

ILIANE RODRIGUES DE OLIVEIRA

Avaliar a geração de furfural na rota de produção do etanol proveniente do eucalipto

Iliane Rodrigues de Oliveira

Avaliar a geração de furfural na rota de produção do etanol proveniente do eucalipto

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica - Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone

Guaratinguetá - SP
2021

Oliveira, Iliane Rodrigues de

O48a Avaliar a geração de furfural na rota de produção do etanol proveniente do eucalipto / Iliane Rodrigues de Oliveira – Guaratinguetá, 2021.
67 f : il.

Bibliografia: f. 59-67

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

1. Etanol. 2. Hemicelulose. 3. Eucalipto. I. Título.

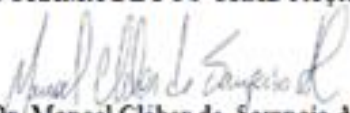
CDU 547.262(043)

ILIANE RODRIGUES DE OLIVEIRA

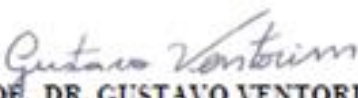
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

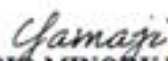

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/Itapeva
participou por videoconferência



PROF^a Dra. CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
UNESP/Itapeva
participou por videoconferência


PROF. DR. FABIO MINORU YAMAJI
UFscar
participou por videoconferência

Agosto de 2021

DADOS CURRICULARES

ILIANE RODRIGUES DE OLIVIERA

NASCIMENTO	23.10.1996 – Itapeva / SP
FILIAÇÃO	Ana Rosa Gonçalves Rodrigues Ili de Oliveira
2014/2018	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeira na Universidade Estadual Paulista do Campus de Itapeva.
2019/2021	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – número do processo 88887.480919/2020-00.

RESUMO

Na busca pelo total aproveitamento da biomassa e sua energia, a biorrefinaria permite a separação de hemiceluloses da biomassa lignocelulósica e fabricação de produtos de alto valor agregado. Compostos importantes, como o furfural, podem ser obtidos durante a etapa de pré-tratamento da madeira. Considerando o rendimento de remoção de hemiceluloses através do uso de auto-hidrólise, a integração da produção de furfural ao processo produtivo do bioetanol a partir da madeira de eucalipto, objeto desse estudo, se mostra interessante. Para tanto, foram utilizados cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* provenientes da região de Itapeva-SP. Antes da auto-hidrólise foi realizada a caracterização dos cavacos. A auto-hidrólise foi realizada nas temperaturas de 160, 165 e 170°C, com tempos de 15, 30 e 45 min. Para a quantificação de furfural foram utilizados dois métodos: análise HPLC (High Performance Liquid Chromatography) e o método volumétrico brometo-bromato. Com base nos resultados obtidos da análise HPLC foi verificado que a relação entre tempo e temperatura que se mostra mais vantajosa, para remoção de hemicelulose e consequente produção de furfural foi 170°C com 45 min, devido ao observando aumento de 55,9% na remoção de xilose com acréscimo de 5°C na temperatura (165 para 170°C), e somente 14,3% na remoção de glicose, nas mesmas condições. Havendo a possibilidade de aumento dessa temperatura de pré-tratamento para trabalhos futuros. Os resultados indicaram que o método volumétrico se mostrou inadequado para a determinação do teor de furfural no licor da auto-hidrólise utilizado sob tais condições, devido à grande variação apresentada entre os resultados.

PALAVRAS-CHAVES: Auto-hidrólise. Biorrefinaria. Etanol. Furfural. Hemiceluloses.

ABSTRACT

Biorefinery allows separation of hemicelluloses from lignocellulosic biomass and manufacture of products with high added value. In this context, considering the yields of removing hemicelluloses through use of auto-hydrolysis, in addition to environmental and economic advantages, coupled with the fact that important compounds such as furfural can be obtained during pre-treatment stage, the integration of furfural production the processing of bioethanol from eucalyptus wood, the object of this study, is interesting. For this purpose, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* chips from the region of Itapeva-SP were used. The characterization of chips was carried out before the auto-hydrolysis process. Auto-hydrolysis was performed at temperatures of 160, 165 and 170°C, with times of 15, 30 and 45 min. For furfural quantification, bromide-bromate volumetric method and HPLC (High Performance Liquid Chromatography) analysis were used. Based on the results obtained from the HPLC analysis, it was verified that the relationship between time and temperature that is most advantageous for the removal of hemicellulose and consequent production of furfural was 170°C with 45 min, because of the increase of 55.9% in the removal of xylose with an rise of 5°C in the temperature (165 to 170°C) observed, and only 14.3% in the removal of glucose, under the same conditions. With the possibility of increasing this pre-treatment temperature for future works. The results indicated that the bromide-bromate volumetric method is proved to be inadequate for determination of furfural content in autohydrolysis liquor used under such conditions, due to great variation presented between the results.

KEYWORDS: Biorefinery. Ethanol. Hemicelluloses. Auto-hydrolysis. Furfural.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Plataformas químicas obtidas a partir da biomassa.	14
Figura 2 – Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.....	15
Figura 3 – Relação da área plantada no Brasil em 2017 e 2018.....	17
Figura 4 – Distribuição das áreas plantadas no Brasil em 2018.....	18
Figura 5 – Produção mundial de etanol no mundo, período 2007-2019.....	20
Figura 6 – Esquema da produção de etanol lignocelulósico.	22
Figura 7 – Produção de furfural a partir de hemicelulose.	28
Figura 8 – Etapas da hidrólise de hemicelulose para xilose.....	28
Figura 9 – Produção de alguns compostos a partir de furfural.....	32
Figura 10 – Outras aplicações do furfural.....	34
Figura 11 – Conversão de pentose em furfural.....	38
Figura 12 – Esquema de destilação para o método brometo-bromato.....	39
Figura 13 – Digestor RegMed utilizada na auto-hidrólise.	40
Figura 14 – Células individuais do digestor RegMed.....	41
Figura 15 – Destilação no método volumétrico.....	42
Figura 16 – Titulação do condensado.	44
Figura 17 – Amostras para análise HPLC.....	46
Figura 18 – Massa de glicose, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.	50
Figura 19 – Massa de xilose, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.	50
Figura 20 – Massa de glicose obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura. .	51
Figura 21 – Massa de xilose obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura...	51
Figura 22 – Massa de HMF, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.	53
Figura 23 – Massa de furfural, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.	54
Figura 24 – Massa de HMF obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.....	54
Figura 25 – Massa de furfural obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de madeiras de <i>Eucalyptus ssp.</i>	16
Tabela 2 – Propriedades físicas do furfural.....	25
Tabela 3 – Produção mundial de furfural.....	27
Tabela 4 – Resultados da auto-hidrólise sob diferentes condições.....	30
Tabela 5 – Consumo de furfural no mundo.....	35
Tabela 6 – Condições da auto-hidrólise.....	41
Tabela 7 – Condições da análise HPLC.....	46
Tabela 8 - Caracterização do cavaco utilizado.....	47
Tabela 9 – Rendimentos do processo de auto-hidrólise.....	48
Tabela 10 – Valores obtidos pelo método volumétrico para duas diferentes condições de tempo e temperatura.....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	BIORREFINARIA DA MADEIRA.....	13
3.1.1	Eucalipto	16
3.2	BIOETANOL.....	19
3.3	FURFURAL.....	25
3.3.1	Obtenção de furfural	26
3.3.2	Aplicações do furfural	31
3.3.3	Aspectos econômicos do furfural	35
3.3.4	Métodos de quantificação de furfural	36
3.3.4.1	High Performance Liquid Chromatography	36
3.3.4.2	Método volumétrico com brometo-bromato.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODO.....	40
4.1	AUTO-HIDRÓLISE.....	40
4.2	MÉTODO VOLUMÉTRICO BROMETO-BROMATO	42
4.3	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FURFURAL POR HPLC	45
4.3.1	Preparação da amostra para análise HPLC.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CAVACOS.....	47
5.2	QUANTIFICAÇÃO DE FURFURAL	48
5.2.1	Rendimento.....	48
5.2.2	Quantificação por análise HPLC	49
5.2.3	Método volumétrico brometo-bromato	56
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A madeira é amplamente aplicada na substituição de produtos provenientes de recursos não renováveis. Observa-se que a madeira de eucalipto vem apresentando grande aplicação na produção de biocombustíveis e bioprodutos de maneira geral, expandindo sua aplicação além dos produtos convencionais como madeira serrada, carvão vegetal e papel e celulose no contexto do mercado de produtos florestais (XU e ZHOU, 2007; LONGUE JÚNIOR, 2013).

O furfural é um químico de base biológica, derivado da fração de hemiceluloses de lignocelulósicos. Devido a sua aplicação na fabricação de diversos produtos, como fungicidas, óleos lubrificantes, nylon, além de ser precursor para a produção de álcoois, é considerado muito promissor (YAN et al., 2014).

A principal vantagem do furfural reside na sua obtenção a partir de fontes renováveis, espigas de milho, bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de linho e madeira, com rendimentos de 10-12%, 8-11%, 5-7% e 4-8%, respectivamente (WIN, 2005).

Tais resíduos agrícolas são ricos em hemiceluloses e estão disponíveis em grande quantidade, principalmente no Brasil. Sendo os principais meios de produção de furfural bagaço de cana-de-açúcar, com 25% de pentosanas, e espigas de milho, com 35% de pentosanas, que juntos representam 98% da fonte de furfural produzido (RIBEIRO et al., 2012). Como descrito pelo Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ), no seu relatório anual (2019), em 2018 o plantio de eucalipto representou aproximadamente 72,8% da área plantada no Brasil. Logo, seu estudo como matéria-prima para obtenção de furfural passa a ser uma alternativa interessante, principalmente ao se considerar que o teor de pentosanas no eucalipto se aproxima muito do teor de hemiceluloses (16,8-18,5% para o híbrido (*Eucalyptus urophilla* x *Eucalyptus grandis*), já que no eucalipto estas são compostas principalmente de pentoses (MOKFIENSKI et al., 2003).

A vantagem da obtenção de bioprodutos como o etanol, não reside somente no alcance de uma fonte de energia renovável, mas também na possibilidade de incorporação de métodos alternativos no processo produtivo para utilização de resíduos na obtenção de subprodutos (GAO et al., 2014).

A trajetória de obtenção de furfural, através da separação de hemiceluloses da biomassa, dá destaque à biorrefinaria como uma valiosa oportunidade de obtenção de um subproduto de extrema relevância (SOUZA et al., 2015), podendo o furfural ser retirado, como subproduto, na obtenção de bioetanol (SILVA et al., 2015).

Outro ponto importante que deve ser considerado é que no processo produtivo do bioetanol, na etapa de pré-tratamento a remoção de hemiceluloses é essencial. Pois, esta causará uma redução na eficiência da hidrólise da celulose, pela da geração de furfural em meio ácido (GÍRIO et al., 2010).

A auto-hidrólise, ou tratamento hidrotérmico, é utilizada no pré-tratamento da madeira, trabalhando com altas temperaturas e pressões. Nesse processo, não é necessária a inclusão de químicos (ácidos e bases), fazendo uso somente de água que atua como solvente eletrofílico em reações de hidrólise das hemiceluloses. Isso torna muito interessante esse tipo de pré-tratamento no contexto ambiental e econômico (BAÊTA, 2016).

Nesse cenário, considerando os rendimentos de remoção de hemiceluloses obtidos por autores, como Longue Júnior e Colodette (2011), através do uso de auto-hidrólise, além das vantagens ambientais e econômicas, aliado ao fato de que compostos relevantes como o furfural podem ser obtidos durante a etapa de pré-tratamento, como mencionado por Souza et al. (2015), a integração da produção de furfural ao processo produtivo do bioetanol a partir da madeira de eucalipto, objeto desse estudo, se mostra interessante.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo foi avaliar a viabilidade da obtenção de furfural, proveniente da madeira de eucalipto potencializando a produção de etanol, com o aumento da extração das hemiceluloses, ao longo da fase de pré-tratamento, com auto-hidrólise.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo teve como objetivos específicos:

- Estudar diferentes temperaturas na auto-hidrólise para extração de hemiceluloses;
- Estudar o efeito de diferentes tempos na etapa de auto-hidrólise para separação das hemiceluloses da madeira de eucalipto, para obtenção de furfural;
- Avaliar o desempenho de dois processos de quantificação de furfural;
- Avaliar a viabilidade e o rendimento da produção de furfural a partir das diferentes condições utilizadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIORREFINARIA DA MADEIRA

Em um contexto que envolve o uso de recursos fósseis tendo limitações que incluem a disponibilidade, possibilidade de esgotamento, e os problemas ambientais já conhecidos, a biomassa aparece para atuar num papel fundamental, na substituição desse tipo de matéria-prima nos diversos setores indústrias. Assim, a biomassa constituída principalmente de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas concentrações de outros compostos, se apresenta como a única fonte sustentável de carbono orgânico para produção de insumos químicos (SILVA, 2013).

A tendência do século XXI tem sido o desenvolvimento de biotecnologias, envolvendo atividades de aprimoração de métodos voltados para benefícios econômicos baseados na produção desde biocombustíveis mais limpos e eficientes até a minimização da geração de resíduos tóxicos (BARROS; NETO, 2007).

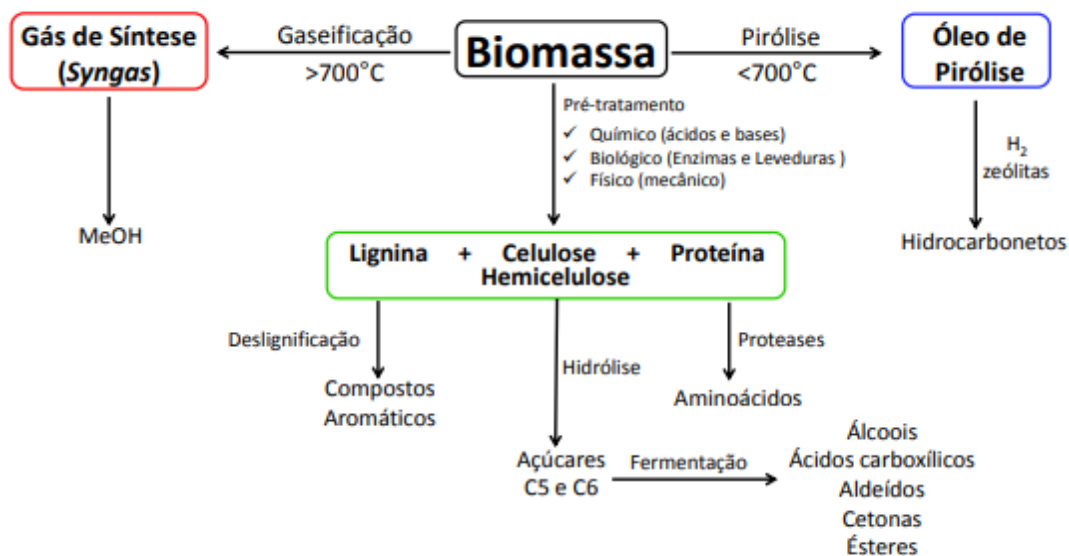
Isso, partindo das premissas de que os efeitos dos problemas ambientais podem ser reduzidos com o avanço da biotecnologia, principalmente quando se trata de fontes de energias renováveis, tem-se a importância do uso da biomassa, na obtenção de combustíveis renováveis e outros bioprodutos, que representam uma parcela muito importante da bioeconomia (BARROS; NETO, 2007).

Buscando direcionar e estabelecer um aumento na produção de compostos químicos a partir de fontes renováveis, principalmente a biomassa, muitos países estão revisando legislações, como o Brasil. A Comissão de Minas e Energia aprovou uma proposta que obriga as distribuidoras de energia elétrica a contratar anualmente pelo menos 700 MW de energia elétrica produzida a partir de biomassa (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

O fato de a biomassa ter uma participação de 31% na matriz energética brasileira e os números de energia gerada a partir desta coloca o Brasil numa posição de destaque no ranking mundial de geração de energia renovável a partir da biomassa. Portanto, incentivos governamentais são fundamentais para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para a valorização da biomassa (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

Baseada em seus constituintes, a biomassa pode ser dividida em três principais plataformas químicas, sendo elas: gás de síntese; óleo de pirólise; e carboidratos, lignina e proteínas. Como esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Plataformas químicas obtidas a partir da biomassa.



Fonte: Galaverna; Pastre (2017).

A partir de transformações químicas ou biológicas é possível se obter uma grande diversidade de compostos fundamentais para múltiplos setores industriais (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

Assim, a biorrefinaria tem como objetivo a utilização total da biomassa e da energia nela contida e a integração de processos tradicionais de conversão (bioquímicas, químicas e termoquímicas), possuindo, portanto, vários princípios da química verde, possibilitando a produção de materiais, compostos químicos, combustíveis e energia (LENARDÃO et al., 2003).

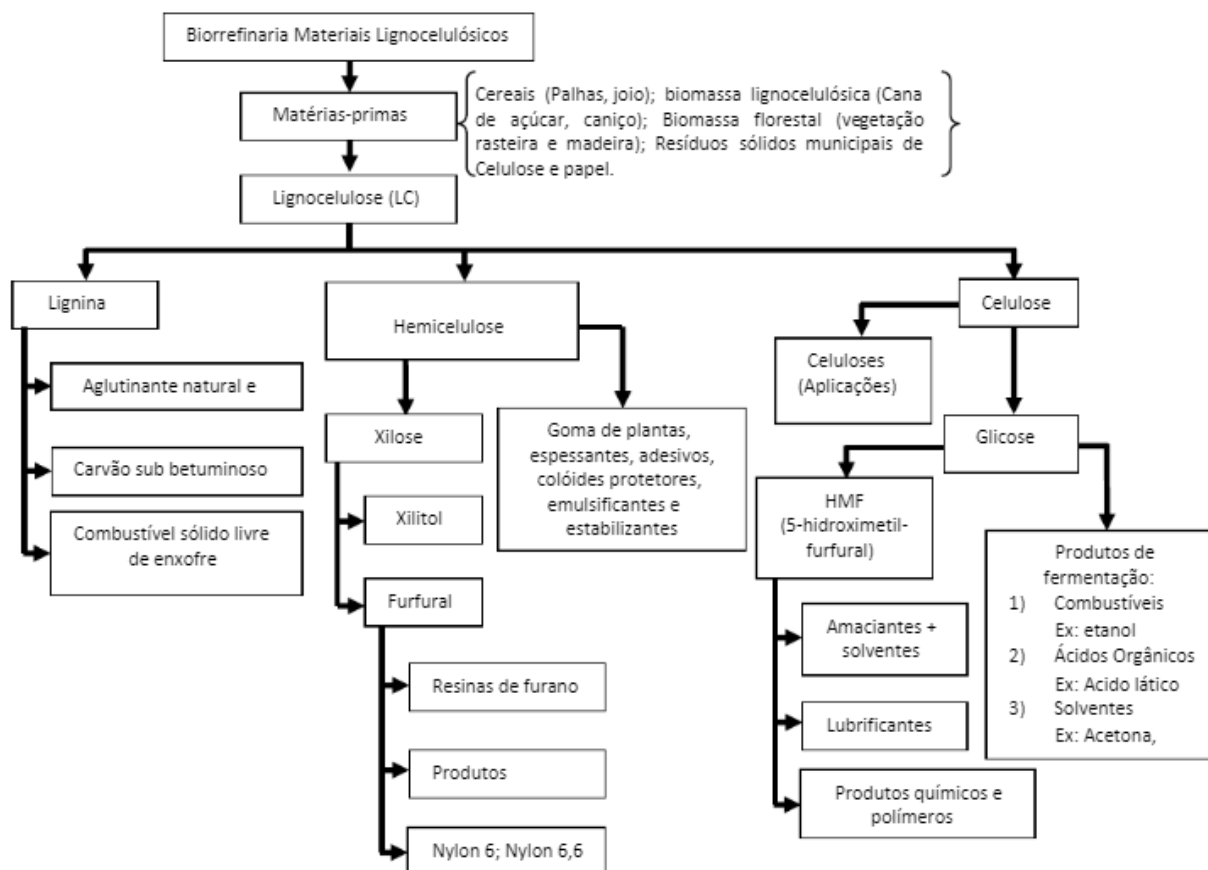
Apesar da energia renovável obtida a partir da biomassa ser uma fonte promissora, a matéria-prima utilizada para sua obtenção deve vir de culturas não alimentares ou de resíduos agrícolas, para impedir o conflito entre fontes de alimento e terras aráveis. Por isso, na geração de biocombustíveis utilizam-se principalmente materiais lignocelulósicos (DATAR et al., 2007).

Logo, o conceito de biorrefinaria engloba todas as vertentes de uso da biomassa, agregando o maior valor possível, sendo vantajosa no quesito de dependência de um só produto, amortizando a competição entre o uso da biomassa para alimentos ou combustíveis (SANTOS et al., 2012a).

Nesse contexto, as biorrefinarias a partir de materiais lignocelulósicos fazem uso de diversas fontes de biomassa para a produção de uma série de produtos através de combinação de tecnologias, tendo três bases: hemicelulose, celulose e lignina (SANTOS et al., 2012a).

Logo, os mais variados produtos podem ser resultado da exploração de materiais lignocelulósicos em biorrefinarias, desde materiais químicos até alimentícios, como indicado na Figura 2.

Figura 2 – Produtos e co-produtos das biorrefinarias de materiais lignocelulósicos.



Fonte: Alvim et al. (2014).

Nesse contexto a produção florestal apresenta-se como alternativa importante, se mostrando com vantagens energéticas e econômicas, sendo um produto de grande disponibilidade e de baixo custo (SOUZA et al., 2011).

Quimicamente, os componentes da madeira podem ser divididos em: carboidratos, lignina, extrativos e cinzas. Quanto a produção de biocombustíveis, gerados de recursos florestais, grande atenção tem sido dada à celulose (HILL et al., 2006).

Uma vez que, a celulose, polímero natural, sendo usada como matéria-prima para produção do etanol se tornou uma prioridade na busca pela energia renovável a um preço razoável para o setor de transporte, pois este composto pode ser utilizado para melhorar o teor de oxigênio do etanol, permitindo uma melhor oxidação de hidrocarbonetos e redução da quantidade de emissões de gases de efeito estufa na atmosfera (HILL et al., 2006).

Além disso, os compostos obtidos a partir dos açúcares C5 e C6 presentes na biomassa, como o furfural, apresentam um imenso potencial no meio industrial (GALAVARNA; PASTRE, 2017).

3.1.1 Eucalipto

Com os avanços nos conceitos de biorrefinarias, biomassas como a madeira de eucalipto se mostraram como potenciais substitutos das demais matérias-primas como o petróleo. Isso causou um aumento nos estudos quanto a possibilidade de agregar valor a essa biomassa. Tal como o setor de celulose e papel, que busca meios mais eficientes para fabricação de compostos inovadores a fim de acrescentar valor ao processo produtivo (LONGUE JÚNIOR, 2013).

Os constituintes gerais da madeira são lignina, extrativos, uma pequena quantidade de inorgânicos (cinzas), já a celulose e hemicelulose compõem a holocelulose (MOKFIENSKI et al., 2003). Em um estudo realizado por Gomes et al. (1998), buscando compreender as características da madeira de *Eucalyptus*, para posterior indicação do melhor uso, foi feita uma avaliação de seis espécies *E. grandis*, *E. grandis* x *E. urophylla*, *E. grandis* x *E. saligna*, *E. saligna* x *E. dunnii*. Os resultados da composição química do eucalipto encontrados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química de madeiras de *Eucalyptus* ssp.

Características	Intervalo	Média
Densidade Básica (kg/m³)	421 – 564	482
Extrativos totais (%)	2,66 - 7,19	4,54
Lignina solúvel (%)	0,96 - 2,66	1,71
Lignina insolúvel (%)	23,84 - 27,15	24,99
Lignina total (%)	24,80 - 29,81	26,70
Holocelulose (%)	65,04 - 71,87	68,75

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (1998).

Da Tabela 1 com as características tecnológicas da madeira de eucalipto é possível perceber a grande variabilidade na sua composição química, sendo que os mais diversos fatores influenciam essa composição, como região de cultivo, condições edafoclimáticas, técnicas de plantio, manejo florestal, entre outras, como descrito por Ribeiro et al. (2019).

Os produtos com origem nas florestas plantadas apresentam uma vasta aplicabilidade, que vão desde os mais evidentes, como papel, painéis de madeira e móveis, ao carvão vegetal

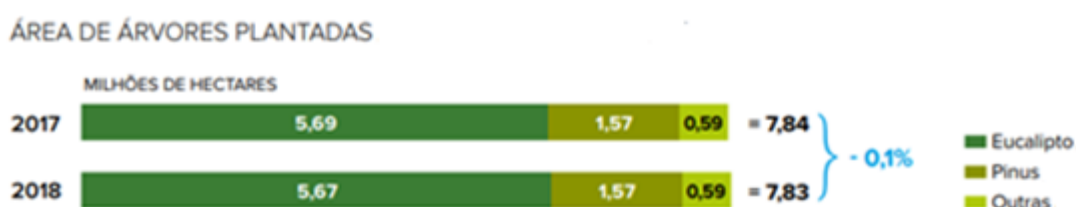
para produção de aço usado nos mais diversos produtos do nosso dia-a-dia. Tendo uma base 100% renovável, o incentivo no cenário econômico atual, promove a busca por novas tecnologias que possibilitarão o aproveitamento de todas as partes da madeira, tal como promovido pelo conceito de biorrefinaria (CARVALHAES, 2016).

Além disso, não só os aspectos ambientais devem ser considerados, uma vez que os benefícios econômicos e sociais se destacam quando falamos de sustentabilidade. Tal questão fica evidente quando, como descrito por Carvalhaes (2016), segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) o mundo irá atingir 9,5 bilhões de habitantes em 2050, tornando necessário aumento de 40% na demanda por madeira, uso industrial e geração de energia.

Nesse contexto de exploração de biomassa lignocelulósica, devido a sua grande diversidade de espécies e área florestal plantada, o Brasil se destaca quanto ao fornecimento de produtos com grande valor no mercado (CRUZ FILHO, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro de Árvore (IBÁ) (2019) no ano de 2018 o Brasil totalizou uma área de árvores plantadas de 7,83 milhões de hectares, o que se mostrou próximo em relação ao ano de 2017. A Figura 3 apresenta a distribuição de plantações dos gêneros das árvores em relação ao total de área plantada no Brasil.

Figura 3 – Relação da área plantada no Brasil em 2017 e 2018.

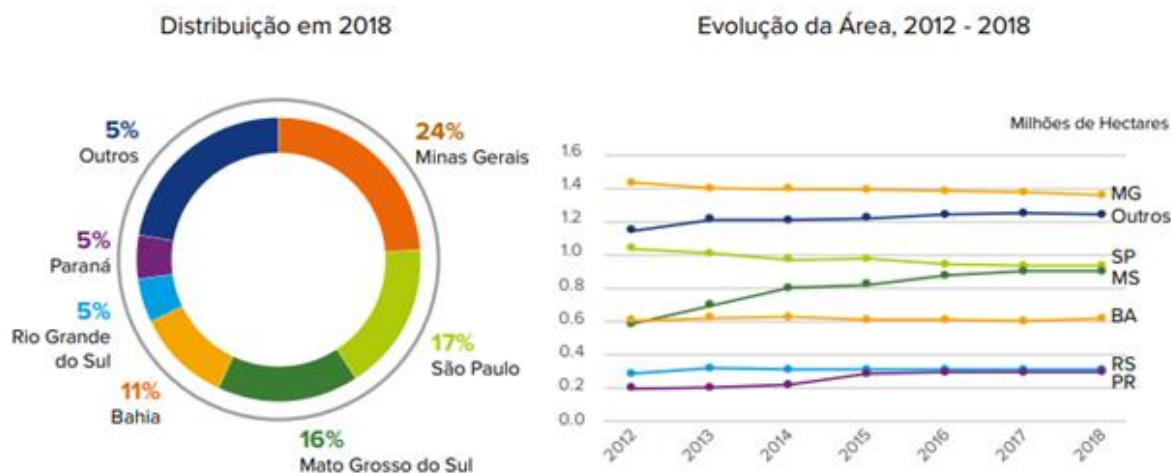


Fonte: IBÁ (2019).

Pela Figura 3 é possível perceber que o plantio de eucalipto representou aproximadamente 72,8% (5,7 milhões de hectares) desse total, seguido de 20,4% (1,6 milhões de hectares) do total de pinus. Dando destaque ao fato de que a maior parte da madeira usada como matéria prima no Brasil provém do gênero eucalipto (IBÁ, 2019).

A Figura 4 apresenta a distribuição das plantações nos estados brasileiros em 2018, bem como a evolução no período de 2012-2018.

Figura 4 – Distribuição das áreas plantadas no Brasil em 2018.



Fonte: IBÁ (2019).

Quanto a distribuição dessas plantações, apresentada na Figura 4, está situada principalmente nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. O último lidera a expansão média da área de eucalipto com taxa média de crescimento de 7,4% ao ano nos últimos sete anos (IBÁ, 2019).

Como mencionado por Bragatto (2010), o eucalipto como matéria-prima para produção de celulose a partir de fibras curtas coloca o Brasil em destaque, sendo o maior produtor. Com as principais espécies cultivadas sendo *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla* (BARBOSA et al., 2005 e TOMAZELLO FILHO, 1985). Sendo que 36% do total da área plantada de árvores no Brasil pertence a empresas do segmento de papel e celulose (IBÁ, 2019).

Segundo Ribeiro et al. (2019) cada vez mais o ciclo de crescimento para o gênero *Eucalyptus* se reduz, uma das razões pelas quais este se tornou a principal fonte de matéria-prima para a indústria de papel e celulose. E mesmo com as alterações climáticas tendo impactado nas plantações, como o desequilíbrio presente no regime de chuva no território brasileiro, a produtividade de eucalipto exibiu um aumento médio de 0,5% ao ano em 2018 (IBÁ, 2019).

Consequência, principalmente dos investimentos em pesquisas relacionadas à melhora genética e aprimoramento de métodos silviculturais que empresas do setor madeireiro realizam anualmente. Atingindo a cada ano melhoras no manejo e operações florestais. Por isso, o Brasil é referência mundial quanto a tecnologia florestal, possuindo um dos menores

ciclo de plantio e maior volume de madeira produzida por área ao ano (36,0 m³/ ha.ano), de eucalipto em 2018 (IBÁ, 2019).

É interessante destacar ainda que, como descrito por Gonzalez (2011) e Peng et al. (2009), o eucalipto apresenta um grande potencial como matéria-prima no setor de energia, como aplicação para produção de etanol celulósico, além do uso de *E. urograndis* com alta produtividade em projetos de bioenergia, principalmente devido ao fato de que essa matéria-prima não proporciona riscos à segurança alimentar.

3.2 BIOETANOL

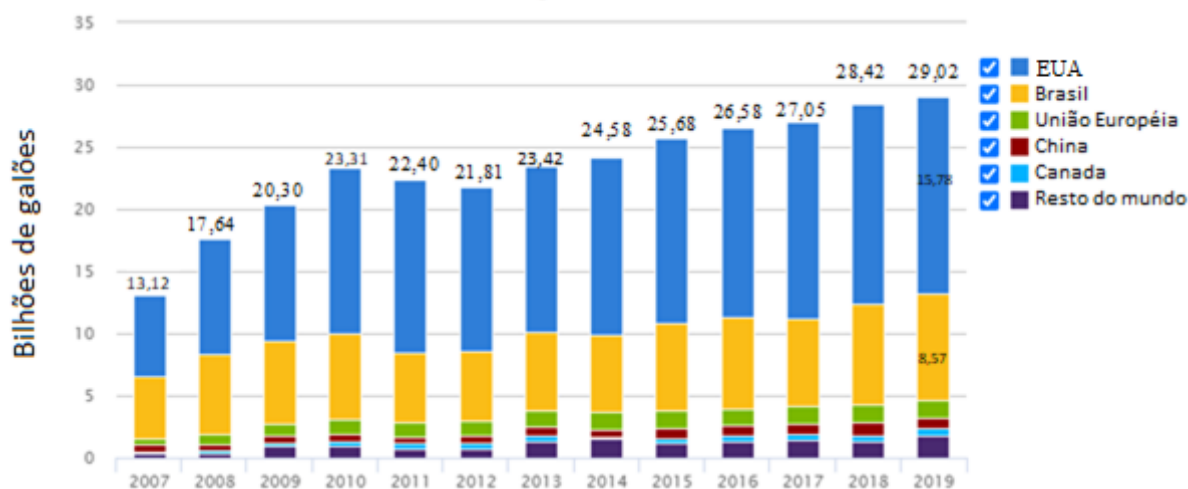
Num cenário de expansão da população humana, aumento na industrialização, causando o aumento da demanda de energia, e ainda com reservas de combustíveis fósseis limitadas, energia de fonte renovável serve como alternativa, com o uso de biocombustíveis. Como citado por Sarkar et al. (2012) todos os combustíveis com base em petróleo podem ser substituídos por combustíveis renováveis de biomassa, como bioetanol, biodiesel e hidrogênio, derivados de cana de açúcar, milho, capim, alga, entre outros.

Segundo Carvalhaes (2016) o etanol celulósico, é uma tecnologia sendo estudada pelas empresas de floresta plantada, assim como o uso de fibras de celulose, apresenta grande potencial na substituição de produtos pouco sustentáveis.

Para que esta integração entre o progresso das pesquisas, a melhor produtividade, o atendimento às demandas da população crescente e a economia verde aconteça, a preferência pelos produtos florestais passa a ser determinante, e por isso, o consumidor tem que exigir mais produtos renováveis e certificados e pedir ao governo políticas de incentivo a esta oferta. (Carvalhaes, 2016, p. 35).

Como mencionado por Sarkar et al. (2012) o mercado global de bioetanol encontra-se em uma fase de rápido crescimento, uma vez que muitos países estão mudando seu foco para fontes renováveis para a produção de energia devido ao esgotamento das reservas de petróleo bruto. Uma tendência estendida ao combustível de transporte, com etanol tendo potencial como um substituto valioso da gasolina no mercado. A Figura 5 apresenta a produção mundial de etanol no mundo, período 2007-2019.

Figura 5 – Produção mundial de etanol no mundo, período 2007-2019.



Fonte: Adaptado de U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2020).

Como apresentado na Figura 5, Brasil e Estados Unidos da América (EUA) são os dois maiores produtores mundiais de etanol, e juntos contemplam 83,9% da produção mundial em 2019. Com uma tendência de aumento na produção total, como observado nos últimos 7 anos (Figura 5). Como afirmado por Sarkar et al. (2012) a produção em larga escala de etanol nos dois países, Brasil e EUA, é baseada principalmente em sacarose de cana de açúcar e milho, respectivamente.

Segundo ANP (2019) houve um acréscimo de 15,6% na produção total de etanol no Brasil em 2018. Alcançando o marco de 33,1 milhões de m³, com uma taxa anual de crescimento na produção de etanol entre 2009 e 2018 foi de 2,7%. Sendo que, considerando os dois tipos de etanol, anidro e hidratado, em 2018 houve queda de 18,9% e aumento de 39,3% em relação ao ano anterior, respectivamente.

Existem dois tipos de etanol, hidratado e anidro, denominados Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) e Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), este apresenta teor alcoólico mínimo de 99,3° INPM (C₂H₅OH) (UNICA, 2007). O que diferencia o etanol anidro do hidratado é o teor de água na sua constituição: cerca de 0,5% em volume, no anidro, e de 5% em volume, no hidratado (ANP, 2019).

Após o processo de fabricação do bioetanol, fermentação biológica dos carboidratos, seja na produção de etanol de primeira ou segunda geração, o álcool resultante é o etanol hidratado. Sendo um líquido incolor e que necessita de mais uma etapa de desidratação para que se obtenha o álcool anidro, mais concentrado (UNICA, 2007).

Segundo Santos et al. (2012b) o etanol de primeira geração, aquele proveniente do caldo da cana-de-açúcar, por enquanto é o único capaz de atender a grande demanda mundial de energia renovável de baixo custo e poder poluente. Em porte industrial, na atualidade as matérias-primas mais utilizadas são cana-de-açúcar e milho.

Contudo, a comunidade científica se mostra na busca por novos processos para aproveitamento de materiais lignocelulósicos que se mostre economicamente viável, como resíduos florestais (restos de madeira) e agrícolas (resíduos de milhos, palha de trigo e cana, e bagaço de cana-de-açúcar), para produção de etanol de segunda geração (SANTOS et al., 2012b).

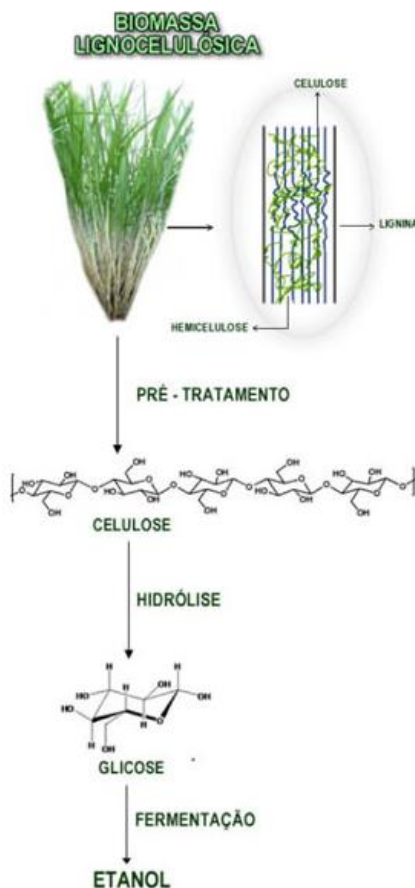
Mais especificamente, etanol produzido a partir de biomassa lignocelulósica (palha e bagaço da cana-de-açúcar, gramíneas, resíduos vegetais) é tido como etanol de segunda geração (2G). Seu diferencial do etanol convencional (de primeira geração) reside na matéria-prima utilizada e no processo produtivo, com a inclusão de etapas de pré-tratamento e hidrólise (ANP, 2016).

Como mencionado por Sgroi et al. (2015) o vasto uso de espécies de biomassa lignocelulósica recentemente ocasionou o desenvolvimento de diversos estudos relacionas a sua rentabilidade econômica comparados aos sistemas tradicionais (etanol de primeira geração).

Ainda, dependendo das premissas pressupostas, existem alguns estudos, citados por Sgroi et al. (2015), que mostram vantagens econômicas do uso da biomassa lignocelulósica em relação as culturas tradicionais, como estudos realizados por Zohar et al. (2014), González-García et al. (2012) e Alig et al. (2000), enquanto outros de indicam menor desempenho econômico, como no caso de Kasmoui e Ceulemans (2013), Gasol (2010) e Bergez (1991).

Os principais estágios do processo produção de etanol a partir de celulose são pré-tratamento, hidrólise, polpação, fermentação e separação/purificação dos produtos (STARFELT et al., 2012). A Figura 6 apresenta um esquema geral das etapas de fabricação de etanol lignocelulósico.

Figura 6 – Esquema da produção de etanol lignocelulósico.



Fonte: Santos et al. (2012b).

Assim, a partir da hidrólise ácida de lignocelulósicos obtém-se um material que contém açúcares pentoses, como D-xilose e L-arabinose, e hexoses como D-glicose, e ainda produtos como ácido acético, furfural, 5-hidroximetilfurfural, compostos fenólicos e íons metálicos (SILVA, 2013).

A hidrólise da celulose depende de muitos fatores, incluindo reagentes e concentração de produtos, atividade de enzimas e condições de reação. Pré-tratamento de material e fatores como meio de cultura, pH e temperatura de hidrólise também são determinantes para a hidrólise da celulose (VAZQUEZ et al., 2018).

É importante que seja feita a determinação da composição química da matéria-prima, incluindo no caso de materiais lignocelulósicos, na produção do etanol. Sendo indispensável uma caracterização da sua composição química no processo de transformação nos estágios abrangidos, para que seja possível assim a ponderação da eficiência do processo (SILVA, 2013).

Dessa forma na caracterização da composição química de lignocelulósicos, comumente se faz uso de uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Por conseguinte, sucede-se uma despolimerização do polissacarídeo, de modo a formar oligômeros e seus açúcares constituintes, ou seja, suas unidades repetitivas. Para a hemicelulose, as maiores parcelas são de xilose, ácido acético e furfural. Enquanto que para a celulose, são geradas glicose e hidroximetilfurfural (HMF) (SILVA, 2013).

Então, de maneira geral conversão de materiais lignocelulósicos para combustíveis líquidos, como mencionado anteriormente faz uso de estágios que vão desde o pré-tratamento até a recuperação, sendo realizado de tal maneira que permite a substituição da obtenção dos mesmos a partir do petróleo. Porém uma adversidade da produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos reside na separação da biomassa em celulose, hemiceluloses e lignina, isso porque, cada um desses componentes exige diferentes condições de reação para a sua remoção (ALVIM et al., 2014).

Um fator muito relevante para superar as dificuldades que prejudicam a obtenção lucrativa do bioetanol a partir de lignoceluloses seria aprimorar a tecnologia na etapa de pré-tratamento que busca solubilizar as hemiceluloses. Apesar de existirem um grande número de tecnologias de pré-tratamento, essa fase se mostrou o maior elemento de custo do processo de fabricação do bioetanol tendo como matéria-prima os materiais lignocelulósicos (ALVIM et al., 2014).

Como destacado por Tran et al. (2019) os processos de pré-tratamento são aplicados posteriormente a hidrólise e fermentação para tornar possível alguns benefícios como aumento da porosidade da matriz das fibras promovendo a penetração de químicos e enzimas na estrutura; além de aumentar a região amorfa, o que torna mais fácil hidrólise da celulose, se comparada a celulose cristalina. O pré-tratamento também promove a liberação da celulose dos arredores da lignina e hemiceluloses.

Nesse contexto, para que essa alternativa de biocombustível se torne interessante frente à indústria, ela deve ser capaz de propiciar benefícios como ganho líquido de energia, vantagens ambientais, de forma a ser economicamente competitiva e ao mesmo tempo, possibilitar a produção em massa sem que venha a ser um fator negativo no fornecimento de alimentos, vantagem essa que os materiais lignocelulósicos já têm, necessitando se mostrar um agente inovador e eficiente quanto aos demais pontos relevantes (COHEN et al., 2010).

Para isso, as barreiras físicas que irão dificultar o ataque à celulose, como a lignina, devem ser previamente removidas ao pré-tratamento, enquanto a celulose e as hemiceluloses

devem ser convertidas em açúcares fermentescíveis, podendo ser por ação química ou biológica (COHEN et al., 2010).

No pré-tratamento é imprescindível a eliminação de hemiceluloses, pois futuramente na hidrólise da celulose, esta irá reduzir sua eficiência através da geração de furfural em meio ácido. De forma que essa etapa do processo de produção do bioetanol, através de madeira, irá reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a sua acessibilidade (GÍRIO et al., 2010).

Assim, os processos de ácido diluído são um meio de pré-tratamento para a hidrólise das hemiceluloses, de forma a tornar a celulose mais apropriada para outro tratamento. Através da hidratação da celulose, solubilização de hemiceluloses e pequena remoção de lignina (GÍRIO et al., 2010). Como citado por Marcondes (2019) a termo-hidrólise é um processo interessante de pré-tratamento, a qual trabalhando com água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) hidrolisa as hemiceluloses, obtendo um rendimento que vai 88 a 98%, com um tempo de reação de 30min.

Dessa maneira é possível se obter a melhor eficiência dos demais estágios de produção do etanol, incluindo a polpação soda, que vai desde a separação física das fibras até a degradação química e remoção de lignina (DENCE; REEVE, 1996). Pois, para que haja o aprimoramento do rendimento da remoção de lignina é indispensável um pré-tratamento ácido antes do processo de polpação.

A etapa de hidrólise ácida tem como objetivo desatar os açúcares fermentescíveis antes da fermentação, podendo ser ácida ou enzimática, através da quebra das ligações químicas da celulose com o uso de ácido sulfúrico, devendo disponibilizar os monômeros do polissacarídeo para os processos posteriores (ALVIM et al., 2014). Que incluem a fermentação e a destilação, sendo que na primeira é feito o uso diversos tipos de fungos, como *Escherichia coli*, *Zymomonas mobilis*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Pichia stipitis*, que irão desempenhar a fermentação do açúcar buscando alcançar energia química para sua sobrevivência, tendo o etanol como efeito desta atuação (OGATA, 2013).

Logo, a etapa de pré-tratamento do processo de produção do bioetanol, irá compensar seus custos ao evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de compostos que atrapalham a hidrólise seguinte, além da geração de co-produtos (VAN HEININGEN, 2006). Sendo que, as hemiceluloses solubilizadas ao longo do pré-tratamento são úteis para produção de diversas substâncias, como xilitol/arabinol e furfural (SOUZA et al., 2015).

3.3 FURFURAL

Um dos produtos derivados da fração de hemiceluloses de lignocelulósicos é o furfural, um produto químico semelhante ao 5-hidroximetilfurfural, que é considerado um químico promissor, de base biológica, devido à possibilidade de seu uso na fabricação de vários produtos como antiácidos e fertilizantes (YAN et al., 2014).

O furfural é um óleo brilhante e incolor com odor característico amêndoa-benzaldeído. Sua fórmula molecular é $C_5H_4O_2$, também chamado de 2-furancarboxaldeído, furaldeído, 2-furanaldeído, 2-furfuraldeído, fural e furfurol. Quando exposto ao oxigênio do ar sofre uma oxidação, alterando sua cor, escurecendo para uma cor vermelha/marrom (WIN, 2005). A tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas gerais do furfural.

Tabela 2 – Propriedades físicas do furfural.

Propriedades físicas do furfural	
Ponto de ebulição, °C	162
Ponto de fusão, °C	-36,5
Densidade relativa (água= 1), g/cm ³	1,16
Solubilidade em água, g/100ml a 20 °C	8,3
Pressão de vapor, kPa a 20 °C	0,144
Ponto flash, °C	60 (recipiente fechado)
Temperatura de auto-ignição, °C	315
Limites de explosividade, vol% em ar	2,1-19,3
Densidade vapor relativa (ar = 1), kg/m ³	3,31

Fonte: Rodrigues (2007).

As excelentes propriedades físicas do furfural (Tabela 2) também o tornam um excelente extrator seletivo que pode ser usado na remoção de óleos lubrificantes melhorando a relação entre viscosidade e temperatura, remoção de aromáticos do diesel para melhorar as propriedades de ignição e usado como fungicida (YAN et al., 2014).

Como a produção de alguns importantes derivados de furfural, como o álcool furfurílico e o álcool tetraidrofurfurílico, desperta grande interesse, já que podem ser utilizados em diversas aplicações, a produção de furfural tem atraído muita atenção nos últimos anos (MACHADO et al., 2016).

3.3.1 Obtenção de furfural

Na teoria, segundo Win (2005) qualquer biomassa contendo pentosanas pode ser utilizada na fabricação de furfural. Isso, porque tecnicamente furfural é produzido por meio da hidrólise ácida de pentosanas contidas em biomassa madeireira.

Segundo Yan et al. (2014) furfural é um dos químicos mais promissores para produção de combustível e químicos no século XXI. Como citado por Bozell et al. (2010) furfural é obtido pela desidratação de açúcares de 5 carbonos derivados de hemiceluloses. Ainda Yan et al. (2014) aponta que a primeira produção em larga escala de furfural ocorreu em 1922 nos Estados Unidos, por Quaker Oats, posteriormente o desenvolvimento da indústria de furfural foi rápido e alcançou uma maturidade relativa.

Existem três principais tipos de processos produtivos de furfural, em escala industrial, disponíveis no mercado são eles: Quaker Batch, Chinese Batch e Rosenlew (SILVA et al. 2017). Nos dias atuais, como apontado por Win (2005), a maioria das plantas de furfural emprega o processo descontínuo usado na tecnologia desenvolvida por Quaker Oats. Operando com menos de 50% de rendimento, necessitando de grande quantidade de vapor e gerando muitos resíduos. Ademais, os custos operacionais são o que, segundo Win (2005), estavam levando fábricas a fecharem, com exceção das fábricas chinesas simples de baixo custo.

Os processos Quaker Batch e Rosenlew fazem uso do bagaço de cana-de-açúcar para produção de furfural, sendo usadas nas duas maiores plantas de furfural no mundo, Central Romana, na República Dominicana, que usa o processo Quaker Batch e Illovo Sugar, na África do Sul, que faz uso do processo Rosenlew. Em 2013 essas plantas juntas cobriam 20% da demanda do mercado. O processo Batch Chinês, trabalhando de forma descontínua utiliza a espiga de milho como matéria-prima, e é usado por diversas fábricas de pequena escala na China, correspondendo até dois terços do mercado total (SILVA et al. 2017).

Os maiores produtores no mundo de furfural são China e República Dominicana, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Produção mundial de furfural.

País	Matéria-prima principal	Produção (toneladas/ano)
China	Espiga de milho	200,000
Tailândia	Espiga de milho	8,500
República Dominicana	Bagaço	32,000
África do Sul	Bagaço	20,0000
Espanha	Espiga de milho	6,000
Outros (incluindo Índia e América do Sul)	Espiga de milho /Bagaço	<15,000
Rússia (usada internamente)	Espiga de milho	Desconhecido
Total		>280,000

Fonte: Adaptado de Mamman et al. (2008).

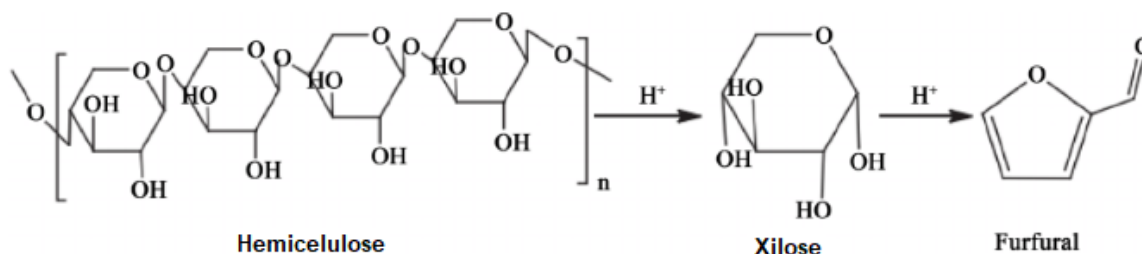
O fato das fontes de furfural serem biomassa, portanto, matéria-prima renovável, como espiga de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e farelo de trigo, é uma das principais vantagens de ter o furfural como matéria-prima para outros diversos produtos. Tais resíduos agrícolas são ricos em hemiceluloses e estão disponíveis em grande quantidade, principalmente no Brasil. Como é possível perceber pela Tabela 3, os principais meios de produção de furfural são bagaço de cana-de-açúcar, com 25% de pentosanas, e espigas de milho, com 35% de pentosanas, juntos representam 98% da fonte de furfural produzido (RIBEIRO et al., 2012).

Segundo Almeida (2018) essas duas matérias-primas apresentam o maior rendimento de formação de furfural 10-12 e 8-11%, espigas de milho e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente, seguida de cascos de algodão com 8-11%, resíduos de linho 5-7% e madeira com 4-8%. Já, Mamman et al. (2008) afirma que o potencial de furfural, expresso em kg/tonelada métrica de biomassa seca, para espigas de milho é 220, 170 para bagaço, 160 para cascas de girassol e aproximadamente 150-170 para madeiras duras. Como mencionado por Win (2005), o rendimento do processo produtivo de furfural depende do conteúdo de pentosanas na matéria prima utilizada e é afetado por sua umidade.

Segundo Machado et al. (2016) atualmente não existe uma rota sintética para a produção de furfural, portanto, é produzido exclusivamente a partir de hidrólise ácida e desidratação de pentoses, principalmente xilose, sendo possível produzi-lo a partir de hemiceluloses, com um esquema geral apresentado na Figura 7. Nessa hidrólise ácida, ácidos

inorgânicos como H_2SO_4 e HCl , têm sido vastamente usados para solubilizar e fracionar os componentes (lignina, celulose e hemicelulose) de materiais lignocelulósicos (MAMMAN et al., 2008).

Figura 7 – Produção de furfural a partir de hemicelulose.

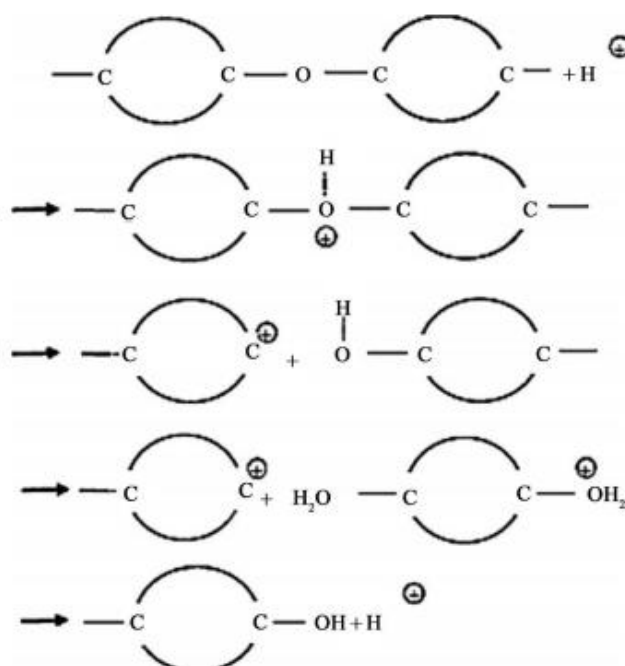


Fonte: Adaptado de Machado et al. (2016).

Existem dois processos para produção de furfural, um que acontece em um único passo e outro que acontece em um processo de duas etapas. No processo de uma etapa, a despolimerização de pentosanas em xilose por ácidos e desidratação a furfural ocorre simultaneamente. No processo de duas etapas, a dissolução e a despolimerização dos pentosanas ocorrem em condições brandas, seguidas da desidratação da xilose em furfural (BARBOSA et al., 2014).

A Figura 8 apresenta as etapas para hidrólise de hemiceluloses para xilose.

Figura 8 – Etapas da hidrólise de hemicelulose para xilose.



Fonte: Machado et al. (2016).

O estágio de hidrólise das hemiceluloses ocorre em quatro etapas, como indicado na Figura 8, na primeira há protonação da ligação de oxigênio do éter levando à formação de um oxigênio trivalente; seguida de clivagem da ligação de oxigênio formando uma carbocátion num lado e um grupo hidroxilo no outro lado; para na terceira ocorrer a reação de carbocátion com água; para finalmente na quarta haver a liberação de H^+ e formação de um grupo hidroxila (MACHADO et al., 2016).

Por outro lado, a ciclo-desidratação para formação de furfural ocorre através de duas eliminações subsequentes tipo 1,2- e um tipo de eliminação 1,4-, respectivamente. Na primeira etapa, quando o H^+ ataca um par de elétrons sem ligação de um oxigênio hidroxila, ligado a um átomo de carbono, um átomo de oxigênio trivalente carregado positivamente é criado. Como o oxigênio é mais eletronegativo, a carga passa para o carbono vizinho, causando a clivagem da ligação carbono-oxigênio e levando à liberação de uma molécula de água (MACHADO et al., 2016).

Nesta situação, dois elétrons de ligações C-X são atraídos para formar uma ligação dupla $C = C$. Durante esta etapa, o anel é aberto e o hidrogênio liberado procura outro par de elétrons não ligados. Da mesma forma que na primeira eliminação, outra molécula de água é liberada e outra ligação dupla $C = C$ é estabelecida. No último tipo de eliminação 1,4, o íon trivalente oxigênio não cria outra ligação $C = C$, mas fecha o anel aberto devido ao fato de que átomos que participam de ligações duplas formam estruturas planas caracterizadas por ângulos de ligação de 120° , levando a formação furfural. Finalmente, a liberação de H^+ encerra o processo (MACHADO et al., 2016).

Mamman et al. (2008) menciona que a produção de furfural industrial sofre com problemas técnicos e de manutenção, pois o ácido sulfúrico aquoso, usado na hidrólise ácida normalmente, é muito tóxico, corrosivo e de difícil manuseio. Sendo necessário recuperá-lo para sua reutilização ou neutraliza-lo. As modificações ou melhorias para que o processo se mostre sem essas deficiências são muito desejadas para as indústrias químicas à base de furano.

A auto-hidrólise, um dos procedimentos usados no pré-tratamento da madeira, também chamado de tratamento hidrotérmico, consiste na utilização da água como um solvente e eletrofílico em reações de hidrólise das hemiceluloses. Esse procedimento é realizado em temperaturas altas ($150-200^\circ C$) juntamente com elevadas pressões (10-40bar). Apresenta como destaque a vantagem de não ser necessária a inclusão de químicos (ácidos e bases), o que o torna interessante, sobretudo, num âmbito ambiental e econômico (BAÊTA, 2016).

Esse tratamento de pré-hidrólise é o mais utilizados para a remoção de hemiceluloses da madeira, segundo Colodette e Gomes (2015). Pois, como a madeira apresenta boa quantidade de grupos acetila, durante a auto-hidrólise, ocorre a hidrólise desses grupos acetila, que reduzem o pH do meio aquoso para uma faixa de 2,5-3,0, proporcionando uma remoção parcial de hemiceluloses com o controle do tempo e temperatura do tratamento, não sendo necessária adição de ácidos.

Longue Junior e Colodette (2011), em seus estudos com a madeira de eucalipto, trabalharam com diversos tempos de reação e temperatura como apresentado na Tabela 4, na busca pela máxima remoção de hemiceluloses por meio da auto-hidrólise.

Tabela 4 – Resultados da auto-hidrólise sob diferentes condições.

Temperatura (°C)	Tempo a temperatura (min)	Rendimento (%)	Pentosanas (%)	pH final
152	30	96,6	15,6	3,5
152	45	94,4	14,7	3,4
152	60	93,1	14,5	3,1
160	15	96,3	15,8	3,6
160	30	91,5	13,0	3,3
160	45	87,1	11,3	3,2
170	5	94,7	14,2	3,2
170	10	92,4	12,6	3,1
170	15	88,9	10,3	2,8
170	20	87,2	8,5	2,9
170	30	83,5	6,3	2,9

Fonte: Colodette e Gomes (2015).

Nos estudos de Longue Junior e Colodette (2011), indicados na Tabela 4, foi utilizado o tempo até a temperatura de 90min e relação 4:1 (água:madeira), e identificaram que a máxima remoção de hemicelulose, sem danos na qualidade do produto final, foi no tempo de 30min a 170°C, resultando em uma remoção das pentosanas de 60%.

Dentre os métodos de pré-tratamento, o de hidrólise ácida é considerado o mais eficiente e barato, por isso o uso desse tipo de pré-tratamento de lignocelulósicos para obter altos rendimentos de conversão de xilana em xilose. Como mencionado anteriormente, o processo de fabricação de furfural pode ser contínuo ou descontínuo (em lotes), sendo que o primeiro no caso de pré-tratamento com hidrólise ácida, acontece em alta temperatura normalmente superior a 160°C e usado por 5 a 10% (em peso de substrato/peso da mistura de reação) de carregamento. A hidrólise da hemicelulose é favorecida a altas temperaturas por

superar a energia de ativação relativamente alta para a reação de fase sólido-líquido. O processo descontínuo é geralmente realizado em baixa temperatura, menores que 160°C, onde são utilizadas cargas de 10 a 40% de sólidos (MAMMAN et al., 2008).

O processo de hidrólise, em duas etapas, maximiza a extração do açúcar total (xilose e glicose) da biomassa. Pois, o ácido sulfúrico ou ácido clorídrico a temperatura e/ou pressão elevadas amolecem a camada protetora de lignina ao redor das fibras de hemicelulose e provocam sua hidrólise para formar polissacarídeos e monossacarídeos de xilose e arabinose (MAMMAN et al., 2008).

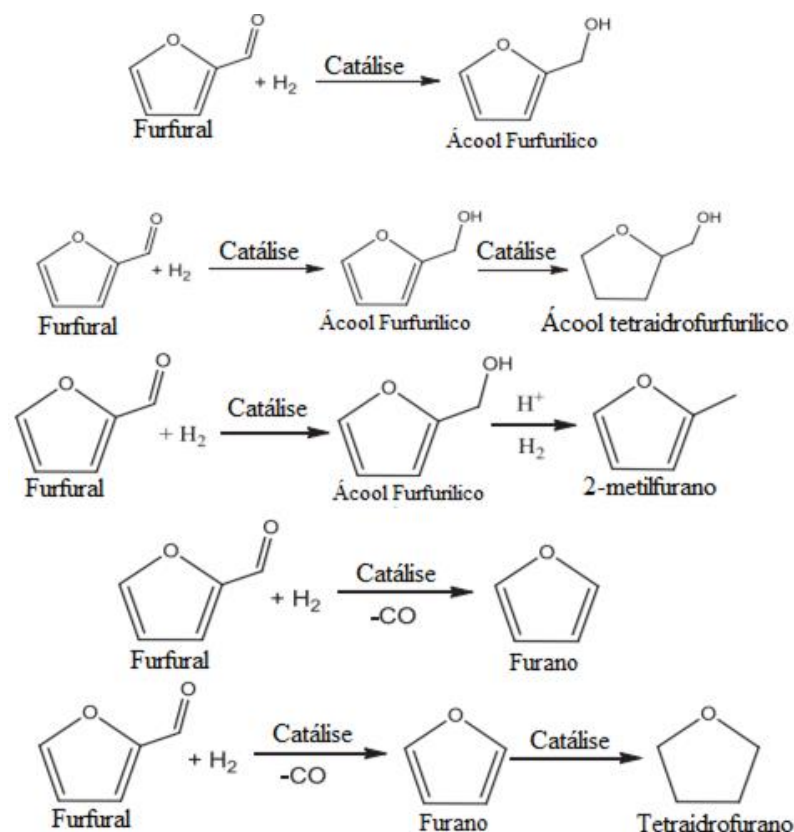
Como mencionado por Machado et al., (2016), a tecnologia de biorrefinaria evidencia a possibilidade de separar hemiceluloses da biomassa lignocelulósica e fabricar produtos de alto valor agregado, juntamente com o uso de celulose na produção de papel ou etanol. Além disso, o rendimento da hidrólise da biomassa sólida é muito baixo devido às limitações de transferência de massa. Ainda, estudos sobre a produção de furfural a partir de soluções aquosas de hemiceluloses são escassos, sendo importante desenvolvimento de mais estudos para comprovar a viabilidade de utilização deste material para produção de furfural.

Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica, por meio da biorrefinaria, apresenta imensas possibilidades de pesquisa e utilização na produção de diversos bioprodutos, como o etanol e o furfural, que pode ser utilizado em diversas aplicações e utilizado na produção de outras substâncias químicas importantes. Assim, como indicado por alguns autores, como Alvira et al., (2010), o pré-tratamento incluído nos processos que utilizam lignocelulósicos como base para produção de etanol refletem custo significativo, e portanto, a procura por um pré-tratamento que se mostre eficiente ao mesmo tempo em que é economicamente viável é de imensa importância.

3.3.2 Aplicações do furfural

Entre as aplicações mais importantes de furfural está o seu uso como base para obtenção de diversos químicos amplamente utilizados como álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico, 2-metilfurano, furano e tetraidrofurano, com suas produções a partir de furfural apresentada na Figura 9 (YAN et al., 2014).

Figura 9 – Produção de alguns compostos a partir de furfural.



Fonte: Adaptado de Yan et al. (2014).

Como apresentado na Figura 9, diversos produtos são obtidos pela catálise do furfural sob diferentes condições (YAN, et al., 2014).

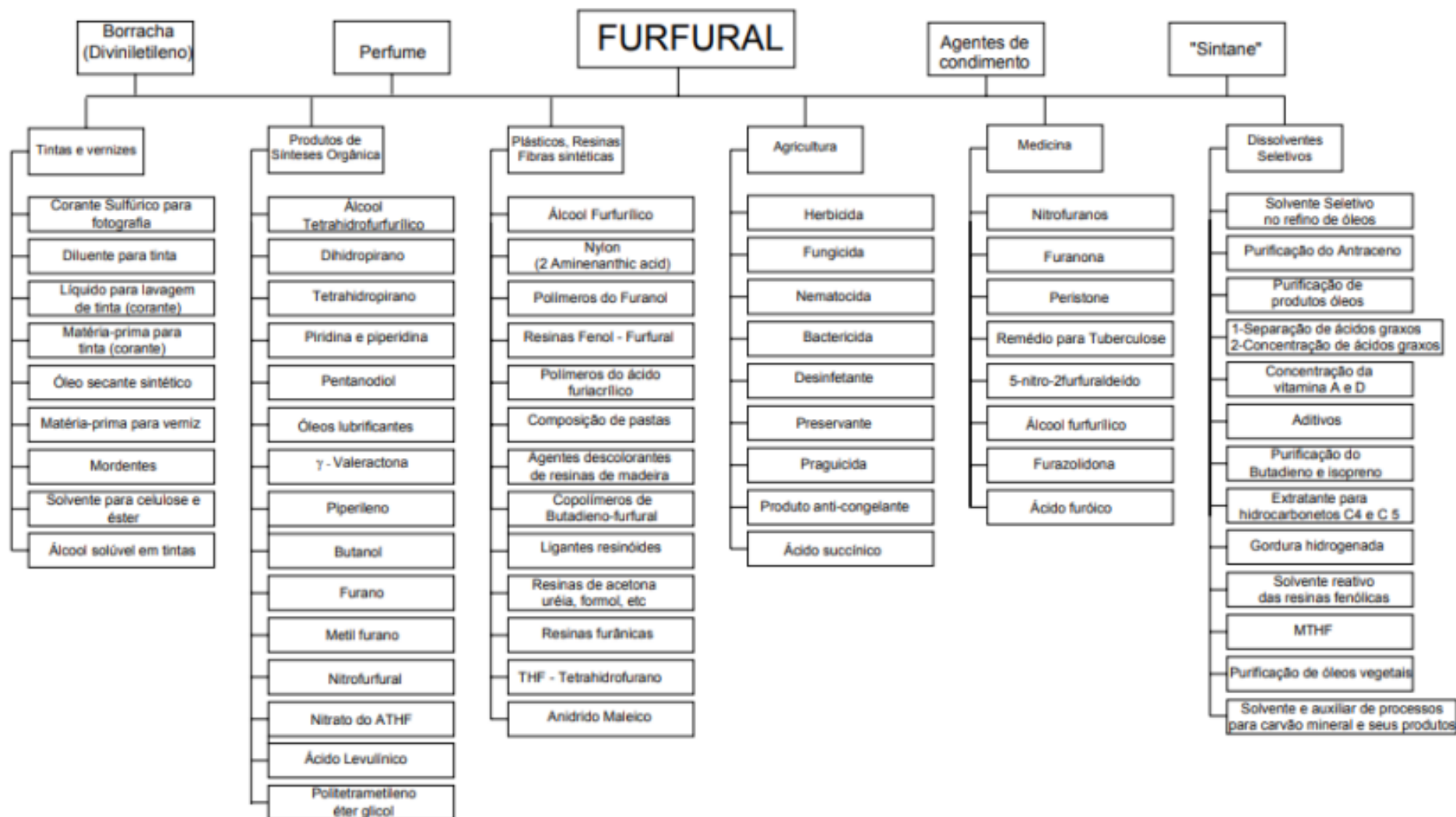
A mais ampla aplicação do álcool furfurílico, obtido a partir do furfural, é na fabricação de resinas para fundição, geralmente feitos de polímeros reticulados de álcool furfurílico consigo próprio e com outros produtos (furfural, formaldeído, fenólicos compostos, ureia, etc.). Essas resinas apresentam excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas, sendo também anticorrosivo, motivo pelo qual é usado na fabricação de plásticos reforçados com fibra de furano para aplicação em tubulações (YAN et al., 2014). O álcool furfurílico representa cerca de 65% do uso de furfural como matéria-prima (ALMEIDA, 2018).

Por outro lado, o álcool tetra-hidrofurfurílico ($C_5H_{10}O_2$) é um composto transparente, com odor suave, completamente miscível com água. É um solvente verde usado em aplicações agrícolas, tintas de impressão, industrial e produtos de limpeza de eletrônicos. Possuindo uma produção de 30 toneladas/ano pela Koatsu Chemical Industries, no Japão. Em laboratório, pode ser produzido diretamente a partir de álcool furfural ou furfurílico (YAN et al., 2014).

O 2-metilfurano, furano e tetraidrofurano, são compostos com boas propriedades solventes, sendo, portanto, aplicados comercialmente nesse setor industrial, com o último usado também em adesivos, filmes de vinil e celofane. Já, o 2-metilfurano, nos últimos anos vem sendo proposto em aplicação como biocombustíveis, se mostrando altamente promissor misturado à gasolina, com propriedades físicas comparadas ao etanol, além disso é também frequentemente usado como matéria-prima para a produção de medicamentos antimaláricos (cloroquina) (YAN et al., 2014).

Como citado por Almeida (2018) além de base para produção de diversos compostos, furfural também possui aplicação como fertilizante, plástico, fungicida, adesivo e aromatizante. Outras aplicações para o furfural estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Outras aplicações do furfural.



Fonte: Marcondes (2019).

3.3.3 Aspectos econômicos do furfural

Segundo GVR (2015), citado por Marcondes (2019) a demanda de furfural em 2013 foi de 300.000 toneladas/ano, com uma projeção em 2020 de 652.000 toneladas/anos, sendo o furfural aplicado diretamente como solvente ou como matéria-prima para a produção de outros solventes orgânicos.

Ainda, segundo GVR (2020), o mercado global de furfural foi estimado em 814,6 milhões de dólares em 2019, com uma projeção de uma taxa de crescimento anual composta de 5,0% entre 2020 e 2027. Devido à crescente demanda de solventes de base biológicas, causada pelas preocupações ambientais, consequentemente aumentando também a busca pelos produtos aplicados na produção desses solventes.

Os segmentos de mercado utilizam cada vez mais solventes de furfural devido à sua baixa toxicidade, alta compatibilidade e resistência ao calor e biodegradabilidade. Sendo que o crescimento das principais indústrias que usam furfural em economias emergentes, como China, Índia e Brasil, juntamente com preocupações crescentes de sustentabilidade, segundo GVR (2016) possivelmente irá impulsionar a demanda desses produtos em diversas aplicações. A Tabela 5 apresenta o consumo mundial de furfural.

Tabela 5 – Consumo de furfural no mundo.

País/continente Furfural	(tonelada/ano)
Europa	12000
Estados Unidos	8000
Meio-Oeste	7000
Japão	6000
Taiwan	5000
América do Sul	5000
China	5000
Austrália	550
África do Sul	1450
Outros	50000
Total	100000

Fonte: Adaptado de WIN (2005).

Como é possível perceber pela Tabela 5, o principal consumo de furfural no mundo está na Europa, apesar de que, como indicado por Win (2005), a produção mundial de furfural

mudou para países em desenvolvimento durante o início da década de 1990. Com a produção da Europa Ocidental significativamente reduzida, ao mesmo tempo em que a produção chinesa teve aumento.

Rodrigues (2007) indica que a produção média anual de furfural no mundo é de 250.000 toneladas/ano, com um preço médio de U\$1000/t. E segundo Marcondes (2019) em 2019 o valor da tonelada líquida de furfural, com uma pureza de 98,5%, no mercado mundial é R\$ 585,00/kg.

Como indicado por Marcondes (2019), segundo o Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, a importação brasileira de furfural em 2016, foi de 28,6 mil toneladas, proveniente principalmente os Estados Unidos (95%).

Um estudo da viabilidade econômica da produção de furfural e etanol a partir da cana-de-açúcar realizado por Rodrigues (2007) indica que pode ser interessante de um ponto de vista econômico, gerando um lucro bruto médio anual de U\$417.000.

Outra questão interessante é apresentada por Silva et al. (2015) que estudou a viabilidade da integração da produção de furfural pelo processo contínuo de Rosenlew com bagaço de cana, um dos mais utilizados no mundo, à produção de etanol, concluindo que os dados das plantas existentes utilizados na simulação indicam resultados positivos. Pois permite a obtenção de um produto de maior valor agregado, identificando uma taxa de retorno de investimento de 16,7%, maior que a produção isolada de etanol (12,7%).

3.3.4 Métodos de quantificação de furfural

3.3.4.1 High Performance Liquid Chromatography

Existem diversas técnicas para a determinação da dosagem de furfural, que incluem métodos colorimétricos com o acetato ou cloreto de anilina. Quando se utiliza um método denominado High Performance Liquid Chromatography (HPLC) não existe a necessidade de aplicação do método colorimétrico (HORWITZ, 1975).

O HPLC é uma técnica utilizada na separação dos vários componentes de uma mistura de substâncias, com o objetivo de identificar esses componentes, quantificá-los ou purificá-los (DEGANI et al., 1998).

Nessa técnica um pequeno volume de uma amostra líquida é colocado em uma coluna cromatográfica com partículas porosas (fase estacionária). A fase estacionária deve ser compatível com o detector, possuindo polaridade adequada para permitir a separação

adequada dos componentes da amostra. Um reagente que faz com que os componentes da mistura se desloquem é adicionado na mistura. As substâncias que apresentam a maior afinidade com o solvente movem-se lentamente e as demais de maneira mais rápida. Na HPLC a fase móvel deve ser um solvente que dissolva a amostra sem que qualquer interação química ocorra entre ambas (MALDANER et al., 2009; PERES, 2002).

Posteriormente, ao sair da coluna que deve ser de material inerte resistente a altas pressões, os componentes passam por um detector que emite um sinal elétrico o qual é registrado, sendo um cromatograma. Por fim os detectores devem apresentar ampla faixa de aplicação, sendo que os mais utilizados são os espectrais (DEGANI et al., 1998; PERES, 2002).

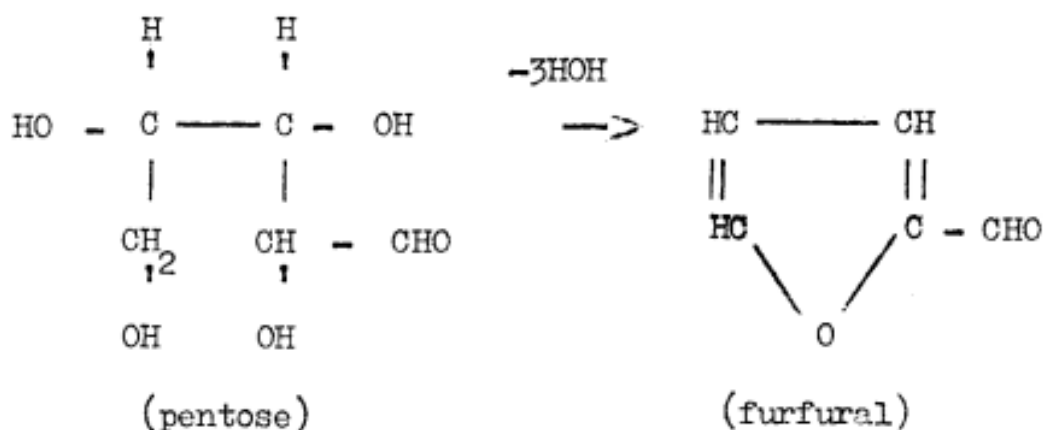
A HPLC utiliza suporte com partículas diminutas responsáveis pela alta eficiência, sendo um método adequado para separação de espécies iônicas e macromoléculas (DEGANI et al., 1998; MALDANER et al., 2009).

Essa é uma tecnologia muito específica onde um resultado da dosagem de furfural na amostra pode ser obtido em cerca de 7 minutos, enquanto que de hidroximetil furfural, outro composto geralmente obtido juntamente com furfural, em 4,5 minutos.

3.3.4.2 Método volumétrico com brometo-bromato

A determinação de pentosanas envolve métodos destrutivos, isto é, não é feito o isolamento dessas, mas sim a sua destruição na busca da quantificação. As pentosanas sob o efeito de hidrólise produzem xilose e arabinose, pentosanas mais simples, que por sua vez sob o efeito de um tratamento mais prolongado perdem água e dão origem ao furfural, como indicado na Figura 11 (SALOMÓN, 1971).

Figura 11 – Conversão de pentose em furfural.

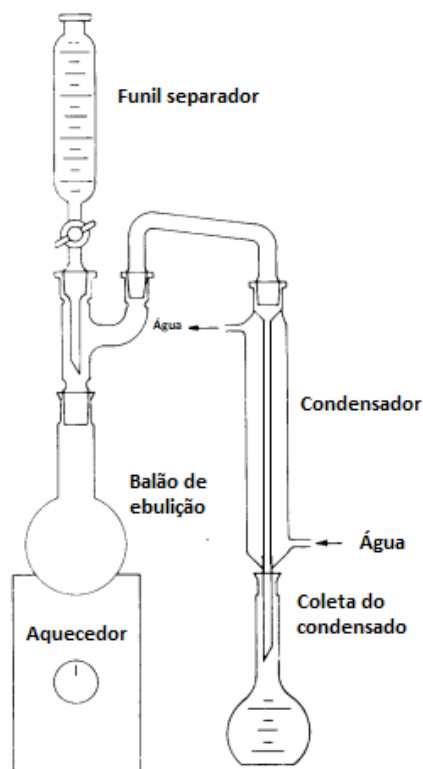


Fonte: Salomón (1971).

Uma forma de determinação das pentosanas totais tem base na formação de furfural, quando as pentosanas são destiladas na presença de ácido clorídrico. Sendo que o rendimento de furfural não é quantitativo, segundo Salomón (1971) a xilose num tempo de 1,6 horas resulta em um rendimento de 89%, enquanto que a arabinose, em um tempo de 2,8 horas resulta em rendimento de 75%, com uma base prática.

Sendo o furfural recuperado destilado determinado pelos métodos: gravimétrico, volumétrico, colorimétrico ou espectrofotométrico. Um dos métodos utilizados nesse trabalho é método volumétrico brometo-bromato, descrito na norma ABNT NBR 6968/1998 de determinação de pentosanas pelo método volumétrico com brometo-bromato na pasta celulósica. A Figura 12 apresenta o esquema geral de destilação para quantificação de pentosanas.

Figura 12 – Esquema de destilação para o método brometo-bromato.



Fonte: Adaptado de TAPPI T223 CM (2001).

O esquema apresentado na Figura12 pode ser utilizado para determinação do teor de pentosanas na madeira pelo método brometo-bromato. A reação do furfural com o bromo, extensivamente estudada por Hughes e Acree (1940), é base para um método volumétrico que pode ser aplicável para a determinação quantitativa de furfural em diversas concentrações.

A reação de bromo com o furfural pode ser controlada de maneira mais eficiente se executada entre 0 e 2°C, sendo que a reação dura 5 minutos, e o produto não utilizado (brometo) é determinado iodometricamente (LAUNER e WILSON, 1939).

4 MATERIAIS E MÉTODO

Esse estudo foi realizado no laboratório de Celulose e Papel, do Campus Experimental de Itapeva, São Paulo. Os materiais utilizados nos procedimentos experimentais desse estudo incluem cavacos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* provenientes da região de Itapeva-SP.

O pré-tratamento é a primeira etapa durante o processo produtivo de bioetanol, como mencionado anteriormente, nessa etapa deve ser feita a remoção de hemiceluloses. Portanto, foi realizada a quantificação de xilose para produção de furfural a partir do licor resultante da auto-hidrólise.

4.1 AUTO-HIDRÓLISE

Para a realização da auto-hidrólise foi utilizado um digestor rotativo laboratorial RegMed. Como o digestor possui quatro células reatoras individuais (com 1,5L de capacidade cada), foram realizadas quatro hidrólises consecutivas, como mostrado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Digestor RegMed utilizada na auto-hidrólise.



Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – Células individuais do digestor RegMed.



Fonte: Autoria própria.

Foram adicionadas 100g de cavacos absolutamente secos em cada cápsula juntamente com água deionizada, numa relação licor madeira 6:1. As demais condições da pré-hidrólise, tempo e temperatura estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições da auto-hidrólise.

Temperatura (°C)	Tempo até a temperatura (min)	Tempo na temperatura (min)
170	90	15/30/45
165	90	45
160	90	45

Fonte: Autoria própria.

Os tempos 15, 30 e 45 minutos foram escolhidos com base em resultados apresentados em literatura. Cada uma das condições de tratamento foi repetida três vezes. Ao final do processo foi feita a extração do licor contendo as hemiceluloses, e sua pesagem. Posteriormente, para a determinação do rendimento da produção de furfural do processo

foram utilizados dois métodos: análise de *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) e método volumétrico do brometo-bromato (ABNT NBR 6968/98). O método com brometo-bromato de potássio descreve a determinação de pentosanas na celulose, mas é perfeitamente aplicável para a determinação na madeira.

4.2 MÉTODO VOLUMÉTRICO BROMETO-BROMATO

O método volumétrico brometo-bromato para quantificação de furfural é aplicado com a destilação da amostra em ácido clorídrico 12%. Os procedimentos experimentais seguiram a metodologia ABNT NBR 6968/98 baseada na TAPPI UM 236.

A realização do método volumétrico com brometo-bromato de potássio por meio de destilação utilizou o esquema geral conforme indicado na Figura 12, montado no Laboratório de Celulose e Papel de Itapeva-SP, apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Destilação no método volumétrico.



Fonte: Autoria própria.

Para a quantificação de furfural, pelo método volumétrico tratado, foram colocadas pérolas de vidro juntamente com 73mL da amostra do filtrado da auto-hidrólise no balão de fundo redondo. Posteriormente, foi adicionado ácido clorídrico concentrado neste até ajustar a concentração em 12%.

Em seguida, a solução foi aquecida lentamente até a ebulição e regulada a temperatura de tal forma a recolher 30mL do destilado a cada 10 minutos. Para cada 30mL de solução obtida na destilação, foi adicionado ácido clorídrico até formar solução de 12%, de maneira a lavar as partículas que aderem à parede do balão. A destilação continuou até conseguir 300mL de condensado ao fim de 100 minutos.

Após a destilação, foi adicionado 50mL de água destilada e 250g de gelo moído ao condensado. Após a temperatura atingir 0°C, foi adicionado cuidadosamente 20mL de solução de brometo-bromato de potássio 0,2N, medido em pipeta. A solução foi tampada com rolha de vidro, agitada e deixada em repouso.

Após exatamente 5 minutos foi acrescentado, o mais rápido possível, 10mL de solução a 10% de iodeto de potássio medido em proveta. A solução foi tampada e agitada novamente, a fim de absorver o vapor de bromo, e, finalmente, titulada com solução 0,1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usando o indicador amido, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Titulação do condensado.



Fonte: Autoria própria.

Uma prova em branco foi feita usando 270mL de solução com ácido clorídrico diluído em 350mL com água destilada, formando uma solução de 12%, e 250mL de gelo. Posteriormente, foi expresso o teor furfural (baseada na formulação do teor de pentosanas apresentado na norma) em porcentagem usando a Equação 1.

$$P = \frac{48xNx(V_2-V_1)}{V} \quad (1)$$

Onde:

P = Teor de furfural, em %;

48 = corresponde ao peso equivalente do furfural no método da bromação (em g);

N = normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_1 = volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na titulação (em mL);

V_2 = volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na prova em branco (em mL);

V = volume da amostra utilizada, (em mL).

4.3 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DE FURFURAL POR HPLC

Para a quantificação furfural, obtido após a auto-hidrólise, também foi realizada análise em HPLC (High Performance Liquid Chromatography). O sistema de HPLC é composto por diferentes componentes que permitem a identificação e quantificação dos compostos que estão numa amostra com grande precisão e exatidão.

O processo de identificação dos compostos de uma amostra na análise HPLC é feito através dos padrões disponibilizados comercialmente. Os componentes do padrão são eluídos (fracionados) nas mesmas condições que a amostra em estudo. Os resultados são observados em forma de picos em um determinado tempo, chamado tempo de retenção (T_r) e dependendo da concentração analisada os picos apresentam uma área que é proporcional a quantidade do componente existente na amostra analisada.

A quantificação de furfural pelo método de HPLC foi realizada Laboratório de Análises Central Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia no campus da Unesp de Araraquara, São Paulo. Com a realização de uma preparação prévia da amostra. Foi feita também a caracterização do cavaco utilizado na auto-hidrólise, em termos de xilose, glicose.

4.3.1 Preparação da amostra para análise HPLC

Após a auto-hidrólise, para a preparação da amostra para análise HPLC, a uma amostra de 10mL do licor extraído em um tubo de ensaio foi adicionado 3mL de H_2SO_4 a 72% v/v. Em seguida, o recipiente com a mistura foi posicionado no banho-maria à 30°C pelo período de 1 hora.

Posteriormente, transferiu-se a mistura a um frasco de penicilina e completou-se com 84mL de água deionizada. Depois de tampado e selado o frasco foi direcionada a uma panela de pressão por 1 hora. Finalmente, após a pressão o conteúdo foi aferido em um balão de 250ml com água deionizada. Esse processo de preparação da amostra permitiu a conversão da xilana em xilose para a realização da análise HPLC.

Prontas a amostras (Figura 17) foram encaminhadas à análise HPLC. Todas as análises foram realizadas em três repetições, para cada uma das condições de auto-hidrólise.

Figura 17 – Amostras para análise HPLC.



Fonte: Autoria própria.

As condições para a realização do teste HPLC para determinação de furfural são conforme descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições da análise HPLC.

Coluna	C18 Thermo Masarin
Fluxo	0,8 mL/min
Temperatura	30 °C
Temperatura_{max}	90 °C
Fase móvel	Água (1,1% ácido acético); 11% Acetonitrila
Detector	PDA 276 nm
Pressão_{max}	150 Kgf/cm ²
Marca e modelo	Perkin-Elmer, modelo Flexar

Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CAVACOS

Os resultados obtidos na caracterização dos cavacos, de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* utilizados, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização do cavaco utilizado.

Componente	Valores médios (%)
Celulose (%)	51,67
Lignina (%)	27,83
Hemicelulose (%)	17,23

Fonte: Autoria própria.

Em uma análise dos resultados, presentes na Tabela 8, é possível perceber que os valores médios encontrados, dos componentes da madeira utilizada, estão em conformidade com o encontrado por outros autores para a madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Pascoal Neto et al. (2004), citado por Colodette e Gomes (2015), em seus estudos com o mesmo híbrido, encontraram os valores de 27,9%, 51,4% e 18,8%, de lignina, celulose e hemicelulose, respectivamente, base peso da madeira seca. No teor de hemicelulose considera-se o somatório de xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, ácidos urônicos, grupos acetilas, pequena parte de glicanas, como mencionado por Longue Junior e Colodette (2011).

Ainda, Marcondes (2019) encontrou os valores médios de 27,91%, 51,25% e 17,11% para lignina, celulose e xilose, respectivamente. As médias para tais componentes estudados se mostram próximas do encontrado nesse estudo. Quanto ao teor de hemiceluloses Longue Junior e Colodette (2011) encontraram em seus estudos com o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla* um teor de 21,4%, ligeiramente maior que o identificado nesse estudo, mesmo caso de Alves et al. (2011), que encontrou um teor de 20,1% de hemiceluloses, o que pode ser explicado pela grande variação apresentada na madeira de maneira geral, sendo uma material heterogêneo que pode sofrer pequenas variações nos constituintes dependendo das condições do local onde foi plantada, variando de árvore para árvore dentro da mesma espécie.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DE FURFURAL

5.2.1 Rendimento

Após a realização da auto-hidrólise, sob as condições indicadas anteriormente, cada uma foi repetida três vezes e após cada hidrólise foi recolhido o licor. Os resultados presentes na Tabela 9 mostram o rendimento de cada processo de maneira geral, e a quantidade de xilana retirada da madeira, obtidos através de análises HPLC.

Tabela 9 – Rendimentos do processo de auto-hidrólise.

Condições da auto-hidrólise		Rendimento geral (%)	Remoção de xilana (%)
170°C	15min	98,97A	5,41 ^a
	30min	96,94B	16,85B
	45min	96,34B	20,27C
45min	170°C	96,34A	20,27 ^a
	165°C	97,66B	12,75B
	160°C	98,83C	6,18C

*Letras maiúsculas iguais indicam que não houve diferença significativa a nível de 5% de significância, no teste Tukey entre as linhas, com temperatura e tempo fixo.

Fonte: Autoria própria.

Analisando os resultados na Tabela 9 é possível perceber, quanto ao rendimento geral, que as condições de 170°C com tempo de 30 e 45 min de auto-hidrólise apresentaram rendimentos estatisticamente iguais removendo uma maior quantidade de pentosanas quando comparado ao tempo de 15 min, na mesma temperatura. Em relação a variação de temperatura, com o tempo fixo de 45min analisado, observou-se um aumento na remoção de pentosanas com o aumento de temperatura.

Longue Júnior e Colodette (2011) estudaram o processo de auto-hidrólise em diferentes tempos (5, 10, 20, 30, 45 e 60 min) e temperaturas (152, 160 e 170°C) de cavacos da madeira de eucalipto, para remoção de hemicelulose. Considerando o rendimento do processo, o menor valor para o tratamento resultou em máxima remoção de pentosanas, o que foi identificado nas condições de 170°C com tempo de 15min, rendimento encontrado de 83,5%. O máximo rendimento encontrado foi 96,6%, a 152°C com tempo de 30min, havendo menor remoção de pentosanas. Foi identificado, portanto, que as temperaturas de 152 e 160°C se

mostraram inadequadas, mesmo em tempos maiores de reação, devido a baixa remoção de pentosanas na auto-hidrólise.

Quanto a remoção de xilanas, como apresentado na Tabela 9, maiores tempos de retenção com uma mesma temperatura (170°C) resultou em uma maior remoção de xilanas, encontrando 20,27%, 16,85% e 5,41% para os tempos de 45, 30 e 15min, respectivamente. Fixando-se o tempo de 45min, foi possível analisar o efeito da temperatura, como mostrado na Tabela 9, com o aumento da temperatura houve maior remoção de xilanas, sendo a 170°C identificada a maior remoção (20,27%). Considerando essa porcentagem obtida extrapolando para uma tonelada de madeira, isso representaria uma conversão de 23,9 kg de furfural produzidos. Segundo Marcondes (2019) em 2019 o valor da tonelada líquida de furfural era de US\$ 153,00/kg que representaria um valor de US\$ 3679,3 dólares para um rendimento de 100%, contribuindo para a valorização da madeira de eucalipto dentro do processo de biorrefinaria para a produção de etanol.

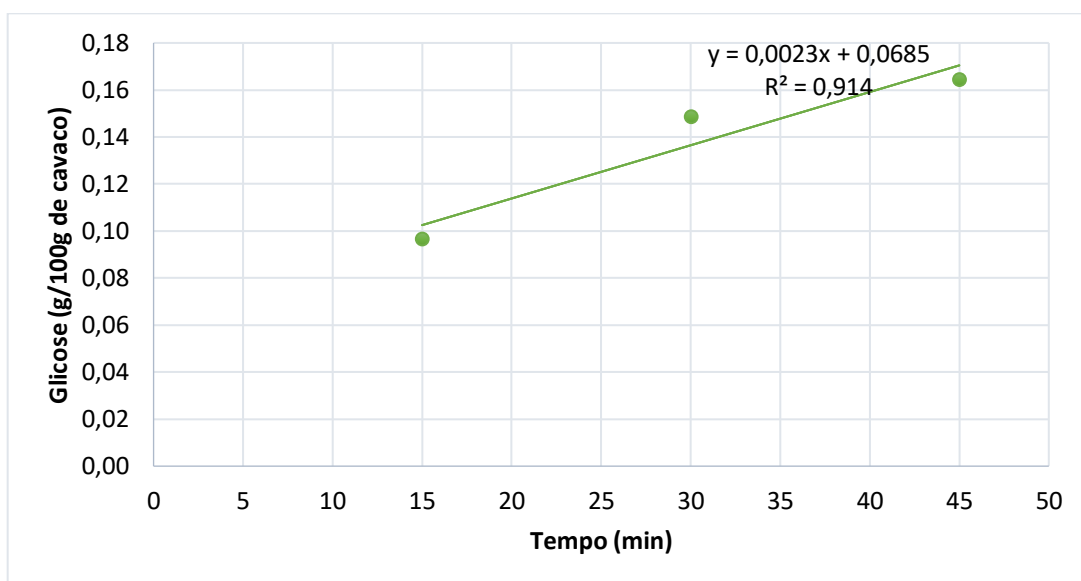
De acordo com Gírio et. al. (2010) a eliminação de hemiceluloses em uma etapa de pré-tratamento é imprescindível, pois se não forem removidas, os processos posteriores de hidrólise da celulose e fermentação terão sua eficiência reduzidas por meio da geração de furfural em meio ácido. Dessa forma, a remoção de hemiceluloses e obtenção proposital do furfural em uma etapa paralela a produção do álcool, oferece benefícios, agregando valor a este subproduto.

5.2.2 Quantificação por análise HPLC

Após a realização da auto-hidrólise e a preparação das amostras para análise HPLC, esta foi realizada para as diferentes condições estudadas nesse trabalho, variando o tempo e a temperatura. Nesta análise foram avaliadas as quantidades de furfural, hidroximetilfurfural (HMF), glicose e xilose.

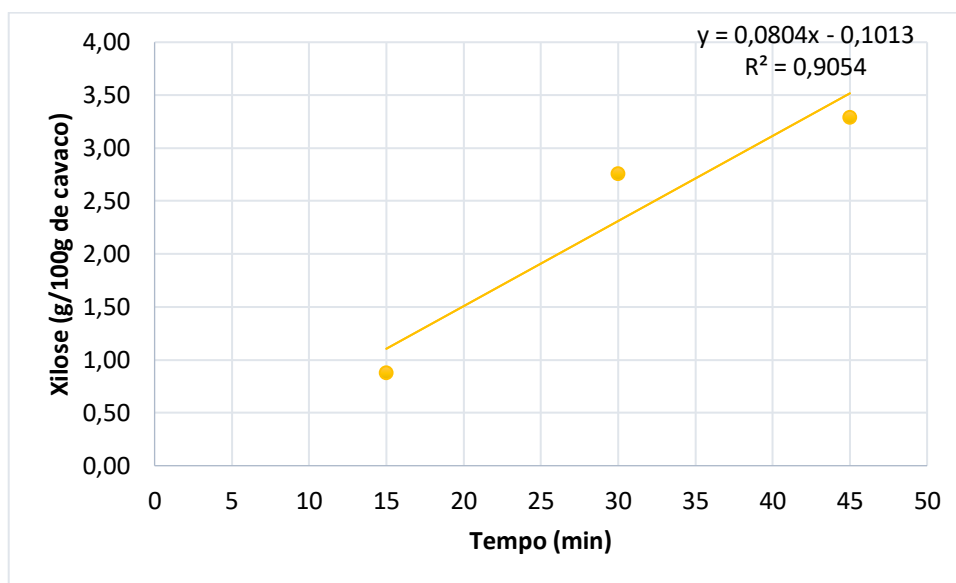
Os gráficos apresentados nas Figuras de 18 a 21 representam as variações identificadas para glicose e xilose com variação de tempo e temperatura na auto-hidrólise.

Figura 18 – Massa de glicose, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.



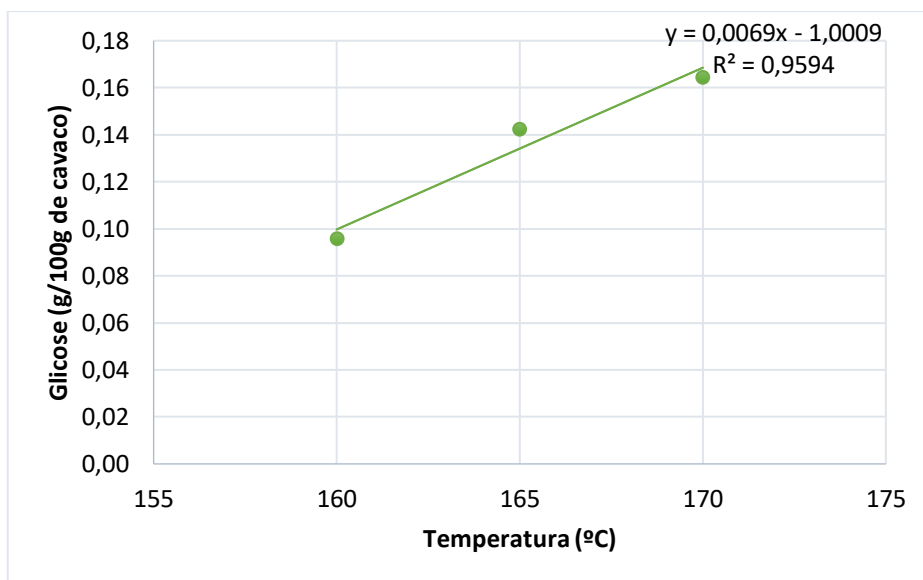
Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Massa de xilose, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.



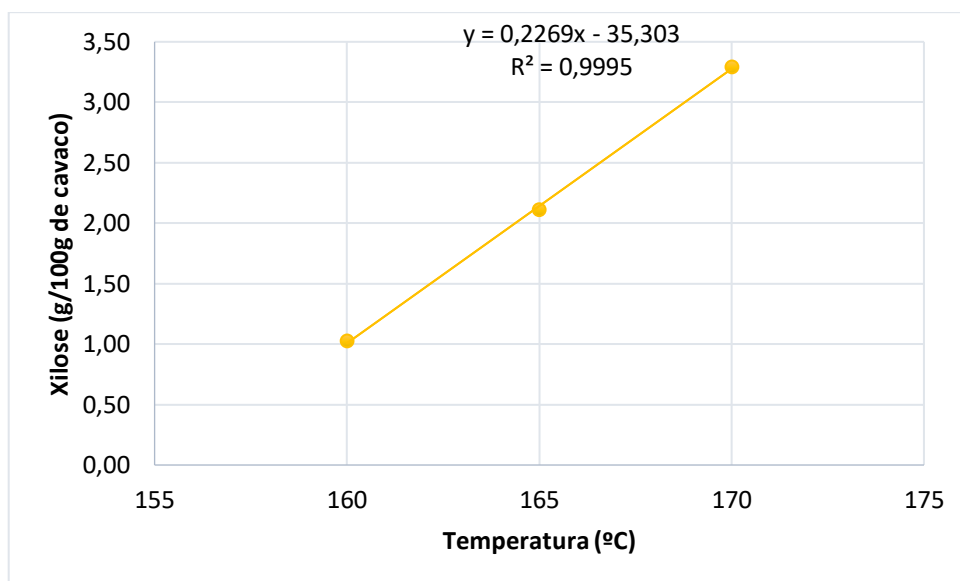
Fonte: Autoria própria.

Figura 20 – Massa de glicose obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 – Massa de xilose obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.



Fonte: Autoria própria.

A análise dos gráficos presentes nas Figuras 18, 19, 20 e 21 permite observar que a remoção de glicose e xilose avaliando o efeito do tempo e da temperatura seguem uma tendência linear na qual o maior tempo ou temperatura de auto-hidrólise permite uma maior remoção desses componentes, encontrando valores de R^2 muito próximos de 1.

A máxima remoção de xilose foi alcançada a 170°C com tempo de retenção de 45min, obtendo-se 3,29g de xilose (em 100g de cavaco). O que representa 19,1% de hemiceluloses

totais presentes no cavaco utilizado. Foi possível observar também que com o acréscimo de apenas 5°C na temperatura (de 165 para 170°C) houve um aumento de 55,9% na remoção de xilose (Figura 21), do licor analisado, já em relação a variação do tempo de 30 para 45 minutos nota-se aumento de somente 19,2% na remoção de xilose (Figura 19).

Cebreiros et al. (2020) estudaram o processo de auto-hidrólise da serragem de eucaliptos dentro da biorrefinaria nas temperaturas de 170°C e 180°C, nos tempos de 30, 90 e 120 minutos para remoção de hemiceluloses e obteve eficiências variando entre 31,8 e 49,5%, sendo sua condição ideal encontrada de 180°C com tempo de retenção de 90 minutos. Nota-se que o uso de um material mais fragmentado permite o aumento da superfície de contato e distribuição da temperatura de maneira mais uniforme durante o processo, possibilitando uma maior degradação das hemiceluloses e consequente aumento de xilose no licor.

Longue Júnior e Colodette (2011) estudaram a remoção de hemiceluloses de cavacos de eucaliptos nas temperaturas de 152, 160 e 170°C, verificando uma menor remoção de pentosanas da madeira nos tratamentos a 152°C e 160°C, mesmo em tempos mais longos de reação, sendo as máximas remoções de pentosanas 6,4 e 27,1% a 152 e 160°C, respectivamente, enquanto a 170°C a remoção foi próxima de 60%. Os autores analisaram a remoção das hemiceluloses por meio da análise do cavaco antes e depois da hidrólise sem quantificar sua presença no licor. Neste estudo, o objetivo foi a quantificação da xilose que poderia ser reaproveitada no licor após o processo de auto-hidrólise, justificando assim a baixa porcentagem obtida.

Ainda, diferentes componentes da hemicelulose são mais solúveis com o aumento da temperatura. A ordem é manose, xilose, glicose, arabinose e galactose, da substância com maior solubilidade ao menor. Com a solubilização dos componentes da hemicelulose em água começando entre 150-180°C, dependendo de umidade e pH, além da temperatura (SILVA, 2013).

O processo hidrotérmico de pré-tratamento de lignocelulósicos está entre os mais promissores, trabalhando com o uso da água sob alta temperatura e pressão (180-240°C comumente). A reação nesse processo envolve um mecanismo onde a água sob elevada pressão penetra na estrutura celular da biomassa, hidratando a celulose e removendo a hemicelulose, sendo que a temperatura afeta o valor do pH da água alterando-o, de 7,0 (25°C) para 5,0 (200°C), nesse processo há também a hidrólise dos grupos acetil das xilanas contribuindo para a diminuição do pH (CRUZ FILHO, 2016).

A máxima remoção de glicose obtida foi de 0,16g (em 100g de cavaco), nas condições de 170°C e 45min de auto-hidrólise, indicando uma baixa degradação da celulose presente na

madeira. Essa baixa degradação se mostra uma vantagem, tendo em vista que a celulose será utilizada na produção de etanol em etapas posteriores. Foi observado um aumento de 6,66% e 14,3% na remoção de glicose, respectivamente, com elevação do tempo de 30 para 45 min (Figura 18) e na temperatura de 165 a 170°C (Figura 20).

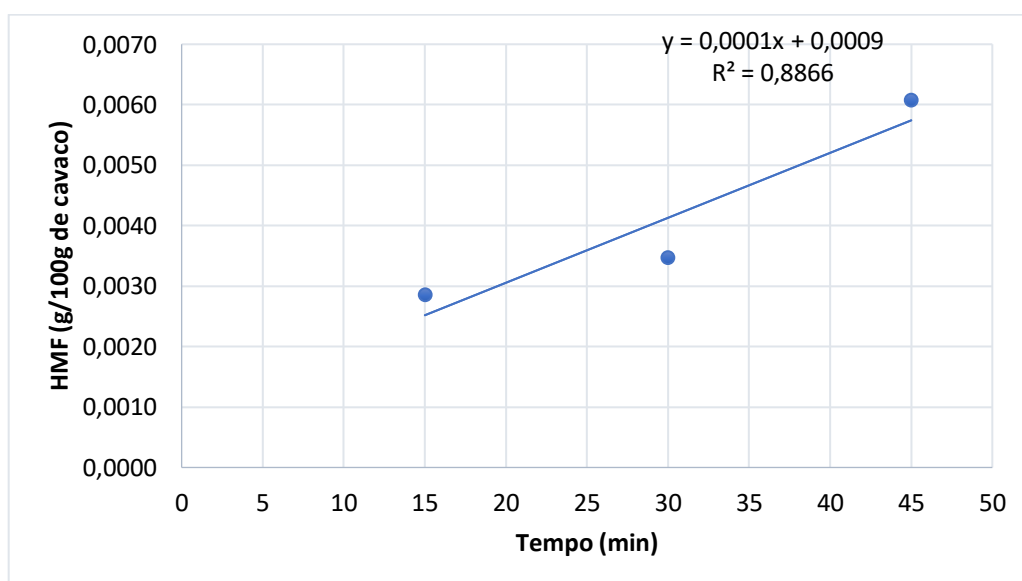
Em vista do aumento de apenas 14,3% na remoção de glicose, em relação aos 55,9% de remoção de xilose, com o acréscimo de apenas 5°C na temperatura (de 165 a 170°C), observa-se a possibilidade do uso de maior temperatura no processo de auto-hidrólise (180-200°C), visto a baixa degradação da glicose, visando assim um possível incremento no rendimento de remoção das hemiceluloses.

Cebreiros et al. (2020) apresentaram resultados de remoção de glicose variando entre 0,08 a 0,48g em 100 gramas de serragem, sendo observados também pelos autores em maiores tempos e temperaturas de retenção na auto-hidrólise ocasionando maior degradação da celulose e consequente aumento de glicose no licor.

Segundo Silva (2013) no processo de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica é obtido um conteúdo com pentoses e também outros produtos como o furfural e HMF, entre outros. Assim, também foram realizadas análise HPLC para detectar a presença desses compostos nas amostras de licor obtidas após a auto-hidrólise.

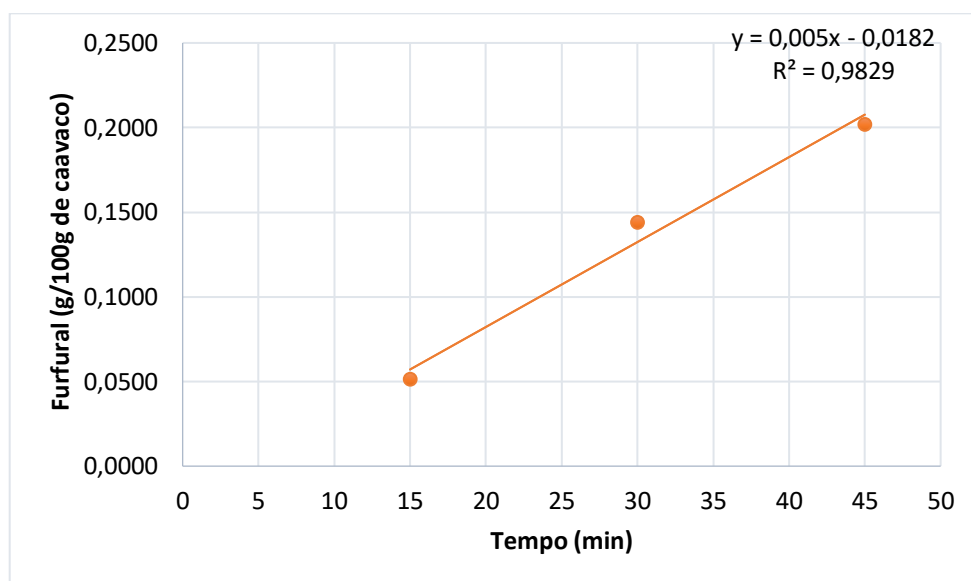
As Figuras 22 a 25 apresentam os gráficos com as variações identificadas para HMF e furfural com variação de tempo e temperatura na auto-hidrólise.

Figura 22 – Massa de HMF, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.



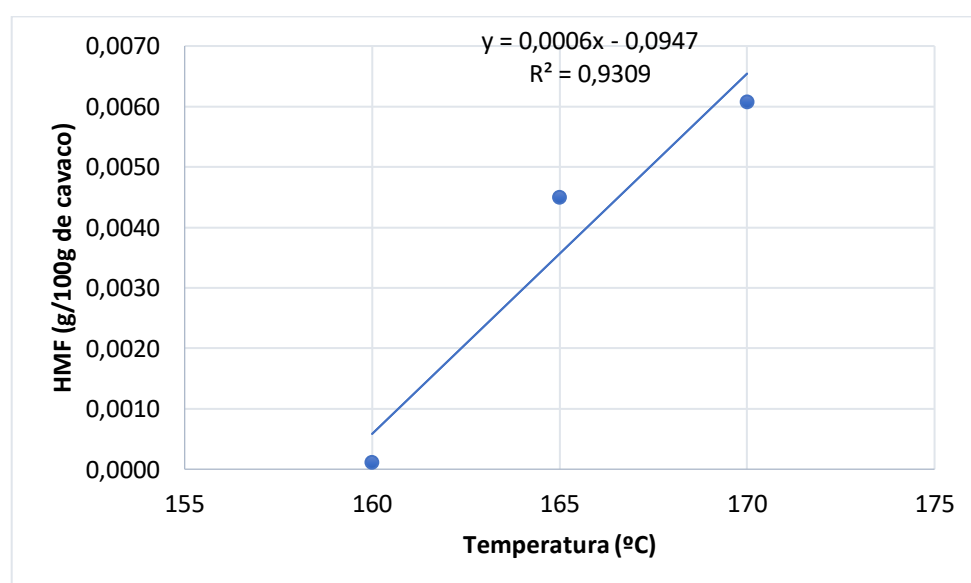
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Massa de furfural, em 100g de cavaco, obtido na auto-hidrólise a 170°C com variação de tempo.



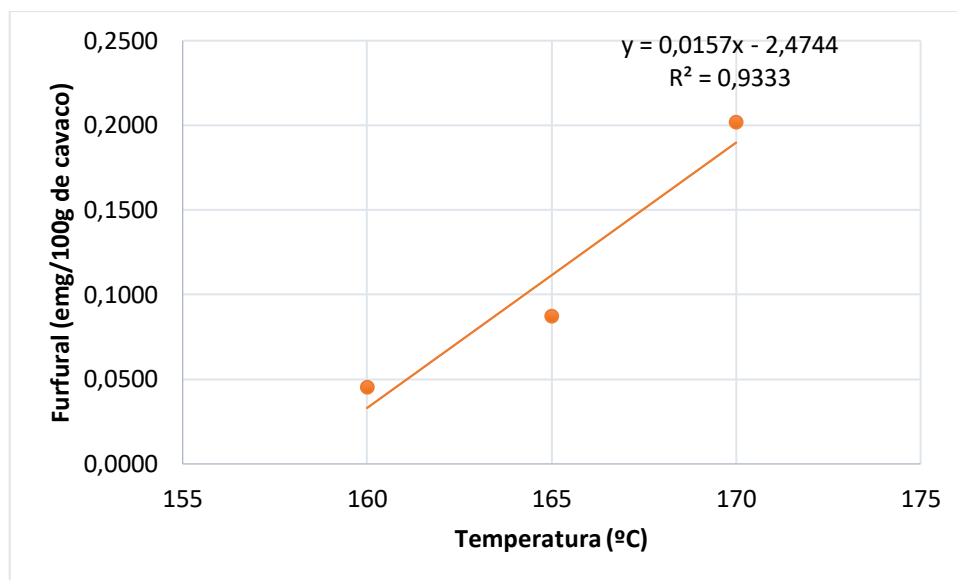
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Massa de HMF obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Massa de furfural obtida na auto-hidrólise de 45min e variação de temperatura.



Fonte: Autoria própria.

A análise dos gráficos presentes nas Figuras de 22 e 23 indica a obtenção de HMF e furfural no licor da auto-hidrólise realizada, com variação de tempo (15, 30 e 45 min), em temperatura fixa de 170°C, seguindo uma tendência linear com aumento da obtenção conforme se aumenta o tempo de retenção, encontrando valores de R^2 de 0,8866 e 0,9309, nos gráficos com variação de tempo de HMF e furfural, respectivamente.

Nas Figuras 24 e 25 é tratado o efeito da variação de temperatura no processo estudado, neste caso também é observada uma tendência linear, com aumento da temperatura a obtenção dos componentes HMF e furfural também são maiores. Os valores de R^2 nos gráficos que relacionam a variação de temperatura e obtenção de HMF e furfural é 0,9829 e 0,9333, respectivamente.

Com a variação de tempo de 30 para 45min (Figura 22) foi observado um aumento de 74,3% na obtenção de HMF. Já, com o acréscimo de 5°C na temperatura, de 165 para 170° (Figura 24), nota-se elevação de 35,5% na obtenção de HMF, no licor analisado.

À decomposição excessiva da glicose e xilose em co-produtos HMF e furfural, respectivamente, durante o processo de auto-hidrólise, é atribuída aos baixos rendimentos de remoção dos açúcares (FUJIMOT, INOUE E YOSHIDA, 2018; CHIARELLO, 2017).

A relação de aumento na obtenção de furfural no licor analisado, observado nas Figuras 23 e 25, foi de 40,4%, com variação de tempo de 30 para 45min, e 131,5% com aumento de temperatura de 165°C para 170°C.

O aumento do tempo e temperatura do pré-tratamento leva a hidrólise e descarboxilação da xilana, com consequente formação de furfural como produto dessa decomposição. Assim, sendo formado a partir das reações de desidratação da xilose reduz a proporção recuperada dessa hemicelulose como sacarídeo solúvel, conforme mencionado por Cebreiros et al. (2020), que estudaram a remoção de hemicelulose (em temperaturas 170 e 180°C).

Com a baixa obtenção de HMF e furfural observados na análise do licor após a auto-hidrólise nos tempos e temperaturas estudados é possível identificar, considerando o exposto, que um aumento da temperatura para 180 a 200°C nesse processo pode se tornar vantajoso, caso não haja a necessidade de grande investimento, mesmo que ocorra maior degradação de glicose, pois o valor agregado do furfural é maior que do etanol. Temperaturas muito acima dessas (180 a 200°C) podem não ser tão vantajosas exigindo maior investimento por parte das indústrias do ramo.

5.2.3 Método volumétrico brometo-bromato

Após a realização da auto-hidrólise, nas condições mencionadas, o licor resultante do processo foi analisado pelo método volumétrico brometo-bromato, para determinação do furfural.

Os dados obtidos após a destilação e titulação das amostras, bem com os respectivos valores do teor de furfural, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores obtidos pelo método volumétrico para duas diferentes condições de tempo e temperatura.

Condição (°C/min)	Vol. de Na₂S₂O₃ gasto (mL)	Teor de furfural (%)
170/30	13,39	4,06
170/30	1,41	8,38
170/30	29,21	1,83
165/45	5,43	9,29
165/45	25,81	3,29
165/45	10,82	7,70

Fonte: Autoria própria.

Os teores de furfural encontrados para as amostras estudadas, pelo método volumétrico apresentados na Tabela 10, foram realizados em três repetições para o mesmo licor obtido em cada condição (170°C/30min e 165°C/45min). Como é possível perceber na análise dos

valores indicados, na Tabela 10, houve uma inconstância para os teores de furfural encontrados para um mesmo licor, o que pode ser observado no final da titulação com o volume de tiosulfato utilizado. Obtendo um teor de 1,83 a 8,38% para o licor obtido na auto-hidrólise a 170°C e 30min, e um intervalo de 3,29 a 9,29% de furfural para 165°C por 45 min. Isso pode ser explicado por erro humano na realização dos procedimentos experimentais ou mesmo falta de equipamentos mais adequados para a realização do método.

Durante a realização dos procedimentos, analisando tais resultados, foi observado que o método se mostrou inadequado para a determinação do teor de furfural no licor da auto-hidrólise utilizado sob tais condições devido à grande variação dos resultados, observada.

Segundo Salomón (1971), o principal constituinte das pentosanas é a xilana, e pequena quantidade de arabinana, que são os reais precursores do furfural. Na madeira em geral esse material corresponde a 15-25%.

Uma provável justificativa à inconsistência, dos resultados pelo método volumétrico, pode residir na grande diluição de xilose no licor da auto-hidrólise utilizada para conversão em furfural, em relação ao presente na madeira. Como citado por Win (2005), a literatura indica um rendimento de 10-12% na produção de furfural a partir de espigas de milho, 5-7% para casca de arroz, 8-11% para bagaço de cana-de-açúcar, 4-8% para madeira, entre outros. Tal fato levanta a questão de que talvez esse procedimento utilizado para quantificação de furfural a partir da madeira de eucalipto apresentou um baixo rendimento da extração da xilana da madeira para o licor, e ainda uma alta diluição do sistema.

O que leva ao entendimento que as análises da quantificação de furfural devem ser realizadas, neste caso, através de um método mais preciso como o HPLC. Para tanto as amostras dos licores obtidos na auto-hidrólise foram preparadas para tal análise, sendo esta realizada.

Quanto à integração da produção de furfural no processo produtivo de etanol, outro ponto importante é que as condições de obtenção do furfural devem ser adequadas para tanto. Ou seja, como citado por Marcondes (2019), a auto-hidrólise é normalmente realizada no período de 30min para produção de bioetanol. Assim o tempo utilizado para obtenção de furfural deve ser coerente com o mesmo, tornando períodos utilizados por, La Forge e Harris (1923), citado por Salomón (1971), em seus estudos com sabugo de milho (temperaturas de 155 a 182°C - relação 1:4) de 2 à 2horas e 20minutos inviáveis, mesmo alcançando um rendimento de 4,7 a 10%, pois no processo produtivo desse estudo o furfural é um subproduto da produção de bioetanol.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados de caracterização dos cavacos utilizados para auto-hidrólise, o híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* utilizado, apresentou teores médios de celulose, lignina e xilose de 51,67, 27,83 e 17,23%, respectivamente, os quais se mostraram em conformidade com os encontrados por outros autores para a madeira desse híbrido.

Para a quantificação de furfural, com os métodos considerados, o método volumétrico brometo-bromato se mostrou inadequado para a determinação do teor de furfural no licor da auto-hidrólise utilizado sob tais condições, devido à grande variação apresentada entre os resultados. Levando a conclusão que as análises da quantificação de furfural devem ser realizadas, para este estudo, através de um método mais preciso de HPLC, como foi realizado.

A combinação de 170°C com tempo de retenção de 45min, foi obtido 3,29g de xilose (em 100g de cavaco), representando 19,1% hemiceluloses totais presentes no cavaco utilizado, e 0,16g (em 100g de cavaco) de glicose, indicando uma baixa degradação da celulose presente na madeira. Foi observado também uma baixa obtenção de HMF e furfural no licor da auto-hidrólise nas condições estudadas.

Ainda, As análises HPLC indicaram que na temperatura de 170°C a 30 e 45 min de auto-hidrólise apresentaram o maior rendimento geral de remoção de pentosanas quando comparado as outras condições estudadas.

Com base nos resultados obtidos nesse estudo foi verificado que a relação entre tempo e temperatura que se mostra mais vantajosa para remoção de hemicelulose e, consequente, produção de furfural é 170°C com tempo de 45 min, ideia reforçada pelo aumento de 55,9% de remoção de xilose, com o acréscimo de apenas 5°C na temperatura (de 165 a 170°C). Foi observada ainda a possibilidade de aumento dessa temperatura de pré-tratamento para trabalhos futuros, pois a baixa a degradação de celulose e alta remoção de xilose viabiliza a integração da produção de furfural no processo de obtenção do etanol a partir da madeira.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6968:** pasta celulósica: determinação de pentosanas: método volumétrico com brometo-bromato de potássio: Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
- ALMEIDA, L. D. de. **Aplicação de catalisadores à base de rutênio na valorização de derivados da biomassa.** 2018. Dissertação (Mestrado em Química: Química Inorgânica) – Instituto de Ciências Exatas departamento de Química, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ALVES, I. C. N.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, H. D. da. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus Benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, 2011.
- ALVIM, J.C.; ALVIM, F.A.L.S.; SALES, V.H.G.; SALES, P.V.G.; DE OLIVEIRA, E.M.; da Costa, A.C.R. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of bioenergy and food science**, v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014.
- ALVIRA P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 13, p. 48-61, 2010.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Anual de Preços 2016:** preços do petróleo, gás natural e combustíveis nos mercados nacional e internacional. Rio de Janeiro: ANP, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/Boletim-Anual/Boletim-2016.pdf>. Acesso em: 09 jul. 2020.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019 - Texto da seção 4.** Rio de Janeiro; ANP, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>>. Acesso em: 09 jul. 2020.
- BAÊTA, B. E. L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar considerando o contexto da biorrefinaria.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- BARBOSA, B.M.; COLODETTE, J.L.; LONGUE JUNIOR, D., GOMES, F. J. B.; MARTINO, D.C. Preliminary studies on furfur-al production from lignocellulosics. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, p. 178-190, 2014.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciência e Engenharia**, Uberlândia, v.15, n.2, p. 13-20, 2005.
- BARROS, G. S. de C.; MACHADO NETO, R. A **“velha” e a nova bioeconomia:** desafios para o desenvolvimento sustentável. Piracicaba: CEPEA ESALQ, 2007. Disponível em:

<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/documentos/texto/a-velha-e-a-nova-bioeconomia-desafios-para-o-desenvolvimento-sustentavel.aspx>. Acesso em: 20 jul. 2020.

BERGEZ, J. E.; BOUVAREL, L.; AUCLAIR, D. Short rotation forestry: an agricultural case study of economic feasibility. **Bioresource Technology**, Essex, v. 35, n. 1, p. 41-47, 1991.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

CARVALHAES, E. de. A importância e o potencial de uso da madeira plantada. **O papel**, São Paulo, v. 77, n. 10, p. 35, 2016.

CEBREIROS, F.; CLAVIJO, L.; BOIX, E.; FERRARI, M. D.; LAREO, C. Integrated valorization of eucalyptus sawdust within a biorefinery approach by autohydrolysis and organosolv pretreatments. **Renewable Energy**, Oxford, v. 149, [s.n.] p. 115-127, 2020.

COHEN, J.; JANSSEN, M.; CHAMBOST, V.; STUART, P. Critical analysis of emerging forest biorefinery (FBR) technologies for ethanol production. **Pulp & Paper Canada**, Westmount, v. 111, n. 3, p. 24-30, 2010.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, 2015.

CRUZ FILHO, I. J. da. **Separação dos principais componentes do cavaco de eucalipto, hidrólise enzimática da celulose e caracterização das frações obtidas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

DATAR, R.; HUANG, J.; MANESS, P. C.; MOHAGHEGHI, A.; CZEMIK, S.; CHORNET, E. Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 32, n.8, p. 932-939, 2007.

DEGANI, A. L.; CASE, Q. L.; VIERA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química nova na escola**, São Paulo, v. 7, p. 21-25, 1998.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: Tappi Press, 1996.

GALAVARNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos. **Revista Virtual de Química**, Ribeirão Preto, v. 9, n. 1, p. 248-273, 2017.

GAO, H.; LIU, H.; PANG, B.; YU, G.; DU, J.; ZHANG, Y.; WANG, H.; MU, X. Production of furfural from waste aqueous hemicellulose solution of hardwood over ZSM-5 Zeolite. **Bioresource Technology**, Essex, v. 172, p. 453-456, 2014.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource technology**, Essex, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GOMES, I. M. B.; PEREIRA, A. M.; YODOVAL, P. Mix de madeiras: a busca do melhor desempenho global. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 31., 1998, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABTCP, 1998, p 403 415. Disponível em: http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/07_mix%20madeira%20isabel.pdf. Acesso em: 20 jul. 2020.

FUJIMOTO, S.; INOUE, S.; YOSHIDA, M. High solid concentrations during the hydrothermal pretreatment of eucalyptus accelerate hemicellulose decomposition and subsequent enzymatic glucose production. **Bioresource Technology Reports**, Essex, v. 4, p. 16-20, 2018.

CHIARELLO, L. M. **Otimização da explosão a vapor de Eucalyptus urograndis para produção de etanol celulósico**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

GONZALEZ, R.; TREASURE, T.; PHILLIPS, R.; JAMEEL, H.; SALONI, D.; ABT, R.; JAMEEL, H.; SALONI, D.; WRIGHT, J. Converting Eucalyptus biomass into ethanol: Financial and sensitivity analysis in a co-current dilute acid process. Part II. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 35, p. 767-772, 2011.

GRAND VIEW RESEARCH. **Furfural solvent market analysis by application (petroleum refining, agricultural formulations, paints & coatings, pharmaceuticals) and segment forecasts to 2022**. New York: GVR, 2016. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-solvent-market>. Acesso em: 21 jul. 2020.

GRAND VIEW RESEARCH. **Furfural market size, share & trends analysis report by process, by raw material (corn cob, sugarcane bagasse), by application (furfuryl alcohol, solvent), by end use (pharmaceutical, refineries), and segment forecasts, 2020 – 2027**. New York: GVR, 2020. Disponível em: <https://www.prnewswire.com/news-releases/furfural-market-size-share--trends-analysis-report-by-process-by-raw-material-by-application-by-end-use-and-segment-forecasts-2020---2027-301082751.html>. Acesso em: 21 ago. 2020.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; DOUGLAS T. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 30, p.11206-11210, 2006.

HORWITZ, W. Official methods of the analysis of the association of official analytical chemists. 17. ed. Gaithersburg: AOAC International, 2002.

HUGHES, E. E.; ACREE, S. F. Reaction of bromine with furfural and related compounds. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 24, p. 175-180, 1940.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório anuário estatístico da IBÁ: ano base 2018**. Brasília: IBÁ, 2019. Disponível em:

<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2020.

LONGUE JÚNIOR, D. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

LAUNER, H. F.; WILSON, W. K. Determination of pentosans in pulps and papers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 22, p.471-484, 1939.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; BATISTA, A. C. F.; DABDOUB, M. J.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n.1, p. 123-129, 2003.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 541-550, 2011.

MACHADO, G.; LEON, S.; SANTOS, F.; LOUREGA, R.; DULLIUS, J.; MOLLMANN, M. E.; EICHLER, P. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. **Natural Resources**, [S.l.] v. 7, n. 3, p. 115-129, 2016.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência, **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 214-222, 2009.

MAMMAN, A. S.; LEE, J.-M.; KIM, Y.-C.; HWANG, I. T.; PARK, N.-J.; HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S.; HWANG, J.-S. Furfural: hemicellulose/xyloseederived biochemical. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, Chichester, v. 2, n. 5, p. 438–454, 2008.

MARCONDES, C.J. **Biorrefinaria para produção de furfural, lignina e etanol através da polpação soda com pré-hidrólise da madeira de eucalipto urograndis**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MORAIS, A. P. S. **Efeito do processo de auto-hidrólise e caracterização química da madeira de *Eucalyptus Grandis* x *Eucalyptus Urophylla* e *Eucalyptus Grandis***. 2015. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2015.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PENG, W.; WU, Y.; QI, H.; PENG, Y.; WU, S. Py-GC/MS Analysis on bioenergy resource of *Eucalyptus urograndis* Wood. In: ASIA-PACIFIC POWER AND ENERGY ENGINEERING CONFERENCE, 1., 2009, Wuhan. **Anais [...]**. Wuhan: IEEE, 2009. p. 1-3.

PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Instituto Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

RIBEIRO, E. S. M.; LONGUE JÚNIOR, D.; RODRIGUES, B. P.; PEREIRA, A. K. S.; BRITO, T. S. Caracterização físico-química das madeiras de clones de eucalipto cultivados na região sudoeste da Bahia. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE EUCALIPTO, 4., Salvador, 2019. **Anais [...]**. Salvador: CBE, 2019. Disponível em: <http://congressoeucalipto.com.br/22.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2020.

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J. R. E M.; GERIS, R.; QUEIROZ, V.; FASCIO, M. Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, 2012.

RODRIGUES, F.A. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SALOMÓN, E. G. **Furfural de torta de abacate esgotado do óleo**. 1971. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1971.

SANTOS, M. F. R. F. ; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Revista Economia & Energia**, [S.l.], v. 82, p. 14-32, 2012a. Disponível em: <http://ecen.com/eee82/eee82p/biorefinarias.htm>. Acesso em: 19 jul. 2020.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, 2012b.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 19-27, 2012.

SENER, C.; MOTAGAMWALA, A. H.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A. Enhanced furfural yields from xylose dehydration in the γ -valerolactone/water solvent system at elevated temperatures. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 11, p. 2321-2331, 2018.

SGROI, F.; TRAPANI, A. M. D.; FODERÀ, M.; TESTA, R.; TUDISCA, S. Economic assessment of Eucalyptus (spp.) for biomass production as alternative crop in Southern Italy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 44, p. 614-619, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115000428?via%3Dihub>. Acesso em: 12 dez. 2019.

SILVA, J. F. L.; SELICANI, M. A.; JUNQUEIRA, T. L.; KLEIN, B. C.; BONOMI, A. Integração da produção de furfural em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: CBEQUI, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east->

1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/324-33923-264473.pdf. Acesso em: 4 maio 2020.

SILVA, J. F. L.; SELICANI, M. A.; JUNQUEIRA, T. L.; KLEIN, B. C.; BONOMI, A. Integrated furfural and first-generation bioethanol production: process simulation and techno-economic analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 34, n. 3, 2017.

SILVA, J. L. **Detecção eletroquímica de furfural e hidroximetilfurfural em bagaço da cana-de-açúcar utilizando cromatografia líquida de alta eficiência**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

SOUZA, D. T.; SCHULTZ, E. L.; DAMASO, M. C. T. Potencial da Indústria de papel e celulose no contexto de biorrefinaria. **Agroenergia em Revista**, Brasília, v. 4, p. 58 - 63, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/145181/1/AgroenergiaEmRevista-ed09-60-65-2015.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2020.

SOUZA, J. L. U de; MONTEIRO; R. A. B. Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol. **Fazu em Revista**, Uberaba, v. 8, p.100-107, 2011.

STARFELT, F.; DAIANOVA, L.; YAN, J.; THORIN, E; DOTZAUER, E. The impact of lignocellulosic ethanol yields in polygeneration with district heating - a case study. **Applied Energy**, London, v. 92, p. 791-799, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911005411>. Acesso em: 16 Dez. 2019.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 223: pentosans in wood and pulp**. Atlanta: TAPPI, 2001.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *E. grandis*. **IPEF**, Piracicaba, v. 29, p. 37-45, 1985. Disponível em: <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr29/cap04.pdf>. Acesso em: 5 maio 2020.

TRAN, T. T. A.; LE, T. K. P.; MAI, T. P.; NGUYEN, D. Q. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass. In: YUN, Y. **Alcohol fuels: current technologies and future prospect**. Yongin: IntechOpen, 2019. cap. 4. E-book.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil: direcionamento da produção de etanol em percentagem**. São Paulo: ÚNICA, 2007. Disponível: http://homologa.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/saibaMais/artigos/Producao/producao_etanol_unica.pdf. Acesso em: 7 maio 2020.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Energy information administration, independent statistics & analysis: global ethanol production**. Washington: EAI, 2020. Disponível em: <https://afdc.energy.gov/data/10331>. Acesso em: 15 maio 2020.

VAN HEININGEN, A. Converting a Kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp & Paper**, Canada, v. 107, n. 6, p. 38-43, 2006.

VAZQUEZ, S. E.; BUXEDAS, L.; BONIFACINO, S.; RAMIREZ, M. B.; LOPEZ, A.; LOPRETTI, M. Evaluation of bioethanol production from *Eucalyptus* wood with *Saccharomyces cerevisiae* and SACS-10. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 41, n. 4, 2018.

XU, E. C.; ZHOU, Y. Synergistic effects between chemical mechanical pulps and chemical pulps from hardwoods. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 6, n. 11, p. 4-9, 2007.

WIN, D. T. Furfural: gold from garbage. **AU Journal of Technology**, [S.l.], 8, n. 4, p. 185-190, 2005.

YAN, K.; WU, G.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C. Production, Properties and Catalytic Hydrogenation of Furfural to Fuel Additives and Value-Added Chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 38, p. 663-676. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114004559>. Acesso em: 12 Dez. 2019.