignina	134
Palha de trigo	Cloreto de Benziltrimetilamônio-ác. Lát.	79%	Extração de lignina	135

Aliada ao uso do DES, a IMO vem sendo aplicada como fonte de aquecimento para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica devido à sua alta eficiência energética e facilidade de controle das condições de reação, e vem apresentando bom desempenho na clivagem da lignina presente na biomassa lignocelulósica.^{102,136,137}

Recentemente, o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com DES assistido por IMO para deslignificação tem se destacado.^{102,110,138,139,140,141} No entanto, até onde sabemos, não há estudos na literatura sobre o efeito do pré-tratamento com DES assistido por IMO na remoção de lignina e, conseqüentemente, no aumento do rendimento de LGA após pirólise rápida.

2.1.1. LEVOGLUCOSANA

A 1,6-anidro- β -D-glicopirranose, também conhecido comumente como levoglucosana (LGA) (Figura 2), pode ser obtida como produto da decomposição térmica da celulose. A LGA possui estrutura rígida, com três grupos hidroxilas dispostas em posição *trans* em um anel piranosídico. A molécula possui quiralidade, contém os grupos hidroxí no carbono anomérico C-1 e no carbono C-6 protegidos internamente (ligação éter).¹⁴²

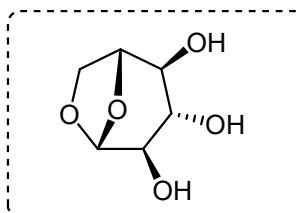


Figura 2: Estrutura química da LGA.

Diferentes reações químicas podem transformar a LGA em diversos produtos de alto valor agregado como a levoglucosenona, 5-hidroximetilfurfural, glicose-6-fosfato, ácido glucônico, dentre outros compostos químicos (Figura 3) que podem ser aplicados nas mais diversas áreas como na fabricação de plásticos, biosurfactantes, explosivos, propelentes, resinas, polímeros biodegradáveis, agentes antivirais, produtos naturais bioativos quirais, combustíveis de transporte, pesticidas, reguladores de crescimento, antibióticos e outros produtos quirais bioativos.^{142,143,144}

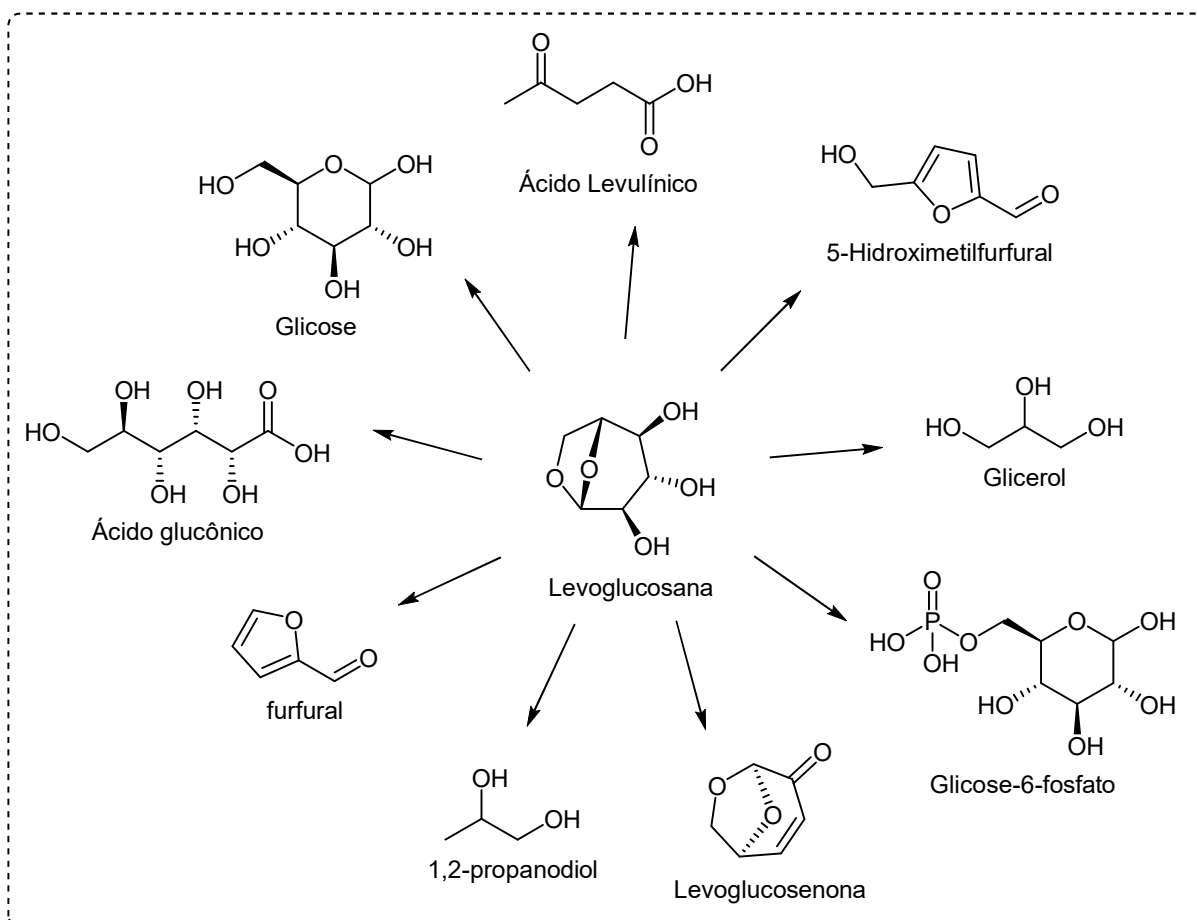


Figura 3: Exemplos de produtos obtidos após transformações químicas e bioquímicas da LGA.

A LGA é comumente sintetizada a partir da *D*-glicose, onde ocorre a reação entre a hidroxila do carbono C-6 e o carbono anomérico, formando um segundo anel na estrutura. A rota empregada consiste em uma série de etapas que envolvem a proteção de grupos hidroxila, ativação do carbono anomérico e posterior remoção do grupo de proteção. Como resultado, a síntese da LGA pelo método convencional é cara e dispendiosa, limitando o seu uso como bloco de construção para a formação de importantes produtos comerciais.¹⁴³

Uma alternativa para a produção da LGA é a conversão térmica da celulose. A pirólise rápida de fontes baratas de biomassa lignocelulósica como resíduos de madeira e/ou de colheitas tem o potencial de produzir quantidades significativas de LGA a preços comercialmente atrativos.¹⁴³

No entanto, existem alguns desafios a serem superados na conversão térmica de biomassa LGA. Dentre eles está a presença de materiais inorgânicos presentes na biomassa lignocelulósica, que tem a capacidade de catalisar a fragmentação dos

anéis piranose e furanose, levando a produtos de menor peso molecular.¹⁴ Outro componente indesejado presente na biomassa lignocelulósica, quando o foco é a obtenção de LGA, é a lignina que, após a pirólise, dá origem a diferentes compostos fenólicos e derivados, tornado a mistura de produtos uma matriz bastante complexa.¹⁴⁵

Visando contornar esses problemas, diversas formas de pré-tratamento, variando solventes, catalisadores, formas de aquecimento, por exemplo, vêm sendo desenvolvidos e investigados para a produção de LGA. Alguns exemplos desses sistemas, bem como as respectivas condições de reação e rendimentos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Produção de LGA por pirólise rápida de biomassa de diversas fontes

Biomassa	Pré tratamento	Temperatura de pirólise (°C)	Rendimento (%)		Ref.
			Biomassa sem pré-tratamento	Biomassa pré-tratada	
Amido de milho	H ₂ SO ₄ 0,005 mol L ⁻¹	390	-	56	146
Bagaço de cana	CX ₄ SO ₃ H 3% m/m	500	2,69	32,3	147
Bagaço de cana	Ácido acético 10%	400	4,3	39	148
Bagaço de cana	1. HCl	500	2,5	1. 18	149
	2. H ₂ SO ₄			2. 23	
	3. Ácido cítrico			3. 20,5	
Bagaço de cana	Nb ₂ O ₅ 3% m/m	500	1,01	6,47	150
Bagaço de cana	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	500	4	32	151
Capim elefante	Ácido acético 10%	500	4,96	54,27	152
Capim elefante	Nb ₂ O ₅ 3% m/m	500	0,71	2,95	150
Casca de amendoim	Ácido acético 10%	550	3,8	35	153
Casca de arroz	Nb ₂ O ₅ 3% m/m	500	0,65	2,69	150
Casca de café	Nb ₂ O ₅ 3% m/m	500	0,65	1,86	150
Casca de coco	Nb ₂ O ₅ 3% m/m	500	0,50	0,93	150
Espiga de milho	H ₂ O ₂ / FeSO ₄	500	3,6	72,8	154
Madeira de choupó	1. HCl	400		1. 27,8	155
	2. H ₃ PO ₄			2. 28,5	
Madeira de choupó	1. HCl 0,5 mol L ⁻¹	400	3,07	1. 36,7	156
	2. NaOH 4%			2. 73,59	
	3. Torrefação 250 °C			3. 6,93	
Palha de algodão	HCl	500	12,67	19,45	157
Resíduo de cana	1. HCl	500	2,5	1. 9	149
	2. H ₂ SO ₄			2. 17,5	
	3. Ácido cítrico			3. 13	
Semente de goiaba	Ácido acético 10%	550	2,64	37	158
Talo de milho	NaCl 3,5%	500		31,24	159

Com o potencial promissor da extração de lignina da biomassa utilizando DES e aquecimento por IMO, buscamos avaliar esse sistema no pré-tratamento do bagaço de cana para sua conversão em LGA por pirólise rápida. Assim, propomos o uso da combinação de cloreto de colina e ácido láctico para a produção do DES. Pretendemos empregá-lo como solvente/catalisador no pré-tratamento de bagaço de cana de açúcar, auxiliado por IMO, seguido de pirólise rápida para a obtenção de LGA.

2.2. OBJETIVOS

Valorizar a biomassa oriunda do bagaço de cana de açúcar, transformando-a em LGA empregando DES aliado a IMO como forma de pré-tratamento, seguido da pirólise rápida.

2.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o DES formado por cloreto de colina ([Ch]Cl) e ácido láctico (ác. Lat.) no pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar, seguido de pirólise rápida para a obtenção de LGA;
- ✓ Otimizar os efeitos da temperatura, tempo e proporção do DES no processo de pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar;
- ✓ Realizar a pirólise rápida do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com DES;
- ✓ Quantificar a LGA formada a partir da pirólise rápida da biomassa pré-tratada com DES empregando o método do padrão externo (curva de calibração).

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. PROCEDIMENTO PARA PREPARO DO DES

Inicialmente, o [Ch]Cl foi levado a estufa a 80 °C por 4 horas, para a remoção de água. Em seguida, o DES foi preparado misturando [Ch]Cl e ác. Lat. (1:10) (Figura 4).

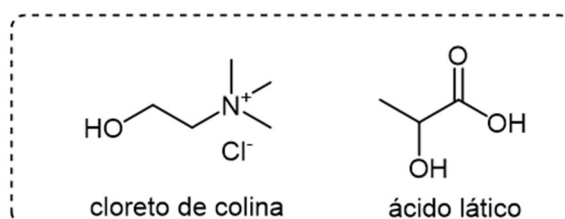


Figura 4: Estrutura química do cloreto de colina e ácido láctico empregados para obtenção do DES.

A mistura foi aquecida a 80 °C sob agitação até que fosse obtido um líquido transparente e não houvesse evidências de partículas sólidas, aproximadamente 10 minutos.¹¹⁶ Após esse período, o DES foi transferido para um dessecador e mantido até que atingisse a temperatura ambiente.

2.3.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA

O bagaço de cana de açúcar, doado pela Usina Paraíso na cidade de Tocos, localizada no norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil, foi seco em estufa a 105 °C até que fosse obtido massa constante e então foi moído em moinho de facas e peneirado para se obter partículas de 0,420 mm (40 mesh).

Para o pré-tratamento da biomassa com DES assistido por IMO, foram adicionados 76 mg do bagaço de cana moído e peneirado e 760 mg do DES em um tubo próprio para IMO de 10 mL da empresa CEM. O tubo foi tampado e inserido na cavidade do aparelho de IMO. Utilizou-se o método padrão em um sistema fechado com agitação magnética durante 30 minutos, temperatura de 140 °C e programação de potência máxima de 300 W. Ao término da reação esperou-se o sistema atingir temperatura ambiente.

A mistura reacional foi dispersa em 15 mL de etanol, levada ao freezer e mantida em repouso por 3 horas para obtenção de um precipitado. Essa mistura foi centrifugada e o precipitado foi lavado 5 vezes com 15 mL de etanol. O sólido residual foi mantido em um dessecador sob pressão reduzida por 10 horas para a remoção do etanol residual e armazenado para posterior pirólise.

2.3.3. PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR POR PIRÓLISE ACOPLADA À CROMATOGRAFIA GASOSA E À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (PY-CG/EM)

As amostras de bagaço de cana sem pré-tratamento e as amostras que passaram por processo de pré-tratamento foram pesadas ($0,5 \pm 0,05$ mg) em um cadinho de metal, próprio para realização da micropirólise no reator Py-CG/EM (Syngle-shot Pyrolyzer PY-3030S, Frontier Lab Inc., Fukushima, Japão), conectado a um sistema GC-2010 Plus acoplado com um espectrômetro de massas MSQP2010 Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japão).

A temperatura de pirólise foi de 550 °C. Essa temperatura foi estabelecida em trabalhos anteriores, como a temperatura ideal para pirolisar biomassa de bagaço de cana.¹⁵⁰ A temperatura da interface foi ajustada para 280 °C. Os compostos obtidos após a pirólise foram separados utilizando a Coluna SPB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) (Supelco). As condições de cromatografia foram: temperatura do injetor 250 °C e do detector 200 °C, temperatura inicial da coluna 40 °C, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o hélio com um fluxo de 1,78 mL min⁻¹ com razão de split 1:20. Os picos dos compostos obtidos nos pirogramas foram identificados com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100. Todas as análises foram realizadas em replicata.

2.3.4. QUANTIFICAÇÃO DA LGA

A LGA formada durante a pirólise foi quantificada pelo método do padrão externo. Foi preparada uma solução estoque de LGA (98,05 mg mL⁻¹) e mediante diluições sucessivas a partir dessa solução estoque, foram obtidas soluções nas concentrações 5, 10, 25, 50 mg mL⁻¹. Foram injetados 1 µL de cada solução, correspondendo à massa de injeção de LGA de 0,005; 0,010, 0,025, 0,050, 0,098 mg. Para injeção de massas maiores, foram injetados diferentes volumes da solução 98,05 mg mL⁻¹ 1,5, 2, 2,5 e 3 µL, correspondendo a injeção de 0,147, 0,196, 0,245, 0,294 mg do padrão de LGA, respectivamente. Essas soluções foram injetadas sob as mesmas condições de análise usadas para a pirólise da serragem do bambu (conforme mencionado no tópico 2.3.3). A curva de calibração, estabelecida com as massas definidas e suas respectivas áreas (Figura 5) possui um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,996, com a equação da reta sendo $y = 8784892359,423[\text{LGA}] + 65601911,545$.

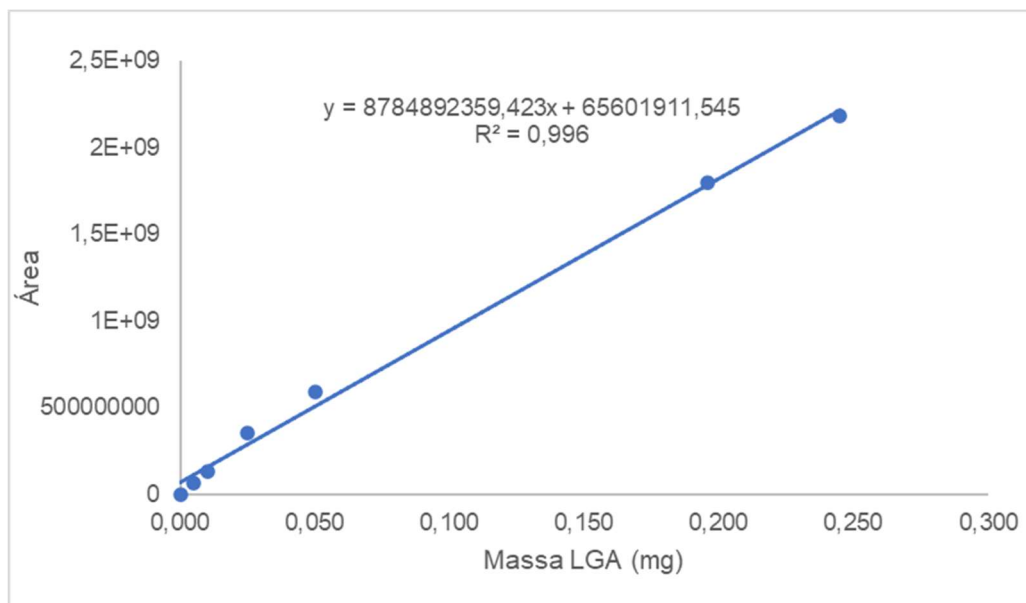


Figura 5: Curva analítica para quantificação da LGA.

2.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras de bagaço de cana sem pré-tratamento e as amostras que passaram por processo de pré-tratamento com DES foram submetidos à análise MEV no departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV), gentilmente realizadas pelo professor Renê Chagas da Silva. As amostras foram colocadas em pasta de carbono, que é utilizada como fixador e condutor de elétrons para análise. A morfologia da superfície desses sólidos foi observada por MEV, através do equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com resolução de 4 nm (com feixe em 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X. A análise foi feita sem necessidade de metalização da amostra, uma vez que as amostras apresentaram condutividade suficiente para geração de imagens com nitidez.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA PARA OBTENÇÃO DE LGA

Inicialmente o bagaço de cana foi pré-tratado com [Ch]Cl / ác. Lat. (1:10), tempo de 30 minutos, a concentração de biomassa em 10% (m / m) e o primeiro parâmetro avaliado foi a temperatura de pré-tratamento. Foram avaliadas cinco temperaturas diferentes para o pré-tratamento do bagaço de cana e posterior pirólise,

iniciando em 100 °C com incrementos de 10 °C até 150 °C (Figura 6). Nota-se que o rendimento de LGA aumenta com o aumento da temperatura de pré-tratamento até 140 °C, quando foi obtido o rendimento máximo de 31,5% (Figura 6). Em 150 °C observou-se um decréscimo substancial no rendimento de LGA após pirólise, para 5,9%. Assim como na conversão de carboidratos, nota-se um escurecimento do bagaço de cana pré-tratado com DES o que pode estar associado a produtos de reações laterais e/ou a formação de huminas.^{160,161}

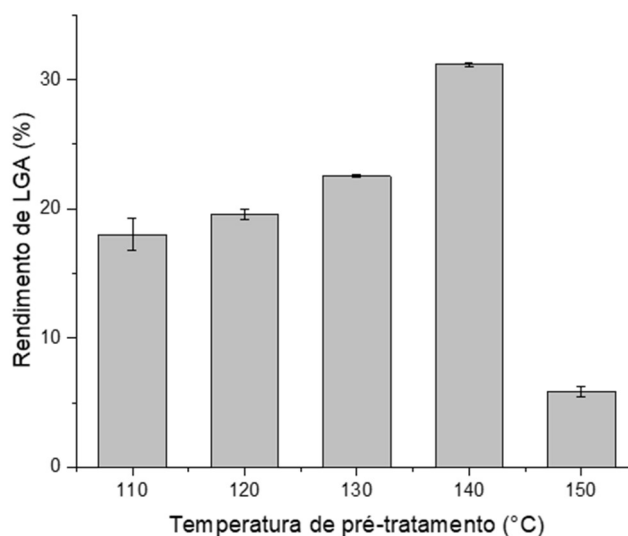


Figura 6: Gráfico comparativo do efeito da temperatura de pré-tratamento com DES do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam o desvio padrão entre as replicatas (n=2). Reagentes e condições: bagaço de cana (76 mg; 10% m/m), [Ch]Cl/Ác. Lat. (1:10 mol / mol), IMO, 30 minutos, 300 W, tubo fechado. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Após avaliar o efeito da temperatura no pré-tratamento do bagaço de cana com DES seguido de pirólise rápida, o próximo parâmetro de pré-tratamento avaliado foi o tempo. Foram avaliados sete períodos de tempos de pré-tratamento diferentes (2,5, 5, 7,5, 10, 30, 45, 60 minutos) (Figura 7). O aumento do tempo de 2,5, 5, 7,5 para 10 minutos, acarretaram em aumentos de rendimento de, 28,2; 30,3; 31,2; 33,6%, respectivamente (Figura 7). Para períodos de tempo de pré-tratamento acima de 10 minutos houve decréscimo nos rendimentos para 31,5; 28,9 e 14,5 %, respectivamente (Figura 7).

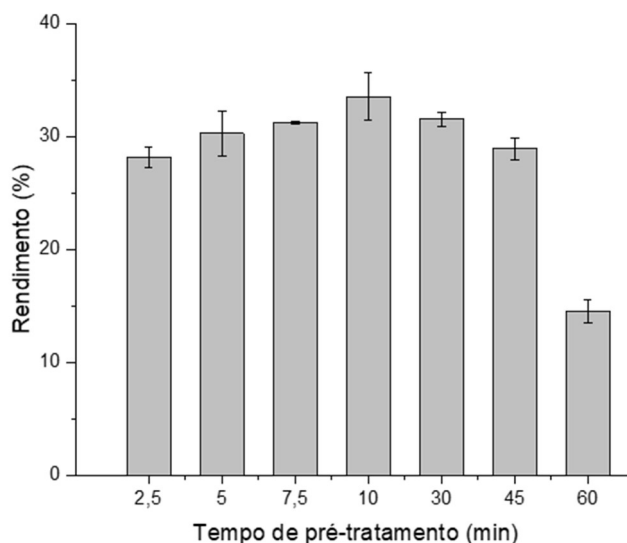


Figura 7: Gráfico comparativo do efeito do tempo no pré-tratamento com DES do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam o desvio padrão entre as replicatas (n=2). Reagentes e condições: bagaço de cana (76 mg; 10% m/m), [Ch]Cl/Ác. Lát. (1:10 mol / mol), IMO, 140 °C, 300 W, tubo fechado. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Após estabelecer que o melhor rendimento (33,6%) foi alcançado com 10 minutos e 140 °C, foi avaliado diferentes razões molares entre os constituintes do DES ([Ch]Cl/ác. Lát.) para o pré-tratamento do bagaço de cana. Já foi reportado na literatura que a variação dos constituintes do DES pode alterar o rendimento do produto desejado.^{45,162,163} Foram preparados DES nas proporções molares entre [Ch]Cl/ác. Lát. 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20, respectivamente. Também houve tentativas de preparo do DES nas proporções de 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, porém não foi observado a formação do DES, mesmo com o aumento da temperatura e tempo de preparo.

Quando o bagaço de cana foi pré-tratado com DES nas proporções de [Ch]Cl/ác. Lát. foi de 1:2 e 1:5 (mol / mol), respectivamente, foram obtidos rendimentos de LGA similares de 23,8 e 23,2% (Figura 8). Para bagaço de cana pré-tratados com DES na proporção de 1:10 e 1:20, foi observado aumento no rendimento de LGA, 33,6 e 29,6%, respectivamente (Figura 8).

Após otimização do tempo, temperatura e proporção dos constituintes do DES ([Ch]Cl/ác. Lát.) estabeleceu-se os parâmetros: IMO, 300 W, 140 °C, 10 minutos e DES na proporção 1:10, para o pré-tratamento do bagaço de cana, sendo obtido 33,6% de rendimento de LGA após pirólise rápida.

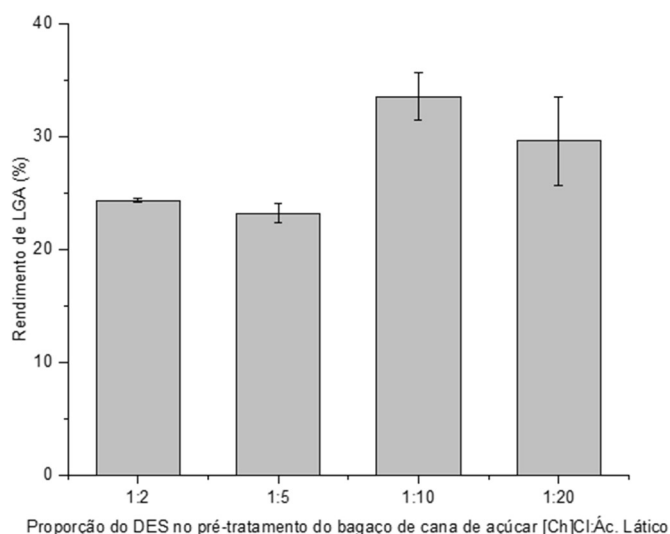


Figura 8: Gráfico comparativo do efeito da proporção entre os componentes do DES ([Ch]Cl/ác. Lát.) no pré-tratamento do bagaço de cana para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam o desvio padrão entre as replicatas (n=2). Reagentes e condições: bagaço de cana (76 mg; 10% m/m), IMO, 10 minutos, 140 °C, 300 W, tubo fechado. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Para verificar a eficiência do pré-tratamento com [Ch]Cl/ác. Lát. na remoção de lignina e metais do bagaço de cana realizamos a pirólise do bagaço de cana sem pré-tratamento, nas mesmas condições otimizadas para a pirólise das amostras que foram pré-tratamento. Neste ponto, comprovamos a importância do pré-tratamento com [Ch]Cl/ác. Lát. para a remoção de lignina e metais e consequentemente pré-concentração de celulose e hemicelulose que são os blocos de construção que após pirólise rápida levam a formação da LGA. O bagaço de cana pré-tratado com [Ch]Cl/ác. Lát. após pirólise leva a 33,6% de LGA, enquanto a pirólise rápida do bagaço de cana sem pré-tratamento o rendimento de LGA é de apenas 1,8%, ou seja, após o pré-tratamento com DES e pirólise a produção de LGA aumentou em mais de 18 vezes.

Além da LGA, os compostos formados após a pirólise do bagaço de cana de açúcar foram identificados empregando as bibliotecas do CG-EM, assim como as respectivas porcentagens de área foram calculadas (Figura 43 e Tabela 10 do apêndice).

A melhora da produção da LGA durante a pirólise do bagaço pré-tratado com o DES pode ser atribuída a dois fatores. O primeiro se trata da remoção dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes no bagaço de cana, que podem ser

responsáveis por catalisar reações secundárias, como craqueamento e/ou condensação, de compostos pirolíticos, o que acarreta em mudanças na constituição do bioóleo produzido e até mesmo no seu rendimento.¹⁴⁷

Além disso, pode-se atribuir esse aumento no rendimento de LGA a remoção de lignina e consequentemente pré-concentração de celulose e hemicelulose. Ao analisar o perfil de alguns compostos obtidos após pirólise rápida do bagaço de cana pré-tratado com DES e sem pré-tratamento, foi observado grande alteração na quantidade e perfil destes compostos (Tabela 3).

Tabela 3: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise do bagaço da cana de açúcar

Pico	Compostos	% Área relativa dos compostos formados na pirólise do bagaço de cana	
		Sem pré-tratamento	Pré-tratado com DES
14	2-methoxyphenol	4,98	-
18	2-methoxy-5-methylphenol	0,57	-
25	4-ethyl-2-methoxyphenol	0,8	-
26	1-(4-hydroxy-2-methylphenyl)ethan-1-one	5,9	-
27	2,6-dimethoxyphenol	2,25	-
28	<i>trans</i> -Isoeugenol	2,31	-
30	4-allyl-2,6-dimethoxyphenol	2,56	-
TOTAL DE COMPOSTOS FENÓLICOS		19,37	0
Pico	Compostos	% Área relativa dos compostos formados na pirólise do bagaço de cana	
		Sem pré-tratamento	Pré-tratado com DES
15	Levoglucosenone	-	0,75
21	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	-	0,49
23	2,3-Anhydro-D-mannose	-	0,18
29	Levoglucosan	8,28	85,98
31	1,6-Anhydro-beta-D-glucofuranose	-	1,93
32	alpha-D-Glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl	-	0,45
TOTAL DE CARBOIDRATOS		8,28	89,78

Tabela reduzida dos compostos formados durante a pirólise, os outros compostos além de fenóis e carboidratos foram omitidos.

Ao avaliar os compostos fenólicos provenientes do bagaço de cana sem pré-tratamento, foram identificados sete derivados fenólicos com área total de 19,37%, já na pirólise do bagaço de cana tratado com DES não foi observado a presença de

compostos fenólicos (Tabela 3). Estes resultados são indícios da eficiência do pré-tratamento do bagaço de cana com DES na remoção de lignina.¹⁶⁴ Outro indicativo importante da remoção de lignina pode ser observado quando se compara o número de carboidratos e a porcentagem em área para cada amostra (Tabela 3). No bagaço de cana pré-tratado com DES foram identificados seis carboidratos com porcentagem de área total de 89,78%, enquanto para o bagaço de cana sem pré-tratamento foi observado apenas um carboidrato com porcentagem de área de 8,28% (Tabela 3).

2.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas através do MEV podem ser úteis na obtenção de informações sobre mudanças na estrutura do bagaço de cana de açúcar após o processo de pré-tratamento. As imagens obtidas são referentes ao bagaço sem pré-tratamento (Figura 9 a.1 e a.2) e ao bagaço após pré-tratamento com DES assistido por IMO (Figura 9 b.1 e b.2) em diferentes escalas, 50 e 200 μm respectivamente.

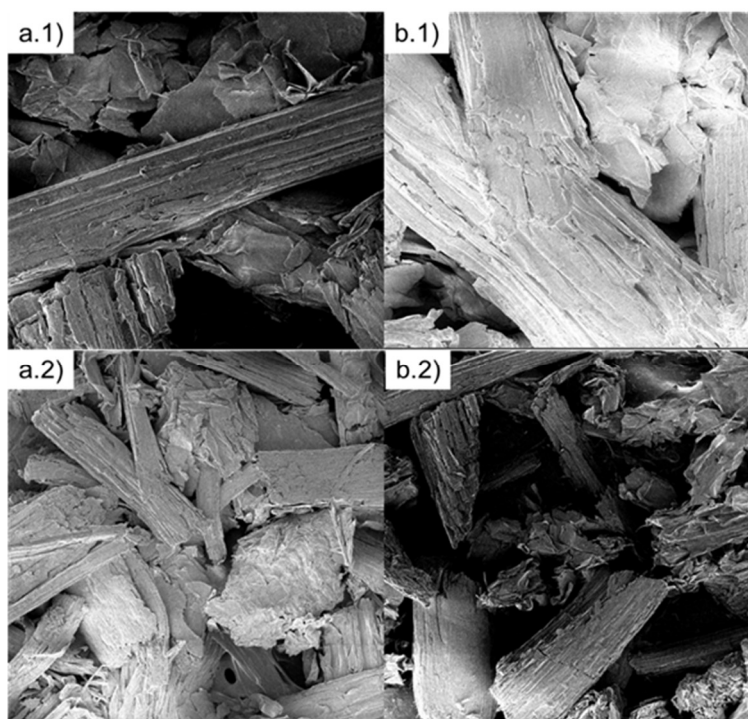


Figura 9: Imagens MEV do bagaço de cana de açúcar sem pré-tratamento à esquerda (a.1 e a.2, 50 e 200 μm respectivamente); e do bagaço após pré-tratamento^a à direita (b.1 e b.2, 50 e 200 μm , respectivamente).

^aReagentes e condições de pré-tratamento: bagaço de cana (76 mg; 10% m/m), [Ch]Cl/ác. Lát. (1:10 mol/mol), IMO, 140 °C, 300 W, tubo fechado.

É possível observar diferenças quando se compara as micrografias das amostras sem pré-tratamento e após o pré-tratamento. A micrografia do bagaço sem pré-tratamento apresenta uma estrutura lignocelulósica mais robusta e compacta,

onde não há evidências de ruptura da estrutura (Figura 9 a.1 e a.2), o que pode ser atribuído à presença da camada protetora formada pela lignina e pela hemicelulose. Porém, quando se observa a micrografia do bagaço submetido ao pré-tratamento com DES assistido por IMO, alterações morfológicas como formação de fissuras, fendas e uma estrutura mais irregular podem ser notadas. Essas alterações morfológicas podem ter sido promovidas pelo pré-tratamento com DES assistido por IMO, o que conferiu à estrutura uma menor cristalinidade e, portanto, maior acessibilidade à celulose.

A partir dessas micrografias é possível inferir que o pré-tratamento com DES assistido por IMO do bagaço da cana de açúcar separa parte da estrutura da parede celular e remove a lignina, pré-concentrando celulose e hemicelulose, o que ajuda a explicar o maior rendimento de LGA após pirólise rápida.

2.5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia simples e ecologicamente correta, para o processo de valorização da biomassa, convertendo bagaço de cana de açúcar em LGA a partir do pré-tratamento assistido por IMO usando DES ([Ch]Cl / ác. Lát.) seguido de pirólise rápida. A LGA foi obtida com rendimento de 33,6% empregando as condições otimizadas, que foram: 10% (m/m) de bagaço de cana sob IMO empregando um máximo de potência de 300 W, temperatura de 140 °C em 10 minutos de reação. Além disso, o DES foi utilizado como solvente / catalisador na proporção de 1:10 entre [Ch]Cl / ác. Lát., respectivamente. Esse resultado foi cerca de 18 vezes maior que o obtido quando foi empregado o bagaço de cana sem pré-tratamento, rendimento de apenas 1,8% de LGA. Além disso, foi realizada a MEV das amostras de bagaço sem pré-tratamento e após pré-tratamento e, através das diferenças notadas na morfologia das amostras, é possível inferir que o método é eficiente na remoção de lignina do bagaço de cana, ou seja, pré-concentrando celulose e hemicelulose, com consequente aumento na produção de LGA pós pirólise rápida. Adicionalmente, a metodologia estabelecida é coerente com os princípios da química verde, uma vez que a metodologia é simples, gera pouco resíduo e faz uso de solventes ambientalmente benignos em um processo livre de metais e de baixo custo.

3. CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E DE 2,3-DIIDROBENZOFURANO A PARTIR DE SERRAGEM DE BAMBU POR PIRÓLISE RÁPIDA

3.1. INTRODUÇÃO

Entre as várias biomassas disponíveis, podemos destacar o bambu. Um vegetal que possui mais de 1300 espécies sendo 50 domesticadas, das quais 38 vem sendo estudadas¹⁶⁵, tais como *Bambusa vulgaris*, *Phyllostachys pubescens* e *Dendrocalamus asper*. O bambu é considerado uma das matérias-primas mais promissoras para a indústria de celulose devido às suas fibras longas e custos operacionais florestais mais acessíveis comparados a madeira.¹⁶⁶ Com um crescimento rápido, excepcional resistência e rigidez, além de boa processabilidade, o bambu se revela como um recurso florestal não lenhoso de grande importância, caracterizando-se como sustentável e renovável.¹⁶⁷ Os constituintes lignocelulósicos do bambu variam, sendo compostos por 42-50% de celulose, entre 24-28% de hemicelulose e aproximadamente 24-26% de lignina.¹⁶⁸

Reconhecido por seu rápido desenvolvimento, o bambu atinge taxas impressionantes de crescimento, variando de 7,5 a 100 cm por dia,¹¹ sendo capaz de atingir seu tamanho máximo em um período de 3 a 6 meses.¹⁶⁶ Essa versatilidade é evidenciada pelo amplo aproveitamento em diversas indústrias, como cosméticos, pigmentos, medicamentos, além de diversas aplicações práticas, como hashis, esteiras, artesanato, madeira compensada e alimentos,¹⁶⁹ incluindo seu uso em variados materiais de construção.¹⁶⁷ Estima-se que no Brasil sejam produzidas cerca de 150 mil toneladas de celulose de bambu por ano.¹⁶⁵

Devido à sua composição química, principalmente ao teor de sílica (0,5 - 1,5%), que pode incrustar no maquinário das fábricas de celulose provocando perdas de rendimento operacional a indústria, o setor de celulose tem perdido o interesse no seu uso.¹⁶⁵ Porém, o uso do bambu para fins energéticos é uma tendência crescente. Tanto que em 2011 foi criada a Lei nº 12.484 que “institui a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu – PNMCB”. A PNMCB orienta a valorização do bambu como um produto agrossilvocultural capaz de atender às necessidades ecológicas, econômicas, sociais e culturais. Isso inclui o avanço

tecnológico no manejo sustentável, cultivo e aplicações e beneficiamento do bambu.¹⁷⁰

Além disso, devido aos seus teores elevados de carboidratos, amido e proteínas, nos últimos anos, o bambu tem suscitado interesse tanto no meio acadêmico quanto na indústria como uma matéria-prima para os processos de biorrefinaria, resultando na criação de bioprodutos de elevado valor agregado e quimicamente úteis,¹⁶⁷ como o DHB e a LGA.

A espécie escolhida para esse trabalho foi a *Dendrocalamus asper*, devido a sua alta produtividade¹⁷¹ e ao seu baixo teor de sílica.¹⁶⁶

3.1.1. 2,3-DIIDROBENZOFURANO

O DHB (Figura 10), também conhecido como cumarana, e diidrocumarina, é um composto químico com fórmula molecular C_8H_8O . O DHB, pertence a classe dos compostos orgânicos que contêm um anel benzeno fundindo a um anel diidrofurano, no qual os hidrogênios das posições C2 e C3 são substituídos.¹⁷²

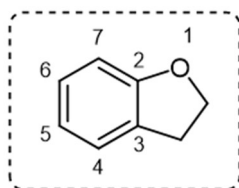


Figura 10: Estrutura química do DHB.

O DHB é identificado como núcleo do esqueleto de uma ampla gama de produtos que apresentam atividades biológicas e farmacológicas¹⁷³, lhes conferindo grande valor e interesse de pesquisa. Por exemplo, um de seus derivados vem sendo estudado como antiagregante $A\beta$ para tratamento de Alzheimer^{174, 175}, também já foram reportadas a eficiência desses compostos como antitumoral, antibacteriana, antioxidante, antiparasitária, anti-inflamatória,¹⁷³ anti-HIV, antifúngica, antimalárico, além de atividade fitotóxica alelopática, dentre outros (Figura 11).¹⁷²

Os compostos naturais derivados de DHB são predominantemente extraídos e identificados em diversas espécies de plantas e fungos. Alcaloides, isoflavonoides, lignanas e neolignanas estão entre os produtos naturais que apresentam o núcleo DHB. Além disso, essas moléculas têm potencial como materiais de química fina, sendo amplamente empregados como síntons para a síntese de uma variedade de compostos multicíclicos fundidos e intermediários na indústria farmacêutica.¹⁷²

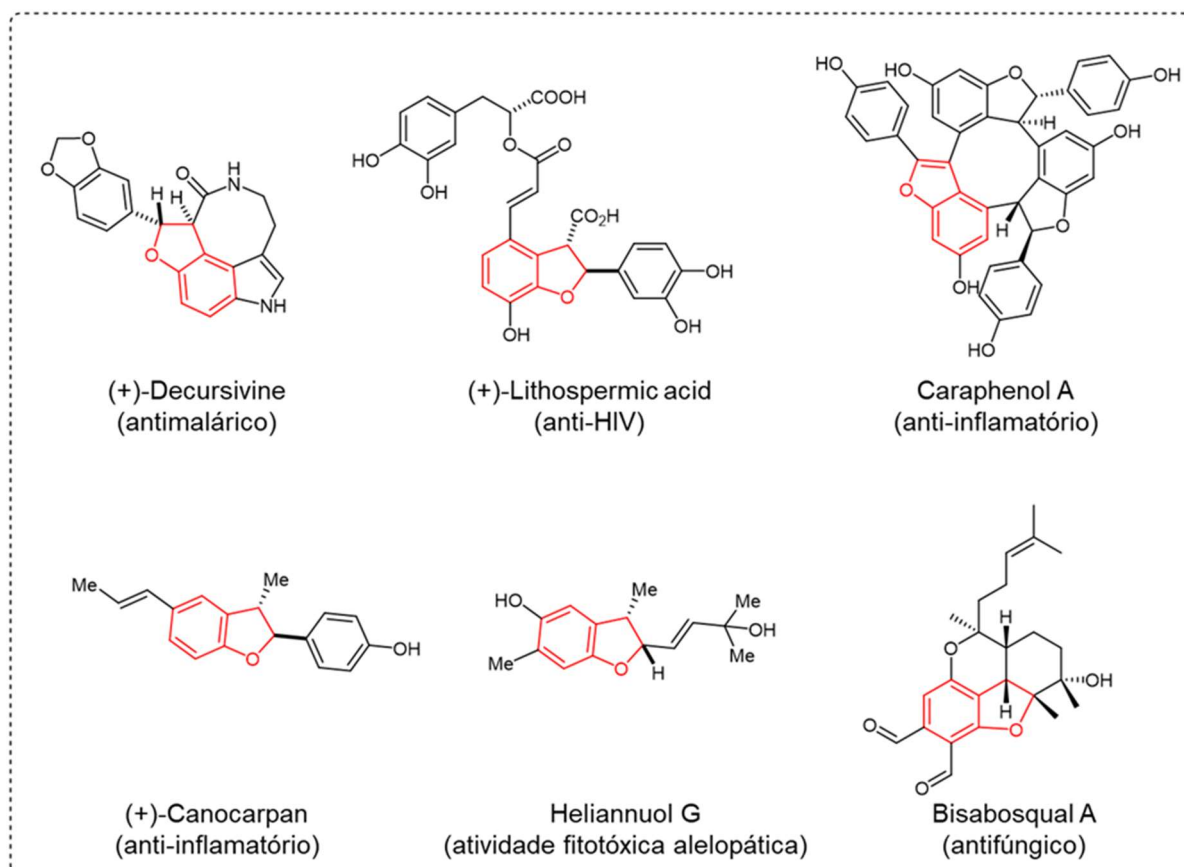


Figura 11: Alguns exemplos de produtos naturais contendo o núcleo DHB e suas atividades biológicas.

Dentre as rotas disponíveis para obtenção do DHB e seus derivados, a pirólise rápida da biomassa emerge como uma estratégia eficaz e inovadora alinhada aos princípios da química verde. O desenvolvimento desses estudos contribui para o aprimoramento de processos sustentáveis e economicamente viáveis, visando a produção de compostos valiosos a partir de recursos florestais renováveis.¹⁷⁶

Lou *et al.*¹⁷⁷ obtiveram DHB com 66,26% de rendimento após a pirólise do Moso bambu (*Phyllostachys pubescens*) pré-tratado por um processo de hidrólise enzimática pela celulase seguida de uma acidólise branda. Um dos objetivos do artigo era pirolisar a lignina isolada no pré-tratamento para investigar as suas propriedades.

Dong *et al.*⁶⁵ investigaram os efeitos de pré-tratamento de quatro tipos de lavagem ácida (H_2SO_4 , HCl , HF , HNO_3) do bambu Moso seguido de pirólise. Eles constataram que a lavagem ácida como forma de pré-tratamento efetivamente remove uma grande porção de substâncias inorgânicas e afeta a estrutura química e física da biomassa. Além disso, o DHB foi obtido em menor quantidade após a lavagem ácida. Ainda nesse estudo, a pirólise do bambu sem pré-tratamento não levou a formação

de LGA, enquanto após o pré-tratamento com HCl, o conteúdo relativo de LGA obtido após a pirólise foi de 10,9%.

Carvalho *et al.*¹⁷⁶ avaliaram a influência dos extrativos do bambu e da lignina na produção de DHB. Para isso, realizaram o pré-tratamento da biomassa empregando o pré-tratamento de remoção de compostos extrativos em uma etapa de extração usando sistema Soxhlet de acordo com o protocolo TAPPI T 264 cm-97, seguido de procedimento de holocelulose, com objetivo de remoção seletiva de lignina, empregando ácido acético glacial frio e clorito de sódio. A produção de DHB foi de 128 kg por tonelada de biomassa nas condições de temperatura e tempo de pirólise de 300 °C e 6", respectivamente, da biomassa de *Dendrocalamus asper*. Além disso, a partir da pirólise da holocelulose do *Dendrocalamus asper*, foi obtida uma quantidade muito baixa de DHB, levando os autores a concluir que os compostos derivados da lignina podem desempenhar um papel importante na formação do DHB.

Diversos tem sido os pré-tratamentos para melhorar o rendimento dos produtos obtidos após a pirólise da biomassa. Dentre eles, uma alternativa eficiente e que merece destaque é o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com catalisadores ácidos para a remoção de metais e lignina, pré-concentrando celulose e hemicelulose. Alguns autores descrevem que o pré-tratamento ácido da biomassa lignocelulósica leva a rendimentos de LGA oriundos da pirólise da biomassa similares a rendimentos obtidos a partir de polissacarídeos puros.^{143,147,178}

Recentemente uma classe de compostos que vem apresentando resultados promissores na conversão de biomassa são os organocatalisadores. São moléculas orgânicas, normalmente compostas por C, H, O, N, P e S, que, geralmente, em quantidades subestequiométricas, mimetizam as ações de enzimas e catalisadores inorgânicos.^{179,180} A utilização dessa forma de catálise representa uma ferramenta eficaz na preparação seletiva de substâncias complexas. Adicionalmente, a indústria química demonstra um grande interesse em produtos provenientes de reações que empregam organocatalisadores, pois estes não apresentam contaminações por metais, apresentam baixa toxicidade e corrosividade.¹⁷⁹

A aplicação da organocatálise na biorrefinaria para conversão de biomassa em matérias e combustíveis é recente e surge como uma alternativa "verde", livre de metais para a conversão de biomassa.¹⁸¹

Wegenhart *et al.*¹⁸² reportaram a síntese de furoínas com rendimento entre 79 e 88%, que são precursores de combustíveis, a partir de furfurais derivados de biomassa usando carbenos *N*-heterocíclicos como organocatalisadores. Mirzaei e Karimi¹⁸³ empregaram ácido sulfanílico como organocatalisador na conversão de palha e casca de cevada em HMF, sendo obtido com rendimento de 41% para ambas biomassas. Kim *et al.*¹⁸⁴ empregaram brometo de 1-benzil-4-(dimetilamino)piridin-1-íio (DMAP-BB) como organocatalisador para a esterificação do óleo de soja, obtendo 99% de conversão e 93% de seletividade. Sowmiah *et al.*¹⁸⁵ obtiveram sais de *N*-alquilpiridínio com rendimentos superiores a 82%, a partir da reação entre HMF, oriundo de frutose, e alquil aminas organocatalisado por ácido fórmico. Kakuchi *et al.*¹⁸⁶ empregaram o líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio como solvente e organocatalisador para a reação de transesterificação entre a celulose e o acetato de isopropenila, sendo obtido um polímero sintético com elevado grau de substituição da celulose.

Entre os organocatalisadores disponíveis, os calix[*n*]arenos vêm ganhando destaque nos últimos anos em diversas transformações químicas devido a sua atuação como organocatalisador em em reações de Biginelli,¹⁸⁷ reações de esterificação,¹⁸⁸ reações de Povarov^{189,190}, síntese de xantenonas,¹⁹¹ síntese de piperidinas funcionalizadas,¹⁹² transformações de carboidratos¹⁹³, além do pré-tratamento de bagaço de cana seguido de pirólise para a obtenção de LGA.¹⁴⁷

3.1.2. ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (CX₄SO₃H) PARA PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA

Os calix[*n*]arenos (onde *n* = 4, 5, 6, 8) são supramoléculas em formato cônico, com unidades fenólicas unidas por grupos metilênicos, com uma cavidade central, sendo amplamente empregado na química como organocatalisador e em sistemas hóspede-hospedeiro.¹⁹⁴

Sua química está bem estabelecida e tem sido objeto de extensa pesquisa.¹⁷⁹ Isso se deve não apenas à sua habilidade em formar complexos com uma diversidade de substratos, mas também à possibilidade de funcionalização em suas coroas superior e inferior, permitindo sua aplicação na síntese de vários derivados. Os calix[*n*]arenos destacam-se como organocatalisadores devido à sua estabilidade térmica e química, baixa volatilidade e capacidade de serem reciclados.¹⁹⁵

Dentre os calix[*n*]arenos (*n* = 4, 5, 6, 8) mais comuns, o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (CX4SO₃H) (Figura 12), uma supramolécula com a coroa superior modificada pela introdução de grupos sulfônicos em sua estrutura, possui características ácidas similar a outros organocatalisadores sulfônicos e tem sido empregado com sucesso na conversão de carboidratos e biomassas.¹⁹³ Já foi reportado por Pereira *et al.*¹⁹³ a eficiência do CX4SO₃H como organocatalisador na conversão de frutose em HMF com 92% de rendimento empregando DMSO como solvente. David *et al.*¹⁴⁷ reportaram a obtenção de LGA com 32,3% de rendimento empregando o CX4SO₃H no pré-tratamento seguido de pirólise rápida do bagaço de cana. Castro e Fernandes¹⁹⁶ reportaram a síntese de 5-etoximetilfurfural a partir da frutose com 88% de rendimento catalisada pelo CX4SO₃H. Castro e Fernandes¹⁹⁷ também reportaram a conversão de frutose em HMF empregando CX4SO₃H como organocatalisador, porém em um sistema bifásico (água/NaCl e acetato de etila), obtendo o HMF isolado com 74% de rendimento. Castro *et al.*¹⁹⁸ obtiveram HMF com 90% de rendimento a partir da conversão da frutose, empregando CX4SO₃H como organocatalisador em um sistema bifásico, no qual uma fase era composta por um solvente eutético profundo (DES) formado pelo cloreto de colina, frutose e água e a outra fase era composta pelo acetato de etila. Castro *et al.*⁴⁴ também relataram a síntese de furfural com rendimentos de 77 e 56% a partir de xilose e de sabugo de milho, respectivamente, empregando CX4SO₃H como organocatalisador da reação. David *et al.*¹⁹⁹ reportaram a síntese de HMF a partir da glicose com 50% de rendimento, empregando como catalisadores o consórcio entre CX4SO₃H e o NbCl₅. Castro *et al.*²⁰⁰ descreveram a síntese de acetais a partir de glicerol empregando CX4SO₃H suportado em sílica como catalisador da reação.

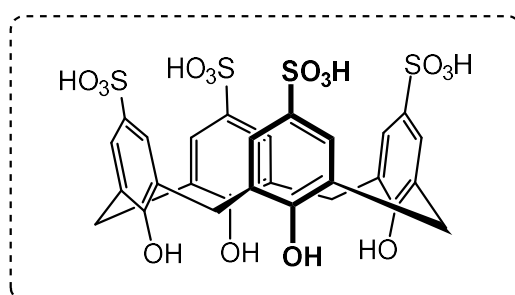


Figura 12: Estrutura química do CX4SO₃H.

Além do seu papel como organocatalisador, a atividade catalítica do CX4SO₃H é frequentemente comparada a outros catalisadores sulfônicos como o ácido *p*-hidroxibenzeno sulfônico (PHSA), que é considerado o monômero do

CX4SO₃H, o ácido *p*-tolueno sulfônico (PTSA) e o ácido sulfúrico. Em geral, a constatação feita é de que o CX4SO₃H tem maior eficiência catalítica frente a esses outros catalisadores. A possível justificativa apontada pelos autores é que além do seu caráter ácido, o CX4SO₃H também é capaz de interagir com os substratos das reações em sua cavidade através de interações hidrofóbicas do tipo π - π e ligações de hidrogênio, por exemplo.^{188,189,193,201,202}

Entretanto, o potencial dos calix[n]arenos na conversão de biomassa em combustíveis, produtos químicos e em processos de pré-tratamento de biomassas para melhorar os produtos obtidos após a pirólise rápida ainda é pouco explorado.

Diante do exposto, nesse capítulo estamos interessados na conversão da serragem do bambu (*Dendrocalamus asper*) pré-tratado, seguido de pirólise rápida para obtenção das plataformas químicas DHB e LGA.

3.2. OBJETIVOS

Valorizar a biomassa proveniente da serragem de bambu, convertendo-a em plataformas químicas DHB e LGA, empregando pré-tratamento com o CX4SO₃H seguida de pirólise rápida.

3.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o potencial do CX4SO₃H para o pré-tratamento de serragem do bambu seguido de pirólise rápida para potencializar o rendimento de DHB e LGA;
- ✓ Otimizar e avaliar os efeitos da carga de catalisador, do tempo e da temperatura de pré-tratamento seguido de pirólise rápida da serragem de bambu;
- ✓ Comparar o efeito do CX4SO₃H no pré-tratamento da serragem de bambu com outros catalisadores sulfônicos comerciais;
- ✓ Avaliar o reuso do CX4SO₃H empregado no pré-tratamento da serragem de bambu.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. REAGENTES

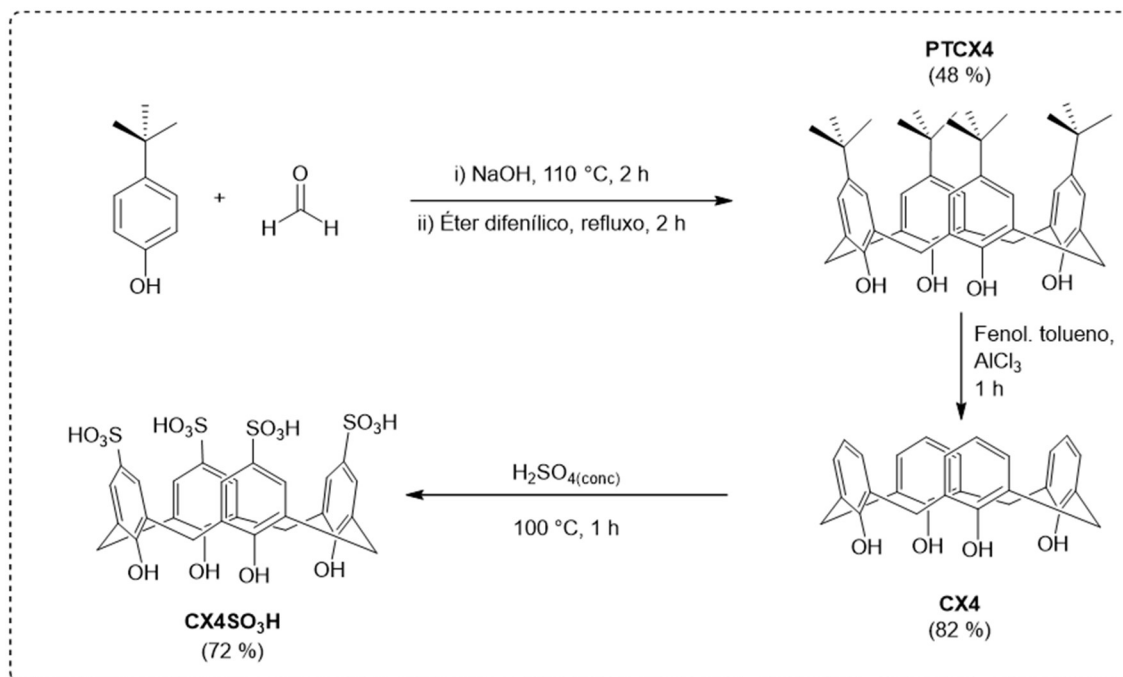
Todos os reagentes foram obtidos de fontes comerciais, sendo reagentes de grau de pureza analítico e foram utilizados sem purificação adicional.

3.3.2. OBTENÇÃO DA BIOMASSA

As amostras de bambu (*Dendrocalamus asper*) foram gentilmente cedidas pelo professor Marcelo Moreira Costa do departamento de Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizada em Viçosa - MG. O Laboratório de Celulose e Papel (LCP) foi responsável pelo processo de preparação da amostra de cavacos, e posterior moagem da amostra em moinho de facas tipo Willey conforme norma TAPPI T-257 om-92, e então peneirado para se obter partículas de 0,420 mm (40 mesh). A amostra final de serragem de bambu foi armazenada em sala climatizada até sua utilização.

3.3.3. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DO ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (CX₄SO₃H)

O CX₄SO₃H foi sintetizado empregando a metodologia estabelecida por Gutsche *et al.*^{203,204,205,206} A partir da reação de condensação entre o formaldeído, o *p*-*terc*-butilfenol e o hidróxido de sódio foi obtido o PTCX₄ com rendimento de 48% (Esquema 1). Após a desalquilação do PTCX₄, foi obtido CX₄ com rendimento de 82% (Esquema 1). Finalmente, a partir da sulfonação do CX₄, foi obtido o CX₄SO₃H com 72% de rendimento (Esquema 1).



Esquema 1: Rota sintética para obtenção do CX4SO₃H.^{203,204,205,206}

3.3.4. PROCEDIMENTO GERAL PARA PRÉ-TRATAMENTO DA SERRAGEM DO BAMBU

Para realizar o pré-tratamento da serragem do bambu, 100 mg de serragem foram transferidas para um frasco de penicilina de 10 mL e adicionados 2,5 mL de água MilliQ® e o organocatalisador CX4SO₃H, se necessário. O sistema foi tampado e colocado sob agitação magnética empregando chapa de aquecimento com agitação por 1 hora a 23 °C. O sistema foi filtrado à vácuo, em funil sinterizado e lavado com 15 mL de água MilliQ® (3 x 5 mL). O sólido obtido foi transferido para um cadinho de porcelana, levado a uma estufa e seco a 105°C por 24 horas (até atingir massa constante). Em seguida, foi armazenado em um frasco tampado para futura realização da pirólise.

3.3.5. Py-GC/EM DA SERRAGEM DO BAMBU

As amostras de serragem de bambu sem pré-tratamento e pré-tratadas foram pesadas (0,5 ± 0,05 mg) em um cadinho de metal, próprio para realização da micropirólise no reator Py-CG/EM (Syngle-shot Pyrolyzer PY-3030S, Frontier Lab Inc., Fukushima, Japão), conectado a um sistema GC-2010 Plus acoplado com um espectrômetro de massas MSQP2010 Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japão).

A temperatura de pirólise foi de 600 °C, a temperatura da interface foi ajustada para 290 °C. Os compostos obtidos após a pirólise foram separados utilizando a

Coluna SPB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) (Supelco). As condições de cromatografia foram: temperatura do injetor 250 °C e do detector 280 °C, temperatura inicial da coluna 40 °C, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o hélio com um fluxo de 1,78 mL min⁻¹ com razão de split 1:15. Os picos dos compostos obtidos nos pirogramas foram identificados com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3.6. QUANTIFICAÇÃO DA LGA

A quantificação da LGA formada durante a pirólise rápida foi realizada pelo método do padrão externo. Para tal, foram preparadas duas soluções de LGA com concentrações de 49,47 mg mL⁻¹ e 4,947 mg mL⁻¹ e diferentes volumes de cada solução (1, 2, 3, 4 e 5 µL) foram injetados, correspondendo a 0,0495, 0,0989, 0,1484, 0,1979 e 0,2474, 0,0099, 0,148, 0,198 e 0,247 mg do padrão de LGA, respectivamente. Essas soluções foram injetadas sob as mesmas condições de análise usadas para a pirólise rápida da serragem do bambu (conforme mencionado no tópico 3.3.5) (Figura 13). A curva de calibração, estabelecida com as massas definidas e suas respectivas áreas (Figura 13) possui um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,996, com a equação da reta sendo $y = 13741340877,049 [\text{LGA}] - 59562156,674$.

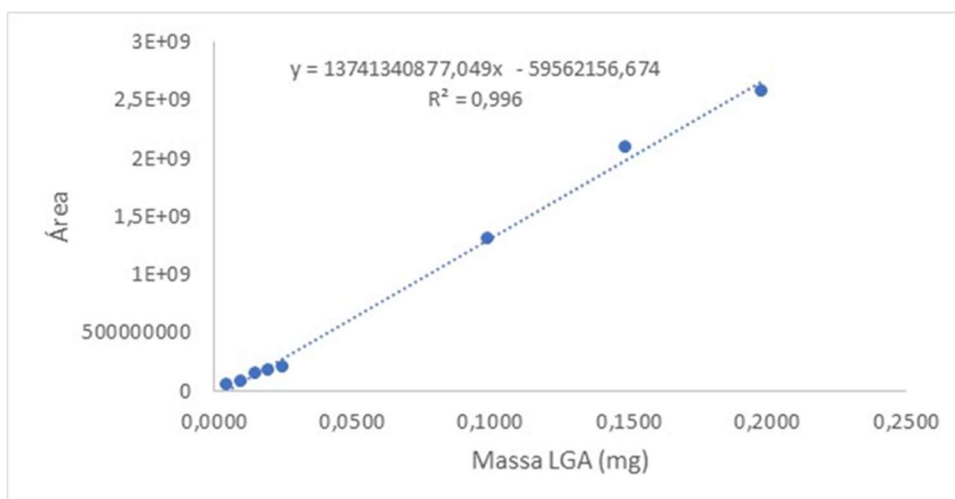


Figura 13: Curva de calibração para quantificação da LGA.

3.3.7. QUANTIFICAÇÃO DO DHB

A quantificação do DHB formado durante a pirólise rápida foi realizada por meio do método do padrão externo. Para tal, uma solução com concentração de 4,88

mg mL⁻¹ de padrão de DHB foi preparada, e diferentes volumes (1, 2, 3, 4 e 5 µL) foram injetados, correspondendo as injeções de 0,0049, 0,0097, 0,019, 0,024 mg de DHB, para plotar a curva de calibração. Essas soluções foram injetadas sob as mesmas condições de análise usadas para a pirólise rápida da serragem do bambu (conforme mencionado no tópico 2.3.5) (Figura 14). A curva de calibração, estabelecida com as massas definidas e suas respectivas áreas (Figura 14) possui um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,996 com a equação da reta sendo $y = 39119879182,135 [\text{DHB}] - 29924394,116$.

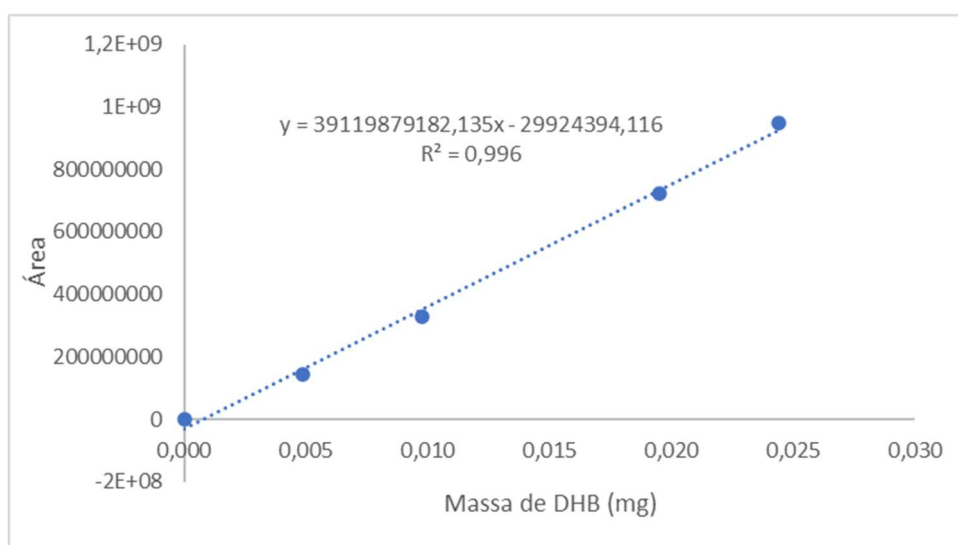


Figura 14: Curva de calibração para quantificação do DHB.

3.3.8. REUSO DO CATALISADOR

Para investigar a viabilidade do reuso do CX4SO₃H após a etapa de pré-tratamento da serragem de bambu, o sistema foi filtrado à vácuo, em funil sinterizado e a fase aquosa foi recolhida. O catalisador permaneceu na fase aquosa. Um ciclo subsequente de utilização do catalisador foi conduzido, ajustando volume da fase aquosa para 2,5 mL com água MilliQ® e 100 mg de serragem de bambu foi adicionada e a mistura foi agitada por 1 hora a 23 °C.

3.3.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras serragem de bambu sem pré-tratamento, lixiviada com água e pré-tratada com CX4SO₃H foram submetidos à análise MEV no departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV), gentilmente realizadas pela pesquisadora Lorena Andrade e pelo professor Renê Chagas da Silva. As amostras foram colocadas em pasta de carbono, que é utilizada como fixador e condutor de

elétrons para análise. A morfologia da superfície desses sólidos foi observada por MEV, através do equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com resolução de 4 nm (com feixe em 20 kV), ampliação de 8X a 300.000X. A análise foi feita sem necessidade de metalização da amostra, uma vez que as amostras apresentaram condutividade suficiente para geração de imagens com nitidez.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PRÉ-TRATAMENTO DA SERRAGEM DE BAMBU PARA OBTENÇÃO DE LGA APÓS PIRÓLISE RÁPIDA

Inicialmente decidimos avaliar cinco diferentes cargas de CX4SO₃H (6-10% m/m) para o pré-tratamento de serragem de bambu mantendo todos os outros parâmetros fixos (100 mg de serragem de bambu, 23 °C, 2,5 mL de água MilliQ® e agitação por 60 minutos). Ao aumentar a carga de CX4SO₃H de 6 a 8% m/m o rendimento de LGA aumenta para 27,1, 28,9 e 30%, respectivamente (Figura 15). Para cargas de CX4SO₃H igual ou superior a 8% m/m não houve diferença significativa no rendimento de LGA 30,9 e 30,8%, respectivamente (Figura 15).

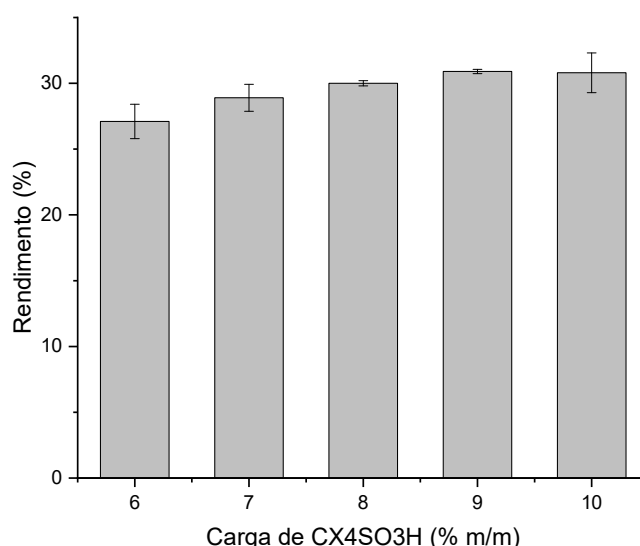


Figura 15: Efeito da carga de CX4SO₃H no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas (n = 3). *Reagentes e condições:* serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 23 °C, 60 minutos. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Nesse ponto, optamos por prosseguir com a otimização dos parâmetros de pré-tratamento da serragem de bambu utilizando a menor quantidade do catalisador (8% m/m) que proporcionou rendimento similar as cargas de catalisador superiores (Figura 15).

Após analisar o impacto da quantidade de CX_4SO_3H no pré-tratamento da serragem de bambu, seguido da pirólise rápida para produção de LGA, o próximo parâmetro de pré-tratamento avaliado foi o tempo. Foram explorados cinco períodos de tempo de pré-tratamentos: 30, 60, 90, 120 e 180 minutos (Figura 16).

A diminuição de 60 para 30 minutos de pré-tratamento, levou a uma diminuição no rendimento do LGA de 30 para 28,6%, respectivamente (Figura 16). Ao aumentar o tempo de pré-tratamento de 60 para 90 minutos foi observado rendimento de LGA de 31,2%, respectivamente (Figura 16). Para tempos de pré-tratamento superiores a 90 min (120 e 180 min) foram alcançados rendimentos similares aos obtidos com 90 minutos, 31,9 e 31,3%, respectivamente (Figura 16). Neste ponto, adotamos o tempo de 90 minutos para prosseguir com a otimização dos parâmetros de pré-tratamento da serragem de bambu.

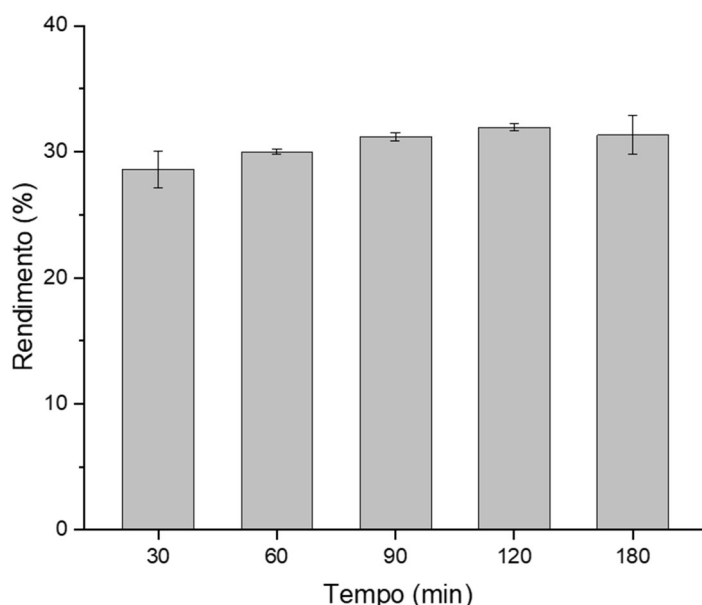


Figura 16: Efeito do tempo no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$). *Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 23 °C, 8% m/m CX_4SO_3H . Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.*

O próximo parâmetro avaliado foi a influência da temperatura na etapa de pré-tratamento da serragem de bambu. Foram avaliadas as temperaturas de 23, 40, 60 e 80 °C (Figura 17), obtendo rendimentos de 31,2, 30,4, 27,4 e 30,9%, respectivamente. De acordo com a Figura 17 podemos observar que o aumento da temperatura de pré-tratamento diminui o rendimento e LGA. Em trabalhos relatados anteriormente na literatura, David *et al.* empregando oxalato de nióbio¹⁵⁰ ou CX4SO₃H¹⁴⁷ no pré-tratamento de bagaço de cana para obtenção de LGA após pirólise rápida já havia observado que a temperatura não é um parâmetro importante durante a etapa de pré-tratamento de bagaço de cana para obtenção de LGA após pirólise rápida.

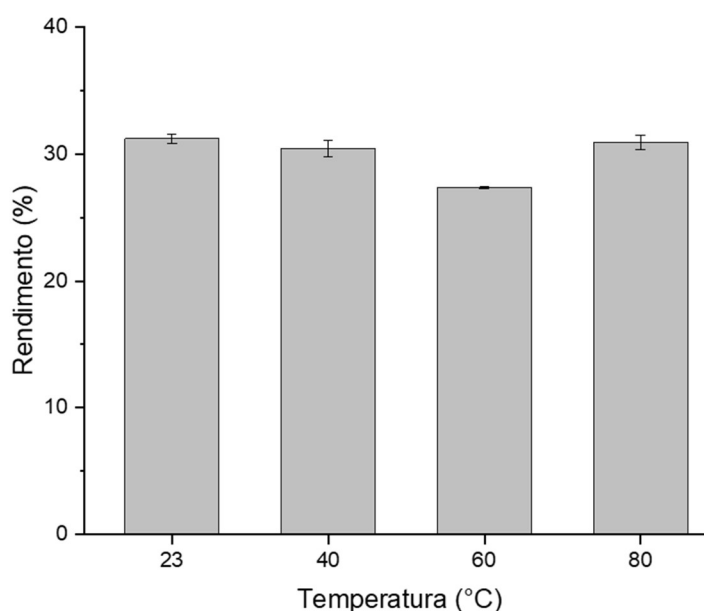


Figura 17: Efeito da temperatura no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$). Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 90 minutos, 8% m/m CX4SO₃H. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Após estabelecer os melhores parâmetros para o pré-tratamento da serragem de bambu seguido de pirólise rápida para a obtenção de LGA (8% m/m de CX4SO₃H, 90 minutos, 23 °C), decidiu-se avaliar o ácido *p*-sulfônico calix[6]areno (CX6SO₃H) e os catalisadores comerciais ácido *p*-hidróxibenzenossulfônico (PHSA), ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) e ácido sulfúrico para verificar a eficácia do CX4SO₃H na etapa de pré-tratamento. Inicialmente avaliamos o CX6SO₃H sendo observado rendimento de 22,5% de LGA, bem inferior ao obtido empregando CX4SO₃H 31,2% (Tabela 4, experimentos 1 e 2). A melhor atividade catalítica do CX4SO₃H em relação ao CX6SO₃H já foi observada em vários trabalhos reportadas pelo nosso grupo de

pesquisa. Esses organocatalisadores apresentam estruturas similares, diferenciando pelo número de unidades *p*-sulfonicofenólicas, o que implica na diferença do tamanho da cavidade deles.^{188,189,193,201,202} O PHSA, PTSA e o H₂SO₄ foram avaliados na etapa de pré-tratamento da serragem de bambu seguido de pirólise rápida sendo obtidos rendimentos de LGA de 28,6, 21,3 25,4%, respectivamente (Tabela 4, Experimentos 3, 4 e 5). De todos os catalisadores avaliados para a etapa de pré-tratamento da serragem de bambu seguido de pirólise rápida o que proporcionou o melhor rendimento foi o catalisador proposto neste trabalho (CX₄SO₃H). Para verificar a necessidade do emprego de catalisador na etapa de pré-tratamento foi realizado um experimento sem catalisador sendo obtido LGA com apenas 5,1% de rendimento (Tabela 4, Experimento 6). Comparando o rendimento de LGA pré-tratamento com CX₄SO₃H com a serragem de bambu sem tratamento observamos um aumento do rendimento de LGA de 19,5 vezes, o que justifica a etapa de pré-tratamento e o emprego do CX₄SO₃H.

Tabela 4: Efeito de diferentes catalisadores ácidos sulfônicos no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de LGA após pirólise rápida

Experimento	Catalisador ^a	Rendimento ± DP ^b
1	CX ₄ SO ₃ H	31,2 ± 0,3
2	CX ₆ SO ₃ H	22,5 ± 0,3
3	PHSA	28,6 ± 0,5
4	PTSA	21,3 ± 0,3
5	H ₂ SO ₄	25,4 ± 0,9
6	-	5,1 ± 0,7
7	Sem pré-tratamento	1,6 ± 0,1

Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 90 minutos, 23 °C, 0,035 mmol H⁺. ^aQuantidade de catalisador empregado foi calculado de acordo com o número de hidrogênios ionizáveis de cada um. ^bRendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM. DP: desvio padrão entre as replicatas (n = 3).

Os compostos formados após a pirólise da serragem de bambu sem pré-tratamento e pré-tratados foram identificados empregando as bibliotecas do CG-EM (Tabela 11 e Tabela 13 do apêndice). Conforme evidenciado na Tabela 5, ao realizar a pirólise da biomassa de bambu sem pré-tratamento, cerca de 30% dos compostos totais obtidos são fenólicos, enquanto apenas aproximadamente 3,8% são carboidratos. Esse perfil se deve à presença de substâncias inorgânicas na biomassa

e à interação entre celulose, hemicelulose e lignina, que não são removidas nem rompidas devido à falta de pré-tratamento.¹⁴

Já foi relatado na literatura que a presença de substâncias inorgânicas na biomassa é um obstáculo à formação de carboidratos pirolíticos, especialmente LGA. Em contrapartida, a presença desses compostos favorece a geração de produtos de menor peso molecular, como o hidroxiacetaldeído,^{207,208} que teve sua formação constatada após a pirólise rápida da serragem de bambu sem pré-tratamento e pode ser observado com porcentagem de área total de 10,12% (Tabela 11, apêndice). Usino *et al.*²⁰⁸ demonstraram que a interação entre celulose, hemicelulose e lignina na madeira de bétula inibe a formação de carboidratos, enquanto favorece a formação de hidroxiacetaldeído quando comparado com a pirólise da mistura dos compostos, sugerindo que os materiais inorgânicos e ligações covalentes da biomassa nativa desempenham um papel crucial. Patwardhan *et al.*⁷⁰ relataram que a impregnação de cinzas e sais inorgânicos na celulose diminui a energia de ativação, favorecendo a formação de compostos de baixo peso molecular, dificultando a produção de LGA. Uma possível explicação para o aumento do rendimento da LGA de 19 vezes após o pré-tratamento seguido de pirólise rápida é que durante o pré-tratamento os compostos inorgânicos e parte da lignina são removidos o que explicaria o aumento no rendimento da LGA. A remoção da lignina melhora a produção de LGA, pois as interações entre celulose e lignina podem dificultar a formação de carboidratos durante a pirólise rápida.²⁰⁹ De acordo com os resultados Tabela 5 podemos observar significativas alterações na quantidade e perfil dos compostos formados após a pirólise rápida da serragem de bambu sem pré-tratamento e do pré-tratado com CX4SO₃H. Destacam-se dois indicadores importantes da remoção de lignina: a redução da porcentagem total de derivados fenólicos de 30,5% para 12,2% e o aumento de carboidratos de 3,8% para 71,8% da serragem de bambu pirolisada sem pré-tratamento e pré-tratado com CX4SO₃H (Tabela 5).

Tabela 5: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise da serragem de bambu

Composto	% Área dos compostos formados na pirólise da serragem de bambu	
	Sem pré-tratamento	Pré-tratado com CX4SO ₃ H
Phenol	1,12	0,17
2,5-dimethylphenol	0,38	
o-cresol	0,22	
p-Cresol	0,82	0,24
Guaiacol	2,4	0,42
2,5-dimethylphenol	0,21	
4-ethylphenol	0,95	0,10
5-methylguaiacol	0,65	0,71
Catechol	1,85	0,10
2,3-dihydrobenzofuran	7,76	4,14
3-methoxycatechol	1,01	0,47
4-ethylguaiacol	0,65	0,15
3-methylcatechol	0,9	
4-Hydroxy-2-methylacetophenone	2,39	1,55
3-Methoxy-5-methylphenol		1,70
4-allylphenol		0,22
Syringol	2,65	0,60
Eugenol	0,45	0,08
3,4-dimethoxyphenol	0,36	0,10
4-hydroxybenzaldehyde	0,3	
4-ethylcatechol	0,03	
Isoeugenol	0,03	
Vanillin	0,48	
Isoeugenol	0,09	0,16
2,3,5-trimethylbenzene-1,4-diol		
5-methoxy-2,3-dimethylphenol	0,03	
trans-Isoeugenol	0,88	0,25
4-propylguaiacol		0,15
Acetoguaicone	0,18	0,12
Methyl 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate		0,05
4-allylsyringol	0,2	
4-allylsyringol	0,19	
Syringaldehyde	0,21	
Guaiacylacetone	0,3	
4-allylsyringol	0,91	
Acetosyringone		0,25

Acetosyringone		0,19
<i>p</i> -Hydroxycinnamic acid		0,24
Coniferaldehyde	0,67	
Guaiacylacetone	1,23	
TOTAL DE COMPOSTOS FENÓLICOS	30,5	12,16
% Área dos compostos formados na pirólise da serragem de bambu		
Composto	Sem pré-tratamento	Pré-tratado com CX4SO₃H
Levogluconenone		1,10
Maltol		0,07
2,3-Anhydro- <i>D</i> -mannosan	0,02	
1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta- <i>D</i> -ribopyranose		2,35
1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta- <i>D</i> -ribopyranose		2,31
Maltose		4,04
<i>D</i> -Ribo-hexos-3-ulose		0,35
1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta- <i>D</i> -ribopyranose		0,35
Levoglucosan	3,73	57,17
1,6-Anhydro-beta- <i>D</i> -glucofuranose		4,06
1,5-Anhydro-2-deoxyhex-1-enitol		0,05
TOTAL DE CARBOIDRATOS	3,75	71,85

Tabela reduzida dos compostos formados durante a pirólise, os outros compostos além de fenóis e carboidratos foram omitidos.

Outro fator importante a ser avaliado é a recuperação e reuso do catalisador pensando em metodologias sustentáveis. Foram avaliados três ciclos de reuso do catalisador e no segundo ciclo nota-se uma diminuição no rendimento, passando de 31,2% do primeiro ciclo para 9,6 e no terceiro ciclo para 6,2% (Figura 18). A redução no rendimento da LGA não se deve apenas à diminuição da atividade catalítica do CX4SO₃H, mas também pode-se associar à saturação do meio aquoso reutilizado, dificultando a extração de componentes solúveis da biomassa. Além disso, a remoção completa do catalisador após o pré-tratamento é desafiadora, conforme relatado na literatura. Apenas filtrar a biomassa pré-tratada com ácido ou a simples lavagem com água pode não remover integralmente o ácido da estrutura porosa da biomassa.^{3,14} Ou seja, a filtragem da serragem de bambu pré-tratada com CX4SO₃H resulta na recuperação da fase aquosa contendo o catalisador, mas parte dele pode permanecer nos poros da biomassa. Isso leva a uma diminuição na concentração do CX4SO₃H na fase aquosa a cada ciclo, resultando em pré-tratamentos menos eficientes e menor rendimento de LGA após a pirólise. A Figura 15 ilustra que menores cargas de CX4SO₃H durante o pré-tratamento da serragem de bambu estão associadas a uma

menor quantidade de LGA formada após a pirólise. Em resumo, a diminuição no rendimento pode ser atribuída não à perda da atividade catalítica, mas sim à remoção apenas parcial do CX_4SO_3H , tornando os ciclos subsequentes menos eficazes.

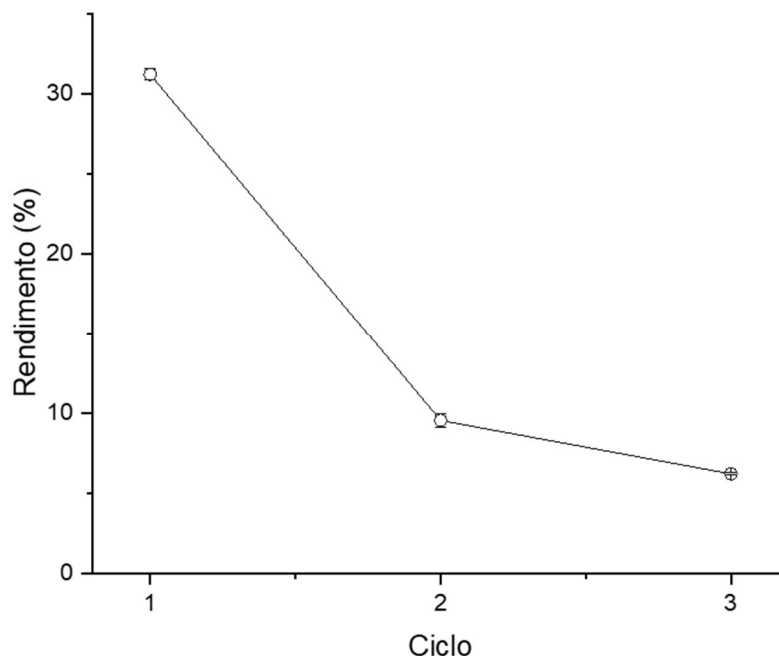


Figura 18: Rendimento da LGA após pirólise rápida da serragem de bambu pré-tratada após reuso do CX_4SO_3H .

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$). *Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 90 minutos, 8% m/m CX_4SO_3H . Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.*

Um outro fator importante a ser analisado após o pré-tratamento da serragem de bambu para avaliar a eficiência do método são as alterações de textura e estrutura, que podem ser visualizados por microscopia eletrônica de varredura.

3.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens capturadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) podem oferecer informações úteis sobre as alterações na estrutura da serragem de bambu após o processo de pré-tratamento. As representações visuais correspondem a serragem de bambu sem pré-tratamento (Figura 19 a.1-a.3), e ao bambu após o pré-tratamento com CX_4SO_3H (Figura 19 b.1 - b.3), apresentadas em escalas 100 μm , com zoom variando entre 100 e 250 vezes.

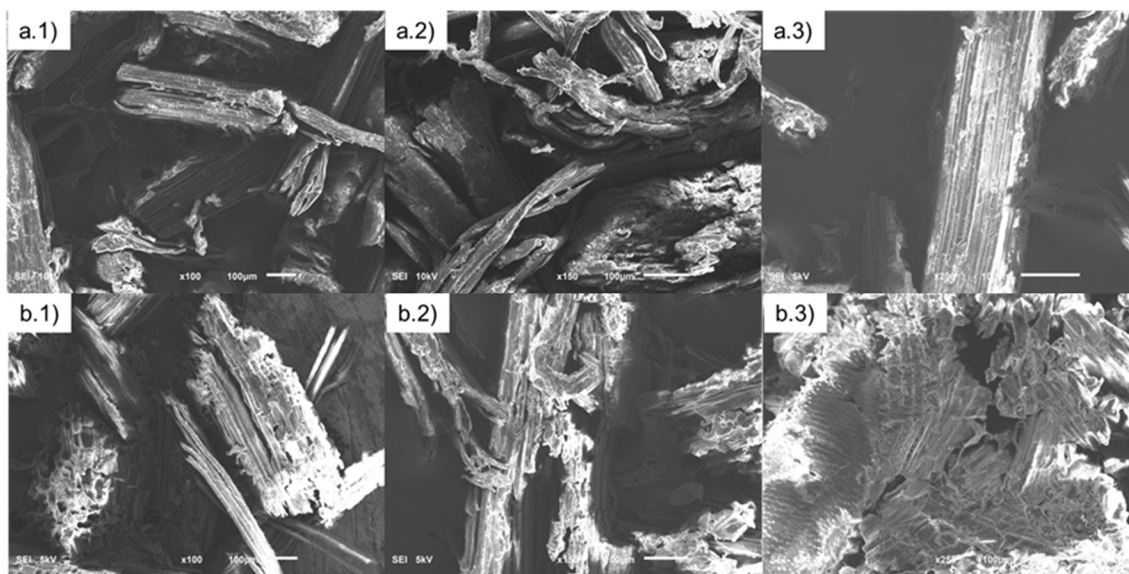


Figura 19: Imagens MEV da serragem de bambu (imagem (escala; zoom)): Sem pré-tratamento imagens superiores (a.1 (100 μm ; x100), a.2 (100 μm ; x150), a.3 (100 μm ; x200), respectivamente); e as imagens inferiores correspondem a serragem de bambu pré-tratada com CX4SO₃H (b.1 (100 μm ; x100), b.2 (100 μm ; x150), b.3 (100 μm ; x250), respectivamente).

Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 90 minutos, 8% m/m CX4SO₃H. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Ao comparar as micrografias das amostras sem pré-tratamento e após o pré-tratamento, destacam-se diferenças significativas. A micrografia da serragem de bambu sem pré-tratamento exibe uma estrutura lignocelulósica robusta e compacta, sem evidências de ruptura (Figura 19 a.1-a.3). Isso pode ser atribuído à presença da camada protetora formada pela lignina e hemicelulose. Já as micrografias da serragem de bambu pré-tratada com CX4SO₃H apresentam alterações morfológicas acentuadas, como fissuras e estrutura irregular mais acentuada (Figura 19, b.1-b.3). Essas transformações podem ser atribuídas à eficácia do pré-tratamento com CX4SO₃H, conferindo à estrutura menor cristalinidade e, consequentemente, maior acessibilidade à celulose. Com base nessas micrografias, é possível deduzir que o pré-tratamento com CX4SO₃H separa uma porção da estrutura da parede celular e remove parcialmente a lignina, resultando na pré-concentração de celulose e hemicelulose. Isso contribui para explicar o aumento do rendimento LGA em 19 vezes após a pirólise rápida.¹⁵⁰

Além da LGA, durante a pirólise da serragem de bambu pré-tratada, outros produtos de interesse também foram formados. Decidimos então modular os

parâmetros de pré-tratamento da serragem de bambu para obter o DHB, uma outra molécula de plataforma de grande interesse e de alto valor agregado.

3.4.3. PRODUÇÃO DE DHB A PARTIR DE SERRAGEM DE BAMBU POR Py-CG/EM

Diversos fatores impactam a formação dos produtos durante a pirólise rápida, sendo um deles a temperatura^{150,210}. Portanto, para investigar o efeito da temperatura da pirólise na produção do DHB, foi conduzida a pirólise rápida da serragem do bambu sem pré-tratamento em temperaturas variando entre 300 e 650 °C (Figura 20).

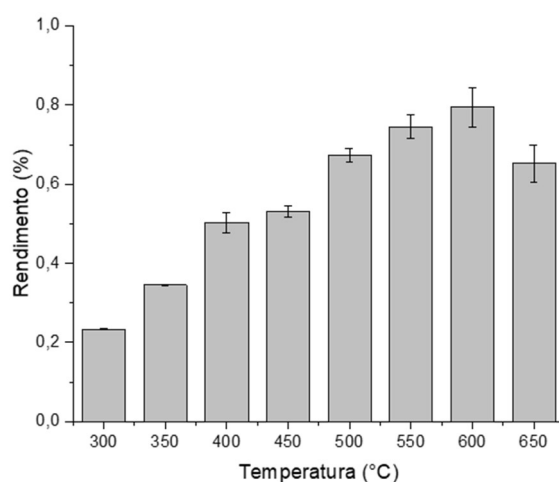


Figura 20: Rendimento de DHB empregando diferentes temperaturas de pirólise rápida da serragem de bambu sem pré-tratamento

De acordo com os resultados obtidos podemos verificar que a temperatura influencia diretamente no rendimento do DHB assim como o perfil dos produtos observados nos pirogramas (Figura 44, apêndice). Como pode ser observado na Figura 20, ao aumentar a temperatura de pirólise de 300 até 600 °C o rendimento de DHB varia de 0,23 a 0,79%, respectivamente. Para temperatura superior a 600 °C o rendimento diminui para 0,65% de DHB. Nesse ponto, estabelecemos que a melhor temperatura de pirólise da serragem de bambu para a produção de DHB como sendo a temperatura de 600 °C.

Estabelecida a melhor temperatura de pirólise, foi avaliado como o pré-tratamento da serragem de bambu pode alterar o rendimento de DHB. Inicialmente foi avaliada a influência da carga de catalisador CX4SO₃H sendo avaliados entre 1 e 7% (m/m), além da ausência de catalisador. Para tal, 100 mg de serragem de bambu foram transferidos para um frasco de penicilina de 10 mL, o catalisador e 2,5 mL de

água MilliQ® foram adicionados e o sistema foi tampado colocado sob agitação magnética empregando chapa de aquecimento com agitação. Para as cargas de CX4SO₃H de 1, 2 e 3% m/m, os rendimentos de DHB foram de 0,94, 0,93 e 0,96%, respectivamente (Figura 21). Já para cargas de CX4SO₃H superiores 4, 5, 6 e 7% (m/m), foram observados diminuição no rendimento do DHB para 0,86, 0,86, 0,65 e 0,65%, respectivamente (Figura 21). Para efeitos de comparação, foi avaliado o pré-tratamento na ausência do catalisador, ou seja, empregando apenas água e o rendimento de DHB foi de 0,98%, rendimento esse similar ao obtido para as concentrações iniciais de CX4SO₃H. Nesse ponto foi constatada que não se faz necessário o emprego do catalisador para o pré-tratamento da serragem de bambu.

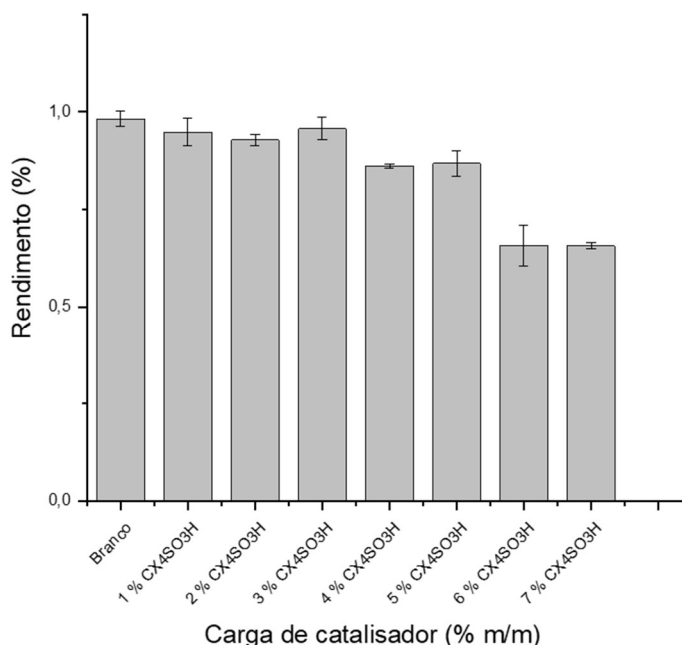


Figura 21: Efeito da carga de catalítica do CX4SO₃H no pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas (n = 3). *Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 23 °C, 60 minutos. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.*

O próximo parâmetro de pré-tratamento avaliado foi o tempo, sendo estabelecido os períodos de 30, 60, 90, 120 e 180 minutos (Figura 22). A diminuição de 60 para 30 minutos de pré-tratamento, levou a uma diminuição no rendimento do DHB de 0,98 para 0,85%, respectivamente (Figura 22). Ao aumentar o tempo de pré-tratamento de 60 para 90 e 120 minutos foi observado rendimentos de DHB de 0,99 e 1,3%, respectivamente (Figura 22). Para tempo de pré-tratamento superior a 120 min foi observado decréscimo no rendimento de DHB de 1,3 para 0,96%, respectivamente (Figura 22). Nesse ponto foi estabelecido que o melhor período de tempo para o pré-

tratamento da serragem de bambu seguido de pirólise rápida para a produção de DHB foi de 120 minutos (Figura 22) e o próximo parâmetro avaliado foi a temperatura de pré-tratamento.

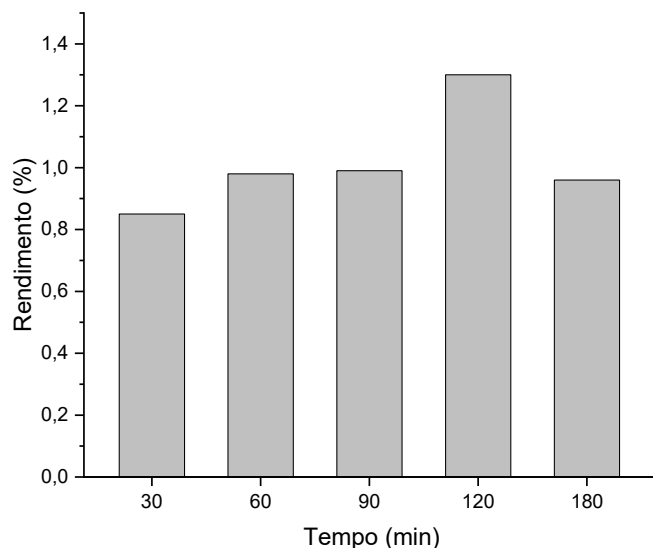


Figura 22: Efeito do tempo de pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$). *Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 23 °C. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.*

Foram avaliadas cinco diferentes temperaturas (23, 40, 60, 80 e 100 °C) para o pré-tratamento da serragem de bambu e subsequente pirólise rápida (Figura 23). O aumento da temperatura de 23 para 40 °C resultou no rendimento máximo de DHB de 1,5% (Figura 23). Já para temperaturas superiores a 40 °C foram observados menores rendimentos de DHB de 1,3% (60 °C), 1,3% (80 °C) e 1,1% (100 °C), respectivamente.

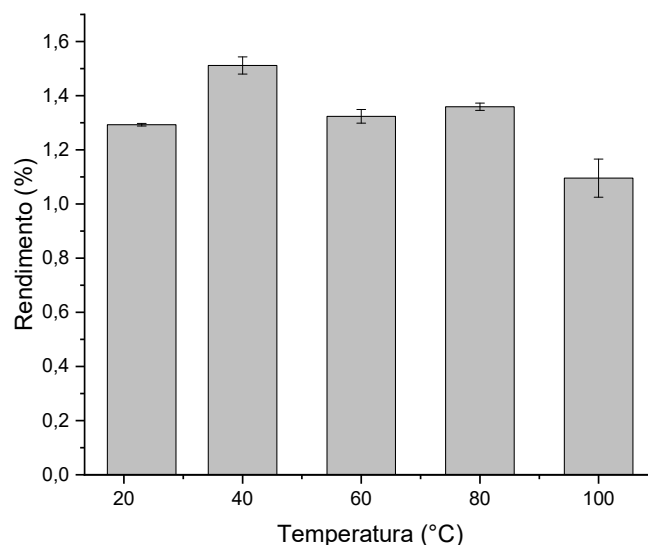


Figura 23: Efeito da temperatura de pré-tratamento da serragem de bambu para produção de DHB após pirólise rápida.

As barras de erro indicam desvio padrão entre as replicatas ($n = 3$). *Reagentes e condições:* serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 120 minutos. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Já foi reportado na literatura que, após a lavagem ácida, a obtenção de DHB é comprometida, uma vez que a lavagem ácida provoca alterações na estrutura química da biomassa, sendo capaz de promover reações, por exemplo, do metido de quinona, um importante intermediário da pirólise da lignina, em direção à formação de outros produtos diferentes do DHB. Cheng *et al.*²¹¹ detectaram pela primeira vez bandas FTIR do metido de quinona gerados durante a pirólise do guaiacol, fornecendo evidência espectroscópica direta da presença desse intermediário. Este estudo também demonstra duas vias de reação principais; na via 1, o metido de quinona é formado a cerca de 350 °C, e na via 2, o salicilaldeído é produzido a cerca de 400 °C. Essas observações fornecem uma nova visão sobre como suprimir as reações secundárias durante a pirólise da lignina.

Além disso, também já foi reportado que a formação do 2,3-diidrobenzofurano está ligada à presença da lignina no bambu,¹⁷⁶ portanto, pré-tratamentos mais ácidos, longos tempos de lixiviação e temperaturas mais elevadas de pré-tratamento, que já foram reportados como processos eficazes na remoção de lignina, impactam na obtenção do DHB.¹⁵¹

Os compostos formados após a pirólise da serragem de bambu sem pré-tratamento e pré-tratados foram identificados empregando as bibliotecas do CG-EM (Tabela 11 e Tabela 12 do apêndice). De modo geral, os processos de pré-tratamento,

têm a capacidade de remover os constituintes inorgânicos da biomassa. Além disso, esses processos podem aumentar a área superficial, a densidade energética e a porosidade da biomassa. Também é comum observar uma redução na cristalinidade da celulose, o que costuma melhorar a qualidade do bioóleo obtido após a pirólise rápida.¹⁴

A melhoria na produção de DHB durante a pirólise da serragem de bambu após pré-tratamento com lixiviação utilizando água pode ser explicada pela remoção de compostos inorgânicos solúveis, como os metais alcalinos por exemplo. Esses elementos possuem efeitos catalíticos no processo de decomposição térmica, influenciando a taxa de conversão da biomassa e, consequentemente, causando alterações na composição e no rendimento do bioóleo resultante.^{2,147} Além disso, esse pré-tratamento não apresenta eficácia na remoção de lignina, o que é benéfico, uma vez que o DHB é um produto pirolítico derivado da lignina. Isso é evidenciado na Tabela 6, onde se observa que após a pirólise rápida do bambu pré-tratado apenas com água, ainda foi obtido um percentual de 24,6% de compostos fenólicos, apenas 6% a menos em comparação com a biomassa sem pré-tratamento, mas que acarretou em um aumento nos produtos pirolíticos derivados de carboidratos, totalizando 16,6% da área total.

Tabela 6: Porcentagem das áreas dos compostos fenólicos e dos carboidratos formados a partir da pirólise rápida da serragem de bambu

Compostos	% Área dos compostos formados na pirólise da serragem de bambu	
	Sem pré-tratamento	Lixiviado com água
Phenol	1,12	0,48
2,5-dimethylphenol	0,38	
o-cresol	0,22	0,09
p-Cresol	0,82	0,32
Guaiacol	2,4	1,97
2,5-dimethylphenol	0,21	
4-ethylphenol	0,95	0,97
5-methylguaiacol	0,65	0,82
Catechol	1,85	0,5
2,3-dihydrobenzofuran	7,76	7,52
4-allylsyringol		1,66
3-methoxycatechol	1,01	0,86
4-ethylguaiacol	0,65	0,46
3-methylcatechol	0,9	

4-Hydroxy-2-methylacetophenone	2,39	1,71
3-Methoxy-5-methylphenol		1,17
Syringol	2,65	1,59
Eugenol	0,45	0,15
3,4-dimethoxyphenol	0,36	
4-hydroxybenzaldehyde	0,3	0,4
4-ethylcatechol	0,03	
Isoeugenol	0,03	
Coniferaldehyde		0,13
Vanillin	0,48	0,44
Isoeugenol	0,09	
2,3,5-trimethylbenzene-1,4-diol		0,05
5-methoxy-2,3-dimethylphenol	0,03	
<i>trans</i> -Isoeugenol	0,88	0,51
4-propylguaiaicol		0,1
Acetoguaicone	0,18	0,16
3-methoxy-2,5,6-trimethylphenol		0,2
4-allylsyringol	0,2	0,13
4-allylsyringol	0,19	
Syringaldehyde	0,21	0,25
Guaiacylacetone	0,3	
4-allylsyringol	0,91	1,07
Acetosyringone		0,61
Acetosyringone		0,25
Coniferaldehyde	0,67	
Guaiacylacetone	1,23	
TOTAL DE COMPOSTOS FENÓLICOS	30,5	24,57
% Área dos compostos formados na pirólise da serragem de bambu		
Compostos	Sem pré-tratamento	Lixiviado com água
Maltol		0,30
2,3-Anhydro- <i>D</i> -mannosan	0,02	
Levoglucosan	3,73	16,26
TOTAL DE CARBOIDRATOS	3,75	16,56

Tabela reduzida dos compostos formados durante a pirólise, os outros compostos além de fenóis e carboidratos foram omitidos.

Comparando o rendimento de DHB obtido da pirólise da serragem de bambu lixiviada com água e sem a etapa de pré-tratamento observamos um aumento do rendimento de 1,9 vezes maior, saindo de 0,79 para 1,5%. Nessa parte do trabalho foi

estabelecido um pré-tratamento sustentável e dentro dos princípios da química verde, sendo operacionalmente simples, de baixo custo e baixa toxicidade.

Um outro fator importante a ser analisado após o pré-tratamento da serragem de bambu para avaliar a eficiência do método são as alterações de textura e estrutura, que podem ser visualizados por microscopia eletrônica de varredura.

3.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens capturadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) podem oferecer informações úteis sobre as alterações na estrutura da serragem de bambu após o processo de pré-tratamento. As representações visuais correspondem a serragem de bambu sem pré-tratamento (Figura 24 a.1-a.3), e ao bambu após o pré-tratamento com lixiviação com água (Figura 24 b.1 - b.3), apresentadas em escalas entre 50 e 100 μm , com zoom variando entre 100 e 300 vezes.

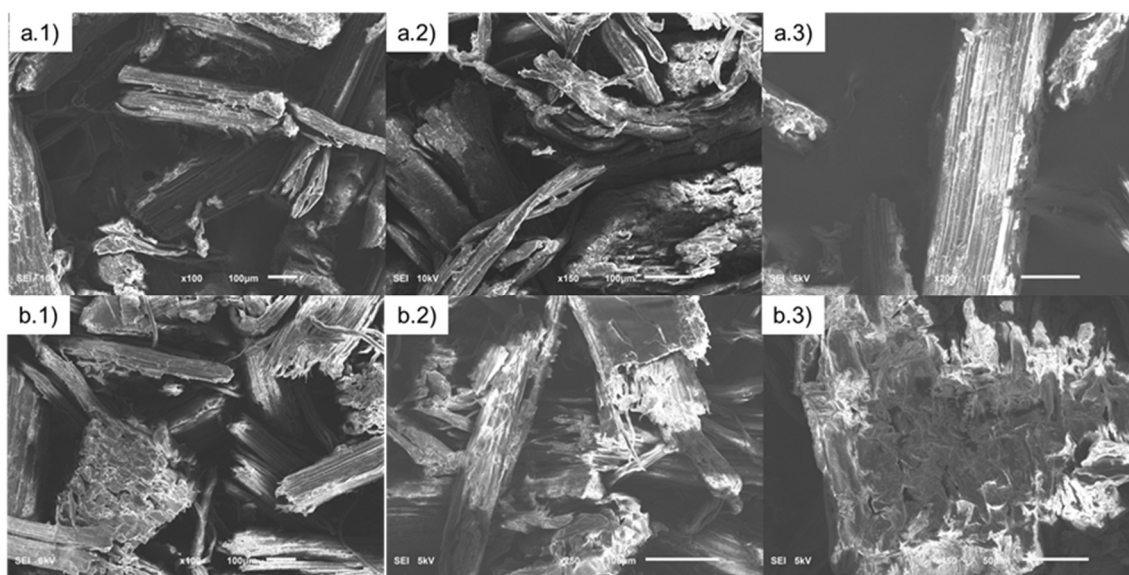


Figura 24: Imagens MEV da serragem de bambu (imagem (escala; zoom)): Sem pré-tratamento imagens superiores (a.1 (100 μm ; x100), a.2 (100 μm ; x150), a.3 (100 μm ; x200), respectivamente); e as imagens inferiores correspondem a serragem de bambu lixiviada com água MilliQ® (b.1 (100 μm ; x100), b.2 (100 μm ; x250), b.3 (50 μm ; x300), respectivamente).

Reagentes e condições: serragem de bambu (100 mg), 2,5 mL água MilliQ®, 120 minutos. Rendimento calculado a partir da curva de calibração externa por CG-EM.

Ao comparar as micrografias das amostras sem pré-tratamento e após o pré-tratamento, destacam-se diferenças sutis. A micrografia da serragem de bambu sem pré-tratamento exibe uma estrutura lignocelulósica robusta e compacta, sem evidências de ruptura (Figura 24 a.1-a.3). E ao analisar a micrografia do bambu submetido ao pré-tratamento de lixiviação com água, observam-se alterações sutis na

morfologia, como pequenas fissuras, fendas e uma estrutura um pouco mais irregular e porosa (Figura 24, b.1-b.3). Com base nessas micrografias, podemos inferir que esse procedimento é mais eficiente no processo de remoção de compostos inorgânicos solúveis presentes na serragem de bambu, deixando-a porosa, do que na remoção de lignina, não alterando significativamente a sua estrutura, resultando em um aumento de 1,9 vezes na produção de DHB após a pirólise rápida.

3.5. CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho foi desenvolvida uma metodologia simples e ecologicamente correta, para o processo de valorização da biomassa e obtenção das plataformas químicas LGA e DHB.

A LGA foi obtida após o pré-tratamento com o $\text{CX4SO}_3\text{H}$ nas condições otimizadas: 100 mg de serragem de bambu, 23 °C, 90 minutos sob agitação e 8% m/m de catalisador, com rendimento de 31,2%. Esse resultado é, aproximadamente, 19 vezes superior ao obtido a partir da pirólise da serragem do bambu sem pré-tratamento 1,6% de rendimento. Também foi realizado a MEV das amostras de serragem de bambu após o pré-tratamento através das diferenças notadas na morfologia das amostras, é possível inferir que o $\text{CX4SO}_3\text{H}$ é eficiente na remoção de lignina do bambu, ou seja, pré-concentrando celulose e hemicelulose, resultando em um aumento na produção de LGA pós pirólise rápida.

Através da pirólise rápida da serragem de bambu pré-tratada pelo processo de lixiviação com água foi obtido o DHB com um rendimento de 1,5%, aplicando as condições otimizadas de 100 mg de serragem de bambu, 40 °C, 120 minutos sob agitação. O resultado obtido foi 1,9 vezes maior que o rendimento de DBH (0,79%), obtido ao pirolisar a serragem de bambu sem pré-tratamento. Foi realizada MEV da amostra da serragem de bambu lixiviada com água e através das sutis diferenças notadas na morfologia podemos inferir que esse procedimento é mais eficiente no processo de remoção de compostos inorgânicos solúveis presentes na amostra e pouco eficiente na remoção de lignina, resultando em um aumento na produção de DHB após a pirólise rápida.

Por fim, foi desenvolvida uma metodologia de pré-tratamento eficiente que pode ser modulada para a seleção da plataforma química de interesse (DHB ou LGA). A metodologia estabelecida é coerente com os princípios da química verde, uma vez

que são procedimentos simples, geram poucos resíduos e utilizam solventes ambientalmente benignos, em um processo livre de metais e de baixo custo.

4. CAPÍTULO 3: CONVERSÃO CATALÍTICA DE GLICOSE EM 5-HIDROXIMETILFURFURAL

4.1. INTRODUÇÃO

Na busca pelo desenvolvimento de biorrefinarias para a produção de biocombustíveis e bioprodutos a partir de fontes renováveis,²¹² os monômeros de carboidrato, como glicose e frutose, presentes na biomassa vegetal e obtidos também a partir de resíduos florestais e/ou agrícolas se tornam soluções atrativas, destacando-se como recursos renováveis de baixo impacto ambiental.¹⁹³

A glicose, uma piranose composta por seis átomos de carbono, é uma matéria prima barata e abundante²¹³ que possui enorme potencial como plataforma para produção de diferentes produtos químicos de alto valor agregado²¹⁴. Ela possui as funções orgânicas álcool primário, álcool secundário e aldeído na sua estrutura (Figura 25). Os carbonos que compõem essas funções podem ser modificados por reações químicas, como por exemplo a desidratação ou oxidação, gerando diferentes produtos como, por exemplo, ácidos, compostos furânicos, ésteres e álcoois.²¹⁵

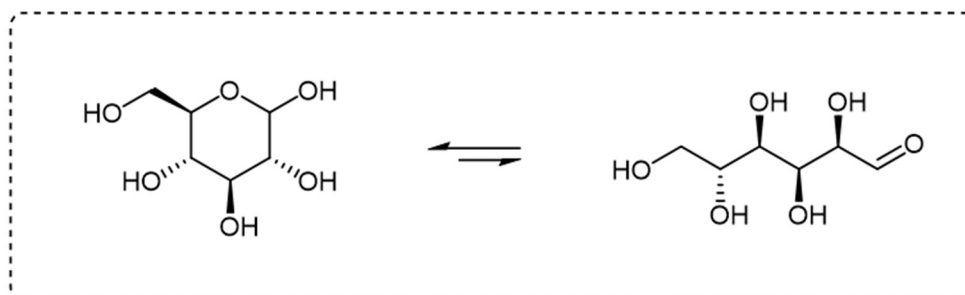


Figura 25: Estruturas químicas das formas cíclica e acíclica da glicose.

Um dos produtos da conversão de hexoses é o 5-hidroximetilfurfural (HMF), um produto químico de plataforma de alto valor agregado. Como a glicose é uma matéria prima barata e a mais abundantemente disponível na natureza, são inúmeros os incentivos e esforços para o desenvolvimento de processos para sua conversão em HMF e em outros produtos químicos de alto valor agregado e quimicamente úteis.²¹⁴

4.1.1. 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

Segundo o Departamento de Energia dos EUA, o HMF está entre as vinte moléculas químicas C6 mais promissoras.²¹⁶ O HMF possui um anel furânico e é composto de seis átomos de carbono que possui três grupos funcionais: aldeído, éter

e álcool primário (Figura 26),²¹⁷ que podem ser modulados por diversas reações químicas. Por exemplo, o dimetilfurano é um combustível obtido a partir da hidrogenação do HMF. O diformilfurano e o ácido difurancarboxílico são dois precursores de polímeros e fármacos que podem ser obtidos pela oxidação do HMF, já o ácido levulínico, um precursor de compostos aromáticos importantes, pode ser obtido a partir da reidratação do HMF.^{218,219}

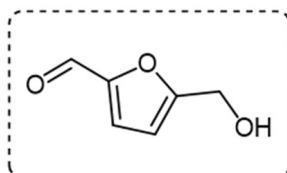


Figura 26: Estrutura química do 5-hidroximetilfurfural (HMF).

Os primeiros relatos da síntese de HMF são datados de 1895, por Düll²²⁰ e Kiermeyer²²¹ em trabalhos independentes. Kiermeyer observou que frutose e sacarose eram as melhores fontes de carboidratos para produzirem o HMF quando aquecidos em uma solução aquosa de ácido oxálico. Já Düll descreveu a síntese do HMF a partir do aquecimento da inulina com solução de ácido oxálico. Desde então, tanto a indústria, quanto a academia tem empenhado esforços para o desenvolvimento de processos eficazes para a síntese do HMF.

Diversos sistemas de catalisadores, solventes e modo de aquecimento vêm sendo desenvolvidos e investigados para a produção de HMF em larga escala. Alguns exemplos de catalisadores, bem como as respectivas condições de reação, solvente utilizados e rendimentos estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Algumas condições aplicadas na conversão da glicose em HMF

Exp	Catalisador	Solvente	Condições de reação	Rend. (%)	Ref.
1	TiO ₂ /ZrO ₂	Água	200 °C, 5'	20	222
2	HCl	Água/DMSO/MIBK	A.C., 170 °C, 10'	53	223
3	Ag ₂ PW ₁₂ O ₄₀	Água/MIBK	A.C., 130 °C, 4 h	76	224
4	CaCl ₂ /Zeólita	Água/MIBK	A.C., 175 °C, 90'	63	225
5	Amberlyst-15/SnCl ₂	Água/MIBK	A.C., 120 °C, 120'	16	226
6	NbPO	Água/MIBK	Autoclave, 135 °C, 500', N ₂	60	227
7	Zeólita Socony Mobil-5	Água/NaCl/MIBK	A.C., 195 °C, 30'	42	228
8	cloreto de cromo suportado por hidroxiapatita	[BMIM]Cl	IMO, 2.5', 400 W	40	229
9	Ácido 12-tungstosfórico / ácido bórico	[BMIM]Cl	A.C., 140 °C, 40'	52	230
10	Yb(OTf) ₃	[BMIM]Cl	A.C., 378 K, 2.7 h, N ₂	52	231
11	Zeólita	[BMIM]Cl	A.C., 150 °C, 50'	50	232
12	AlCl ₃	BLAIL-5	A.C., 110 °C, 3 h	71	233
13	Estrutura orgânica de zircônio / 2-monossulfobenzeno-1,4-dicarboxilato	Água	A.C., 140 °C, 3 h	28	234
14	HNbWO ₆	Água	A.C., 140 °C, 3 h	20	235
15	Nitreto de carbono grafitico sulfonado	Água	A.C., 200 °C, 5 h	94	236
16	Celulose regenerada suportada Nb ₂ O ₅	Água	A.C., 150 °C, 240'	28	237
17	Estrutura orgânica metálica baseada em cluster Zr	Água/DMSO	IMO, 160 °C, 30'	37	238
18	ZrO ₂	Água/DMSO	A.C., 170 °C, 4 h	40	239
19	Estrutura metal-orgânica funcionalizada com SO ₃ H	Água/THF	A.C., 130 °C, 24 h	29	240
20	H-Beta Zeólita tratada com ácido fosfórico	Água/NaCl/THF	A.C., 150 °C, 90'	54	241
21	estrutura metal-orgânica funcionalizada com ácido sulfônico	Água/GVL	A.C., 150 °C, 210'	45	242
22	Amberlyst-15/ hidrotalcita	DMF	A.C., 80 °C, 9h	42	243
23	V ₃ (PO ₄) ₅ / Sn	DMSO	A.C., 110 °C, 6 h	74	244

BLAIL-5 = líquido iônico ácido dicatiónico de Brönsted-Lewis; [BMIM] = 1-butil-3-metilimidazol; GVL = g-valerolactona; MIBK = metilisobutilcetona; AC = aquecimento convencional; IMO = irradiação de micro-ondas; N₂ = reação em atmosfera de nitrogênio.

Nesse contexto, um ácido de Brønsted que vem se destacando na área de catálise e desempenhando, com sucesso, o seu papel de catalisador em diversas transformações químicas é o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (CX4SO₃H). Trata-se de uma supramolécula, que possui grupos sulfônicos (-SO₃H) na sua estrutura, que faz com que estes tenham característica ácida.^{205,245}

A atividade catalítica do CX4SO₃H é frequentemente comparada a outros catalisadores sulfônicos como o ácido *p*-hidroxibenzeno sulfônico (PHSA), que é considerado o monômero do CX4SO₃H, o ácido *p*-tolueno sulfônico (PTSA) e o ácido sulfúrico. Em geral, a constatação feita é de que o CX4SO₃H tem maior eficiência catalítica frente a esses outros catalisadores. A possível justificativa apontada pelos autores é que além do seu caráter ácido, o CX4SO₃H também é capaz de interagir com os substratos das reações em sua cavidade através de interações hidrofóbicas do tipo π - π e ligações de hidrogênio, por exemplo.^{188,189,193,201,202}

Sabendo da potencial atividade catalítica do CX4SO₃H e do seu limitado uso na síntese de HMF, estamos interessados em avaliá-lo como organocatalisador para a conversão da glicose em HMF.

4.2. OBJETIVOS

Avaliar a atividade do consórcio catalítico entre o CX4SO₃H e diferentes ácidos de Lewis na conversão da glicose em HMF.

4.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o CX4SO₃H para a conversão da glicose em HMF;
- ✓ Avaliar diferentes parâmetros reacionais para obtenção de HMF como: solvente, temperatura, tempo, carga e tipo de catalisador;
- ✓ Comparar o CX4SO₃H com outros catalisadores disponíveis na literatura.

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. METODOLOGIA GERAL

Os reagentes, solventes e padrões utilizados foram produtos analíticos indicados pelos fabricantes para uso em síntese orgânica e em análises químicas. Para as transformações químicas foi avaliada IMO como fonte de aquecimento, tubo selado de vidro pirex de 10 mL, empregando um reator de IMO CEM Discovery. A temperatura dos experimentos foi monitorada usando uma sonda interna.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C) foram obtidos no espectrômetro Varian Mercury 300 MHz ($B_0 = 7\text{ T}$), operando a 300,069 MHz para ^1H e 75,459 MHz para ^{13}C (Departamento de Química – UFV).

4.3.2. CONVERSÃO DA GLICOSE EM HMF ASSISTIDA POR IMO

A um tubo próprio para IMO (pirex) de 10 mL, foram adicionados 70 mg de glicose (0,388 mmol), 2 mol% do $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ (7,05 mg), 10 mol% de AlCl_3 (5,17 mg) e 1 mL de DMSO. O tubo foi tampado, inserido na cavidade do aparelho de IMO. Utilizou-se o método padrão em um sistema fechado com agitação magnética durante 10 minutos, temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$ e programação de potência máxima de 100 W. Ao término desse período esperou-se o sistema atingir temperatura ambiente.

4.3.3. METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO HMF POR RMN DE ^1H

Neste ponto, devido à dificuldade de remoção do DMSO (temperatura de ebulição $189\text{ }^\circ\text{C}$), decidimos realizar a identificação e quantificação do HMF empregando RMN de ^1H , usando a metodologia descrita por Pereira *et al.*¹⁹³ 2019. A metodologia para a quantificação do HMF foi com adição de padrão interno. Para o preparo da solução estoque do padrão interno foram adicionados 987,45 mg de trimetóxi-benzeno (TMB) a um frasco de 100 mL contendo 47,002 g de $\text{DMSO-}d_6$.

Após o término da reação de conversão da frutose em HMF, uma alíquota de $300\text{ }\mu\text{L}$ da mistura reacional foi retirada e transferida para um tubo de RMN de 5 mm. Em seguida, $300\text{ }\mu\text{L}$ da solução $\text{DMSO-}d_6 + \text{TMB}$ foram transferidos para o mesmo tubo de RMN para a identificação dos produtos e o cálculo do rendimento de HMF por RMN de ^1H . A relação fundamental do cálculo quantitativo usando RMN de ^1H é que a área do sinal (A_H) que é diretamente proporcional ao número de hidrogênios (N_H) que absorvem energia na frequência de ressonância referente a este sinal, de acordo com a equação 1, onde K_s é uma constante do espectrômetro de ressonância magnética nuclear.²⁴⁶

Equação 1: $A_H = K_s \cdot N_H$

Em aparelhos de RMN pulsados, os spins dos hidrogênios devem estar na condição de equilíbrio térmico, ou seja, o tempo de relaxação (T_1) deve ser, pelo

menos, cinco vezes menor que o tempo de repetição da sequência de pulsos para que a relação estabelecida na equação 1 seja válida. A conversão do sinal de RMN adquirido no domínio do tempo em frequências para obter o espectro de RMN de alta resolução é feita pela aplicação da transformada de Fourier. Dessa forma, diferentes núcleos de hidrogênio presentes na amostra resultarão em diferentes sinais. A quantificação dos compostos por RMN é feita pela determinação da área relativa de cada sinal de interesse no espectro de RMN de ^1H , através da integração do sinal de hidrogênio, na qual a razão molar é calculada empregando a equação 2.^{246,247}

Equação 2:
$$\frac{n_x}{n_y} = \frac{A_x}{A_y} \cdot \frac{N_y}{N_x}$$

Onde: n= quantidade de matéria (mol) de um composto; A = área de integração e N = número de núcleos que absorvem em determinada frequência.

O método da adição de padrão interno foi escolhido como método de quantificação e como padrão interno a escolha foi o 1,3,5-trimetóxiбенzeno (TMB) por apresentar apenas dois sinais no espectro de RMN de ^1H e também por não haver sobreposição dos sinais do padrão com os sinais do HMF, nem dos substratos ou mesmo dos produtos secundários (Figura 27). Foi escolhido o simpleto de deslocamento químico δ 6,07 atribuído aos três hidrogênios aromáticos equivalentes do padrão TMB e o duplete em δ 7,47, com 3J 6,0 Hz atribuído ao hidrogênio H-3 do HMF.

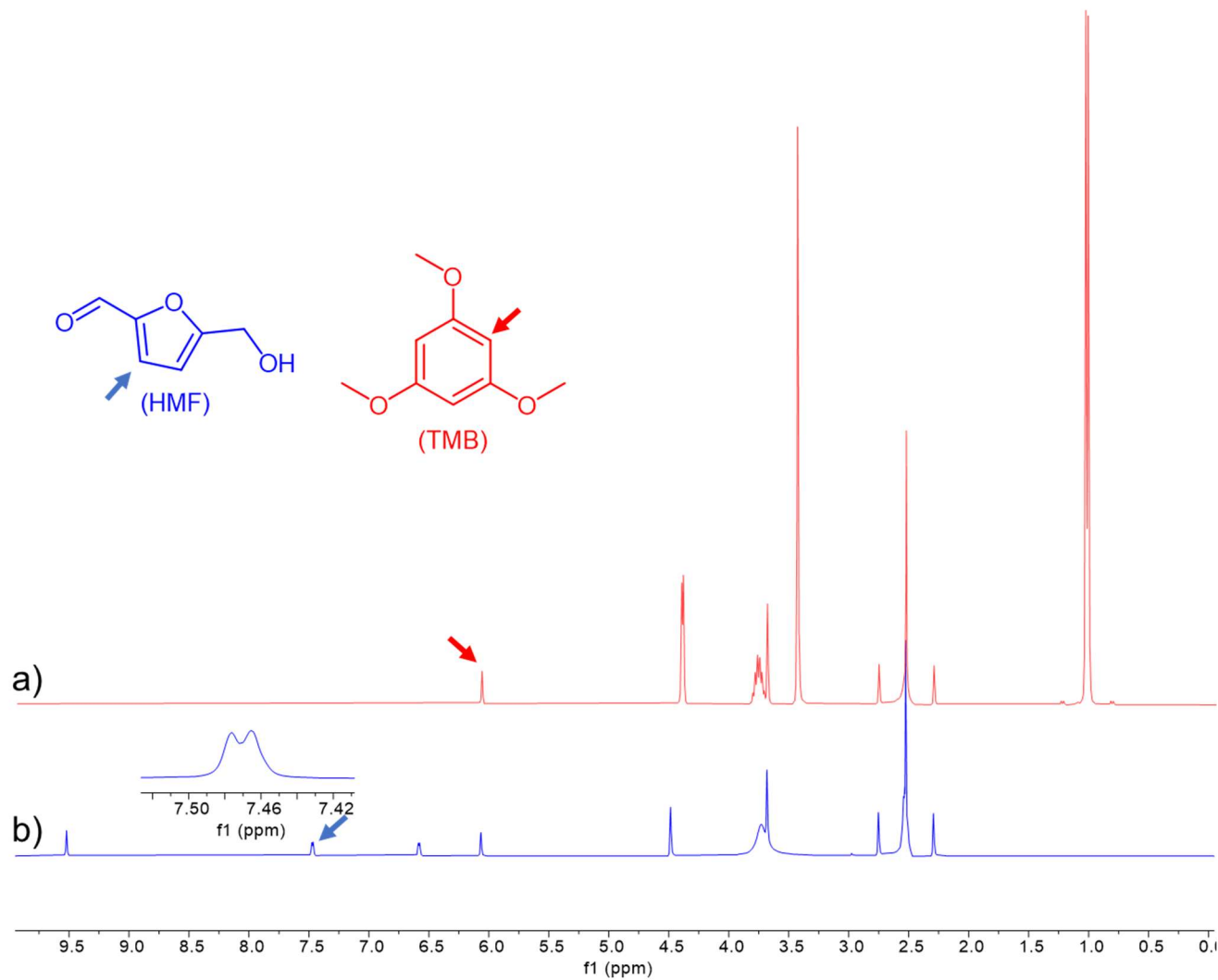


Figura 27: Espectros de RMN de ^1H (300,069 MHz, DMSO/*i*-PrOH, DMSO- d_6 2,49). a) TMB; b) mistura reacional com adição de TMB.

Reescrevendo a equação 2 para os referidos compostos

Equação 3: $\frac{n_{\text{TMB}}}{n_{\text{HMF}}} = \frac{A_{\text{TMB}}}{A_{\text{HMF}}} \cdot \frac{N_{\text{HMF}}}{N_{\text{TMB}}}$

Densidade do DMSO (ρ)

$$\rho_{\text{DMSO-d6}} = 1,190 \text{ g mL}^{-1}$$

$$\rho_{\text{DMSO-d6}} = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho_{\text{DMSO-d6}}} \rightarrow V = \frac{47,0023 \text{ g}}{1,190 \text{ g mL}^{-1}} \rightarrow V = 39,49 \text{ mL}$$

$$C_{\text{TMB}} = \frac{m}{\text{MM} \cdot V} \rightarrow C_{\text{TMB}} = \frac{0,98745 \text{ g}}{168,19 \text{ g mol}^{-1} \cdot 39,49 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \rightarrow C_{\text{TMB}} = 0,1486 \text{ mol L}^{-1}$$

Retomando a equação 3:

$$\frac{n_{\text{HMF}}}{n_{\text{TMB}}} = \frac{A_{\text{HMF}}}{A_{\text{TMB}}} \cdot \frac{N_{\text{TMB}}}{N_{\text{HMF}}} \rightarrow \frac{m_{\text{HMF}}}{m_{\text{TMB}}} \cdot \frac{\text{MM}_{\text{TMB}}}{\text{MM}_{\text{HMF}}} = \frac{A_{\text{HMF}}}{A_{\text{TMB}}} \cdot \frac{N_{\text{TMB}}}{N_{\text{HMF}}}$$

- São adicionados 300 μL da mistura DMSO- d_6 + TMB em cada amostra.

Cálculo da quantidade de matéria do TMB em cada amostra.

$$C = \frac{m}{\text{MM} \cdot V} \rightarrow m = C \cdot \text{MM} \cdot V$$

$$n_{\text{TMB}} = 0,1486 \text{ mol L}^{-1} \cdot 300 \cdot 10^{-6} \text{ L} \rightarrow n_{\text{TMB}} = 4,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

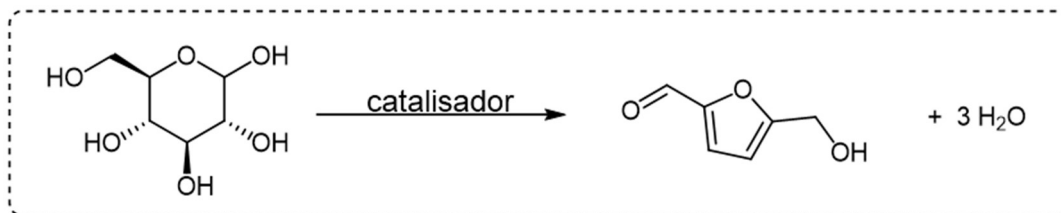
- Retira-se 300 μL de um total de 1 mL de amostra e adiciona ao tubo de RMN. Para o cálculo de rendimento total multiplica-se por um fator 3,33 (1mL/0,3mL = 3,33)

$$m_{\text{HMF(tubo)}} = n_{\text{TMB}} \cdot \text{MM}_{\text{HMF}} \cdot \frac{A_{\text{HMF}}}{A_{\text{TMB}}} \cdot \frac{N_{\text{TMB}}}{N_{\text{HMF}}}$$

Equação 4: $m_{\text{HMF(total)}} = n_{\text{TMB}} \cdot \text{MM}_{\text{HMF}} \cdot \frac{A_{\text{HMF}}}{A_{\text{TMB}}} \cdot \frac{N_{\text{TMB}}}{N_{\text{HMF}}} \cdot 3,33$

- São adicionados $4,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de TMB em cada amostra.
- $N_{\text{HMF}} = 1$ hidrogênio
- $N_{\text{TMB}} = 3$ hidrogênios
- $A_{\text{TMB}} = 3$
- $A_{\text{HMF}} =$ integração
- $\text{MM}_{\text{HMF}} = 126,11 \text{ g mol}^{-1}$
- $\text{MM}_{\text{TMB}} = 168,19 \text{ g mol}^{-1}$

Cálculo do rendimento:



Para cada mol de glicose é esperado um mol de HMF:

$$\frac{n_{\text{glicose}}}{n_{\text{HMF}}} = \frac{1}{1} \rightarrow n_{\text{glicose}} = n_{\text{HMF}} \rightarrow \frac{m_{\text{glicose}}}{MM_{\text{glicose}}} = \frac{m_{\text{HMF}}}{MM_{\text{HMF}}}$$

$$\text{Rendimento} = \frac{n_{\text{HMF}(\text{total})}}{n_{\text{glicose}}} \cdot 100\%$$

$$\text{Rendimento} = \frac{m_{\text{HMF}(\text{total})}}{MM_{\text{HMF}}} \cdot \frac{MM_{\text{glicose}}}{m_{\text{glicose}}} \cdot 100\% \quad \text{Equação 5}$$

Substituindo a equação 3 na equação 5

$$\text{Rendimento} = \frac{n_{\text{TMB}} \cdot MM_{\text{HMF}}}{MM_{\text{HMF}}} \cdot \frac{MM_{\text{glicose}}}{m_{\text{glicose}}} \cdot \frac{A_{\text{HMF}}}{A_{\text{TMB}}} \cdot \frac{N_{\text{TMB}}}{N_{\text{HMF}}} \cdot 3,33 \cdot 100\%$$

$$\text{Rendimento} = 4,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \frac{180,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m_{\text{glicose}(\text{g})}} \cdot \frac{A_{\text{HMF}}}{3} \cdot \frac{3\text{H}}{1\text{H}} \cdot 3,33 \cdot 100\%$$

$$\text{Rendimento} = \frac{A_{\text{HMF}}}{m_{\text{glicose}(\text{g})}} \cdot 2,67\%$$

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

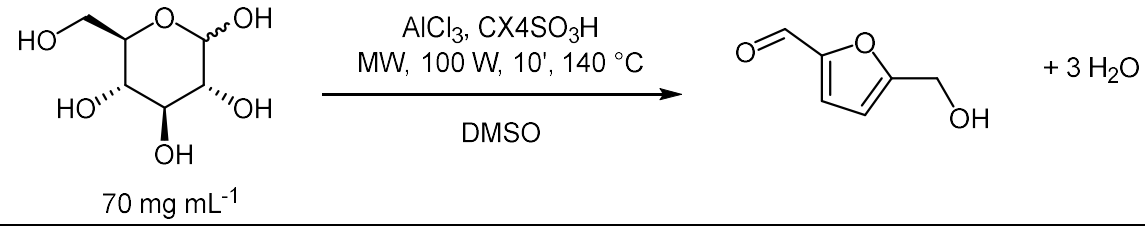
4.4.1. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE REAÇÃO PARA A CONVERSÃO DE GLICOSE EM HMF ASSISTIDA POR IMO

Diferentemente de estudos publicados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa¹⁹³ onde o CX4SO₃H, um ácido de Brønsted, foi empregado como organocatalisador na conversão da frutose em HMF, na conversão da glicose em HMF se faz necessário o emprego de um ácido de Lewis (AlCl₃). Isso porque a glicose inicialmente precisa ser isomerizada à frutose, etapa essa catalisada por um ácido de Lewis, e posteriormente o processo de desidratação da frutose em HMF pode ser catalisado por um ácido de Lewis ou Bronsted.^{248,249}

Para otimização dos parâmetros reacionais, inicialmente utilizamos 70 mg de glicose (0,388 mmol), CX4SO₃H e AlCl₃ como catalisadores, tempo de 10 minutos, IMO e o primeiro parâmetro avaliado foi a carga de catalisador.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, foi possível observar a importância da presença dos catalisadores ($\text{AlCl}_3/\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$) para a conversão de glicose em HMF. Nota-se que na ausência do consórcio catalítico ($\text{AlCl}_3/\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$) não foi observado a formação do HMF (Tabela 8, experimento 1). Também foi realizado a tentativa de converter a glicose em HMF na presença de $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$, sem sucesso, o que confirma a necessidade do emprego de um ácido de Lewis para o processo de isomerização da glicose em frutose (Tabela 8, experimento 2). Já empregando AlCl_3 , como catalisador a glicose foi convertida em HMF com 46% de rendimento o que comprova a eficácia do catalisador tanto no processo de isomerização da glicose em frutose quanto na desidratação da frutose em HMF (Tabela 8, experimento 3). Nesse ponto decidimos avaliar o consórcio catalítico ($\text{AlCl}_3/\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$) para a conversão da glicose em HMF sendo obtido rendimento de 49% (Tabela 8, experimento 4). Após verificarmos um pequeno aumento no rendimento de HMF empregando o consórcio catalítico decidimos fixar a quantidade de $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ em 2 mol% e variar a quantidade de AlCl_3 , entre 5 e 20 mol% (Tabela 8, experimentos 4 a 8). Para quantidade inferior a 10 mol% o rendimento diminuiu de 49% para 42% (Tabela 8, experimento 5). Ao avaliar 12,5, 15 e 20 mol% de AlCl_3 na conversão de glicose em HMF o rendimento diminuiu para 47, 43 e 37%, respectivamente (Tabela 8, experimentos 6, 7 e 8). Assim estabelecemos que a carga de AlCl_3 em 10 mol% para a conversão de glicose em HMF e decidimos avaliar a influência da quantidade de $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$. Quando a quantidade de $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ diminuiu de 2 para 1 mol% o rendimento aumenta de 49 para 58%, respectivamente (Tabela 8, experimentos 4 e 9). Para quantidade de $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ superiores a 2 mol% o rendimento diminuiu para 24 e 5% respectivamente (Tabela 8, experimentos 11 e 12).

Tabela 8: Avaliação do efeito da quantidade de catalisador na conversão da glicose em HMF^a

			
Experimento	Carga de CX ₄ SO ₃ H (mol%)	Carga de AlCl ₃ (mol%)	Rendimento (%) ^b
1	0	0	0
2	2	0	< 5
3	0	10	46
4	2	10	49
5	2	5	42
6	2	12,5	47
7	2	15	43
8	2	20	37
9	1	10	58
11	5	10	46
12	10	10	<5

^aReagentes e condições: glicose (0,388 mmol), DMSO (1 mL), 10 minutos, IMO, 100 W, 140 °C, tubo fechado. ^bRendimento calculado por RMN de ¹H.

Após estabelecer as quantidades do consórcio de catalisadores ideal de AlCl₃ (10 mol%) e CX₄SO₃H (1 mol%), optamos por avaliar a influência da concentração de glicose no rendimento de HMF (Figura 28). Para este estudo, foram selecionadas quatro concentrações diferentes de glicose de 30, 50, 70 e 90 mg mL⁻¹. Nota-se que em concentrações de 30 e 50 mg mL⁻¹ foram obtidos rendimentos de 47 e 43% respectivamente, inferiores ao obtido com 70 mg mL⁻¹. Para a concentração de 90 mg mL⁻¹ o rendimento diminui para 47%. Uma observação experimental é que para concentrações acima de 70 mg mL⁻¹, a solução reacional se torna escura o que é indicativo de polimerização e formação de huminas, o que também já foi reportado na literatura.^{250,251} Neste ponto optamos por continuar a investigação da otimização das melhores condições para a conversão da glicose em HMF com a concentração de 70 mg mL⁻¹ de glicose.

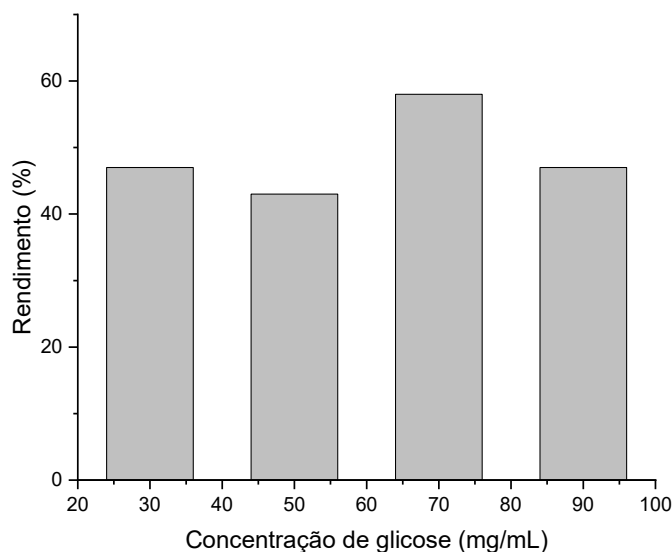


Figura 28: Gráfico comparativo da concentração da glicose no rendimento de HMF. ^aReagentes e condições: CX4SO₃H (1 mol%), AlCl₃ (10 mol%), DMSO (1 mL), 10 minutos, IMO, 100 W, 140 °C, tubo fechado. ^bRendimento calculado por RMN de ¹H.

O próximo parâmetro reacional avaliado foi o efeito da temperatura de reação para a conversão da glicose em HMF (Figura 29). Rendimentos iguais de conversão de glicose em HMF foram alcançados para temperaturas de 130 e 140 °C. Para temperaturas inferiores a 130 °C o rendimento diminui significativamente. Para temperaturas superiores a 140 °C houve queda de rendimento de HMF que pode ser justificada pelo escurecimento do sistema reacional, o que está associado a reações laterais e/ou formação de huminas.^{250,251}

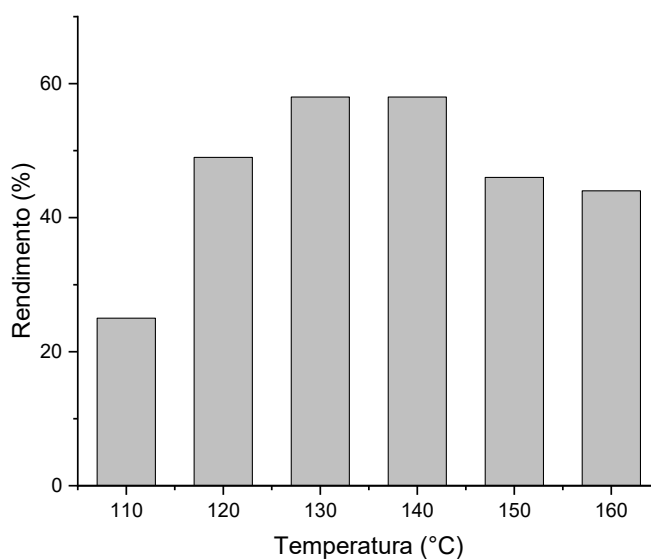


Figura 29: Gráfico comparativo da temperatura no rendimento de HMF. ^aReagentes e condições: glicose (0,388 mmol), CX4SO₃H (1 mol%), AlCl₃ (10 mol%), DMSO (1 mL), IMO, 100 W, 140 °C, tubo fechado. ^bRendimento calculado por RMN de ¹H.

Por fim, decidimos avaliar a influência do tempo de reação na conversão de glicose em HMF (Figura 30). Para períodos de tempo de reação inferiores a 10 min, a conversão de glicose em HMF diminuiu de 58 para 51 e 46%, respectivamente. O aumento do tempo reacional para 15 minutos também acarretou diminuição do rendimento, porém o menor rendimento também foi acompanhado de um escurecimento da reação, novamente atribuído à formação de huminas. Já foi descrito na literatura que maiores tempos de reação favorecem reações laterais e formação de huminas.^{250,251}

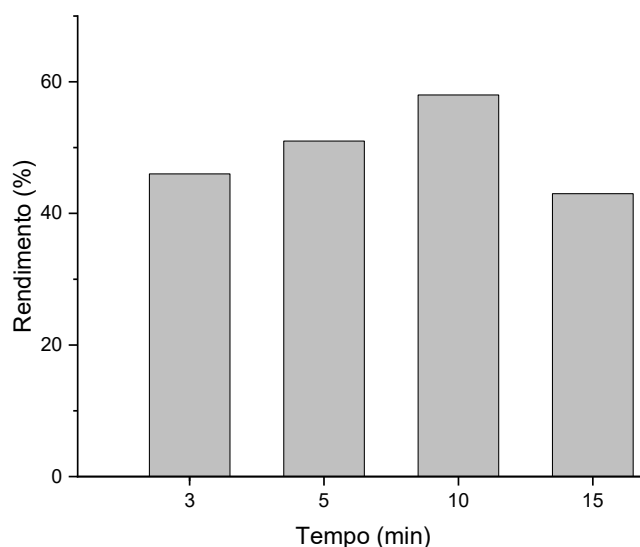


Figura 30: Gráfico comparativo do tempo no rendimento de HMF.

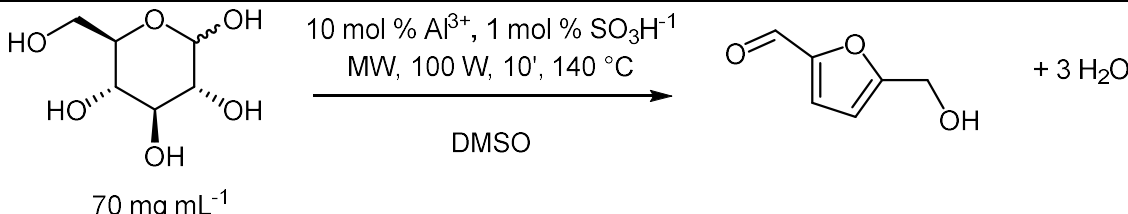
^aReagentes e condições: glicose (0,388 mmol), CX4SO₃H (1 mol%), AlCl₃ (10 mol%), DMSO (1 mL), 130 °C, IMO, 100 W, tubo fechado. ^bRendimento calculado por RMN de ¹H.

Após estabelecer as melhores condições para converter a glicose em HMF, empregando a combinação de catalisadores AlCl₃ e CX4SO₃H foram avaliados outros catalisadores sulfônicos e outros ácidos de Lewis que continham como cátion o Al³⁺. Para calcular a quantidade de catalisador a ser utilizado, foi levado em consideração o número de hidrogênios ionizáveis de cada catalisador sulfônico e o número de Al³⁺ dissociáveis em cada um dos ácidos de Lewis. Quando comparamos o uso do AlCl₃ com Al₂O₃ e com Al₂(SO₄)₃ (Tabela 9, experimentos 1-3) nota-se uma diminuição do rendimento de 58 para menos que 5% e 49%, respectivamente.

Nota-se que quando a reação foi catalisada por um ácido inorgânico, o ácido sulfúrico, houve uma ligeira diminuição no rendimento quando comparado com o CX4SO₃H de 58 para 52% (Tabela 9, experimentos 1 e 4). Quando a reação foi catalisada por outros organocatalisadores como os ácidos *p*-toluenossulfônico (PTSA)

e o *p*-hidróxibenzenossulfônico (PHSA) (Tabela 9, experimentos 5 e 6) foram observados rendimentos de 54 e 36%, respectivamente. Finalmente, comparamos o CX4SO₃H com o CX6SO₃H, que são organocatalisadores de estrutura similares, que se diferenciam pelo número de unidades fenólicas, o que implica na diferença do tamanho da cavidade. O rendimento obtido empregando o CX6SO₃H foi de 43% (Tabela 9, experimento 7). A maior eficiência catalítica do CX4SO₃H frente ao CX6SO₃H está de acordo com os dados já reportados anteriormente por estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa.^{188,189,193,201,202}

Tabela 9: Avaliação de diferentes tipos de catalisadores na conversão da glicose em HMF^a

			
Experimento	Al ³⁺	H ⁺	Rendimento (%) ^b
1	AlCl ₃ (10 mol%)	CX4SO ₃ H (1 mol%)	58
2	Al ₂ O ₃ (5 mol%)	CX4SO ₃ H (1 mol%)	< 5
3	Al ₂ (SO ₄) ₃ (5 mol%)	CX4SO ₃ H (1 mol%)	49
4	AlCl ₃ (10 mol%)	H ₂ SO ₄ (2 mol%)	52
5	AlCl ₃ (10 mol%)	PTSA (4 mol%)	54
6	AlCl ₃ (10 mol%)	PHSA (4 mol%)	36
7	AlCl ₃ (10 mol%)	CX6SO ₃ H (0,67 mol%)	43

^aReagentes e condições: glicose (0,388 mmol), DMSO (1 mL), 10 minutos, IMO, 100 W, 130 °C, tubo fechado. ^bRendimento calculado por RMN de ¹H.

4.4.2. CARACTERIZAÇÃO DO HMF

Como já foi mencionado anteriormente, o processo de transformação da glicose em HMF foi monitorado por RMN de ¹H (Figura 31). O simpleto em δ 3,68 foi atribuído aos nove hidrogênios dos três grupos metilas equivalentes do padrão 1,3,5-trimetóxiбенzeno (TMB), empregado para a quantificação do HMF. O simpleto em δ 4,48 foi atribuído aos hidrogênios metilênicos do HMF. O simpleto em δ 6,06 foi atribuído aos três hidrogênios aromáticos equivalentes do TMB. Os dupletos em δ 6,47 e 7,46, com ³J 6,0 Hz cada, foram atribuídos aos hidrogênios H-4 e H-3 do HMF, respectivamente. O simpleto em δ 9,52 foi atribuído ao hidrogênio do aldeído do HMF.

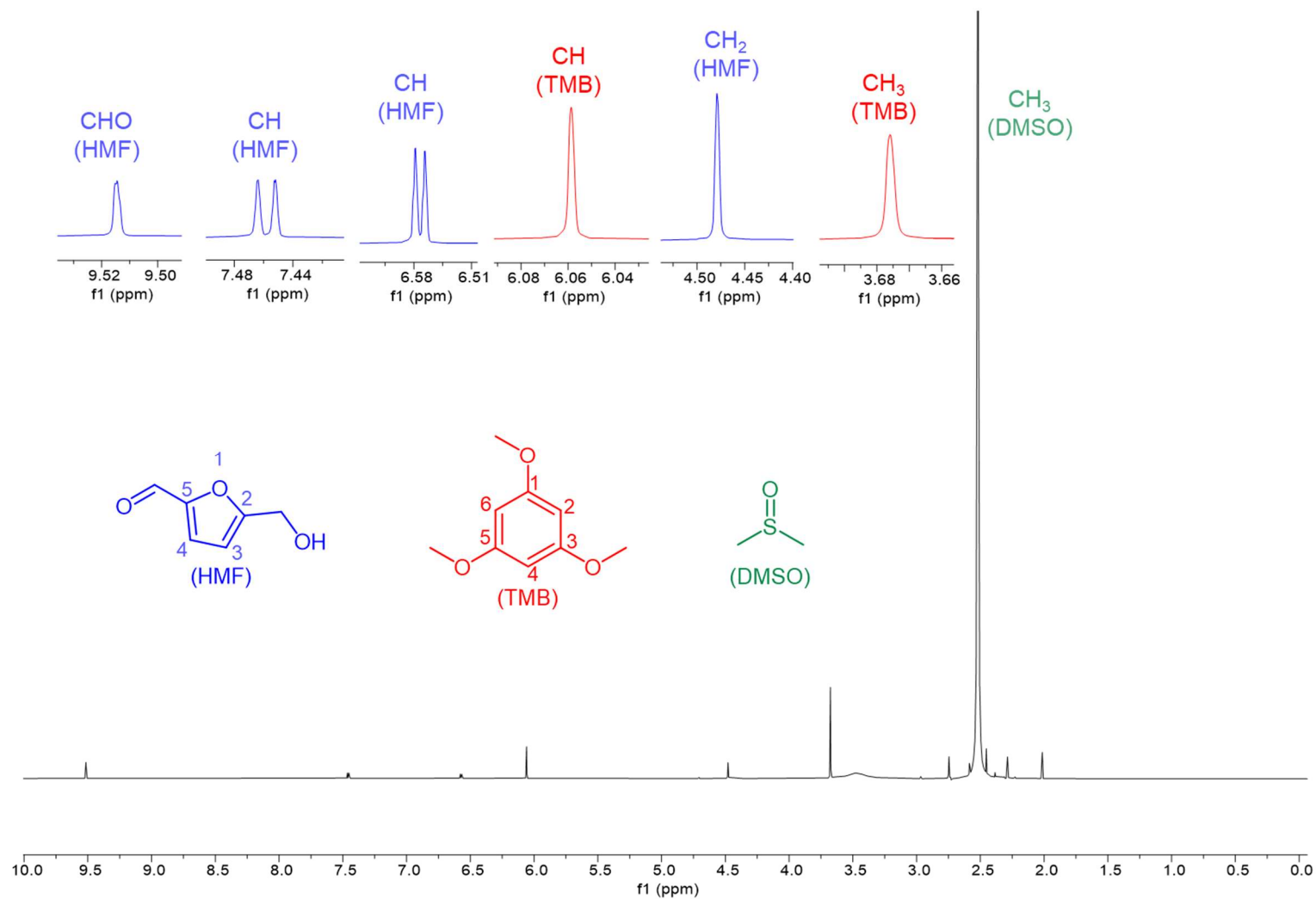


Figura 31: Espectro de RMN de ^1H (300,069 Hz) típico para a reação de conversão de glicose em HMF.

4.4.3. PROPOSTA MECANÍSTICA PARA CONVERSÃO DA GLICOSE EM HMF

A conversão de carboidratos C6 em HMF vem sido bastante discutida na literatura. O mecanismo da glicose para a isomerização da frutose ainda é uma questão de debate. Existem duas propostas mecanísticas para a etapa chave da isomerização da glicose em frutose: uma procedendo através de um intermediário 1,2-enediol^{252,253} e outro através de uma migração de hidreto intramolecular de C-2 para C-1.^{254,255}

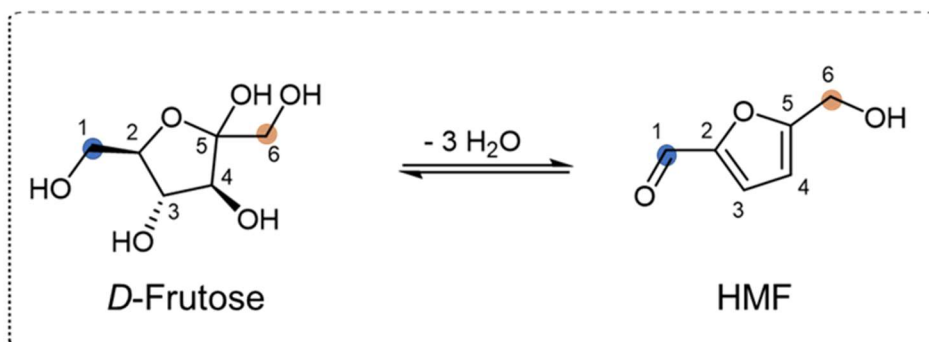
Román-Leshkov e col.²⁵⁶ 2010 estudaram a isomerização da glicose em frutose em meio aquoso, usando zeólita contendo estanho, denotada Sn-beta, como catalisador e usando espectroscopia combinada de RMN de ^1H e ^{13}C em glicose marcada isotopicamente demonstrando que, na presença de ácido de Lewis, a reação de isomerização em água ocorre por meio de uma migração de hidreto intramolecular.

David *et al.*¹⁹⁹ realizaram um estudo de conversão de glicose em HMF, empregando um consórcio catalítico entre $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ e NbCl_5 , com marcação isotópica utilizando D_2O . Eles reportaram que nas análises de GC-MS não mostraram incorporação de átomos de deutério na estrutura do HMF. Como o D_2O foi usado como solvente, eles propuseram que a isomerização da glicose em frutose ocorre através da ativação simultânea do grupo carbonila na posição C-1 e do grupo hidroxila na posição C-2 da glicose procedendo a uma mudança de hidreto intramolecular de C-2 para C-1 catalisada pelo ácido de Lewis.

A outra parte do processo se trata da desidratação da frutose, que também apresenta duas rotas mecanísticas propostas: a rota cíclica que passa pelos intermediários 1,2-enediol e frutofuranosil; e a rota acíclica que passa apenas pelo intermediário 1,2-enediol. A proposta mecanística catalisada por ácido via rota cíclica é melhor estabelecida, uma vez foi aplicado RMN e CG/EM na elucidação de estruturas intermediárias e estudos de possíveis rotas (Figura 32).^{257,258}

Zhang e Weitz²⁴⁸ 2012 reportaram um estudo mecanístico importante para a conversão catalítica da frutose em HMF seguido da formação do ácido levulínico. Eles investigaram, por RMN de ^1H e ^{13}C *in situ*, as etapas de desidratação da frutose para formar HMF usando frutose isotopicamente marcada com carbono-13. Água ou DMSO foram usados como solvente e foram testados como catalisadores fosfato (PO_4^{3-}), ácidos sulfúrico ou níobico e ainda Amberlyst 70. Eles observaram que quando o

solvente empregado era o DMSO apenas o HMF era formado independente da presença ou ausência de catalisador. Porém, todos os sistemas convergiram em um resultado: os carbonos marcados da frutose mostraram que o carbono 1 (C-1) e o carbono 6 (C-6) da frutose correspondem aos carbonos C-1 e C-6 do HMF. (Esquema 2)



Esquema 2: Esquema de reação da conversão *D*-frutose isotopicamente marcada em HMF.

Amarasekara e col.²⁵⁹ 2008 propuseram um mecanismo para explicar a desidratação da frutofuranose em HMF via tripla desidratação da frutose, no qual o DMSO age como solvente e como catalisador. A estrutura do intermediário chave foi identificado combinando RMN de ^1H e ^{13}C . A estrutura desse intermediário foi estabelecida como (4*R*,5*R*)-4-hidroxi-5-hidroximetil-4,5-diidrofuran-2-carbaldeído (Figura 32, estrutura XI). Essa foi a primeira identificação direta de um intermediário envolvendo o importante processo de desidratação da *D*-frutose.

A transformação da glicose em HMF ocorre em duas etapas, primeiro ocorre a isomerização da glicose em frutose, seguido da desidratação da frutose em HMF.²⁵⁷ Propomos, então, uma etapa mecanística da isomerização da glicose em frutose através da ativação simultânea do grupo carbonila na posição C-1 e do grupo hidroxila na posição C-2 na glicose (intermediário I, Figura 32) procedendo a uma mudança de hidreto intramolecular de C -2 a C -1 catalisado por AlCl_3 (estado de transição II e intermediário III, Figura 32). Então, a ciclização ocorre através do ataque da hidroxila à carbonila (intermediários IV, Figura 32), concomitante à recuperação do catalisador AlCl_3 (intermediário V, Figura 32).

A subsequente desidratação da glicose inicia-se com a protonação da hidroxila ligada ao carbono anomérico da frutofuranose (intermediário VI, Figura 32), seguida da perda de uma molécula de água e da formação do íon oxônio (intermediário VII, Figura 32). Em seguida, a base remove o hidrogênio β ao íon oxônio, formando um

enol (intermediário VIII, Figura 32), que está em um equilíbrio tautomérico com a forma ceto (aldeído) (intermediário IX, Figura 32). A partir do aldeído formado, ocorre a protonação da segunda hidroxila (intermediário X, Figura 32), seguida da perda de uma molécula de água formando um aldeído α,β -insaturado (intermediário XI, Figura 32). Finalmente, a protonação da hidroxila secundária (intermediário XII, Figura 32) seguida da perda da terceira molécula de água leva à formação do anel aromático do HMF.

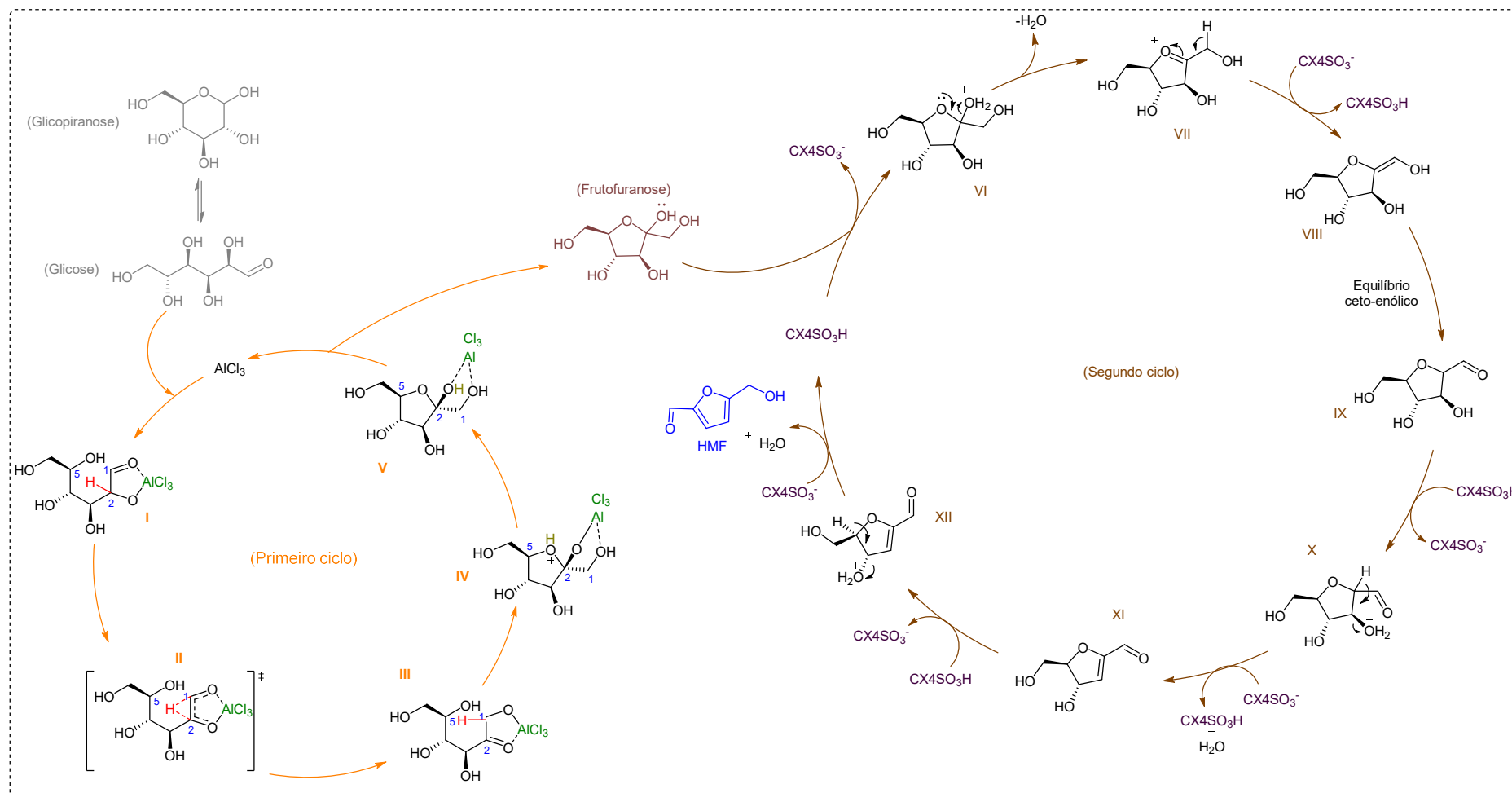


Figura 32: Proposta mecânica para conversão da glicose em HMF.^{199,260}

4.5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi desenvolvida uma nova metodologia simples e eficiente para a conversão de glicose em HMF. Foi empregado o consórcio catalítico entre o AlCl_3 e $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$ como catalisadores da reação, como solvente o DMSO e aquecimento assistido por IMO. Após as condições otimizados ($130\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, 10 mol% AlCl_3 e 1 mol% $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{H}$), a conversão da glicose em HMF foi obtida com 58% de rendimento. O sistema catalítico foi eficiente para a conversão da glicose em HMF, com rendimento satisfatório, o que pode contribuir para o desenvolvimento de novas estratégias para conversão de carboidratos advindos da biomassa em produtos químicos de plataforma.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram obtidos produtos químicos de alto valor agregado, como LGA, DHB e HMF, a partir da conversão do bagaço de cana, da serragem de bambu e da glicose. Esses produtos representam plataformas químicas valiosas para a obtenção de diversos compostos de interesse em diferentes setores industriais.

O uso da IMO como fonte de aquecimento na conversão do bagaço de cana em LGA e da glicose em HMF proporcionou tempos curtos de reação o que é vantajoso quanto à seletividade evitando reações secundárias e levando à obtenção de bons rendimentos.

No primeiro capítulo, a aplicação do líquido iônico formado por [Ch]Cl/ác. Lát. no pré-tratamento do bagaço de cana demonstrou eficácia na remoção da lignina, resultando na pré-concentração de celulose e hemicelulose, o que contribuiu para a melhoria do rendimento de LGA após a pirólise rápida, obtida com 33,6% de rendimento.

No segundo capítulo, utilizou-se o CX4SO₃H como agente de pré-tratamento da serragem de bambu, sendo eficaz na remoção de lignina e na pré-concentração de celulose e hemicelulose, o que resultou em um aumento no rendimento de LGA após a pirólise rápida, sendo a LGA obtida com 31,2%. Também se procedeu à lixiviação da serragem de bambu com água, resultando em uma melhoria no rendimento da produção de DHB durante a pirólise rápida da biomassa, sendo o DHB obtido com 1,5%.

No terceiro capítulo, o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno foi utilizado como organocatalisador em um consórcio catalítico com o cloreto de alumínio, mostrando eficácia na conversão da glicose em HMF, sendo o HMF obtido com 58% de rendimento.

Finalmente, neste estudo, foram criadas três abordagens simples de valorização de biomassa e carboidratos, que não envolvem etapas complexas ou perigosas. Além disso, o uso de solventes verdes, não corrosivos e com baixa geração de resíduos torna esses processos valiosos e atrativos para a biorrefinaria e a indústria.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais com grau de pureza analítico e foram utilizados sem purificação adicional.

6.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E ESPECTROMÉTRICAS

6.2.1. INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos utilizando um espectrômetro FTIR Varian 660 equipado com GladiATR (Departamento de Química – UFV). Os valores foram expressos em cm^{-1} e registrados no intervalo de 4000-450 cm^{-1} .

6.2.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

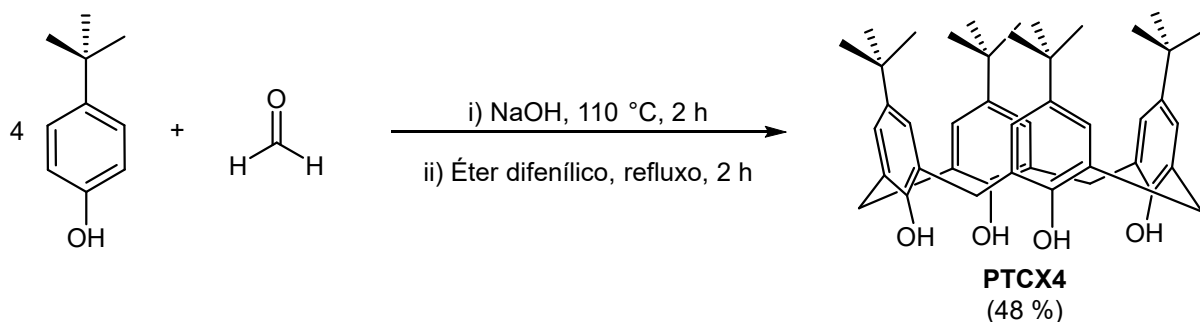
Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C) foram obtidos no espectrômetro Varian Mercury 300 MHz ($B_0 = 7\text{ T}$), operando a 300,069 MHz para ^1H e 75,459 MHz para ^{13}C (Departamento de Química – UFV). Os deslocamentos químicos foram registrados em ppm. Os sinais foram caracterizados como simpleto (s), duplete (d), tripleto (t), quarteto (q) e multiplete (m).

6.2.3. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os pirogramas foram obtidos em um pirolisador conectado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (Py-CG/EM) modelo QP 2010 Ultra *Shimadzu*. As condições usadas foram Hélio como gás de arraste com fluxo de 1,78 mL min^{-1} , coluna SPB-5, 30 metros, DI 0,25 mm com temperatura inicial de 40 °C (1 minuto) e taxa de aquecimento igual a 6 °C min^{-1} , temperatura do injetor igual a 250 °C, temperatura do detector igual a 280 °C e o modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

6.3. SÍNTESE DO ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO

6.3.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO *p*-TERT-BUTILCALIX[4]ARENO



A um balão tritubulado de 1 L foram adicionados 50 g (0,33 mol) de 4-*tert*-butilfenol, 58 mL da solução de formaldeído 37% e 0,6 g de NaOH (0,015 mol). O sistema foi submetido a agitação mecânica e fluxo de N₂ à temperatura de 110 °C. A mistura reacional inicialmente transparente adquire consistência espessa e coloração amarela escura após 30 minutos de reação. A agitação e o fluxo de nitrogênio foram mantidos até que fosse obtido um pó amarelo, após duas horas de reação. O meio reacional foi deixado resfriar e então foram adicionados 500 mL de éter difenílico. Esse sistema então foi colocado em refluxo por duas horas, empregando-se um sistema Dean-Stark e fluxo de nitrogênio para remoção da água residual. Durante o refluxo notou-se uma mudança na coloração da mistura reacional de amarelo para marrom escuro. Decorrido esse período, o aquecimento foi removido e o sistema foi deixado resfriar até que atingisse a temperatura ambiente.

A mistura reacional foi transferida para um Erlenmeyer de 2 L e o produto foi precipitado pela adição de 750 mL de acetato de etila. A mistura foi agitada por 30 minutos e depois deixada em repouso por mais 30 minutos. O sólido foi filtrado a vácuo em funil de Büchner, lavado duas vezes com 50 mL de acetato de etila, com 100 mL de ácido acético e mais duas vezes com 50 mL de água destilada. Este procedimento levou a obtenção de 25,9 g (0,039 mol) *p*-*tert*butilcalix[4]areno (PTCX4), um pó branco, com 48% de rendimento.

DADOS ESPECTROSCÓPICOS

IV (cm⁻¹) $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3147, 2952, 2866, 1738, 1605, 1479, 1362, 1200, 1038, 815, 782, 676.

RMN de ^1H (300,069 ,069 MHz; CDCl_3) δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição):

1,21 (36H, s, H-1); 3,50 (4H, dl, $^2J = 12,0$ Hz, H-6b); 4,26 (4H, dl, $^2J = 12,0$ Hz, H-6a); 7,05 (8H, s, H-1); 10,34 (4H, s, OH).

RMN de ^{13}C (75,459 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00): δ (atribuição); 31,4(C-1); 32,6 (C-6); 34 (C-2); 125,9 (C-4); 127,7(C-5); 144,4 (C-3); 146,7 (C-7).

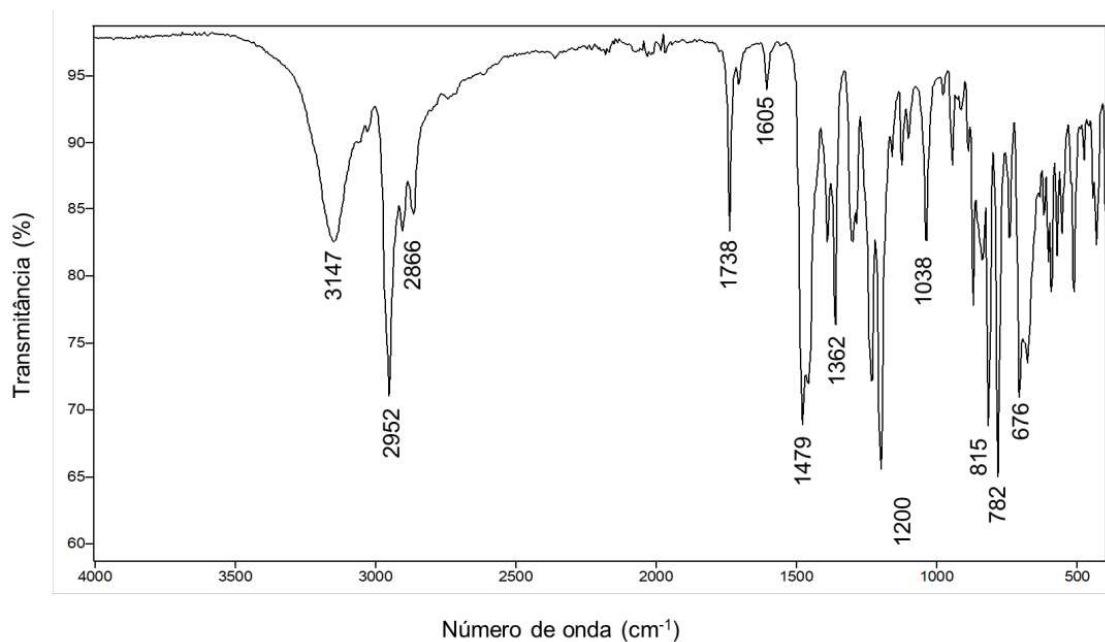


Figura 33: Espectro no Infravermelho (ATR) PTCX4.

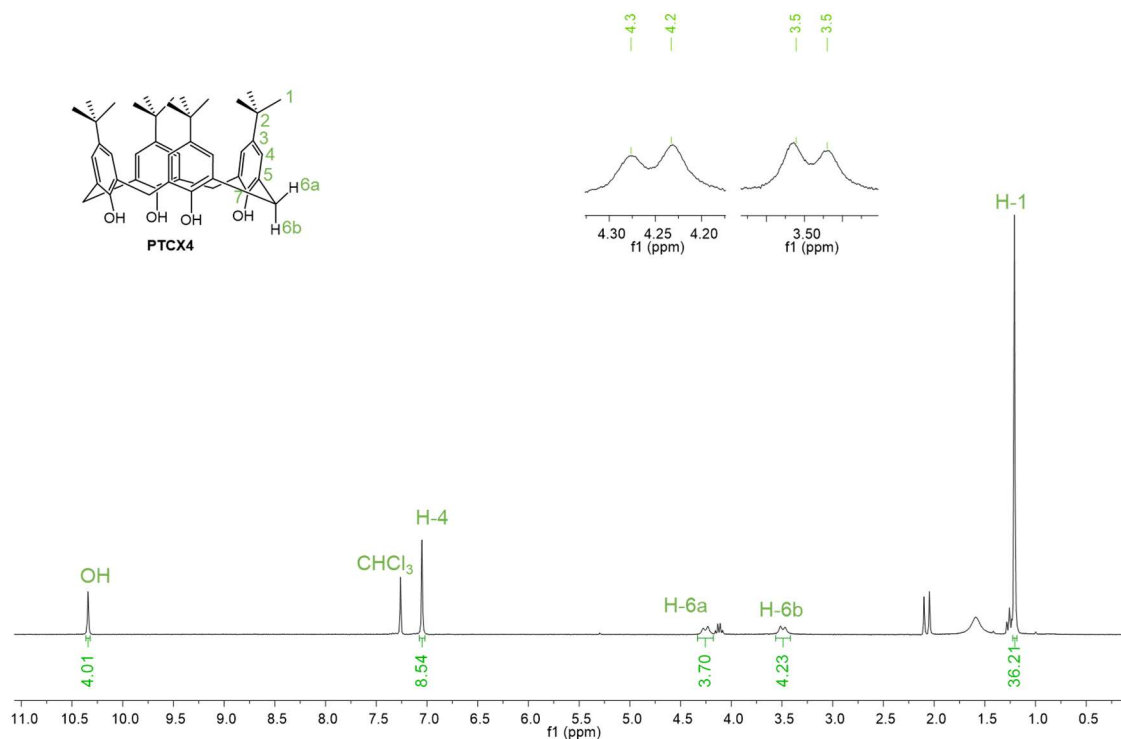


Figura 34: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CDCl_3 ; δCHCl_3 7,26 ppm) do composto PTCX4

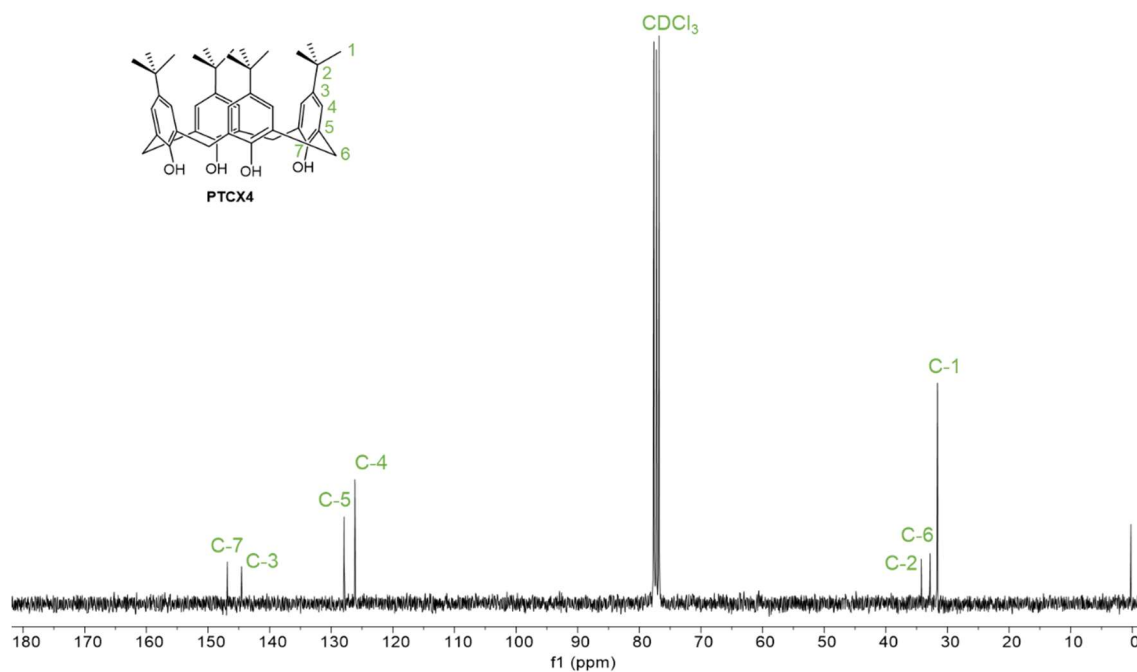
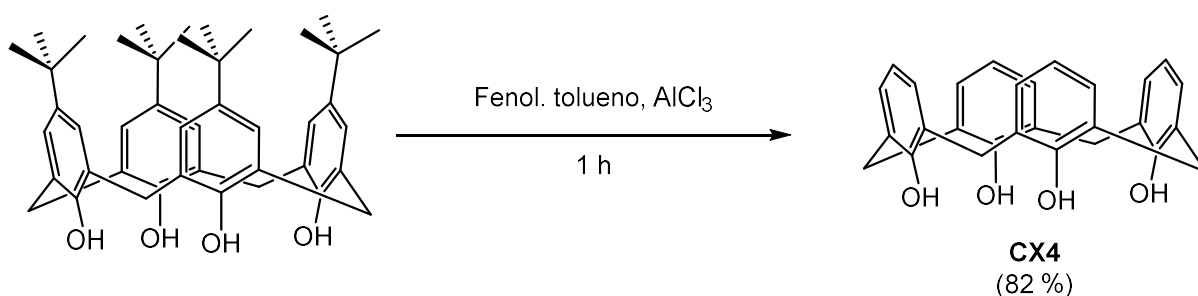


Figura 35: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz; CDCl_3 ; δCDCl_3 77,00) do composto PTCX4.

6.3.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CALIX[4]ARENO



A um balão de duas vias foram adicionadas 15,906 g de PTCX4 (0,0375 mol), fenol 12,44 g (0,132 mol) e 300 mL de tolueno sob atmosfera de N_2 . Após 15 minutos foram adicionados 19,28 g de AlCl_3 (0,145 mol) e o sistema foi agitado por uma hora a temperatura ambiente. Foi observado desprendimento de vapores de HCl e mudança na coloração do sistema para vermelho intenso após a adição do cloreto de alumínio.

Após esse período, a reação foi interrompida pela adição de 375 mL de uma solução aquosa de HCl 0,2 mol L^{-1} . A mistura então foi transferida para um funil de separação, onde a fase orgânica foi extraída 3 vezes com 200 mL de tolueno. Foi adicionado sulfato de sódio anidro à fase orgânica para remoção de água residual e então a fase orgânica foi concentrada sob pressão reduzida. Em seguida, foram adicionados 150 mL de metanol e o calix[4]areno (CX4) precipitou. O material foi filtrado e foi obtido, então, 10,37 g (0,024 mol) do CX4, um sólido branco, com 82% de rendimento.

DADOS ESPECTROSCÓPICOS

IV (cm^{-1}) $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3157, 295, 2868, 1593, 1463, 1372, 1237, 1194, 1031, 833, 749, 595, 459.

RMN de ^1H (300,069 ,069 MHz; CDCl_3): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, atribuição); 3,55 (4H, sl, H-4b); 4,28 (4H, sl, H-4a); 6,74 (4H, t, $^3J=7,5$ Hz, H-1); 7,07 (8H, d, $^3J=7,5$ Hz, H-2); 10,21 (4H, s, OH).

RMN de ^{13}C (75,459 MHz; CDCl_3 ; δ_{CDCl_3} 77,00): δ (atribuição); 31,7 (C-4); 122,2 (C-1); 128,2 (C-3); 129 (C-2); 148,8 (C-5).

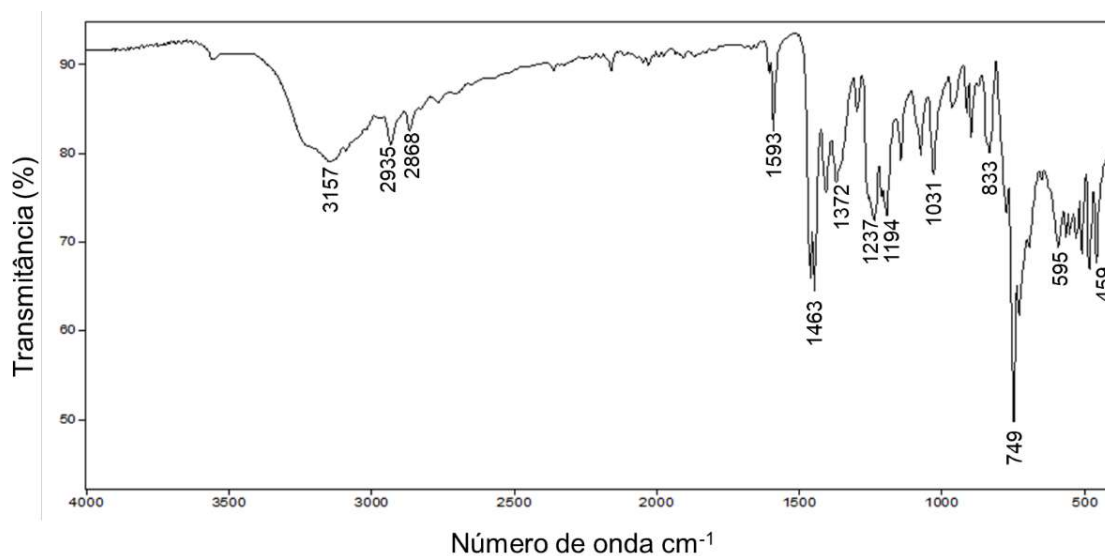


Figura 36: Espectro no infravermelho (ATR) do CX4.

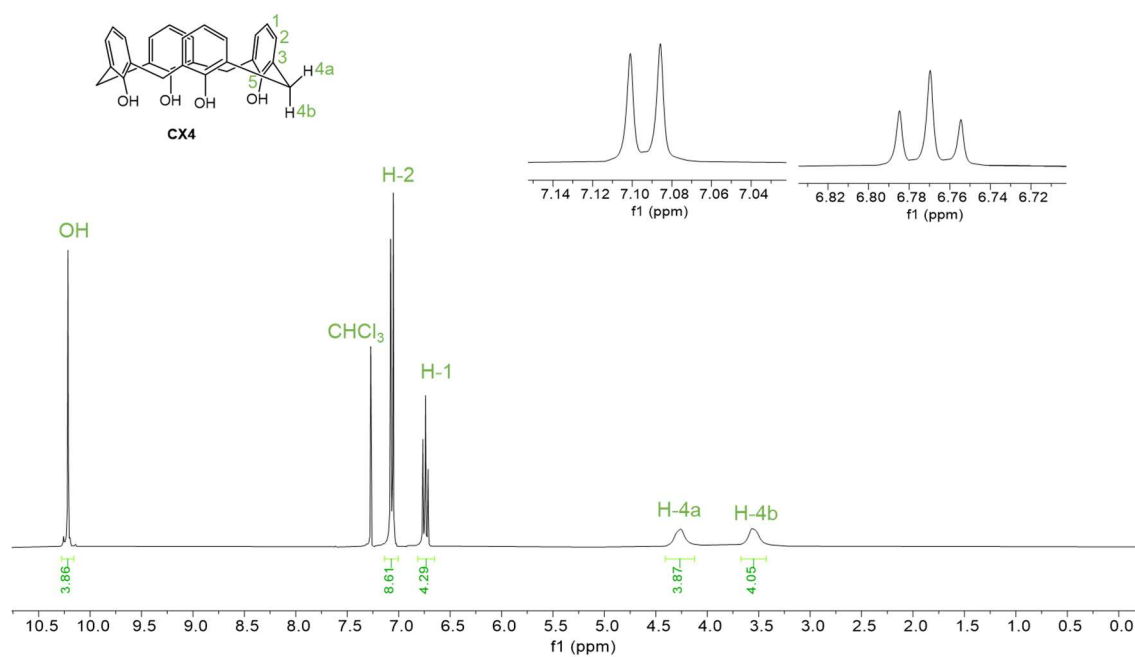


Figura 37: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; CDCl_3 ; δCHCl_3 7,26 ppm) do composto CX4.

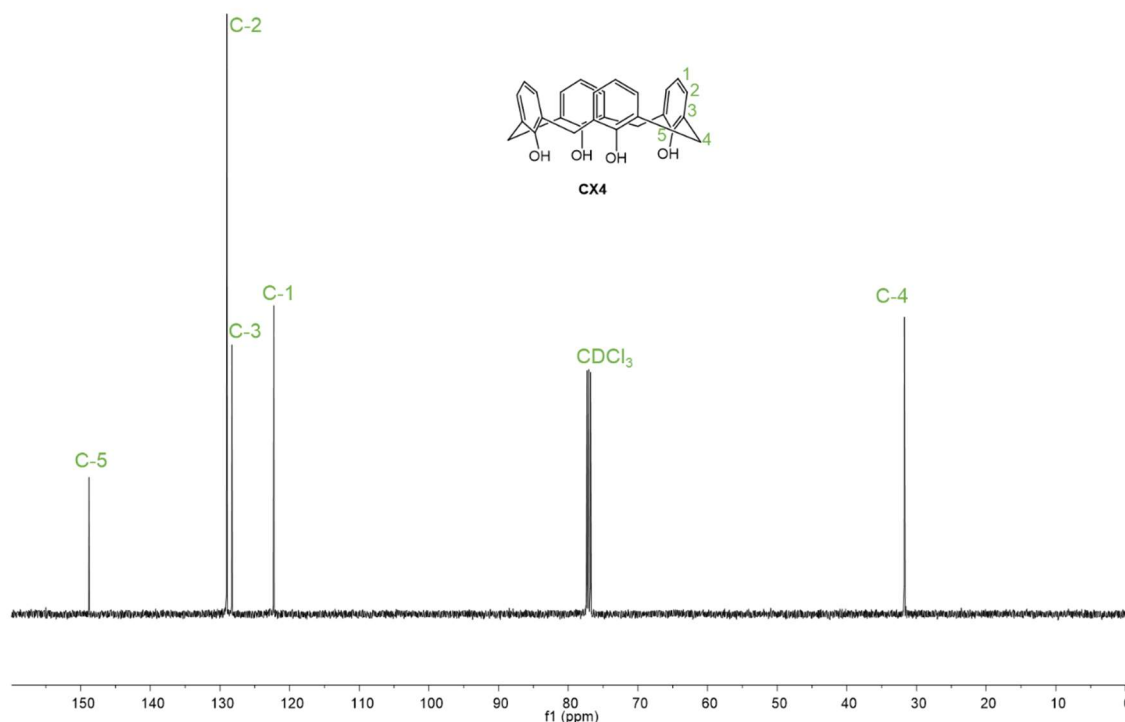
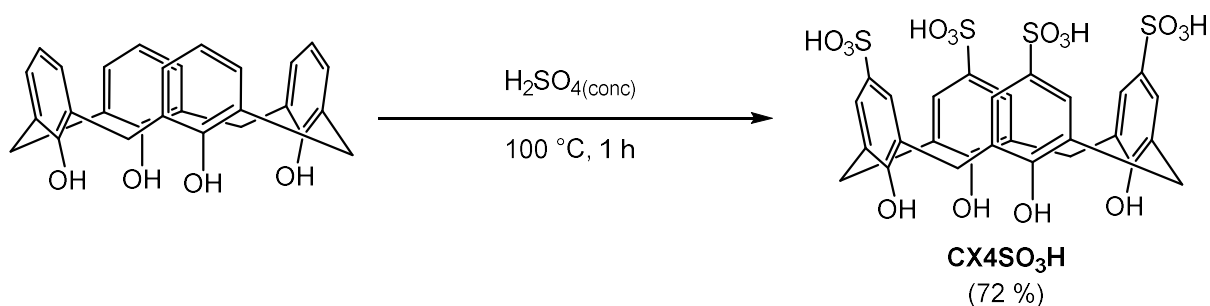


Figura 38: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz; CDCl_3 ; δCDCl_3 77,00) do composto CX4

6.3.3. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO



Foram adicionados 5,4 g de CX4 (0,0058 mol) e 54 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) a um balão bitubulado que foi colocado em agitação a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Foi observado que a mistura, inicialmente incolor, adquiriu uma tonalidade marrom escura. Passado um período de quatro horas, foi removida uma alíquota da reação que foi submetida a um teste de solubilidade em água. Sendo totalmente solúvel a reação foi considerada completa.

A mistura então foi filtrada sob pressão reduzida em funil sinterizado G3 e, lavada com acetato de etila. Em seguida, o sólido obtido foi solubilizado em quantidade mínima de metanol para sua completa solubilização e reprecipitado pela adição 150 mL de acetato de etila e a mistura foi deixada em agitação por 15 minutos.

O sólido foi novamente filtrado, lavado com acetato de etila e levado a estufa para secar. Foram obtidas 8,28 g (0,0091 mol) do CX₄SO₃H, um sólido levemente rosado, com 72% de rendimento.

IV (cm⁻¹) $\bar{\nu}_{\text{max}}$: 3161, 1683, 1454, 1147, 1025, 785, 616, 549.

RMN de ¹H (300,069 ,069 MHz; D₂O; (integração, multiplicidade, atribuição); 3,93 (8H, s, H-4); 7,48 (8H, s, H-2).

RMN de ¹³C (75,459 MHz; D₂O): δ (atribuição); 30,5 (C-4); 126,5 (C-3); 128,1 (C-2); 135,5 (C-1); 151,6 (C-5).

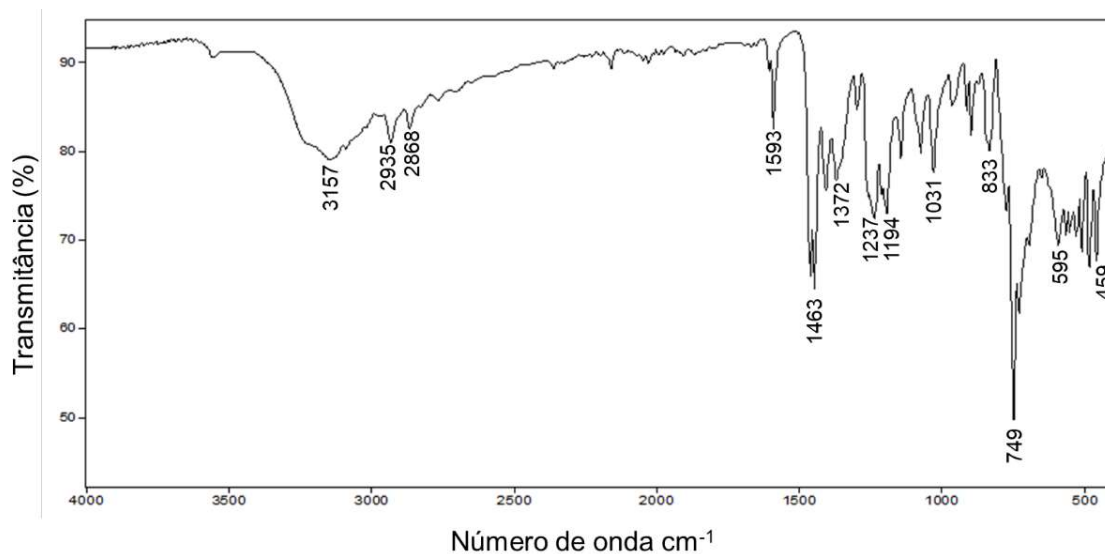


Figura 39: Espectro no infravermelho (ATR) do CX₄.

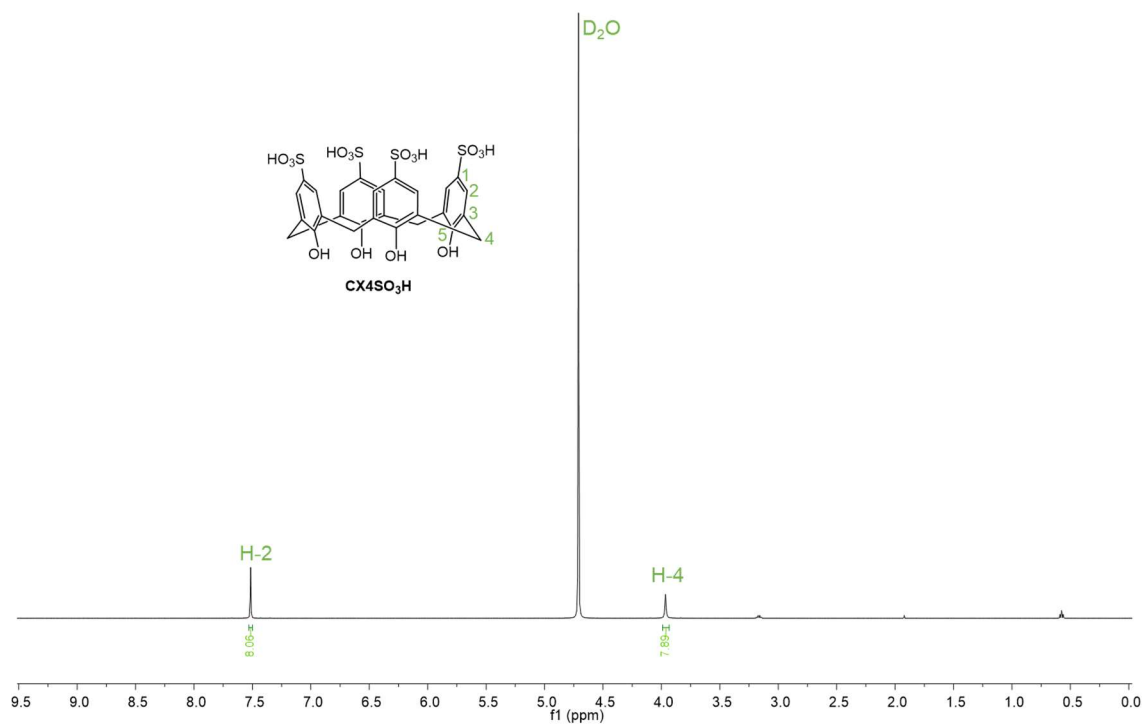


Figura 40: Espectro de RMN de ^1H (300,069 MHz; D₂O; δ D₂O 4,71 ppm) do composto CX4SO₃H.

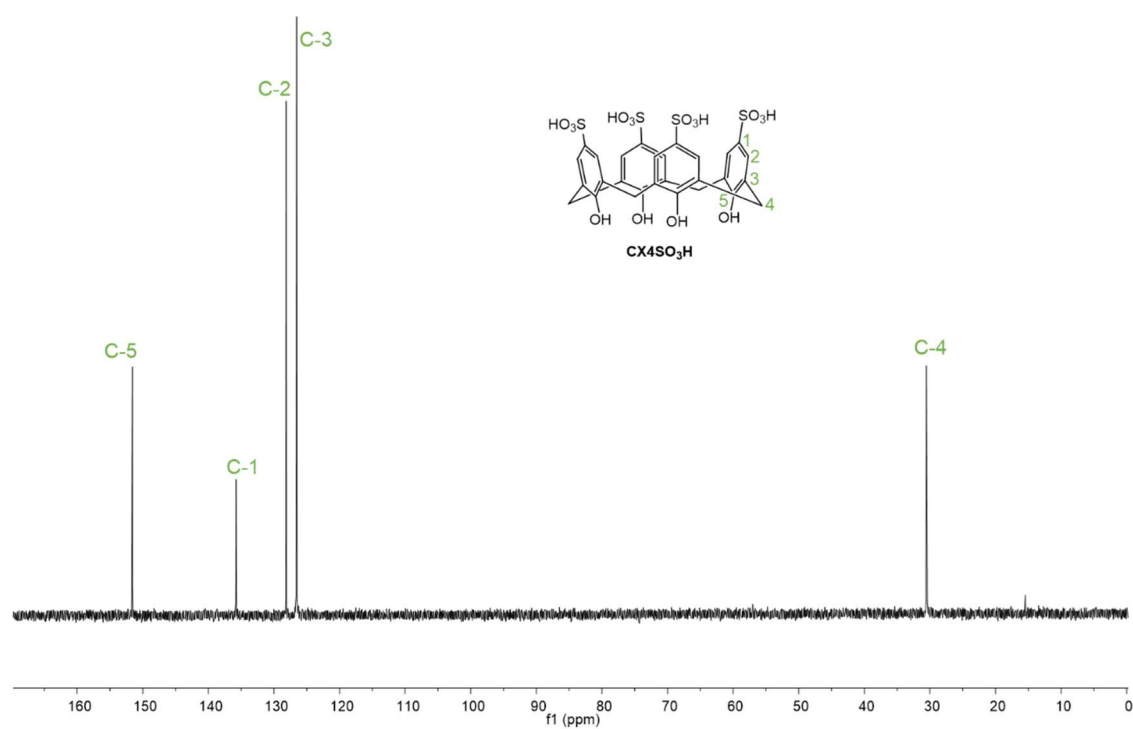


Figura 41: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz; D₂O) do composto CX4SO₃H.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ CAO, L.; YU, I. K. M.; XIONG, X.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, S.; CLARK, J. H.; HU, C.; N. G.; Y. H.; SHANG, J.; OK, Y. S. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. **Environmental Research**, v. 186, p. 109547-109559, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109547>
- ² REN, Y.; WANG, Z.; CHEN, J.; GAO, H.; GUO, K.; WANG, X.; WANG, X.; WANG, Y.; CHEN, H.; ZHU, J.; ZHU, Y. Effect of water/acetic acid washing pretreatment on biomass chemical looping gasification (BCLG) using cost-effective oxygen carrier from iron-rich sludge ash. **Energy**, v. 272, p. 12716-12728, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127161>
- ³ WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in energy and combustion science**, v. 62, p. 33-86, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- ⁴ Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> Acesso em: 11/01/2024 as 23:13.
- ⁵ Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/cop28-aprova-transicao-para-combustiveis-fosseis> Acesso em: 11/01/2024 as 17:49.
- ⁶ Disponível em: <https://www.cop28.com/en/joint-statement-on-climate-nature> Acesso em: 11/01/2024 as 17:54.
- ⁷ SMIT, A. T.; VAN ZOMEREN, A.; DUSSAN, K.; RIDDELL, L. A.; HUIJGEN, W. J. J.; DIJKSTRA, J. W.; BRUIJNINCX, P. C. A. Biomass pre-extraction as a versatile strategy to improve biorefinery feedstock flexibility, sugar yields, and lignin purity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, p. 6012–6022, 2022. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00838>
- ⁸ GAUDINO, E. C.; CRAVOTTO, G.; MANZOLA, M.; TABASSO, S. From waste biomass to chemicals and energy via microwave-assisted processe. **Green Chemistry**, v. 21, p. 1202-1235, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8gc03908a>
- ⁹ PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 215–232, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>
- ¹⁰ CARVALHO, W. S.; SANTANA JÚNIOR, J. A.; DE OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis **Energy**, v. 131, p. 186-197, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.058>
- ¹¹ ZHANG, G.; FENG, Q.; HU, J.; SUN, G.; EVRENDILEK, F.; LIU, H.; LIU, J. Performance and mechanism of bamboo residues pyrolysis: Gas emissions, by-products, and reaction kinetics. **Science of the Total Environment**, v. 838, p. 156560-156573, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156560>
- ¹² ELGHARBAWY, A. A. M.; HAYYAN, M.; HAYYAN, A.; BASIRUN, W. J.; SALLEH, H. M.; MIRGHANI, M. E. S. A grand avenue to integrate deep eutectic solvents

- into biomass processing. **Biomass and Bioenergy**, v. 137, p. 105550-105570, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105550>
- ¹³ ALENCAR, V. N. S.; BATISTA, J. M. S.; NASCIMENTO, T. P.; CUNHA, M. N. C.; LEITE, A. C. L. Agro-industrial waste: a promising and sustainable alternative in the production of enzymes by microorganisms. Congresso Internacional da Agroindústria, 2020. <https://doi.org/10.31692/ICIAGRO.2020.0478>
 - ¹⁴ USINO, D. O.; SAR, T.; YLITERVO, P.; RICHARDS, T. Effect of Acid Pretreatment on the Primary Products of Biomass Fast Pyrolysis. **Energies**, v. 16, n. 5, p. 2377-2401, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16052377>
 - ¹⁵ WANG, S.; LUO, Z. **Pyrolysis of biomass**. v. 1. Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016. 268 p.
 - ¹⁶ HOANG, A. T.; NIZETI, S.; ONG, H. C.; MOFIJUR, M.; AHMED, S. F.; ASHOK, B.; BUI, V. T. V.; CHAU, M. Q. Insight into the recent advances of microwave pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass into sustainable biofuel. **Chemosphere**, v. 281, p. 130878-130899, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130878>
 - ¹⁷ VO, T. A.; TRAN, Q. K.; LY, H. V.; KWON, B.; HWANG, H. T.; KIM, J.; KIM, S. S. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 163, p. 105464-105482, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105464>
 - ¹⁸ ALAM, M.; RAMMOHAN, D.; BHAVANAM, A.; PEELA, N. R. Wet torrefaction of bamboo saw dust and its co-pyrolysis with plastic. **Fuel**, v. 285, p. 119188-119201, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119188>
 - ¹⁹ ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, p. 35–53, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>
 - ²⁰ CI, Y. H.; YU, F.; ZHOU, C.; MO, H.; LI, Z.; MA, Y.; ZANG, L. New ternary deep eutectic solvents for effective wheat straw deconstruction into its high-value utilization under near-neutral conditions. **Green Chemistry**, v. 22, p. 8713-8720, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0GC03240A>
 - ²¹ ISCI, A.; ERDEM, G. M.; ELMACI, S. B.; SAKIYAN, O.; LAMP, A.; KALTSCHMITT, M. Effect of microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment on lignocellulosic structure and bioconversion of wheat straw. **Cellulose**, v. 27, p. 8949–8962, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03371-8>
 - ²² CHEN, Z.; WAN, C. Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 532–537, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.066>
 - ²³ YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S. Valorization of agroindustrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 12616-126136, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126126>
 - ²⁴ OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic. **Biomass Waste and Biomass**

- Valorization**, v. 12, p. 2145–2169, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>
- ²⁵ RUTKOWSKI, P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 517–522, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.006>
 - ²⁶ KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 361–375, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.002>
 - ²⁷ KHAN, I. U.; OTHMAN, M. H. D.; HASHIM, H.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; REZAEI-DASHTARZHANDI, M.; AZELEE, I. W. Biogas as a renewable energy fuel—a review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, v. 150, n. 15, p. 277–294, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>
 - ²⁸ JAIN, V.; GHOSH, S. Biotransformation of lignocellulosic biomass to xylitol: an overview. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 9643–9661, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01904-0>
 - ²⁹ LÓPEZ-LINARES, J. C.; ROMERO, I.; CARA, C.; CASTRO, E.; MUSSATTO, S. I. Xylitol production by *Debaryomyces hansenii* and *Candida guilliermondii* from rapeseed straw hemicellulosic hydrolysate. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 736–743, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.139>
 - ³⁰ PING, Y.; LING, H. Z.; SONG, G.; GE, J. P. Xylitol production from non-detoxified corncob hemicellulose acid hydrolysate by *Candida tropicalis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 75, p. 86–91, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.03.022>
 - ³¹ UNREAN, P.; KETSUB, N. Integrated lignocellulosic bioprocess for co-production of ethanol and xylitol from sugarcane bagasse. **Industrial Crops & Products**, v. 123, n. 1, p. 238–246, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.071>
 - ³² CETERA, P.; D'AURIA, M.; MECCA, M.; TODARO, L. Gallic acid as main product in the water extractives of *Quercus frainetto* ten. **Natural Product Research**, v. 33, n. 14, p. 2864–2867, 2019. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1503266>
 - ³³ KUMAR, R.; SINGH, S.; SINGH, O. V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: Biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, n. 35, p. 377–391, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0327-8>
 - ³⁴ FACHE, M.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 35–46, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01344>
 - ³⁵ GOMATHI, S.; RAMESHPATHY, M. Valorization of agro-waste residues into bio-vanillin a comprehensive review. **Industrial Crops & Products**, v. 205, n. 1, p. 117522–117531, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117522>
 - ³⁶ KUMAR, N.; PRUTHI, V. Potential applications of ferulic acid from natural sources. **Biotechnology Reports**, v. 4, p. 86–93, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.09.002>
 - ³⁷ ZANWAR, A. A.; BADOLE, S. L.; SHENDE, P. S.; HEGDE, M. V.; BODHANKAR, S. L. Role of gallic acid in cardiovascular disorders. **Polyphenols in Human**

- Health and Disease**, v. 2, p. 1045–1047, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398456-2.00080-3>
- ³⁸ NIRWANA, W. O. C.; HUNG, I. H.; SHU, C. H. Enhancing the bioconversion of ferulic acid from alkaline hydrolysate of corn cobs to vanillin by *Amycolatopsis thermoflava* under nutrient limitation and reducing sugar control. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 98, p. 238–246, 2023. <https://doi.org/10.1002/jctb.7240>
- ³⁹ REJANI, C. T.; RADHAKRISHNAN, S. Microbial conversion of vanillin from ferulic acid extracted from raw coir pith. **Natural Product Research**, v. 36, n. 4, p. 901–908, <https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1849194>
- ⁴⁰ CABEZUDO, I.; GALETTO, C. S.; ROMANINI, D.; FURLÁN, R. L. E.; MEINI, M. R. Production of gallic acid and relevant enzymes by *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae* in solid-state fermentation of soybean hull and grape pomace **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 14939–14947, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03435-8>
- ⁴¹ PAKAWEERACHAT, P.; KLINTHONG, W.; OHTAGUCHI, K.; CHYSIRICHOTE, T. Simultaneous isoquercetin and gallic acid production of *Aspergillus niger* on Triphala by product under solid state fermentation in packed-bed bioreactor. **Agriculture and Food**, v. 8, n. 2, p. 359–373. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2023020>
- ⁴² GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1538–1558, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1CS15147A>
- ⁴³ Lichtenthaler, F. W. Unsaturated O- and N-heterocycles from carbohydrate feedstocks. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 728–737, 2002. <https://doi.org/10.1021/ar010071i>
- ⁴⁴ CASTRO, G. A. D.; BATISTA, R. C.; DE SOUSA, R. C. S.; CARNEIRO, A. C. O.; FERNANDES, S. A. Green synthesis of furfural from xylose and corn cob biomass. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 1969–1980, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RE00017F>
- ⁴⁵ ZHAO, Y.; XU, H.; LU, K.; QU, Y.; ZHU, L.; WANG, S. Dehydration of xylose to furfural in butanone catalyzed by Brønsted-Lewis acidic ionic liquids. **Energy Science & Engineering**, v. 7, n. 5, p. 2237–2246, 2019. <https://doi.org/10.1002/ese3.444>
- ⁴⁶ LÉDÉ J. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 17–32, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.019>
- ⁴⁷ ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, science and technology of charcoal production, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>
- ⁴⁸ VIOLETTE, M. Mémoire sur les charbons de bois, **Présenté à l'Académie des Sciences**, Paris, 1851.
- ⁴⁹ VIOLETTE, M. Memoire sur les Charbons de Bois. **Ann. Chim. Phys**, v. 32, p. 304, 1853.
- ⁵⁰ Gruner, M. L. **Traité de Métallurgie**, Dunod, Paris, 1875.

- ⁵¹ Klar, M. **The Technology of Wood Distillation**, Chapman and Hall, London, 1925.
- ⁵² KLASON, P. Versuch einer theorie der Trockendistillation von Holz I. **Journal für Praktische Chemie**, v. 2, n. 90, 413–447, 1914. <https://doi.org/10.1002/prac.19140900127>
- ⁵³ IGHALO, J. O.; IWUCHUKWU, F. U.; EYANKWARE, O. E.; IWUOZOR, F. U.; OLOTU, K.; BRIGHT, O. C.; IGWEGBE, C. A. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, p. 2349–2363, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>
- ⁵⁴ KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- ⁵⁵ WU, Y.; JIANG, L.; LIN, Y.; QIAN, L.; XU, F.; LANG, X.; FAN, S.; ZHAO, Z.; LI, H. Novel crude glycerol pretreatment for selective saccharification of sugarcane bagasse via fast pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 294, p. 122094–122101, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122094>
- ⁵⁶ YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA, D. T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH, K. R.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, KUMAR, G.; RAJESH, B. J. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, n. 2, p. 131824–131839, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
- ⁵⁷ BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>
- ⁵⁸ BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p 3–22, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4)
- ⁵⁹ WANG, G.; DAI, Y.; YANG, H.; XIONG, Q.; WANG, K.; ZHOU, J.; LI, Y.; WANG, S. A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 34, n. 12, 15557–15578, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107>
- ⁶⁰ Disponível em: RTP Technology: Biomass to Renewable Fuels. Available via the Internet at: <https://www.envergenttech.com/> acesso em: 08/01/24 às 20:53.
- ⁶¹ LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v.116, n. 1, p. 178–190, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>
- ⁶² TSHIKESHO, R. S.; KUMAR, A.; HUHNKE, R. L.; APBLET, A. Catalytic co-pyrolysis of red cedar with methane to produce upgraded biooil. **Bioresource Technology**, v. 285, p. 121299–121306, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.138>
- ⁶³ ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>

- ⁶⁴ Wang, W.-C.; & Lee, A.-C. (2018). Thermochemical processing of miscanthus through fluidized-bed fast pyrolysis: A parametric study. *Chemistry Engineering Technology*, 41(9), 1737–1745. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700486>
- ⁶⁵ DONG, Q.; ZHANG, S.; ZHANG, L.; DING, K.; XIONG, Y. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py–GC/EM. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 62–69, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.076>
- ⁶⁶ MA, Y.; ZHANG, H.; YANG, H.; ZHANG, Y. The effect of acid washing pretreatment on bio-oil production in fast pyrolysis of rice husk. **Cellulose**, v. 26, p. 8465–8474, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02589-5>
- ⁶⁷ WANG, W.; LEMAIRE, R.; BENSACKHRIA, A.; LUART, D. Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 163, p. 105479–105511, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>
- ⁶⁸ HWANG, H.; OH, S.; CHO, T. -S.; CHOI, I. -G.; CHOI, J. W. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products, **Bioresource Technology**, v. 150, p. 359–366, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.132>
- ⁶⁹ WANG, S.; LI, Z.; BAI, X.; YI, W.; FU, P. Influence of inherent hierarchical porous char with alkali and alkaline earth metallic species on lignin pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 323–331, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.117>
- ⁷⁰ PATWARDHAN, P. R.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose **Bioresource Technology**, v. 101, n 12, p. 4646–4655, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.112>
- ⁷¹ WANG, K.; ZHANG, J.; SHANKS, B. H.; BROWN, R. C. The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation, **Applied Energy**, v. 148, p. 115–120, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.034>
- ⁷² CHEN, D.; WANG, Y.; LIU, Y.; CEN, K.; CAO X.; MA, Z.; LI, Y. Comparative study on the pyrolysis behaviors of rice straw under different washing pretreatments of water, acid solution, and aqueous phase bio-oil by using TG-FTIR and Py-GC/EM. **Fuel**, v. 252, p. 1–9, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.086>
- ⁷³ WU, K.; YANG, K.; WANG, S.; YU, J.; CHU, C.; LUO, B.; ZHANG, H. The enrichment of sugars and phenols from fast pyrolysis of bamboo via ethanol-Fenton pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 356, p. 127315–127322, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127315>
- ⁷⁴ CHEN, D.; GAO, D.; CAPAREDA, S. C.; HUANG, S.; WANG, Y. Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure and pyrolysis bio-oil components of sweet sorghum bagasse. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 37–45, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.023>

- ⁷⁵ LIN, W.; XING, S.; JIN, Y.; XIAOMIN, L.; HUANG, C.; YONG, Q. Insight into understanding the performance of deep eutectic solvent pretreatment on improving enzymatic digestibility of bamboo residues. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 123163-123171, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123163>
- ⁷⁶ YOO, H. -M.; SEO, Y. -C.; PARK, S. -W.; KANG, J. -J.; CHOI, H. S.; OH, C. -O. Removal Effect of Ash and Metallic Species by Washing from Empty Fruit Bunch Byproducts in Palm Mills on Pyrolytic Characteristics to Produce Bio-Crude Oil. **Waste Biomass Valorization**, v. 9, p. 491–502, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9807-7>
- ⁷⁷ CAO, S.; PU, Y.; STUDER, M.; WYMAN, C.; RAGAUSKAS, A. J. Chemical transformations of *Populus trichocarpa* during dilute acid pretreatment. **RSC Advances**, v. 2, p. 10925-10936, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2RA22045H>
- ⁷⁸ SUN, Q.; FOSTON, M.; MENG, X.; SAWADA, D.; PINGALI, S. V.; O'NEILL, H. M.; LI, H.; WYMAN, C. E.; LANGAN, P.; RAGAUSKAS, A. J.; KUMAR, R. Effect of lignin content on changes occurring in poplar cellulose ultrastructure during dilute acid pretreatment. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 7, n. 150, 2014, p. 1-14. <https://doi.org/10.1186/s13068-014-0150-6>
- ⁷⁹ DE CARVALHO, D. M.; SEVASTYANOVA, O.; PENNA, L. S.; DA SILVA, B. P.; LINDSTRÖM, M. E.; COLODETTE, J. L. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, n. 30, p. 118–126, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.021>
- ⁸⁰ MA, Y.; WANG, C.; DIAO, R.; ZHU, X. Preparation of bio-oil enriched with phenolic compounds by combining aciD-washing pretreatment and condensation technology. **Journal of the Energy Institute**, v. 110, p. 101314-101323, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101314-101323>
- ⁸¹ ZHUANG, X.; LIU, J.; WANG, C.; ZHANG, Q.; MA, L. Microwave-assisted hydrothermal liquefaction for biomass valorization: Insights into the fuel properties of biocrude and its liquefaction mechanism. **Fuel**, v. 317, p. 123462-123472, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123462>
- ⁸² CRAVOTTO, Giancarlo; CARNAROGLIO, Diego, (Ed.). **Microwave chemistry**. De Gruyter, 2017.
- ⁸³ MATIAS, I. A. S.; SELFA, P. G.; FERRARIA, A. M.; REGO, A. M. B.; KOPYLOVICH, M. N.; RIBEIRO, A. P. C.; MARTINS, L. M. D. R. S. Unprecedented mechanochemical synthesis and heterogenization of a C-Scorpionate Au(III) catalyst for microwave-assisted biomass valorization. **Nanomaterials**, v. 12, n. 3, p. 362-379, 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12030362>
- ⁸⁴ BUDARIN, V. L.; SHUTTLEWORTH, P. S.; DE BRUYN, M.; FARMER, T. J.; GRONNOW, M. J.; PFALTZGRAFF, L.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes. **Catalysis Today**, v. 239, p. 80-89, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.058>
- ⁸⁵ AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from

- biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 92, 958–979, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>
- ⁸⁶ ASOMANING, J.; HAUPT, S.; CHAE, M.; BRESSLER, D. C. Recent developments in microwave-assisted thermal conversion of biomass for fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 642–657, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.084>
- ⁸⁷ BICHOTA, A.; LEROSTYA, M.; RADOIUB, M.; MÉCHINC, V.; BERNETA, N.; DELGENÈSA, J. -P.; BERNETA, D. G. Decoupling thermal and non-thermal effects of the microwaves for lignocellulosic biomass pretreatment. **Energy Conversion and Management**, v. 203, p. 112220-112232, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112220>
- ⁸⁸ SALEMA, A. A.; ANI, F. N.; MOURIS, J.; HUTCHEON, R. Microwave dielectric properties of Malaysian palm oil and agricultural industrial biomass and biochar during pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, v. 166, p. 164–173, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.006>
- ⁸⁹ LEONELLI, C.; MASON, T. J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. **Chemical Engineering and Processing**, v. 49, p. 885–900, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>
- ⁹⁰ NAGAHATA, R.; TAKEUCHI, K. Encouragements for the Use of Microwaves in Industrial Chemistry. **The Chemical Record**, v. 19, n. 1, p. 51-64, 2019. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800064>
- ⁹¹ DALLINGER, D.; LEHMANN, H.; MOSELEY, J. D.; STADLER, A.; KAPPE, C. O. Scale-Up of Microwave-Assisted Reactions in a Multimode Bench-Top Reactor. **Organic Process Research & Development**, v. 15, p. 841–854, 2011. <https://doi.org/10.1021/op200090k>
- ⁹² ARVELA, R. K.; LEADBEATER, N. E.; COLLINS, M. J. Automated batch scale-up of microwave-promoted Suzuki and Heck coupling reactions in water using ultra-low metal catalyst concentrations. **Tetrahedron**, v. 61, n. 39, p. 9349-9355, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.063>
- ⁹³ BOWMAN, M. D.; SCHMINK, J. R.; MCGOWAN, C. M.; KORMOS, C. M.; LEADBEATER, N. E. Scale-up of microwave-promoted reactions to the multigram level using a sealed-vessel microwave apparatus. **Organic Process Research & Development**, v. 12, n. 6, p. 1078–1088, 2008. <https://doi.org/10.1021/op8001239>
- ⁹⁴ YAO, S.; NIE, S.; YUAN, Y.; WANG, S.; QIN, C. Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder, **Bioresource Technology**, v. 185, p. 21–27, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.052>
- ⁹⁵ AL ARNI, S. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review, **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 330–339, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.012>
- ⁹⁶ KHOO, R. Z.; CHOW, W. S.; ISMAIL, H. Sugarcane bagasse fiber and its cellulose nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review. **Cellulose**, v. 25, p. 4303-4330, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1879-z>

- ⁹⁷ ALOKIK, A.; ANU; KIMAR, A.; KUMAR, V.; SINGH, B. Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.169, p. 564–582, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175>
- ⁹⁸ BALAJI, A.; KARTHIKEYAN, B.; RAJ, C. S. Bagasse fiber—the future biocomposite material: a review. **International Journal of Cemtech Research**, v. 7, n. 1, p. 223-233, 2014.
- ⁹⁹ ÁZAR, R. I. L.; MORGAN, T.; BARBOSA, M. H.; GUIMARÃES, V. M.; XIMENES, E.; & LADISCH, M. Impact of protein blocking on enzymatic saccharification of bagasse from sugarcane clones. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 116, n. 7, p. 1584-1593, 2019. <https://doi.org/10.1002/bit.26962>
- ¹⁰⁰ CAO, J.; YANG, M.; CAO, F.; WANG, J.; SU, E. Tailor-made hydrophobic deep eutectic solvents for cleaner extraction of polyphenyl acetates from *Ginkgo biloba* leaves. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 399-405, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.140>
- ¹⁰¹ GUNNY, A. A. N.; ABAIN, D.; NASHEF, E. M.; JAMAL, P. Applicability evaluation of Deep Eutectic Solvents–Cellulase system for lignocellulose hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 181, p. 297-302, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.057>
- ¹⁰² KOHLI, K.; KATUWAK, S.; BISWAS, A.; SHARMA, B. K. Effective delignification of lignocellulosic biomass by microwave assisted deep eutectic solvents. **Bioresource Technology**, v. 3030, p. 122897-122906, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122897>
- ¹⁰³ EL ACHKAR, T.; GREIGE-GERGES, H.; FOURMENTIN, S. Basics and properties of deep eutectic solvents: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 4, p. 3397–3408, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01225-8>
- ¹⁰⁴ ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, n. 29, p. 9142–9147, 2004. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- ¹⁰⁵ TORRES-VALENZUELA, L. S.; BALLESTEROS-GÓMEZ, A.; RUBIO, S. Green solvents for the extraction of high added-value compounds from agri-food waste. **Food Engineering Reviews**, v. 12, n. 1, p. 83–100, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09206-y>
- ¹⁰⁶ HÄKKINEN, Riina; ABBOTT, Andrew P. Deep eutectic solvents—Teaching nature lessons that it knew already. In: **Advances in Botanical Research**. Academic Press, 2021. p. 1-16. <https://doi.org/10.1016/bs.abr.2020.09.013>
- ¹⁰⁷ AI, B.; LI, W.; WOONER, J.; LI, M.; PU, Y.; SHENG, Z.; ZHENG, L.; ADEDEJI, A.; RAGAUSKAS, A. J.; SHI, J. Natural deep eutectic solvent mediated extrusion for continuous high-solid pretreatment of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 22, p. 6372–6383, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0GC01560A>
- ¹⁰⁸ LIU, Y.; FRIESEN, J. B.; McALPINE, J. B.; LANKIN, D. C.; CHEN, S. N.; PAULI, G. F. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. **Journal of Natural Products**, v. 81, n. 3, p. 679–690, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00945>

- ¹⁰⁹ PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; MARTINS, M.; REIS, R. L.; DUARTE, A. R. C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 1063-1071, 2014. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
- ¹¹⁰ SHARMA, V.; TSAI, M. L.; CHEN, C. W.; SUN, P. P.; PATEL, K. A.; SINGHANIA, R. R.; NARGOTRA, P.; DONG, C. D. Deep eutectic solvents as promising pretreatment agents for sustainable lignocellulosic biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, v. 360, p. 127631-127646, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127631>
- ¹¹¹ KUMAR, N.; MULEY, P. D.; BOLDOR, D.; COTY, G. G.; LYNAM, J. G. Pretreatment of waste biomass in deep eutectic solvents: Conductive heating versus microwave heating. *Industrial Crops and Products*, 142, 111865-111872, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111865>
- ¹¹² SHEN, X. J.; CHEN, T.; WANG, H. M.; MEI, Q.; YUE, F.; SUN, S.; SUN, R. C.; Structural and morphological transformations of lignin macromolecules during bio-based deep eutectic solvent (DES) pretreatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 5, 2130–2137, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05106>
- ¹¹³ SOSA, F. H. B.; ABRANCHES, D. O.; LOPES, A. M. C.; COUTINHO, J. A. P.; COSTA, M. C. Kraft lignin solubility and its chemical modification in deep eutectic solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 50, p. 18577–18589, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06655>
- ¹¹⁴ LOPES, A. M. C.; GOMES, J. R. B.; COUTINHO, J. A. P.; SILVESTRE, A. J. D. Novel insights into biomass delignification with acidic deep eutectic solvents: a mechanistic study of β -O-4 ether bond cleavage and the role of the halide counterion in the catalytic performance. *Green Chemistry*, v. 22, p. 2474-2487, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9GC02569C>
- ¹¹⁵ ARORA, S.; GUPTA, N.; SINGH, V. Choline Based Basic Ionic Liquid (BIL)/Acidic DES Mediated Cellulose Rich Fractionation of Agricultural Waste Biomass and Valorization to 5-HMF. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, p. 3345–3354, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00603-2>
- ¹¹⁶ VASCO, C. A.; MA, R.; QUINTERO, M.; GUO, M.; GELEYNSE, S.; RAMASAMY, K. K.; WOLCOTT, M.; ZHANG, X. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization. *Green Chemistry*, n. 18, p. 5133–5141, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6GC01007E>
- ¹¹⁷ CHEN, Z.; DANG, B.; LUO, X.; LI, W.; LI, J.; YU, H.; LIU, S.; LI, S. Deep eutectic solvent-assisted in situ wood delignification: a promising strategy to enhance the efficiency of wood-based solar steam generation devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 29, p. 26032–26037, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08244>
- ¹¹⁸ CHEN, Z.; BAI, X.; A, L.; ZHANG, H.; WAN, C. Insights into structural changes of lignin toward tailored properties during deep eutectic solvent pretreatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 26, p. 9783–9793, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01361>

- ¹¹⁹ CHEN, L.; YU, Q.; WANG, Q.; WANG, W.; QI, W.; ZHUANG, X.; WANG, Z.; YUAN, Z. A novel deep eutectic solvent from lignin-derived acids for improving the enzymatic digestibility of herbal residues from cellulose. **Cellulose**, v. 26, p. 1947–1959, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2190-8>
- ¹²⁰ CHEN, Z.; SUN, Y.; WAN, C. Effects of alkaline hydrogen peroxide treatment on cellulose accessibility of switchgrass pretreated by acidic deep eutectic solvent. **Cellulose**, v. 26, p. 9439–9446, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02759-5>
- ¹²¹ DAS, L.; LI, M.; STEVENS, J.; LI, W.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J.; SHI, J. Characterization and catalytic transfer hydrogenolysis of deep eutectic solvent extracted sorghum lignin to phenolic compounds. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10408–10420, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01763>
- ¹²² CRON, D. J.; CHEN, X.; MOGHADDAM, L.; ZHANG, X. Deep eutectic solvent extraction of high-purity lignin from a corn stover hydrolysate. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4678–4690, 2020. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001243>
- ¹²³ FAKAYODE, O. A.; ABOAGARIB, E. A. A.; YAN, D.; LI, M.; WAHIA, H.; MUSTAPHA, A. T.; ZHOU, C.; MA, H. Novel two-pot approach ultrasonication and deep eutectic solvent pretreatments for watermelon rind delignification: Parametric screening and optimization via response surface methodology. **Energy**, v. 203, p. 117872–117885, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117872>
- ¹²⁴ GAUDINO, E. C.; TABASSO, S.; GRILLO, G.; CRAVOTTO, G.; DREYER, T.; SCHORIES, G.; JASHINA, L.; TELYSHEVA, G. Wheat straw lignin extraction with bio-based solvents using enabling technologies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 6, p. 563–571, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.01.010>
- ¹²⁵ GUO, Z.; ZHANG, Q.; YOU, T.; JI, Z.; ZHANG, X.; QIN, Y.; XU, F. Heteropoly acids enhanced neutral deep eutectic solvent pretreatment for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of *Miscanthus x giganteus* under mild conditions. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122036–122041, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122036>
- ¹²⁶ GUO, Z.; ZHANG, Q.; YOU, T.; ZHANG, X.; XU, F.; GUO, Y. W. Short-time deep eutectic solvent pretreatment for enhanced enzymatic saccharification and lignin valorization. **Green Chemistry**, v. 21, p. 3099–3108, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9GC00704K>
- ¹²⁷ HO, M. C.; WU, T. Y. Sequential pretreatment with alkaline hydrogen peroxide and choline chloride:copper (II) chloride dihydrate – Synergistic fractionation of oil palm fronds. **Bioresource Technology**, v. 301, p. 122684–122693, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122684>
- ¹²⁸ KIN, K. H.; DUTTA, T.; SUN, J.; SIMMONS, B.; SINGH, S. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. **Green Chemistry**, v. 20, p. 809–815, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7GC03029K>
- ¹²⁹ KANDANELLI, R.; THULLURI, C.; MANGALA, R.; RAO, P. V. C.; GRANDHAM, S.; VELANKAR, H. R. A novel ternary combination of deep eutectic solvent-alcohol (DES-OL) system for synergistic and efficient delignification of biomass.

- Bioresource Technology**, v. 265, p. 573-576, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.002>
- ¹³⁰ KUMAR, A. K.; PARIKH, B. S.; PRAVAKAR, M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. **Environmental Science and Pollution Research**; v. 23, p. 9265–9275, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4780-4>
- ¹³¹ LI, T.; LYU, G.; LIU, Y.; LOU, R.; LUCIA, L. A.; YANG, G.; CHEN, J.; SAEED, H. A. M Deep Eutectic Solvents (DESSs) for the isolation of willow lignin (*Salix matsudana* cv. *Zhuliu*). **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, p. 2266-2276, 2017. <https://doi.org/10.3390/ijms18112266>
- ¹³² LI, A. L.; HOU, X. D.; LIN, K. P.; ZHANG, X.; FU, M. H. Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 126, n. 3, p. 346-354, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.03.011>
- ¹³³ LIM, W. L.; GUNNY, A. A. N.; KASIM, F. H.; ALNASHEF, I. M.; ARBAIN, D. Alkaline deep eutectic solvent: a novel green solvent for lignocellulose pulping. **Cellulose**, v. 26, p. 4085-4098, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02346-8>
- ¹³⁴ LIU, J.; QI, L.; YANG, G.; XUE, Y.; HE, M.; LUCIA, L. A.; CHEN, J. Enhancement of lignin extraction of poplar by treatment of deep eutectic solvent with low halogen content. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1599-1611, 2020.
<https://doi.org/10.3390/polym12071599>
- ¹³⁵ LIU, Y.; ZHENG, J.; XIAO, J.; HE, X.; ZHANG, K.; YUAN, S.; PENG, Z.; CHEN, Z.; LIN, X. Enhanced enzymatic hydrolysis and lignin extraction of wheat straw by triethylbenzyl ammonium chloride/lactic acid-based deep eutectic solvent pretreatment. **ACS Omega**, v. 4, n. 22, p. 19829–19839, 2019.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02709>
- ¹³⁶ AGUILAR-REYNOSA, A.; ROMANI, A.; RODRIGUEZ-JASSO, R. M.; AGUILAR, C. N.; GARROTE, G.; & RUIZ, H. A. Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. **Energy Conversion and Management**, v. 136, p. 50–65, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.004>
- ¹³⁷ KUSTOV, L. M.; KUSTOV, A. L.; SALMIC, T. Processing of lignocellulosic polymer wastes using microwave irradiation. **Mendeleev Communications**, v. 32, p. 1-8, 2022 <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.001>
- ¹³⁸ XU, L. H.; MA, C. Y.; ZHANG, C.; LIU, J.; PENG, X. P.; YAO, S. Q.; MIN, D. Y.; YUAN, T. Q.; WEN, J. L. Ultrafast fractionation of wild-type and CSE down-regulated poplars by microwave-assisted deep eutectic solvents (DES) for cellulose bioconversion enhancement and lignin nanoparticles fabrication. **Industrial Crops and Products**, v. 176, p. 114275-114283, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114275>
- ¹³⁹ MANKAR, A. R.; PANDEY, A.; PANT, K. K. Microwave-assisted extraction of lignin from coconut coir using deep eutectic solvents and its valorization to aromatics.

- Bioresource Technology**, v. 345, p. 126528-126536, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126528>
- ¹⁴⁰ CHOURASIA, V. R.; BISHT, M.; PANT, K. K.; HENRY, R. J. Unveiling the potential of water as a co-solvent in microwave-assisted delignification of sugarcane bagasse using ternary deep eutectic solvents. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127005-127014, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127005>
- ¹⁴¹ MA, C. Y.; GAO, X.; PENG, X. P.; GAO, Y. F.; LIU, J.; WEN, J. L.; YUAN, T. Q. Microwave-assisted deep eutectic solvents (DES) pretreatment of control and transgenic poplars for boosting the lignin valorization and cellulose bioconversion. **Industrial Crops and Products**, v. 164, p. 113415-113423, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113415>
- ¹⁴² BASSUT, J.; NASR, K.; STOCLET, G.; BRIA, M.; RAQUEZ, J. M.; HURET, A. F.; WOJCIESZAK, R.; ZINCK, P.; JR, I. I. Lipase-catalyzed synthesis of biobased polyesters containing levoglucosan units. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 50, p. 16845–16852, 2022. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05258>
- ¹⁴³ ROVER, M. R.; AUI, A.; WRIGHT, M. M.; SMITH, R. G.; BROWN, R. C. Production and purification of crystallized levoglucosan from pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, n. 21, p. 5980-5989, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9GC02461A>
- ¹⁴⁴ HELLE, S.; BENNETT, N. M.; LAU, K.; MATSUI, J. H. DUFF, S. J. B. A kinetic model for production of glucose by hydrolysis of levoglucosan and cellobiosan from pyrolysis oil. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 26, p. 2365–2370, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.07.016>
- ¹⁴⁵ CHEN, F.; YAN, B.; LIU, N.; ZHANG, J.; ZHU, J.; ZHANG, H.; PIN, G.; ZHAO, W.; ZHOU, A. Bimetallic oriented catalytic fast pyrolysis of lignin research based on PY-GC/MS. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 1315-1325, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00464-8>
- ¹⁴⁶ BENSIDHOM, G.; ARABIOURRUTIA, M.; TRABELSI, A. B. H.; CORTAZAR, M.; CEYLAN, S.; OLAZAR, M. Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS. **Journal of the Energy Institute**, v. 99, p. 229-239, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.09.012>
- ¹⁴⁷ DAVID, G. F.; RÍOS-RÍOS, A. M.; DE FÁTIMA, Â.; PEREZ, V. H.; FERNANDES, S. A. The use of p-sulfonic acid calix [4] arene as organocatalyst for pretreatment of sugarcane bagasse increased the production of levoglucosan. **Industrial Crops and Products**, v. 134, p. 382-387, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.034>
- ¹⁴⁸ DAVID, G. F.; JUSTO, O. R.; PEREZ, V. H.; GARCIA-PEREZ, M. Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: high yield of levoglucosan production. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 133, p. 246-253, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.004>
- ¹⁴⁹ RODRÍGUEZ-MACHÍN, L.; ARTEAGA-PÉREZ, L. E.; VERCRUYSSSE, J.; PÉREZ-BERMÚDEZ, R. A.; PRINS, W.; RONSSE, F. Py-GC/MS based analysis of the influence of citric acid leaching of sugarcane residues as a pretreatment to fast pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 134, p. 465-475, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.013>

- 150 DAVID, G. F.; PEREIRA, S. P. S.; FERNANDES, S. A.; ROMAN, D. C. C.; SIQUEIRA, R. K.; PEREZ, V. H.; LACERDA JR, V. Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. **Waste Management**, v. 126, p. 274–282, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.016>
- 151 TEIXEIRA, M. G.; PEREIRA, S. P. S.; FERNANDES, S. A.; SILVA, M. J. Enhancement of levoglucosan production via fast pyrolysis of sugarcane bagasse by pretreatment with Keggin heteropolyacids. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112680-112686, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112680>
- 152 JUNIOR, E. G. S.; SILVEIRA, T. C.; PEREZ, V. H.; JUSTO, O. R.; DAVID, G. F.; FERNANDES, S. A. Fast pyrolysis of elephant grass: Intensification of levoglucosan yield and other value-added pyrolytic by-products. **Journal of the Energy Institute**, v. 101, p. 254-264, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.02.003>
- 153 SILVEIRA JUNIOR, E. G.; DA SILVA, N. R.; PEREZ, V. H.; DAVID, G. F.; OLIVARES, F. L.; FERNANDES, S. A.; JUSTO, O. R.; SIMIONATTO, E. Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: intensification of anhydro sugar (levoglucosan) production. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01403-3>
- 154 WU, K.; WU, H.; ZHANG, H.; ZHANG, B.; WEN, C.; HU, C.; LIU, Q. Enhancing levoglucosan production from waste biomass pyrolysis by Fenton pretreatment. **Waste management**, v. 108, p. 70-77, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.023>
- 155 YAN, P.; LIU, X.; XU, Z.; ZHANG, Z. C. Markedly different decomposition temperature and products of biomass pyrolysis at low temperature—differentiation of acids in their effects on pretreatment. **Sustainable Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 8-23, 2021. <https://doi.org/10.3390/suschem2010002>
- 156 WANG, K.; PAN, J.; GAO, Y.; WU, G.; LIN, G.; DING, K.; HU, X.; ZHANG, S.; HUANG, Y. Effects of various pretreatments on fast pyrolysis of biomass to bio-oil: A case study of levoglucosan. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, p. 106300, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106300>
- 157 LI, Q.; STEELE, P. H.; YU, F.; MITCHELL, B.; HASSAN, E. B. M. Pyrolytic spray increases levoglucosan production during fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 33-40, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.013>
- 158 SILVEIRA-JUNIOR, E. G.; PEREZ, V. H.; JUSTO, O. R.; DAVID, G. F.; SIMIONATTO, E.; DE OLIVEIRA, L. C. S. Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis. **Cellulose**, v. 28, p. 71-79, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03506-x>
- 159 YU, H.; ZHANG, F.; LI, L.; WANG, H.; SUN, Y.; JIANG, E.; XU, X. Boosting levoglucosan and furfural production from corn stalks pyrolysis via electro-assisted seawater pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126478-126489, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126478>
- 160 ZHOU, Y.; LIU, L.; LI, M.; HU, C. (2022) Algal biomass valorisation to high-value chemicals and bioproducts: Recent advances, opportunities and challenges.

- Bioresource Technology**, 344, 126371-126383.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126371>
- ¹⁶¹ GARIBOTI, J. C. J.; MACEDO, M. G. S.; MACEDO, V. M. S.; ORDÓÑEZ, Y. J. R.; LOPES, E. S.; VINHAL, J. T.; GOMES, E. L.; TENÓRIO, J. A. S.; FELISBINO, R. F.; LOPES, M. S.; TOVAR, L. P. Elucidating the thermal decomposition mechanism and pyrolysis characteristics of biorefinery-derived humins from sugarcane bagasse and rice husk. **BioEnergy Research**, v. 15, p. 2026-2044, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10412-6>
- ¹⁶² ZDANOWICZ, M.; WILPISZEWSKA, K.; SPYCHAJ, T. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 361–380, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.078>
- ¹⁶³ ZUO, M.; JIA, W.; FENG, Y.; ZENG, X.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L. Effective selectivity conversion of glucose to furan chemicals in the aqueous deep eutectic solvent. **Renewable Energy**, v. 164, p. 23–33, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.019>
- ¹⁶⁴ RIBECHINI, E.; ZANABONI, M.; GALLETTI, A. M. R.; ANTONETTI, C.; NASSO, N. N.; BONARI, E.; COLOMBINO, M. P. Py-GC/EM characterization of a wild and a selected clone of *Arundo donax*, and of its residues after catalytic hydrothermal conversion to high added-value products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 223-229, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.013>
- ¹⁶⁵ SANTI, Thais. Bambu para toda obra. **O Papel**, v. 76, n. 4, p. 23-34, 2015.
- ¹⁶⁶ FELISBERTO, M. H. F.; BERALDO, A. L.; SENTONE, D. T.; KLOSTERHOFF, R. R.; CLERICI, M. T. P. S.; CORDEIRO, L. M. C. Young culm of *Dendrocalamus asper*, *Bambusa tuldoidea* and *B. Vulgaris* as source of hemicellulosic dietary fibers for the food industry. **Food Research International**, v. 140, p. 109866, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109866>
- ¹⁶⁷ GAO, J.; QU, L.; QIAN, J.; WANG, Z.; LI, Y.; YI, S.; HE, Z. Effects of combined acid-alkali and heat treatment on the physiochemical structure of moso bamboo. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 6760, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63907-7>
- ¹⁶⁸ LIU, Z.; FEI, B.; JIANG, Z. Combustion characteristics of bamboo-biochars. **Bioresource technology**, v. 167, p. 94-99, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.023>
- ¹⁶⁹ HIEN, T. T. T.; TSUBOTA, T.; TANIGUCHI, T.; SHINOBI, Y. Enhancing soil water holding capacity and provision of a potassium source via optimization of the pyrolysis of bamboo biochar. **Biochar**, v. 3, p. 51-61, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00071-1>
- ¹⁷⁰ Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2011/lei/l12484.htm Acesso em 12/01/2024 as 11:19
- ¹⁷¹ Getahun A, Kebede Y, Tadesse Z et al (2023) Growth and biomass production of five exotic bamboo species in North-western Ethiopia. *Adv Bamboo Sci* 4:100030. <https://doi.org/10.1016/j.bamboo.2023.100030>
- ¹⁷² DAPKEKAR, A. B.; SREENIVASULU, C.; RAVI KISHORE, D.; SATYANARAYANA, G. Recent advances towards the synthesis of dihydrobenzofurans and

- dihydroisobenzofurans. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 11, n. 5, p. e202200012, 2022. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202200012>
- ¹⁷³ MIAO, Y. H.; HU, Y. H.; YANG, J.; LIU, T.; SUN, J.; WANG, X. J. Natural source, bioactivity and synthesis of benzofuran derivatives. **RSC Advances**, v. 9, n. 47, p. 27510-27540, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9RA04917G>
- ¹⁷⁴ CHOWDHURY, S. R.; GU, J.; HU, Y.; WANG, J.; LEI, S.; TAVALLAIE, M. S.; LAM, c.; LU, D.; JIANG, F.; FU, L. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling of benzofuran piperidine derivatives as A β antiaggregant. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 222, p. 113541, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113541>
- ¹⁷⁵ ALZHEIMER'S ASSOCIATION Alzheimer's disease facts and figures. **Alzheimer's & Dementia**, v. 8, n. 2, p. 131-168, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jalz.2012.02.001>
- ¹⁷⁶ DA COSTA, M. M.; GUIMARÃES, T.; FRANÇA, K. D.; SILVA, L. S.; DE ALMEIDA, R. F.; HENRIQUE, T. C.; FERNANDES, S. A.; TULER, G. V.; BITTENCOURT, R. C.; BARBOSA, V. O. P.; CARVALHO, A. M. M. L. 2, 3-Dihydrobenzofuran production eco-friendly by fast pyrolysis from *Dendrocalamus asper* biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-10, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05075-y>
- ¹⁷⁷ LOU, R.; WU, S.; LV, G. Fast pyrolysis of enzymatic/mild acidolysis lignin from moso bamboo. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 827-837, 2010.
- ¹⁷⁸ CHANDLER, D. S.; RESENDE, F. L. P. (2018) Effects of warm water washing on the fast pyrolysis of *Arundo Donax*. **Biomass and Bioenergy**, 113, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.03.008>
- ¹⁷⁹ SIMÕES, J. B.; DA SILVA, D. L.; FERNANDES, S. A.; DE FÁTIMA, Â. Calix[n]arenes in Action: Recent Applications in Organocatalysis. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2022, n. 38, p. e202200532, 2022. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202200532>
- ¹⁸⁰ AMARANTE, G. W.; COELHO, F. Reações de organocatálise com aminas quirais. Aspectos mecanísticos e aplicações em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 469-481, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200034>
- ¹⁸¹ ZANG, H.; WANG, K.; ZHANG, M.; XIE, R.; WANG, L.; CHEN, E. Y. X. Catalytic coupling of biomass-derived aldehydes into intermediates for biofuels and materials. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, p. 1777-1798, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CY02221B>
- ¹⁸² WEGENHART, B. L.; YANG, L.; KWAN, S. C.; HARRIS, R.; KENTTÄMAA, H. I.; ABU-OMAR, M. M. From furfural to fuel: synthesis of furoins by organocatalysis and their hydrodeoxygenation by cascade catalysis. **ChemSusChem**, v. 7, n. 9, p. 2742-2747, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402056>
- ¹⁸³ Mirzaei, H. M.; & Karimi, B. Sulphanilic acid as a recyclable bifunctional organocatalyst in the selective conversion of lignocellulosic biomass to 5-HMF. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2282-2286, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5GC02440D>
- ¹⁸⁴ KIM, G.; KIM, W.; YUK, J. S.; JEONG, H.; JEON, H. G.; YOO, Y.; SHIN, J.; PARK, S. H. Soybean oil derived process oil prepared via recyclable organocatalysis

- for eco-friendly styrene–butadiene rubber composites. **Green Chemistry**, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3GC03074A>
- ¹⁸⁵ SOWMIAH, S.; VEIROS, L. F.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; REBELO, L. P. N.; AFONSO, C. A. M. Organocatalyzed one-step synthesis of functionalized *N*-alkyl-pyridinium salts from biomass derived 5-hydroxymethylfurfural. **Organic Letters**, v. 17, n.21, p. 5244–5247, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02573>
- ¹⁸⁶ KAKUCHI, R.; YAMAGUCHI, M.; ENDO, T.; SHIBATA, Y.; NINOMIYA, K.; IKAI, T.; MAEDA, K.; TAKAHASHI, K. Efficient and rapid direct transesterification reactions of cellulose with isopropenyl acetate in ionic liquids. **RSC Advances**, v. 5, n. 88, p. 72071-72074, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA14408F>
- ¹⁸⁷ DA SILVA, D. L.; FERNANDES, S. A.; SABINO, A. A.; de FÁTIMA, A. *p*-Sulfonic acid calixarenes as efficient and reusable organocatalysts for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1*H*)-ones/thiones. **Tetrahedron Letters**, v. 52, p. 6328-6330, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.08.175>
- ¹⁸⁸ FERNANDES, S. A.; DE ASSIS, J. V.; BRAGA, I. B.; ABRANCHES, P. A. S.; SATHICQ, A. G.; ROMANELLI, G.; SATO, A. G.; ZUÑIGA, O. M. P. *p*-Sulfonic acid calix[4]arene-functionalized alkyl-bridged organosilica in esterification reactions. **RSC Advances**, v. 6, p. 24285-24289, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA02908F>
- ¹⁸⁹ ABRANCHES, P. A. S.; DE PAIVA, W. F.; de FÁTIMA, A.; MARTINS, F. T.; Fernandes, S. A. Calix [n] arene-catalyzed three-component povarov reaction: microwave-assisted synthesis of julolidines and mechanistic insights. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 1761-1771, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02532>
- ¹⁹⁰ LIBERTO, N. A.; SIMÕES, J. B.; SILVA, S. P.; DA SILVA, C. J.; MODOLO, L. V.; DE FÁTIMA, A.; SILVA, L. M.; DERITA, M.; ZACCHINO, S.; ZUÑIGA, O. M. P.; ROMANELLI, G. P.; FERNANDES, S. A. Quinolines: Microwave-assisted synthesis and their antifungal, anticancer and radical scavenger properties. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 1153-1162, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.12.023>
- ¹⁹¹ DA SILVA, D. L.; TERRA, B. S.; LAGE, M. R.; RUIZ, A. L. T. G.; da SILVA, C. C.; de CARVALHO, J. E.; CARNEIRO, J. W. M.; MARTINS, F. T.; FERNANDES, S. A.; de FÁTIMA, A. Xanthenones: calixarenes-catalyzed syntheses, anticancer activity and QSAR studies. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 13, p. 3280-3287, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4OB02611J>
- ¹⁹² PALERMO, V.; SATHICQ, A.; LIBERTO, N.; FERNANDES, S.; LANGER, P.; JIOS, J.; ROMANELLI, G. (2016) Calix[*n*]arenes: active organocatalysts for the synthesis of densely functionalized piperidines by one-pot multicomponent procedure. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 9, p. 2049-2054. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.03.090>
- ¹⁹³ PEREIRA, S. P. S.; VAREJÃO, J. O. S.; DE FÁTIMA, Â.; FERNANDES, S. A. *p*-Sulfonic acid calix[4]arene: A highly efficient organocatalyst for dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Industrial Crops and Products**, v. 138, p. 111492-111498, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111492>

- ¹⁹⁴ SACHDEVA, G.; VAYA, D.; SRIVASTAVA, C. M.; KUMAR, A.; RAWAT, V.; SINGH, M.; VERMA, M.; RAWAT, P.; RAO, G. K. Calix[n]arenes and its derivatives as organocatalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 472, p. 214791, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214791>
- ¹⁹⁵ SIMÕES J. B.; SILVA, D. L.; DE FÁTIMA, A.; FERNANDES, S. A. Calix[n]arenes in Action: Useful Host-Guest Catalysis in Organic Chemistry. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 949-971, 2012. <https://doi.org/10.2174/138527212800194746>
- ¹⁹⁶ CASTRO, G. A. D.; FERNANDES, S. A. One-pot tandem synthesis of 5-ethoxymethylfurfural as a potential biofuel. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 1, p. 220-228, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2RE00348A>
- ¹⁹⁷ CASTRO, G. A. D.; FERNANDES, S. A. Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural in a biphasic system assisted by microwaves. **Catalysis Letters**, v. 153, n. 4, p. 984-994, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04043-x>
- ¹⁹⁸ CASTRO, G. A. D.; FERNANDES, S. A.; DE SOUSA, R. D. C. S.; PEREIRA, M. M. Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and 5-acetoxymethylfurfural using a deep eutectic solvent in a biphasic system assisted by microwaves. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 6, p. 1324-1333, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2RE00399F>
- ¹⁹⁹ DAVID, G. F.; DELGADILLO, D. M. E.; CASTRO, G. A. D.; CUBIDES-ROMAN, D. C.; FERNANDES, S. A.; LACERDA JÚNIOR, V. L. Conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using consortium catalyst in a biphasic system and mechanistic insights. **Catalysts**, n. 13, v. 3, p. 574-587, 2023. <https://doi.org/10.3390/catal13030574>
- ²⁰⁰ CASTRO, G. A. D.; SANTOS, A. L. Q.; SATHICQ, Á. G.; PALERMO, V.; ROMANELLI, G. P.; FERNANDES, S. A. Sustainable synthesis of acetals from glycerol as potential additives for biofuels under solvent-free conditions. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 10, p. 2132-2140, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1RE00557J>
- ²⁰¹ NATALINO, R.; VAREJÃO, E. V. V.; DA SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L.; FERNANDES, S. A. *p*-Sulfonic acid calix[n]arenes: the most active and water tolerant organocatalysts in esterification reactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 5, p. 1369–1375, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3cy01081c>
- ²⁰² REZENDE, T. R. M.; VAREJÃO, J. O. S.; SOUSA, A. L. L. A.; CASTAÑEDA, S. M. B.; FERNANDES, S. A.; Tetrahydroquinolines by the multicomponent Povarov reaction in water: Calix[n]arene-catalysed cascade process and mechanistic insights. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 2913–2922, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8ob02928h>
- ²⁰³ GUTSCHE, C. D.; BAUER, L. J. Calixarenes 13. The conformational properties of calix[4]arenes, calix[6]arenes, calix[8]arenes, and oxacalixarenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 21, p. 6052-6059, 1985. <https://doi.org/10.1021/ja00307a038>
- ²⁰⁴ GUTSCHE, C. D.; DHAWAN, B.; CHEN, S. Calixarenes, 19. Studies of the formation of calixarenes via condensation of *p*-alkylphenols and formaldehyde. **Macromolec. Chemical Physics**, v. 188, n. 5, p. 921-950, 1987. <https://doi.org/10.1002/macp.1987.021880501>

- 205 GUTSCHE, C. D.; LIN, L. Calixarenes 12: The synthesis of functionalized calixarenes. **Tetrahedron**, v. 42, n. 6, p. 1633-1640, 1986. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)87580-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)87580-3)
- 206 GUTSCHE, Carl David. **Calixarenes: an introduction**. Royal Society of Chemistry, 2008.
- 207 Leijenhurst, E.J.; Wolters, W.; van de Beld, L.; Prins, W. Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: Review and experiments. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 96-111, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.026>
- 208 Usino, D. O.; Ylittervo, P.; Moreno, A.; Sipponen, M. H.; Richards, T. Primary interactions of biomass components during fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, p. 105297-105306, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105297>
- 209 WU, S.; SHEN, D.; HU, J.; ZHANG, H.; XIAO, R. Cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 209-217, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.012>
- 210 ABOELELA, D.; SALEH, H.; ATTIA, A. M.; ELHENAWY, Y.; MAJOZI, T.; BASSYOUNI, M. Recent Advances in Biomass Pyrolysis Processes for Bioenergy Production: Optimization of Operating Conditions. **Sustainability**, v. 15, n. 14, p. 11238, 2023. <https://doi.org/10.3390/su151411238>
- 211 CHENG, H.; WU, S.; HUANG, J.; ZHANG, X. Direct evidence from in situ FTIR spectroscopy that o-quinonemethide is a key intermediate during the pyrolysis of guaiacol. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 2531-2537, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0194-0>
- 212 JI, Q.; YU, X.; WU, P.; YAHOU, A. E. A.; CHEN, L.; MUSTAPHA, A. T.; ZHOU, C. Pretreatment of sugarcane bagasse with deep eutectic solvents affect the structure and morphology of lignina. **Industrial Crops and Products**, v. 173, p. 114108-114119, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114108>
- 213 CAO, H.; YANG, Y.; CHEN, X.; LIU, J.; CHEN, C.; YUAN, S.; YU, L. Synthesis of selenium-doped carbon from glucose: An efficient antibacterial material against Xcc. **Chinese Chemical Letters**, n. 31, p. 1887-1889, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.027>
- 214 TONG, X.; MA, Y.; Li, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1, p. 1-13, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>
- 215 WANG, J.; XI, J.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Recent advances in heterogeneous catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural via green routes. **Science China Chemistry**, v. 60, p. 870-886, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9035-1>
- 216 TEONG, S. P.; YI, G.; ZHANG, Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2015-2026. <https://doi.org/10.1039/C3GC42018C>
- 217 ZHOU, C.; ZHAO, J.; YAGHOB, A. E. A.; MA, H.; YU, X.; HU, J.; BAO, X.; LIU, S. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and

- catalysts: Reaction kinetics and mechanism. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 2, 477–487, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.07.005>
- ²¹⁸ XU, C.; PAONE, E.; RODRÍGUEZ-PADRÓN, D.; LUQUE, R.; MAURIELLO, F. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Society Reviews**, v. 49, p. 4273-4306, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CS00041H>
- ²¹⁹ PARVEEN, F.; UPADHYAYULA, S. (2017) Efficient conversion of glucose to HMF using organocatalysts with dual acidic and basic functionalities - A mechanistic and experimental study. **Fuel Processing Technology**, 162, 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.021>
- ²²⁰ DÜLL, G. Action of oxalic acid on inulin. **Chem. Ztg**, v. 19, p. 216-220, 1895.
- ²²¹ KIERMAYER, J. A derivative of furfuraldehyde from laevulose. **Chem. Ztg**, v. 19, p. 1003-1006, 1895.
- ²²² WATANABE, M.; AIZAWA, Y.; IIDA, T.; NISHIMURA, R.; INOMATA, H. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 150-156, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.007>
- ²²³ CHHEDA, J. N.; LESHKOV, Y. R.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342-350, 2007. <https://doi.org/10.1039/B611568C>
- ²²⁴ FAN, C.; GUA, H.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, S.; WANG, X. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2659-2665, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.004>
- ²²⁵ MOLINA, M. J. G.; AHMAD, N. H.; MÉRIDA-MORALES, S.; GARCIA-SANCHO, C.; MINTOVA, S.; ENG-POH, N.; MAIRELES-TORRES, P. Selective conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by using L-type zeolites with different morphologies. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 1073-1089, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9121073>
- ²²⁶ TEMPELMAN, C.; JACOBS, U.; HUT, T.; PINA, E. P.; MUNSTER, M.; CHERKASOV, N.; DEGIRMENCI, V. Sn exchanged acidic ion exchange resin for the stable and continuous production of 5-HMF from glucose at low temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 588, p. 117267-117275, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117267>
- ²²⁷ ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; SCHOUTEN, J. C.; SCHAAF, J.; NIJHUIS, T. A. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 37-46, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.028>
- ²²⁸ RECIO, M. M.; GONZÁLEZ, J. S.; TORRES, P. M. Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 22-30, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.120>

- ²²⁹ ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. (2011) Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride. **Bioresource Technology**, 102, 3970-3972. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.098>
- ²³⁰ HU, L.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S. (2012) 12-Tungstophosphoric acid/boric acid as synergetic catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Biomass and Bioenergy**, 47, 289-294. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.032>
- ²³¹ UTAMI, S. P.; AMIN, N. S. (2013) Optimization of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural using [BMIM]Cl with ytterbium triflate. **Industrial Crops and Products**, 41, 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.036>
- ²³² HU, L.; WU, Z.; XU, J.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 137-144, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.057>
- ²³³ GUO, W.; ZUO, M.; ZHAO, J.; LI, C.; XU, Q.; XU, C.; WU, H.; SUN, Z.; CHU, W. Novel Brønsted–Lewis acidic di-cationic ionic liquid for efficient conversion carbohydrate to platform compound. **Cellulose**, v. 27, n. 12, p. 6897-6908, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03275-7>
- ²³⁴ OOZEERALLY, R.; BURNETT, D. L.; CHAMBERLAIN, T. W.; WALTON, R. I.; DEGIRMENCI, V. Exceptionally efficient and recyclable heterogeneous metal–organic framework catalyst for glucose isomerization in water. **ChemCatChem**, v. 10, p. 706-709, 2018. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701825>
- ²³⁵ TAKAGAKI, A. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in water by using transition metal-oxide nanosheet aggregates. **Catalysts**, v. 9, n.10, p. 818-830, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9100818>
- ²³⁶ CHHABRA, T.; BAHUGUNA, A.; DHANKHAR, S. S.; NAGARAJA, C. M.; KRISHNAN, V. Sulfonated graphitic carbon nitride as a highly selective and efficient heterogeneous catalyst for the conversion of biomass-derived saccharides to 5-hydroxymethylfurfural in green solvents. **Green Chemistry**, v. 21, p. 6012-6026, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9GC02120E>
- ²³⁷ HUANG, F.; JIANG, T.; DAI, H.; XU, X.; JIANG, S.; CHEN, L.; FEI, Z.; DYSON, P. J. Transformation of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over regenerated cellulose supported Nb₂O₅·nH₂O in aqueous solution. **Catalysis Letters**, v. 150, p. 2599-2606, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03160-9>
- ²³⁸ GONG, J.; KATZ, M. J.; KERTON, F. M. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using zirconium-containing metal-organic frameworks using microwave heating. **RSC Advances**, v. 8, p. 31618-31627, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA06021E>
- ²³⁹ ZHANGM W.; ZHU, Y.; XU, H.; GABORIEAU, M.; HUANG, J.; JIANG, Y. Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural on zirconia: Tuning surface sites by calcination temperatures. **Catalysis Today**, v. 351, p. 133-140, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.002>
- ²⁴⁰ HERBST, A.; JANIÁK, C. Selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) instead of levulinic acid with MIL-101Cr MOF-derivatives. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 7958-7967, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01399F>

- 241 SANSUK, S.; SUBSADSANA, M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using H-Beta catalyst treated with phosphoric acid in one-pot biphasic solvent system. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 41, n. 22, p. 2769-2777, 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1576072>
- 242 SU, Y.; CHANG, G.; ZHANG, Z.; XING, H.; SU, B.; YANG, Q.; REN, Q.; YANG, Y.; BAO, Z. Catalytic dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural with a bifunctional metal-organic framework. **AIChE Journal**, v. 62, n. 12, p. 4403-4417, 2016. <https://doi.org/10.1002/aic.15356>
- 243 OHARA, M.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, n. 1-2, p. 149-155, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.040>
- 244 BEHERA, G. C.; PARIDA, K. M. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: a significant biomass conversion over tin-promoted vanadium phosphate (Sn-VPO) catalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 12, p. 3278-3285, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CY00481C>
- 245 SHIMIZU, S.; SHIMADA, N.; SASAKI, Y. Mannich-type reactions in water using anionic water-soluble calixarenes as recoverable and reusable catalysts. **Green Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 608-614, 2006. <https://doi.org/10.1039/B603962F>
- 246 SANTOS, M. S. S.; COLNAGO, L. A. Validação de método quantitativo por RMN de ¹H para análises de formulações farmacêuticas. **Química Nova**, v. 36, p. 324-330, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200020>
- 247 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.
- 248 ZHANG, J.; WEITZ, E. An *in situ* NMR study of the mechanism for the catalytic conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural and then to levulinic acid using ¹³C labeled *D*-fructose. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1211-1218, 2012. <https://doi.org/10.1021/cs300045r>
- 249 LESHKOV, Y. R.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M. E. Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 8954-8957, 2010. <https://doi.org/10.1002/ange.201004689>
- 250 QI, X.; LIU, N.; LIAN, Y. Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose. **RSC Advances**, v. 5, p. 17526-17531, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4RA15296D>
- 251 GOMES, F. N. D. C.; MENDES, F. M. T.; SOUZA, M. M. V. M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid. **Catalysis Today**, v. 279, n. 2, p. 296-304, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.018>
- 252 Gupta, D.; Saha, B. Dual acidic titania carbocatalyst for cascade reaction of sugar to etherified fuel additives. **Catalysis Communications**, v. 110, p. 46-50, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.026>
- 253 Ståhlberg, T.; Rodriguez-Rodriguez, S.; Fristrup, P.; Riisager, A. Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric

- acid as a promoter. **Chemistry–A European Journal**, v. 17, n. 5, p. 1456-1464, 2011. <https://doi.org/10.1002/chem.201002171>
- ²⁵⁴ Wang, T.; Glasper, J. A.; Shanks, B. H. Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 214-221, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.037>
- ²⁵⁵ Choudhary, V.; Mushrif, S.H.; Ho, C.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Marinkovic, N.S.; Frenkel, A.I.; Sandler, S.I.; Vlachos, D.G. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 10, p. 3997-4006, 2013. <https://doi.org/10.1021/ja3122763>
- ²⁵⁶ ROMÁN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M. E. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water. **Angewandte Chemie**, v. 122, n. 47, p. 9138-9141, 2010. <https://doi.org/10.1002/anie.201004689>
- ²⁵⁷ LI, X.; XU, R.; YANG, J.; NIE, S.; LIU, D.; LIU, Y.; SI, C. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 184-197, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.082>
- ²⁵⁸ ANTAL JR, M. J.; MOK, W. S.; RICHARDS, G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from *D*-fructose and sucrose. **Carbohydrate research**, v. 199, n. 1, p. 91-109, 1990. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(90\)84096-D](https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84096-D)
- ²⁵⁹ AMARASEKARA, A. S.; WILLIAMS, T. D.; EBEDE, C. C. Mechanism of the dehydration of *D*-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study. **Carbohydrate research**, v. 343, n. 18, p. 3021-3024, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.09.008>
- ²⁶⁰ LOERBROKS, C.; VAN RIJN, J.; RUBY, M. P.; TONG, Q.; SCHÜTH, F.; THIEL, W. Reactivity of metal catalysts in glucose–fructose. **Chemistry: A European Journal**, n. 20, p. 1-13, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201402437>

8. APÊNDICE

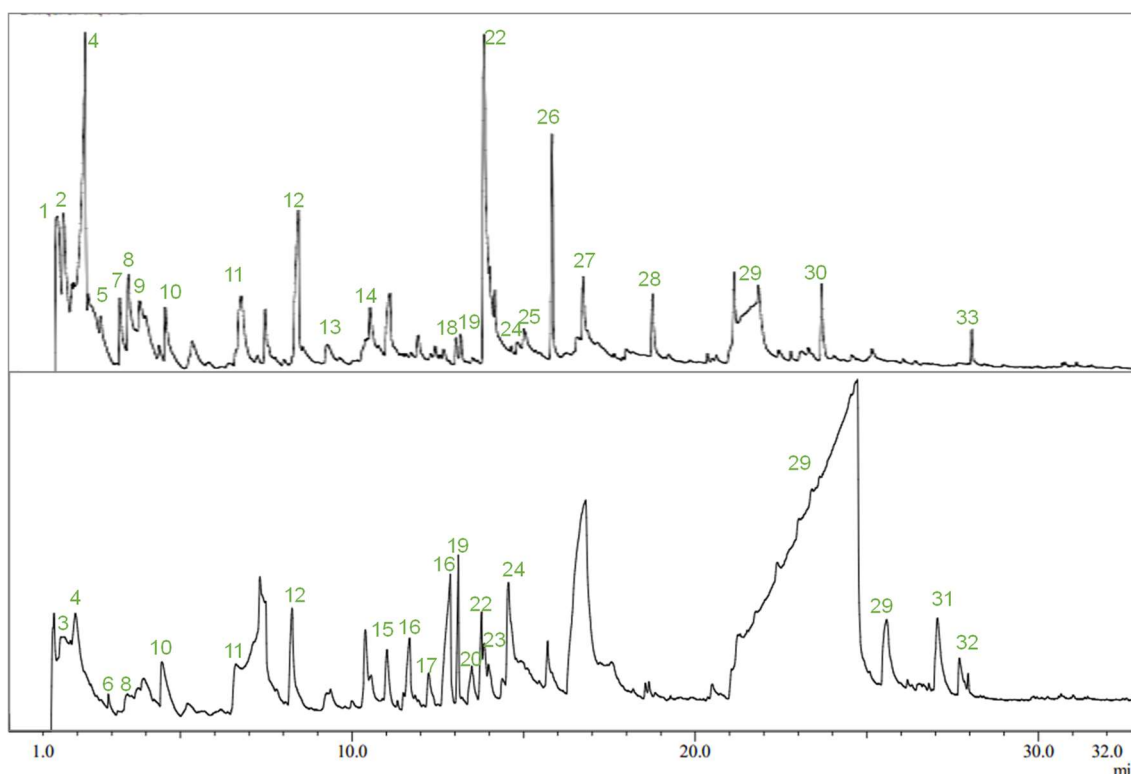


Figura 43: Cromatograma Py-CG-EM do bagaço de cana a) sem pré-tratamento b) pré-tratado com DES [Ch]Cl/ác. lát. com os respectivos compostos identificados.

Tabela 10: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise do bagaço da cana de açúcar

Píco	Compostos	% Área dos compostos formados na pirólise do bagaço de cana	
		Sem pré-tratamento	DES
1	Carbon dioxide	7,86	-
2	Hydrogen azide	3,99	-
3	5-amino-6-nitrosopyrimidine-2,4(1H,3H)-dione	-	0,54
4	Acetic acid	13,65	0,84
5	2,3-dihydro-1,4-dioxine	0,54	-
6	methyl 2-hydroxypropanoate	-	0,1
7	Propargyl alcohol	2,57	-
8	2-acetoxyacetic acid	2,94	0,3
9	methyl 2-oxopropanoate	1,24	-
10	Furfural	3,04	1,03
11	cyclopentane-1,2-dione	6,83	0,94
12	2,2-diethyl-3-methyloxazolidine	9,62	1,33
13	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	1,42	-
14	2-methoxyphenol	4,98	-
15	Levogluconenone	-	0,75
16	(3S,6S)-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione	-	0,84
17	3,5-dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran-4-one	-	0,55
18	2-methoxy-5-methylphenol	0,57	-
19	3-methylbutanoyl cyanide	0,69	1,17
20	3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	-	0,7
21	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	-	0,49
22	2,3-dihydrobenzofuran	16,8	0,19
23	2,3-Anhydro-D-mannose	-	0,18
24	5-hydroxymethylfurfural	0,46	1,69
25	4-ethyl-2-methoxyphenol	0,8	-
26	1-(4-hydroxy-2-methylphenyl)ethan-1-one	5,9	-
27	2,6-dimethoxyphenol	2,25	-
28	trans-Isoeugenol	2,31	-
29	Levogluconan	8,28	85,98
30	4-allyl-2,6-dimethoxyphenol	2,56	-
31	1,6-Anhydro-beta-D-glucofuranose	-	1,93
32	alpha-D-Glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl	-	0,45
33	palmitic acid	0,7	-
TOTAL		100	100

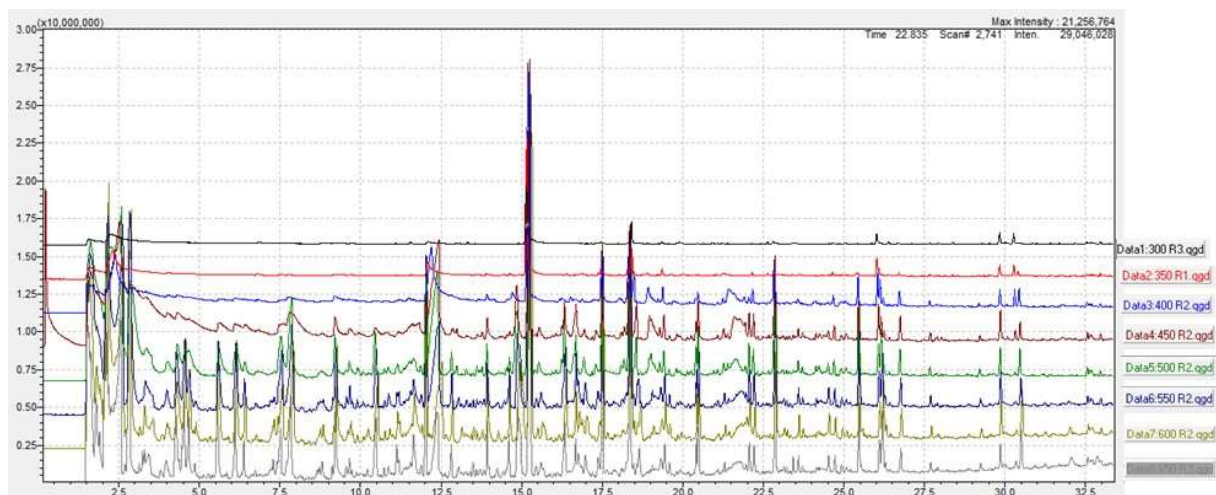
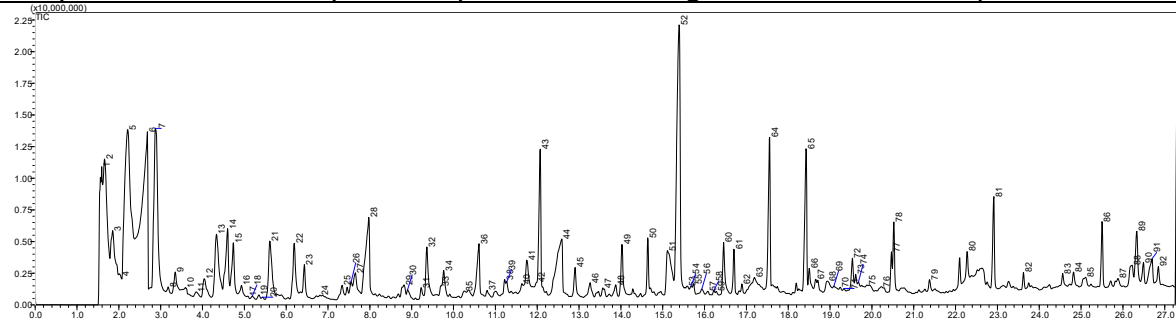


Figura 44: Comparação dos pirogramas obtidos após pirólise rápida da serragem do bambu a 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 e 650 °C, respectivamente.

Tabela 11: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise da serragem de bambu sem pré-tratamento

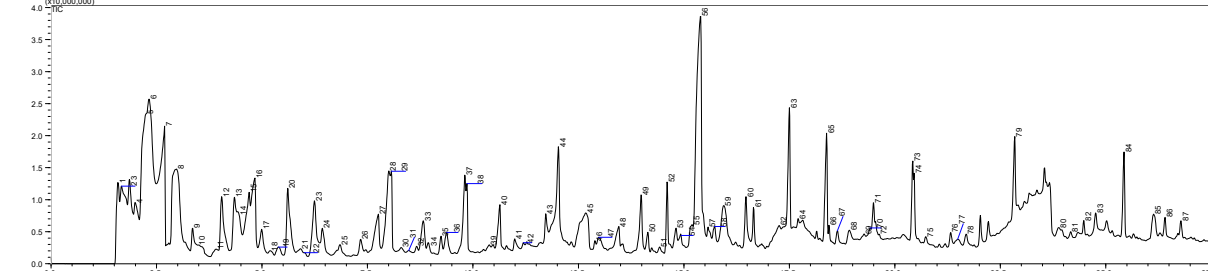


Pico	Ret. time	Area (%)	Compound	Similarity
1	1.591	3.62	Carbon dioxide	91
2	1.659	5.24	Glycidol	77
3	1.853	3.23	Acetone	91
4	2.042	0.61	Formic acid	91
5	2.212	10.12	hydroxyacetaldehyde	96
6	2.680	9.73	Acetic acid	96
7	2.877	6.13	1-hydroxypropan-2-one	97
8	3.179	0.15	pentane-2,3-dione	92
9	3.348	0.45	2,3-dihydro-1,4-dioxine	86
10	3.592	0.18	Propanoic acid	93
11	3.848	0.16	(E)-pent-3-en-2-one	85
12	4.043	0.57	pent-1-en-3-one	84
13	4.334	2.25	2-oxobutyl acetate	88
14	4.599	1.80	Succindialdehyde	92
15	4.738	1.28	Methyl 2-oxopropanoate	93
16	4.930	0.29	piperidine-2-carboxylic acid	79
17	5.083	0.05	Crotonic acid	79
18	5.190	0.08	furane-3-carbaldehyde	92
19	5.349	0.09	hepta-1,6-dien-4-ol	86
20	5.435	0.04	6,7-dihydropyrido[2,3-d]pyridazine-5,8-dione	77
21	5.610	1.61	furane-3-carbaldehyde	94
22	6.191	1.38	furane-3-ylmethanol	85
23	6.434	0.70	2-oxopropyl acetate	94
24	6.805	0.28	cyclopent-4-ene-1,3-dione	94
25	7.336	0.16	2-methylcyclopent-2-en-1-one	87
26	7.553	0.25	Dihydrofuran-2(3H)-one	87
27	7.653	0.65	furane-2(5H)-one	91
28	7.975	2.68	cyclopentane-1,2-dione	96
29	8.817	0.39	7-methylundec-4-ene	74

30	8.902	0.21	3-methylcyclopent-2-en-1-one	96
31	9.227	0.20	4-methylfuran-2(5H)-one	74
32	9.362	1.12	Phenol	98
33	9.692	0.18	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	80
34	9.766	0.50	2,2-diethyl-3-methyloxazolidine	88
35	10.250	0.38	2,5-dimethylphenol	74
36	10.607	1.29	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	98
37	10.801	0.17	2,3-dimethylcyclopent-2-en-1-one	90
38	11.223	0.22	o-cresol	90
39	11.275	0.17	2,6-dimethylcyclohex-1-en-1-yl acetate	82
40	11.625	0.20	3-cyanoallyl acetate	78
41	11.752	0.82	p-Cresol	93
42	11.975	0.29	2-methylpentyl furan-2-carboxylate	78
43	12.071	2.40	Guaiacol	98
44	12.588	2.72	Cyclopropylmethanol	86
45	12.906	0.55	3-ethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	94
46	13.265	0.31	1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one	81
47	13.569	0.21	2,5-dimethylphenol	79
48	13.876	0.20	7-methyl-1,4-dioxaspiro[2.4]heptan-5-one	88
49	14.027	0.95	4-ethylphenol	79
50	14.644	0.65	5-methylguaiacol	96
51	15.115	1.85	Catechol	97
52	15.393	7.76	2,3-dihydrobenzofuran	91
53	15.583	0.04	5-oxocyclooctyl acetate	72
54	15.676	0.02	2,3-Anhydro-d-mannosan	69
55	15.737	0.06	3,4-Dimethoxytoluene	75
56	15.935	0.09	Hexahydroindeno[3a,4-b]oxiren-2(1aH)-one	69
57	16.081	0.05	4-isopropylcyclohex-2-en-1-one	81
58	16.223	0.04	(E)-2-methyl-3-(2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl)prop-2-en-1-ol	71
	16.280	0.02	2-methyl-4-(propan-2-ylidene)cyclopentane-1-carbaldehyde	68
59				
60	16.457	1.01	3-methoxycatechol	92
61	16.704	0.65	4-ethylguaiacol	93
62	16.894	0.18	(E)-N-(4-hydroxyphenethyl)-2-methylbut-2-enamide	74
63	17.193	0.90	3-methylcatechol	78
64	17.554	2.39	4-Hydroxy-3-methylacetophenone	89
65	18.428	2.65	Syringol	95
66	18.503	0.45	Eugenol	86

67	18.659	0.36	3,4-dimethoxyphenol	78
68	18.938	0.30	4-hydroxybenzaldehyde	91
69	19.093	0.04	3-((4,4-dimethylpentan-2-yl)oxy)butan-2-ol	79
70	19.242	0.03	4-ethylcatechol	83
71	19.336	0.03	isoeugenol	78
72	19.534	0.48	Vanillin	93
73	19.613	0.09	Isoeugenol	93
74	19.680	0.03	5-methoxy-2,3-dimethylphenol	76
75	19.883	0.16	2-methylterephthalaldehyde	68
76	20.228	0.19	1-propoxynonane	71
77	20.467	0.53	1,2,4-Trimethoxybenzene	83
78	20.524	0.88	trans-Isoeugenol	97
79	21.378	0.18	Acetoguaicone	92
80	22.277	3.73	Levoglucozan	77
81	22.913	1.39	2,5-dimethoxy-4-methylbenzaldehyde	80
82	23.624	0.20	4-allylsyringol	90
83	24.561	0.19	4-allylsyringol	88
84	24.820	0.21	syringaldehyde	92
85	25.108	0.30	Guaiacylacetone	65
86	25.503	0.91	4-allylsyringol	90
87	25.884	0.24	Octadec-6-enoic acid	89
88	26.218	0.67	Coniferaldehyde	79
89	26.331	1.23	Guaiacylacetone	84
90	26.491	0.41	Tetradecanoic acid	92
91	26.696	0.82	palmitic acid	94
92	26.848	0.33	Desaspidinol	80

Tabela 12: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise da serragem de bambu lixiviada com água

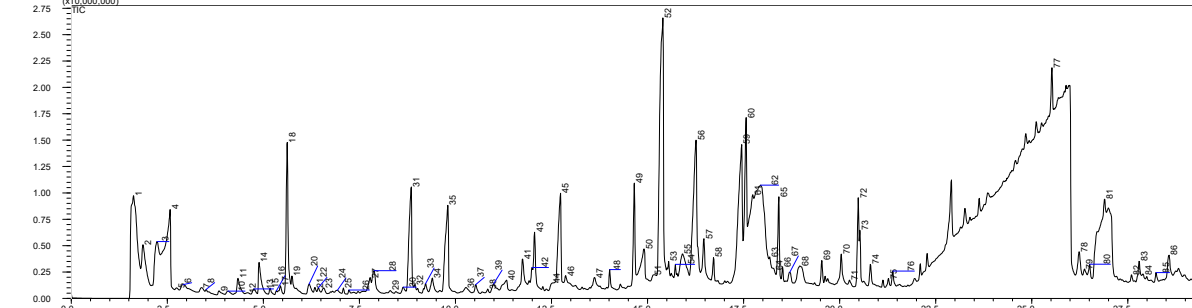


Pic o	Ret time	Area (%)	Compound	Similarit y
1	1.586	1.63	Carbon dioxide	80
2	1.669	3.07	Methanol	88
3	1.858	2.28	butan-2-one	91
4	1.993	1.59	Methylhydrazine	95
5	2.242	5.18	Methanol	89
6	2.322	6.26	1-hydroxybutan-2-one	83
7	2.689	4.69	Acetic acid	96
8	2.973	3.95	1-hydroxypropan-2-one	97
9	3.354	0.27	2,3-dihydro-1,4-dioxine	88
10	3.467	0.31	Propanoic acid	83
11	3.911	0.25	Ethyl cyclopropanecarboxylate	87
12	4.044	1.26	pent-1-en-3-one	89
13	4.347	1.26	1-hydroxypropan-2-one	88
14	4.458	0.95	2-ethylbutyl acetate	83
15	4.695	1.84	Propanal	89
16	4.830	2.08	Methyl 2-oxopropanoate	93
17	4.992	0.53	5-(cyclohexylmethyl)pyrrolidin-2-one	82
18	5.190	0.11	furan-3-carbaldehyde	90
19	5.388	0.22	hepta-1,6-dien-4-ol	85
20	5.611	1.55	Furfural	92
21	5.913	0.10	1-nitrosopyrrolidine	83
22	5.999	0.05	methyl acrylate	87
23	6.243	1.48	furan-3-ylmethanol	84
24	6.430	0.60	2-oxopropyl acetate	91
25	6.848	0.39	2,2'-bioxirane	84
26	7.337	0.21	oxiran-2-ylmethyl methacrylate	89
27	7.756	0.95	furan-2(5H)-one	92
28	8.000	2.36	cyclohex-2-en-1-ol	84
29	8.065	0.63	cyclopentane-1,2-dione	98
30	8.298	0.11	3-methylenepentan-2-one	81

31	8.479	0.04	2-(2-hydroxy-3-oxobutan-2-yl)-2,5-dimethylfuran-3(2H)-one	78
32	8.666	0.10	(3S,3aR,6aR)-3-(1,3-dioxolan-2-yl)-3,3a,4,6a-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]furan-1-one	68
33	8.822	0.68	2,2,3,3-Tetraethyloxirane	77
34	8.967	0.16	5-acetyldihydrofuran-2(3H)-one	81
35	9.243	0.26	5-acetyldihydrofuran-2(3H)-one	78
36	9.375	0.48	Phenol	97
37	9.809	1.48	2H-Pyran-2,6(3H)-dione	89
38	9.856	0.63	2,2-diethyl-3-methyloxazolidine	87
39	10.387	0.13	2-(tert-butyl)-1,3-dimethylaziridine	80
40	10.638	0.71	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	98
41	10.990	0.26	2-methylpent-2-enoic acid	82
42	11.196	0.09	O-cresol	90
43	11.727	0.32	p-Cresol	98
44	12.026	1.97	Guaiacol	92
45	12.674	2.07	Cyclopropylmethanol	85
46	12.892	0.11	3-ethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	92
47	12.981	0.30	Maltol	83
48	13.457	0.45	1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-one	79
49	13.987	0.97	4-ethylphenol	75
50	14.146	0.29	4-chlorophenyl octyl oxalate	80
51	14.425	0.12	2-isopentyl-5-propyltetrahydrofuran	70
52	14.604	0.82	5-methylguaiacol	97
53	14.813	0.62	Heptanal	81
54	14.933	0.37	3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	79
55	15.195	0.50	Catechol	94
56	15.396	7.52	2,3-dihydrobenzofuran	91
57	15.567	0.51	2-acetoxyoctanoic acid	80
58	15.727	0.40	Pent-4-en-1-yl hexanoate	78
59	15.945	1.66	4-allylsyringol	77
60	16.471	0.86	3-methoxycatechol	93
61	16.652	0.46	4-ethylguaiacol	93
62	17.259	0.97	Bicyclopentyl-1'-en-1-ol	69
63	17.501	1.71	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	88
64	17.709	1.17	3-Methoxy-5-methylphenol	77
65	18.382	1.59	Syringol	95
66	18.440	0.15	Eugenol	93
67	18.639	0.15	4-((4-(hydroxymethyl)-2-methoxyphenoxy)methyl)-2-methoxyphenyl acetate	75

68	18.920	0.40	4-hydroxybenzaldehyde	89
69	19.271	0.12	Carbofurane	70
70	19.415	0.13	Coniferaldehyde	75
71	19.494	0.44	Vanillin	92
72	19.629	0.05	2,3,5-trimethylbenzene-1,4-diol	78
73	20.423	0.94	1,2,4-Trimethoxybenzene	83
74	20.456	0.51	trans-Isoeugenol	92
75	20.732	0.10	4-propylguaiaicol	89
76	21.324	0.16	Acetoguaicone	91
77	21.488	0.20	3-methoxy-2,5,6-trimethylphenol	72
78	21.691	0.22	Desaspidinol	79
79	22.840	16.26	Levoglucosan	72
80	23.884	0.31	3-Acetoxy-pentadecane	70
81	24.169	0.11	1,2-dimethoxy-4-(2-methoxyvinyl)benzene	71
82	24.479	0.13	4-allylsyringol	90
83	24.759	0.25	syringaldehyde	92
84	25.432	1.07	4-allylsyringol	92
85	26.134	0.61	Acetosyringone	86
86	26.404	0.31	Tetradecanoic acid	77
87	26.780	0.19	Desaspidinol	82
88	27.681	0.25	Acetosyringone	74

Tabela 13: Identificação com base nas bibliotecas de dados espectrais de massa NIST (2005, 2008, 2011 e 2014) e Wiley 7v100 e porcentagem das áreas dos compostos formados a partir da pirólise da serragem de bambu pré-tratada com CX4SO₃H



Pico	Ret time	Area (%)	Compound	Similarity
1	1.620	2.77	Carbon dioxide	92
2	1.867	1.04	3-oxobutanenitrile	89
3	2.233	1.13	Methanol	90
4	2.572	1.98	Acetic acid	96
5	2.742	0.02	but-2-enal	92
6	2.911	0.09	1-hydroxypropan-2-one	96
7	3.391	0.06	furan-2-ylmethylene dipropionate	68
8	3.511	0.01	Methacrylic anhydride	95
9	3.845	0.05	(E)-pent-3-en-2-one	92
10	4.079	0.05	penta-1,4-dien-3-one	82
11	4.338	0.17	2-acetoxyacetic acid	90
12	4.590	0.02	(Z)-1-isopropoxyprop-1-ene	84
13	4.755	0.06	Methyl 2-oxopropanoate	92
14	4.888	0.36	Ethyl pipecolate	83
15	5.173	0.05	furan-3-carbaldehyde	97
16	5.337	0.03	furan-3-ylmethanol	86
17	5.444	0.07	Methyl 5-oxopentanoate	79
18	5.621	1.22	furan-3-carbaldehyde	97
19	5.745	0.10	cyclopent-4-ene-1,3-dione	86
20	6.191	0.11	6-hydroxyhexan-2-one	84
21	6.341	0.03	2-propylfuran	86
22	6.431	0.03	hex-4-en-2-one	83
23	6.568	0.07	(1,3-dioxolan-4-yl)methanol	90
24	6.924	0.05	Tert-butyl 3-oxobutanoate	72
25	7.082	0.04	1H-imidazol-2-yl acetate	85
26	7.228	0.03	5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	92
27	7.777	0.14	2,2-bis(hydroxymethyl)propane-1,3-diol	79
28	7.880	0.27	cyclopentane-1,2-dione	96

	8.302	0.03	6,6-dimethyl-5,7-dioxaspiro[2.5]octane-4,8-	76
29			dione	
30	8.639	0.08	N-Ethylformamide	84
31	8.846	1.21	N-carbamoylacrylamide	79
32	8.938	0.03	4-methylhepta-1,6-dien-4-ol	88
33	9.221	0.07	4-methylpyrimidin-2(1H)-one	74
34	9.398	0.17	Phenol	97
35	9.801	1.14	2,2-diethyl-3-methyloxazolidine	90
36	10.273	0.09	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	76
37	10.528	0.06	2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	97
38	10.840	0.03	3-Isopropoxybenzaldehyde	65
39	10.989	0.16	Isosorbide Dinitrate	77
40	11.330	0.14	4,5-dimethyl-1,3-dioxol-2-one	87
41	11.746	0.24	p-Cresol	94
42	11.992	0.14	N-glycyl-N-methylglycine	78
43	12.058	0.42	Guaiacol	98
44	12.500	0.11	2,3-Dimethylfumaric acid	79
45	12.732	1.10	Levoglucosenone	96
46	12.867	0.07	Maltol	94
	13.620	0.09	3,5-dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran-	92
47			4-one	
48	14.014	0.10	4-ethylphenol	98
49	14.655	0.71	5-methylguaiacol	96
50	14.908	0.57	3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	89
51	15.142	0.10	Catechol	78
52	15.397	4.14	2,3-dihydrobenzofuran	84
53	15.549	0.16	5,6-dimethyl-2,3-dihydro-1,4-dioxine	85
54	15.723	0.15	2,5-dihydro-1H-pyrrole	85
55	15.911	0.72	5-Hydroxymethylfurfural	86
56	16.262	2.35	1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta-d-ribose	85
57	16.465	0.47	3-methoxycatechol	95
58	16.718	0.15	4-ethylguaiacol	93
59	17.447	2.31	1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta-d-ribose	87
60	17.564	1.55	4-Hydroxy-2-methylacetophenone	89
61	17.737	1.70	3-Methoxy-5-methylphenol	85
62	17.943	4.04	Maltose	80
63	18.183	0.22	4-allylphenol	90
	18.300	0.16	4-(1-acetyl-2,2-dimethylcyclopentyl)but-3-en-	61
64			2-one	
65	18.416	0.60	Syringol	95

66	18.514	0.08	Eugenol	95
67	18.705	0.10	3,4-dimethoxyphenol	76
68	18.965	0.35	d-Ribo-hexos-3-ulose	64
69	19.536	0.16	Vanillin	94
70	20.041	0.20	1,3-Di-O-acetyl-alpha-beta-d-ribose	89
71	20.257	0.07	4-hydroxy-6-(2-oxopropyl)-2H-pyran-2-one	77
72	20.484	0.57	1,2,4-Trimethoxybenzene	84
73	20.527	0.25	trans-Isoeugenol	92
74	20.802	0.15	4-propylguaiacol	92
75	21.270	0.06	6-Methoxy-3-methylbenzofuran	76
76	21.382	0.12	Acetoguaicone	95
77	25.525	57.17	Levoglucofan	84
78	26.233	0.25	Acetosyringone	86
79	26.374	0.05	Methyl 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate	84
80	26.508	0.11	Tetradecanoic acid	87
81	26.896	4.06	1,6-Anhydro-beta-D-glucopyranose	86
82	27.597	0.05	1,5-Anhydro-2-deoxyhex-1-enitol	75
83	27.795	0.19	Acetosyringone	79
84	27.908	0.06	(2Z,9E)-heptadeca-2,9-dien-4,6-dien-8-ol	59
85	28.235	0.08	Pentadecanoic acid	89
86	28.572	0.24	p-Hydroxycinnamic acid	93
