

Universidade Federal do Rio de Janeiro

FRAGMENTAÇÃO E HIDRODESOXIGENAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CANA-DE-
AÇÚCAR VIA PROCESSO ORGANOSOLV CATALÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE
BIO-ÓLEO

Gleicielle Tozzi Wurzler

2019

FRAGMENTAÇÃO E HIDRODESOXIGENAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CANA-DE-
AÇÚCAR VIA PROCESSO *ORGANOSOLV* CATALÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE
BIO-ÓLEO

Gleicielle Tozzi Wurzler

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Débora de Almeida Azevedo

Rio de Janeiro
Novembro de 2019

FRAGMENTAÇÃO E HIDRODESOXIGENAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CANA-DE-
AÇÚCAR VIA PROCESSO ORGANOSOLV CATALÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE
BIO-ÓLEO

Gleicielle Tozzi Wurzler

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Débora de Almeida Azevedo

Aprovada por: Prof. Fábio Souza Toniolo

Prof. Fábio Bellot Noronha

Prof^a. Débora de Almeida Azevedo

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques

Dra. Ayla Sant'Ana da Silva

Dr. Marco André Fraga

Dra. Raquel Vieira Santana da Silva

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2019

Wurzler, Gleicielle Tozzi

Fragmentação e hidroxidação dos resíduos de cana-de-açúcar via processo *Organosolv* catalítico para a produção de bio-óleo/ Gleicielle Tozzi Wurzler. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVII, 130 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Débora de Almeida Azevedo

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 102-130.

1. Fragmentação da biomassa lignocelulósica. 2. Carbetos. 3. Hidroxidação. I. Toniolo, Fábio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Nada é suficientemente bom. Então vamos fazer o que é certo, dedicar o melhor de nossos esforços para atingir o inatingível, desenvolver ao máximo os dons que Deus nos concedeu, e nunca parar de aprender.

Ludwig van Beethoven

AGRADECIMENTOS

Não há meritocracia pessoal na conclusão deste Doutorado. Portanto, gostaria de agradecer àqueles que construíram junto comigo cada etapa deste trabalho. Primeiramente, agradeço a DEUS pelo dom da vida, pela disponibilidade em conceder sabedoria e cuidado em cada detalhe. A Ele toda honra.

Agradeço à minha família. Ao meu amável pai, VALDONI, pois sei o quanto você orou por mim nestes dias e me fortaleceu com seus conselhos. À minha zelosa mãe, MARCIA, sempre disponível para me escutar com carinho e me apoiar. À minha forte irmã, GLEICI KELLY, a alegria da minha vida. Ao meu cunhado/irmão, JOÃO, por sempre me animar e orar por mim. Ao meu bondoso esposo, WESLEY, que me acompanhou muito de perto neste trabalho, e me ajudou nas tarefas de cada dia. Aos meus queridos sogros, VANDERLITA e CARLOS, e cunhados, WEIDER e ROSA, por todo carinho que vocês têm por mim. À prima/irmã, KETY, por ser sempre tão presente na minha vida. Aos queridos primos, JAQUE, CARLINHOS, JUJU, DANI e ANDRÉ, por serem um lar para mim.

Aos meus orientadores. Ao professor VICTOR L. S. TEIXEIRA DA SILVA, *In Memoriam*, que me deu a oportunidade de participar desta pesquisa que tanto almejou vê-la concluída. Sua partida trouxe grande falta. Ao FABIO B. NORONHA, que está comigo desde o mestrado e me acolheu nestes desafios que o período do doutorado impôs. À DÉBORA A. AZEVEDO, que abriu as portas e me deu a oportunidade de aprender. Ao FÁBIO S. TONIOLO que me apoiou nesta reta final e buscou meios para me auxiliar.

À equipe que compartilhou a convivência diária. À DORINHA, pelo carinho, chocolates e ajuda nos ensaios experimentais. Ao MACARRÃO, pelas risadas e consertos das unidades experimentais. Aos amigos do NUCAT que dividiram momentos difíceis e alegres nestes anos. Aos amigos do LAGOA/LADETEC/IQ que me acolheram e ajudaram nos desafios da caracterização do bio-óleo. Agradeço também à AYLA S.'A. SILVA, que sempre esteve disponível para discutirmos os resultados e propôr sugestões de melhorias do trabalho.

Às instituições envolvidas com ensino e financiamentos. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Engenharia Química (PEQ)/COPPE/UFRJ, Núcleo de Catálise (NUCAT), Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA)/LADETEC/IQ/UFRJ, Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Minha gratidão a todos vocês.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FRAGMENTAÇÃO E HIDRODESOXIGENAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA PROCESSO *ORGANOSOLV* CATALÍTICO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

Gleicielle Tozzi Wurzler

Novembro/2019

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Débora de Almeida Azevedo

Programa: Engenharia Química

Este trabalho estudou a produção de bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar via tratamento *Organosolv* catalítico usando isopropanol como solvente e doador *in situ* de hidrogênio na presença do catalisador comercial Ni-Raney e catalisador Mo₂C mássico e suportados em carvão ativado (AC) ou γ -Al₂O₃. Estas reações foram repetidas para avaliar o tratamento do bagaço e palha adicionando H₂ *ex situ* e na presença do catalisador Mo₂C/AC. Nas reações sem H₂ *ex situ*, a reação com Mo₂C mássico exibiu o maior grau de deslignificação (80 %). O catalisador Ni-Raney atuou em estruturas derivadas da hemicelulose para formar grandes quantidades de ácidos, álcoois, e derivados furânicos. No entanto, os catalisadores do tipo Mo₂C, foram mais seletivos aos produtos derivados da lignina, promovendo a formação de compostos aromáticos benzênicos (~340 µg mg_{bio-óleo}⁻¹ da reação com Mo₂C/AC). A hidrólise enzimática dos resíduos pós-reação também foi avaliada. Melhor rendimento e concentração de glicose foram obtidos com o resíduo sólido pré-tratado a partir de tratamentos com catalisadores à base de carvão. O catalisador Mo₂C/AC apresentou os maiores rendimentos e concentrações de glicose (67 % e 13,7 g L⁻¹, respectivamente). Nas reações com H₂ *ex situ*, foram favorecidas a deslignificação e retenção de carboidratos na fase sólida. A detecção de hidrocarbonetos não foi considerável. Todavia, Mo₂C/AC é um catalisador promissor para a valorização de diferentes frações de biomassa em uma biorrefinaria.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FRAGMENTATION AND HYDRODESOXYGENATION OF SUGARCANE RESIDUES
VIA CATALYTIC ORGANOSOLV PROCESS TO BIO-OIL PRODUCTION

Gleicielle Tozzi Wurzler

November/2019

Advisors: Fábio Souza Toniolo
Fábio Bellot Noronha
Débora de Almeida Azevedo

Department: Chemical Engineering

This work studied the delignification of sugarcane bagasse via catalytic *Organosolv* treatment using isopropanol as solvent and *in situ* hydrogen donor in the presence of commercial Ni-Raney catalyst and bulk Mo₂C and supported in activated carbon (AC) or γ -Al₂O₃. These reactions were repeated to evaluate the treatment of bagasse and straw by adding H₂ *ex situ* and in the presence of the Mo₂C/AC catalyst. For reactions without H₂ *ex situ*, the degree of delignification, the composition of the bio-oil and the solid residues depended on the type of catalyst. The reaction with bulk Mo₂C exhibited the highest delignification degree (80 %). The Ni-Raney catalyst acted on hemicellulose-derived structures to form large amounts of acids, alcohols and furan derivatives. However, Mo₂C type catalysts were more selective to lignin derived products, promoting the formation of benzene aromatics ($\sim 340 \mu\text{g mg}_{\text{biooil}}^{-1}$ reaction with Mo₂C/AC). Enzymatic hydrolysis of post-reaction residues was also evaluated. Better yield and glucose concentration were obtained with the pretreated solid residue from carbide-based catalyst treatments. Mo₂C/AC catalyst showed the highest yields and glucose concentrations (67 % and 13.7 g L⁻¹, respectively). H₂ *ex situ* reactions favored delignification and retention of carbohydrates in the solid phase. The detection of hydrocarbons was not considerable. However, Mo₂C/AC is a promising catalyst for the recovery of different biomass fractions in a biorefinery.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Componentes da Biomassa Lignocelulósica	5
2.1.1. Celulose	5
2.1.2. Hemicelulose	6
2.1.3. Lignina	8
2.1.4. Composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar	11
2.2. Biorrefinarias	12
2.3. Fracionamento da Biomassa Lignocelulósica	13
2.3.1. Tratamento oxidativo	15
2.3.2. Tratamento alcalino	18
2.3.3. Tratamento ácido	18
2.4. Tratamento <i>Organosolv</i>	20
2.4.1. Fracionamento da biomassa utilizando catalisadores heterogêneos	22
2.5. Bio-óleo	30
2.6. Beneficiamento do bio-óleo - Hidrodesoxigenação (HDO) em fase líquida	35
2.7. Fracionamento catalítico simultâneo ao HDO – HDO direta	40
3 OBJETIVOS	43
3.1. Objetivo Geral	44
3.2. Objetivos Específicos	44
4 MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1. Matéria-prima	45
4.2. Caracterização dos resíduos sólidos da biomassa	45
4.2.1. Preparo da amostra para análise composicional	46
4.2.2. Determinação de sólidos totais e cinzas	47
4.2.3. Determinação de extrativos	47
4.2.4. Determinação de lignina na biomassa	48
4.2.5. Determinação de carboidratos estruturais	50
4.2.6. Estabilidade térmica – Análises Termogravimétricas (TGA)	51
4.2.7. Morfologia do substrato - Microscopia Confocal por Fluorescência	51
4.2.8. Rendimento de glicose - Hidrólise enzimática do substrato	51

4.3	Caracterização do Bio-óleo.....	53
4.3.1	Especiação dos produtos obtidos no bio-óleo - Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC-TOFMS)	53
4.3.2	Estabilidade térmica - Análises termogravimétricas (TGA).....	55
4.4	Esquema das caracterizações realizadas.....	55
4.5	Síntese e caracterização dos catalisadores.....	55
4.5.1	Síntese do catalisador Mo ₂ C mássico.....	56
4.5.2	Síntese dos catalisadores de Mo ₂ C suportados	56
4.5.3	Adsorção Física de N ₂	57
4.5.4	Difração de Raios X (XRD)	57
4.5.5	Quimissorção de CO à Temperatura Programada de CO	57
4.6	Testes Catalíticos	58
4.6.1	Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo método <i>Organosolv</i> catalítico (ausência de H ₂ <i>ex situ</i> - etapa 1)	58
4.6.2	Beneficiamento (HDO) do bio-óleo – etapa 2.....	59
4.6.3	Fracionamento do bagaço e palha de cana-de-açúcar pelo método <i>Organosolv</i> catalítico na presença de H ₂ <i>ex situ</i> - HDO direta.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Caracterização dos catalisadores	61
5.2	Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo método <i>Organosolv</i> catalítico (ausência de H ₂ <i>ex situ</i> - etapa 1).....	64
5.2.1	Fracionamento e caracterização dos produtos de reação	65
5.2.2	Hidrólise enzimática e caracterização do bagaço pré-tratado	78
5.3	Beneficiamento (HDO) do bio-óleo – etapa 2.....	84
5.4.1	Fracionamento e caracterização dos produtos de reação	91
5.4.2	Hidrólise enzimática e caracterização do bagaço pré-tratado	96
6	CONCLUSÃO	100
7	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	101
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1.** Unidades de β -glicopiranosídeos e ligações de hidrogênio inter e intramolecular da celulose. Reimpresso de *Focus on Catalysis*, 2013/11, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1, direitos autorais (2013), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável] 6
- Figura 2.2.** (a) Principais unidades de açúcares da hemicelulose, e (b) exemplos de ligações entre as unidades de açúcares presentes nas hemiceluloses de biomassas *softwood* e *hardwood* com predominância de unidades de xilose 7
- Figura 2.3.** Unidades fenilpropano que formam a estrutura da lignina. Reimpresso de *Focus on Catalysis*, 2013/11, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1, direitos autorais (2013), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]..... 8
- Figura 2.4.** Representação da estrutura de lignina. Reimpresso (adaptado) com permissão de ZAKZESKI *et al.* (2010). Direitos autorais (2010) *American Chemical Society*..... 10
- Figura 2.5.** Hidrólise da celulose empregando diferentes catalisadores ácidos sólidos a 423 K. Condição de reação: 45 mg Celulose branqueada, 50 mg catalisador, 5,0 mL água destilada, 24 h. Reproduzido de ONDA, OCHI, YANAGISAWA (2008) com permissão da *Royal Society of Chemistry*..... 20
- Figura 2.6.** Produtos obtidos no hidroprocessamento a 160 °C e 18 h do a) bio-óleo *Organosolv* e b) bio-óleo catalítico (Adaptado de FERRINI, RINALDI, 2014)..... 24
- Figura 2.7.** Figura esquemática do trabalho de VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) para o fracionamento catalítico da madeira utilizando *pellets* do catalisador comercial Ni-Al₂O₃ em um cesto, resultando em um bio-óleo enriquecido com monômeros, uma polpa livre de catalisador e recuperação quantitativa do catalisador. Adaptado de VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) com permissão da *Royal Society of Chemistry*..... 25
- Figura 2.8.** Cromatogramas de GC×GC-TOFMS do bio-óleo (a) bruto e (b) após hidrogenação Reimpresso do *Journal of Chromatography A*, 1257, Marko R. Djokic, Thomas Dijkmans, Guray Yildiz, Wolter Prins, Kevin M. Van Geem, *Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography*, 10, direitos autorais (2012), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]..... 31
- Figura 2.9.** Cromatograma bidimensional (GC×GC-TOFMS) de óleo de pirólise utilizando o cromatograma de íons extraído *m/z* 67 + 85 + 92 + 97 + 107 + 115 + 144. Reimpresso do *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, Raquel V.S. Silva,

Alessandro Casilli, Alexandre L. Sampaio, Bárbara M.F. Ávila, Márcia C.C. Veloso, Debora A. Azevedo, Gilberto A. Romeiro, <i>The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry</i> , 8, direitos autorais (2014), com permissão da <i>Elsevier</i> [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]	32
Figura 2.10. Identificação das famílias do bio-óleo bruto de pirólise. Reimpresso do <i>Journal of Analytical and Applied Pyrolysis</i> , 106, Raquel V.S. Silva, Alessandro Casilli, Alexandre L. Sampaio, Bárbara M.F. Ávila, Márcia C.C. Veloso, Debora A. Azevedo, Gilberto A. Romeiro, <i>The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry</i> , 8, direitos autorais (2014), com permissão da <i>Elsevier</i> [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]	33
Figura 2.11. Cromatogramas por GC×GC-TOFMS do bio-óleo de (a) pirólise – PWT, (b) pirólise catalítica – CPO e (c) HDO do bio-óleo PWT. Reimpresso de <i>Talanta</i> , 164, Raquel V.S. Silva, Nathalia S. Tessarolo, Vinícius B. Pereira, Vitor L. Ximenes, Fábio L. Mendes, Marlon B.B. de Almeida, Débora A. Azevedo, <i>Quantification of real thermal, catalytic, and hydrodeoxygenated bio-oils via comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry</i> , 10, direitos autorais (2017), com permissão da <i>Elsevier</i> [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]	34
Figura 2.12. Cromatogramas por GC×GC-TOFMS do bio-óleo (a) antes e (b) após HDO em PtCo/NOMC (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2016)	38
Figura 2.13. Representação esquemática do processo de hidrodessoxigenação direta da biomassa de madeira em alcanos líquidos. Adaptado de XIA <i>et al.</i> (2015) com permissão da <i>Springer Nature</i>	41
Figura 3.1. Esquema dos caminhos propostos a fim de obter bio-óleo desoxigenado a partir de resíduo de biomassa lignocelulósica.....	44
Figura 4.1. Foto ilustrativa do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar.....	45
Figura 4.2. Fluxograma das etapas de caracterização dos resíduos de biomassa lignocelulósica, seguindo protocolos NREL	46
Figura 4.3. Foto ilustrativa dos extratores do tipo Soxhlet utilizados na etapa de caracterização dos extrativos da biomassa lignocelulósica não tratada.....	48
Figura 4.4. Foto ilustrativa dos tubos de pressão utilizados na etapa de determinação de lignina e açúcares (hidrólise ácida).....	49
Figura 4.5. Esquema das caracterizações efetuadas em cada fase dos produtos obtidos na reação, bem como da biomassa inicial.....	55
Figura 4.6. Representação esquemática das posições das válvulas do reator desde a síntese do catalisador até a proteção com o solvente (SOUZA, 2013)	56

Figura 5.1. Sinais dos produtos formados durante a TPC até 650 °C (2,5 °C min ⁻¹) sob mistura de CH ₄ /H ₂ (2:8, v/v). <i>m/z</i> 18 (H ₂ O); <i>m/z</i> 28 (CO); e <i>m/z</i> 16 (CH ₄)	62
Figura 5.2. Difratoogramas de raios X de amostras de Mo ₂ C, Mo ₂ C/AC e Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ . A linha pontilhada corresponde à linha de difração mais intensa da fase β-Mo ₂ C (2θ = 39,4°).....	64
Figura 5.3. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento <i>Organosolv</i> com iPrOH. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma.....	68
Figura 5.4. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento <i>Organosolv</i> iPrOH catalisado por Ni-Raney (Ni+iPrOH). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma.....	73
Figura 5.5. Perfis termogravimétricos dos bio-óleos	73
Figura 5.6. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento a <i>Organosolv</i> iPrOH catalisado por Mo ₂ C mássico (Mo ₂ C+iPrOH). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma	75
Figura 5.7. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento <i>Organosolv</i> iPrOH catalisado por Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ . As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma	77
Figura 5.8. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento <i>Organosolv</i> iPrOH catalisado por Mo ₂ C/AC. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma.....	77
Figura 5.9. Rendimento de glicose obtido na hidrólise enzimática do bagaço de cana não tratado e pré-tratado após tratamento <i>Organosolv</i> usando solução aquosa de isopropanol (iPrOH) na ausência ou presença de diferentes catalisadores. Os valores em g L ⁻¹ referem-se à concentração de glicose	79
Figura 5.10. Perfis termogravimétricos dos resíduos sólidos	80
Figura 5.11. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço pré-tratadas processadas com o software no modo <i>histogram stretching</i> . Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) iPrOH, C) Ni+iPrOH, D) Mo ₂ C+iPrOH, E) Mo ₂ C/AC+iPrOH, F) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH.....	82
Figura 5.12. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço <i>in natura</i> e pré-tratadas. Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) iPrOH, C) Ni+iPrOH, D) Mo ₂ C+iPrOH, E) Mo ₂ C/AC+iPrOH, F) Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH.....	83

Figura 5.13. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra do bio-óleo beneficiado (etapa 2), denominada Mo ₂ C+iPrOH(2). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma	85
Figura 5.14. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo obtida do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via processo <i>Organosolv</i> catalítico na presença de H ₂ <i>ex situ</i> , denominada Mo ₂ C+iPrOH+H ₂ bagaço. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma	92
Figura 5.15. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo obtida do tratamento da palha de cana-de-açúcar via processo <i>Organosolv</i> catalítico na presença de H ₂ <i>ex situ</i> , denominada Mo ₂ C+iPrOH+H ₂ palha. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma	93
Figura 5.16. Rendimento de glicose obtido na hidrólise enzimática do bagaço e palha de cana-de-açúcar, não tratados e pré-tratados após tratamento <i>Organosolv</i> usando solução aquosa de isopropanol (iPrOH) na presença do catalisador Mo ₂ C/AC e H ₂ <i>ex situ</i> . Os valores em g L ⁻¹ referem-se à concentração de glicose	97
Figura 5.17. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço pré-tratadas processadas com o software no modo <i>histogram stretching</i> . Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) bagaço do tratamento Mo ₂ C/AC+iPrOH, C) bagaço do tratamento Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂ , D) palha não tratada, E) palha do tratamento Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Características gerais dos métodos de tratamentos mais importantes, tipos de catalisadores envolvidos e os efeitos na biomassa e produtos associados a estes processos. Reimpresso de <i>Focus on Catalysis</i> , 2013/11, <i>The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals</i> , 1, direitos autorais (2013), com permissão da <i>Elsevier</i> [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável] ...	15
Tabela 2.2. Resultados do trabalho de CHEN <i>et al.</i> (2003a). Grau de deslignificação das polpas obtidas por diferentes condições reacionais utilizando H ₂ O ₂	17
Tabela 2.3. Tratamentos <i>Organosolv</i> catalítico aplicados em resíduos lignocelulósicos	27
Tabela 2.4. Propriedades típicas de bio-óleo obtido da pirólise da madeira e óleo de petróleo. Reimpresso de <i>Energy Conversion and Management</i> , 48 / 1, Qi Zhang, Jie Chang, Tiejun Wang, Ying Xu, <i>Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research</i> , 6, direitos autorais (2007), com permissão da <i>Elsevier</i> [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]	30
Tabela 2.5. Catalisadores de hidrotratamento do bio-óleo. Reproduzido (adaptado) com permissão de WANG <i>et al.</i> (2013). Direitos autorais (2013) <i>American Chemical Society</i>	36
Tabela 4.1. Nomenclatura adotada para as reações propostas no presente trabalho	60
Tabela 5.1. Quimissorção de CO e dispersão do carbeto de Mo (D).....	64
Tabela 5.2. Fração recuperada (%) após reação de <i>Organosolv</i> com solução de isopropanol na ausência de catalisador (iPrOH) e na presença de catalisadores de Raney-Ni (Ni+iPrOH), Mo ₂ C+iPrOH, Mo ₂ C/AC (Mo ₂ C/AC+iPrOH) e Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH)	66
Tabela 5.3. Frações sólidas e bio-óleos formados nas reações, e composição das frações dos resíduos sólidos.....	67
Tabela 5.4. Concentração ($\mu\text{g mg}_{\text{bio-}\omega\text{leo-volatilizado}}^{-1}$) das classes identificadas nas amostras de bio-óleos. Semiquantificação via GC \times GC-TOFMS	69
Tabela 5.5. Concentração de alguns importantes analitos presentes no bio-óleo (n.d. – não detectado).....	70
Tabela 5.6. Concentração ($\mu\text{g mg}_{\text{bio-}\omega\text{leo-volatilizado}}^{-1}$) das classes identificadas nas amostras de bio-óleos. Semiquantificação via GC \times GC-TOFMS	86
Tabela 5.7. Concentrações de alguns importantes analitos presentes nos bio-óleos (n.d. – não detectado).....	87
Tabela 5.8. Fração recuperada (%) após reação de <i>Organosolv</i> no bagaço com solução de isopropanol na presença do catalisador Mo ₂ C/AC (Mo ₂ C/AC+iPrOH	

bagaço) e na presença de H₂ *ex situ* (Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ bagaço), bem como o tratamento da palha na presença de H₂ *ex situ* (Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ palha)..... 93

Tabela 5.9. Frações sólidas e bio-óleos formados nas reações, e composição das frações dos resíduos sólidos..... 94

LISTA DE ABREVIATURAS

1G	1ª geração
2G	2ª geração
AC	Carvão ativado
¹³ C-NMR	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
BGU	Unidade de β-glucosidase
BuOH	Butanol
Ccp	Cúbicos compactos (estruturas cristalinas)
CNF	<i>Carbon</i> nanofibers, nanofibras de carbono
EL	Etil-levulinato álcool
EtOH	Etanol
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> , Detector por Ionização de Chama
FP	Pirólise rápida
FPU	Unidade de Fpase
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC×GC-TOFMS	GC×GC: <i>Comprehensive two-dimensional gas-chromatography with time-of-flight mass spectrometry</i> ; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com tempo de voo
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
GVL	γ-valerolactona
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Hcp	Hexagonais compactos (estruturas cristalinas)
HDO	Hidrodessoxigenação
Hex	Hexagonais simples (estruturas cristalinas)
HMF, 5-HMF	5-hidroximetilfurfural
IL	Líquido iônico
iPrOH	Isopropanol
LA	Ácido levulínico
LPP	Pirólise em fase líquida
MeOH	Metanol
MTHF	Metiltetrahidrofurano
PTA	Ácido fosfotungstico
ScEtOH	Álcool etílico supercrítico
S/N	Relação sinal/ruído
THF	Tetrahidrofurano

TPR	Temperatura Programada de Redução
UV	Ultravioleta
WDA	<i>Wells-Dawson Acid</i> , heteropoliácido

1 INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é um recurso sustentável para a produção de combustíveis e produtos químicos. No entanto, o fracionamento da lignocelulose em seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) e a utilização completa de cada fração separada ainda é um desafio que dificulta o uso dessa matéria-prima em processos competitivos. Do ponto de vista industrial, o fracionamento da biomassa lignocelulósica ainda é um desafio. Por exemplo, considerando as seis usinas de etanol 2G em escala industrial, apenas três delas ainda estão em operação (LYND *et al.*, 2017). O atraso no desenvolvimento da tecnologia está parcialmente associado ao pré-tratamento da biomassa que já foi considerado uma simples etapa de produção, mas hoje não é a realidade das biorrefinarias que operam em larga escala (LYND *et al.*, 2017, LYND, 2017, CHANDEL *et al.*, 2018). Portanto, a busca por um método simples de fracionamento de toda a matriz lignocelulósica é fundamental para superar as barreiras enfrentadas por uma biorrefinaria.

Atualmente, grandes avanços foram feitos na valorização de frações de carboidratos (celulose e hemicelulose), enquanto o uso de lignina isolada permanece menos explorado, sendo principalmente queimado para geração de energia (RENDERS *et al.*, 2017). No entanto, o sucesso de uma biorrefinaria também requer a valorização da fração de lignina.

A lignina, um polímero aromático complexo e insolúvel em água, é derivada principalmente de blocos de construção de álcool hidroxicinamil metoxilado. Ao contrário da celulose, com uma sequência bem definida de unidades monoméricas que são ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas regulares, a lignina é caracterizada por uma variedade de ligações distintas e quimicamente diferentes, cada uma exigindo diferentes condições de clivagem quando a despolimerização seletiva é direcionada. Embora estruturalmente mais complexo, o maior teor de carbono e menor teor de oxigênio da lignina, em relação à fração de holocelulose, a tornam uma matéria-prima atraente para a produção de biocombustíveis e produtos químicos (RINALDI *et al.*, 2016). Apesar da grande produção de lignina no processo *Kraft* da indústria de celulose e papel, é difícil encontrar um processo para a valorização da lignina *Kraft* em combustíveis ou produtos químicos. Isso se deve em parte à sua natureza química recalcitrante e complexa (ZAKZESKI *et al.*, 2010).

Uma tecnologia alternativa de deslignificação é o chamado processo *Organosolv*, que utiliza diferentes misturas de solventes orgânicos/água. Quanto mais polar o solvente, mais facilmente ele pode penetrar na matriz da parede celular e extrair e fragmentar a lignina. Além disso, a solubilidade dos oligômeros de lignina

diminui significativamente em solventes altamente polares, como a água pura. No entanto, a água é importante para a solubilização da holocelulose (SHUAI, LUTERBACHER, 2016). A combinação dos dois efeitos contrários fornece um efeito sinérgico, resultando em maior fragmentação e liquefação da biomassa (CHEN, LONG, 2016).

Solventes com capacidade de transferência de hidrogênio, como o isopropanol, também têm sido utilizados no tratamento da biomassa lignocelulósica (BAEZA *et al.*, 1991, SANNIGRAHI *et al.*, 2010, LI *et al.*, 2017a, MESA *et al.*, 2016, FERRINI, RINALDI, 2014, WANG *et al.*, 2019). Esse solvente verde pode produzir H₂ *in situ* por transferência de H₂, melhorando o processo solvolítico das ligações α-O-4 e ligações β-O-4-éter dos compostos de lignina, levando a um fracionamento da biomassa (FERRINI, RINALDI, 2014, GALKIN *et al.*, 2014, DAWANGE *et al.*, 2015). Na literatura, o tratamento *Organosolv* do bagaço de cana-de-açúcar foi relatado utilizando principalmente etanol como solvente (CHEN, LONG, 2016, MESA *et al.*, 2016, ZHANG, WU, 2014), no entanto, não há trabalhos sobre o fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar usando isopropanol como solvente doador de hidrogênio.

Apesar dessas vantagens do processo *Organosolv*, a repolimerização da lignina na superfície da biomassa residual pode ocorrer durante o processo de fracionamento, diminuindo a eficiência do processamento subsequente a jusante (SHUAI *et al.*, 2016). Isso ocorre porque essa lignina repolimerizada é caracterizada por ligações C-C muito fortes e altamente recalcitrantes (RINALDI *et al.*, 2016). Isso leva a uma diminuição na eficiência da deslignificação e na utilização completa das frações de biomassa.

Recentemente, uma nova estratégia para o fracionamento de biomassa foi proposta para evitar ou reduzir a repolimerização da lignina, que se baseia na conversão de intermediários de lignina na presença de um catalisador (HUANG *et al.*, 2015, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, SONG *et al.*, 2013). O papel do catalisador é evitar reações de repolimerização por hidrogenação de intermediários de lignina insaturados em compostos monofenólicos. Outras vantagens deste processo de fracionamento catalítico são: (i) o uso de lignina nativa que exibe alta reatividade em comparação com a lignina isolada, que é mais condensada e recalcitrante; (ii) a diminuição das etapas operacionais; (iii) a fração de carboidrato (holocelulose) permanece no sólido, enquanto a fração de lignina é mantida na fase líquida, contendo uma grande quantidade de compostos aromáticos; e (iv) o óleo de lignina obtido pode ser beneficiado sob condições menos severas.

Diferentes catalisadores têm sido utilizados para o fracionamento catalítico da biomassa lignocelulósica, como metais nobres (GALKIN *et al.*, 2014, DAWANGE *et al.*, 2015, GALKIN, SAMEC, 2014, GALKIN *et al.*, 2015, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015a,

VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015b) e metais de transição (VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2016, KÄRKÄS *et al.*, 2014, KRUGER *et al.*, 2016, SPADARO *et al.*, 2015) suportados. Trabalhos anteriores avaliando o fracionamento da biomassa lignocelulósica em um tratamento *Organosolv* na presença de um catalisador indicaram que o solvente foi responsável pela deslignificação e despolimerização dos grupos fenólicos, enquanto o catalisador foi responsável pela hidrogenação das cadeias laterais não saturadas, impedindo a repolimerização da lignina (VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017). Ferrini e Rinaldi (2014) investigaram a deslignificação da madeira de álamo em solução aquosa de isopropanol (70 %, v/v) na presença e ausência de Ni-Raney a 180 °C por 3 h. Eles relataram um grau de deslignificação de 63 % na presença do catalisador e 77 % na sua ausência. Este sistema catalítico não foi capaz de despolimerizar extensivamente a lignina, mas converteu os fragmentos de lignina de baixa massa molecular liberados por solvólise. Portanto, é necessário um sistema catalítico para impedir a repolimerização, mas também para atuar na conversão de fragmentos de lignina.

Uma alternativa aos catalisadores de metais nobres é o uso de carbetos de metais de transição que são mais baratos que os catalisadores de metais nobres, mas exibem um comportamento catalítico semelhante. Os catalisadores de carbetos foram testados em uma variedade de reações, como hidrodessulfuração, hidrogenação e hidroxidação de bio-óleo e compostos modelo representativos da fração lignina da biomassa de lignocelulose (QUIROZ *et al.*, 2016, LEAL *et al.*, 2016, MAI *et al.*, 2014, SANTILLAN-JIMENEZ *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2016, MORTENSEN *et al.*, 2015, BOULLOSA-EIRAS *et al.*, 2014) e desoxigenação de vapores de pirólise da madeira (MACHADO *et al.*, 2018). Portanto, catalisadores de carbetos têm grande potencial para o fracionamento da biomassa e lignina. Existem diferentes trabalhos na literatura que relatam o uso de carbetos de molibdênio na despolimerização de frações isoladas de lignina (MA *et al.*, 2014, YANG *et al.*, 2019, GRILC *et al.*, 2015, REN *et al.*, 2013, CATTELAN *et al.*, 2017). No entanto, esses catalisadores ainda não foram testados para o fracionamento da biomassa lignocelulósica, o que torna o meio de reação muito mais complexo do que se apenas uma fração isolada ou molécula modelo fosse usada.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o fracionamento/deslignificação do bagaço de cana *in natura* via tratamento *Organosolv* usando isopropanol como solvente e fonte de hidrogênio (*in situ*) na presença de catalisadores. Mo₂C mássico e Mo₂C suportado em carvão ativado (AC) ou γ -Al₂O₃ contendo 20 % (m/m) de carbetos de molibdênio foram avaliados. O catalisador comercial Ni-Raney 2800 foi usado como referência. A caracterização do bio-óleo e da biomassa residual foi realizada por

GC×GC-TOFMS e microscopia confocal, respectivamente. Estas técnicas fornecem informações importantes sobre a composição do bio-óleo e a morfologia do resíduo, respectivamente, e são pouco utilizadas na literatura nos estudos de fracionamento de biomassa. A abordagem utilizada neste trabalho visa permitir a total transformação da biomassa de resíduo fracionado em biocombustíveis e produtos químicos verdes, através da integração da melhoria da lignina e da valorização dos carboidratos. A hidrólise enzimática da fração de carboidrato residual integra a produção de etanol de segunda geração e a extração de lignina para a produção de bio-óleo. Posteriormente, foi realizado o fracionamento do bagaço e palha de cana-de-açúcar similar ao processo anterior, porém, adicionando H₂ *ex situ* na reação, a fim de avaliar em uma única etapa, a hidroxidação e estabilização dos analitos presentes no bio-óleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Componentes da Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por três polímeros: celulose (carboidratos C6), hemicelulose (carboidratos C5 e C6) e lignina (aromáticos). Além destes, água, proteínas e minerais podem ser encontrados em menor quantidade. A proporção de cada constituinte pode variar de acordo com o tipo de biomassa e com a localização do cultivo ou época de colheita. A composição química variável das frações celulose, hemicelulose e lignina determinam as diferenças estruturais da biomassa e afetam o grau de despolimerização/designificação durante a etapa de pré-tratamento (ZHU e PAN, 2010).

2.1.1. Celulose

A celulose é o principal constituinte da maioria das espécies de biomassa vegetal, correspondendo de 30 a 50

% em massa do material seco. Segundo HAYES *et al.* (2013), a celulose é o polímero natural mais abundante do mundo (com estimativa de $3,24 \times 10^{11}$ m³ de disponibilidade e uma produção anual de 100×10^9 t) e amplamente utilizada em processos industriais desde a produção de medicamentos até embalagens (MOON *et al.*, 2011). Basicamente, a celulose é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de D-glicopiranosose ligadas através de ligações glicosídicas do tipo β -(1,4) (Figura 2.1).

A estabilidade física e química da celulose se deve ao extenso padrão de ligações de hidrogênio intra e intermolecular formadas entre as unidades de glicopiranosose e resultam na formação de microfibrilas. As microfibrilas contêm duas regiões diferentes: a região cristalina que consiste de microcristais em arranjo linear altamente ordenado e rígido, e a região amorfa que é a parte flexível caracterizada pela ausência de ordem e distúrbio de orientação da cadeia molecular. Assim, as propriedades mecânicas (elasticidade ou resistência à tração) dependem do tipo de celulose e do seu grau de organização (SIQUEIRA *et al.*, 2010, THIELEMANS *et al.*, 2009, SINKO *et al.*, 2013, KULASINSKI *et al.*, 2014).

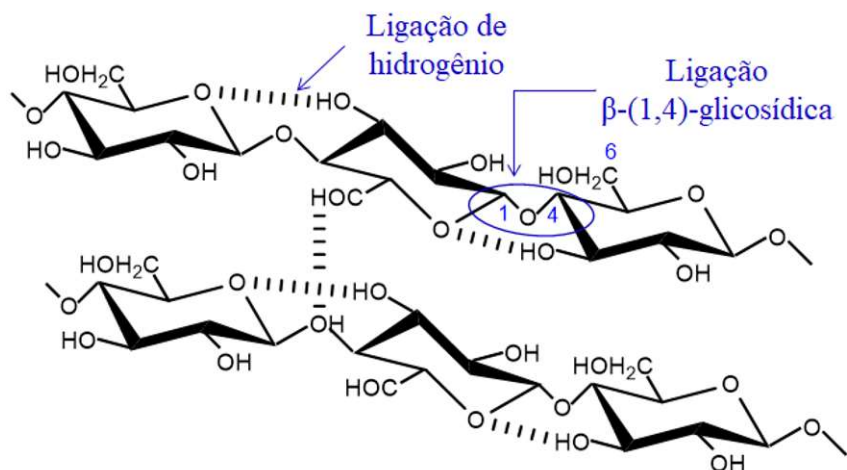


Figura 2.1. Unidades de β -glicopiranosídeos e ligações de hidrogênio inter e intramolecular da celulose. Reimpresso de *Focus on Catalysis*, 2013/11, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1, direitos autorais (2013), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

A fração celulose é a principal matéria-prima para a produção do bioetanol de segunda geração. Após a desconstrução da biomassa lignocelulósica (remoção da lignina), um dos principais obstáculos do processo de bioetanol é a alta cristalinidade da celulose, o que prejudica o acesso das enzimas celulolíticas às ligações glicosídicas diminuindo a produção de açúcares e, conseqüentemente, o rendimento de bioetanol durante o processo fermentativo. Desta forma, a amorfização da celulose é necessária para promover a maior acessibilidade das enzimas celulolíticas às ligações glicosídicas e aumentar o rendimento de bioetanol (BREGADO *et al.*, 2019). Além da cristalinidade, a alteração na conformação dos cristais de celulose e o aumento da área específica podem influenciar a susceptibilidade reacional da celulose (GOMIDE *et al.*, 2019).

2.1.2. Hemicelulose

Hemiceluloses, também conhecidas como polioses, são heteropolissacarídeos constituídos na sua maioria por unidades repetidas de pentoses (D-xilose e L-arabinose), e em menores quantidades, por hexoses (D-glicose, D-manose, D-galactose e L-ramnose), e ácidos urônicos (D-glucurônico, 4-O-metil-D-glucurônico e D-galacturônico). A Figura 2.2 apresenta as estruturas moleculares de alguns açúcares que podem compor a hemicelulose (a), e exemplifica as ligações entre as

unidades de açúcares presentes nas hemiceluloses das biomassas de madeira *softwood* (coníferas - gimnospermas) e *hardwood* (folhosas - angiospermas) com predominância de unidades de xilose (b).

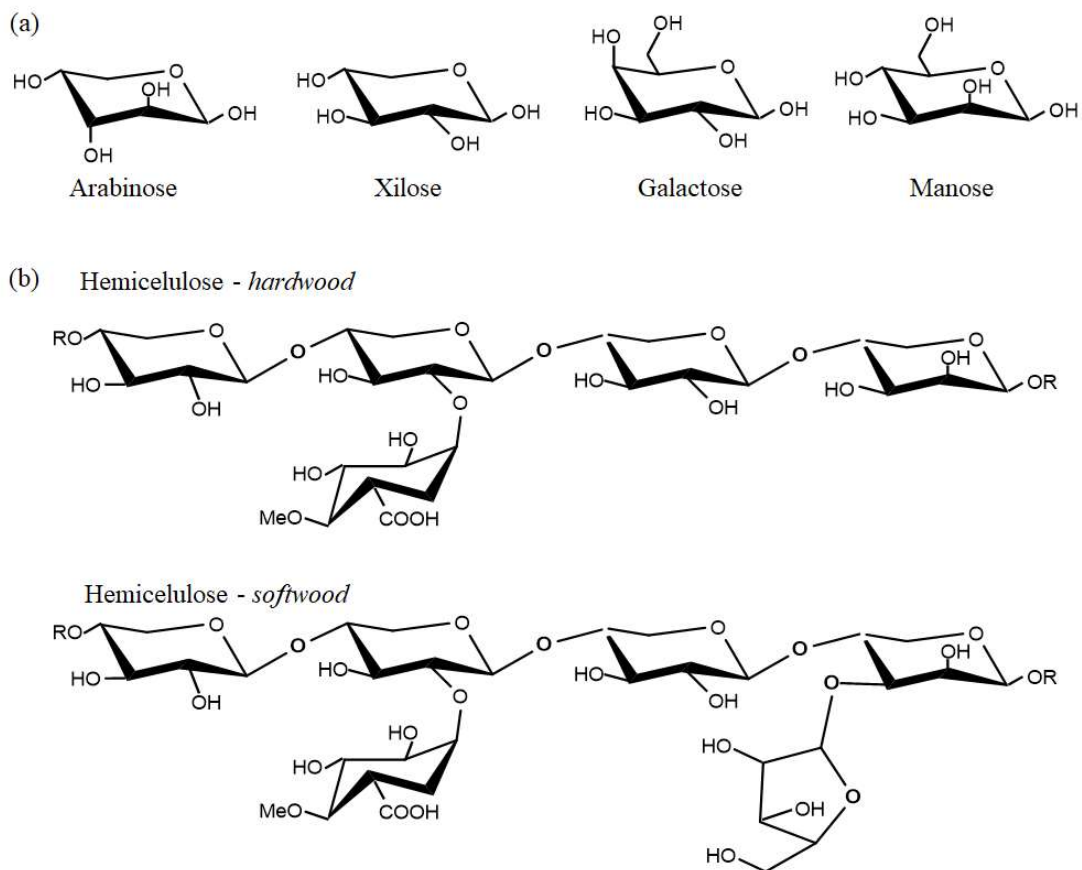


Figura 2.2. Principais unidades de açúcares da hemicelulose (a), e exemplos de ligações entre as unidades de açúcares presentes nas hemiceluloses de biomassas *softwood* e *hardwood* com predominância de unidades de xilose (b)

O termo hemicelulose foi dado devido a sua íntima associação com as microfibrilas de celulose. Contudo, existem diferenças importantes entre essas duas frações. A hemicelulose é altamente desordenada e apresenta peso molecular muito menor, com apenas 100-200 unidades de monossacarídeos, número bem inferior quando comparado aos da celulose (5000-10000) (HAYES *et al.*, 2013). Esses fatores ajudam a explicar porque a hemicelulose é relativamente mais fácil de hidrolisar do que a celulose. A hemicelulose se decompõe em temperaturas entre 200-260 °C, dando origem aos componentes mais voláteis e menor fração de carvão quando comparada a celulose (MOHAN *et al.*, 2006).

A cadeia principal da hemicelulose pode ser constituída por uma unidade (homopolímero, ex. xilanas, que são formadas por unidades de xilose), duas ou mais

unidades de açúcares (heteropolímero, ex. glucomanas, que são formadas por unidades de manose e glicose). De acordo com a composição da cadeia, as hemiceluloses podem ser divididas em três grupos: xilanas, mananas e glicanas (xiloglicanas). Existem também os arabinogalactanos, às vezes classificados como extrativos em vez de hemiceluloses (HAYES *et al.*, 2013).

Em geral, as madeiras classificadas como *softwood* (coníferas - gimnospermas) e *hardwood* (folhosas - angiospermas) apresentam, respectivamente, a manose e a xilose como as principais unidades de açúcares na hemicelulose (SIXTA, 2006).

2.1.3. Lignina

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante após a celulose, e é encontrada principalmente na parede celular das plantas terrestres. A lignina corresponde a 15 - 40 % em massa da biomassa lignocelulósica. Funciona como um agente de suporte na estrutura da célula e também ajuda na resistência contra o ataque microbiano da biomassa e sua consequente deterioração. Estruturalmente, a lignina pode ser descrita como um polímero tridimensional complexo e ramificado, constituído basicamente por três unidades de fenilpropeno: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (Figura 2.3).

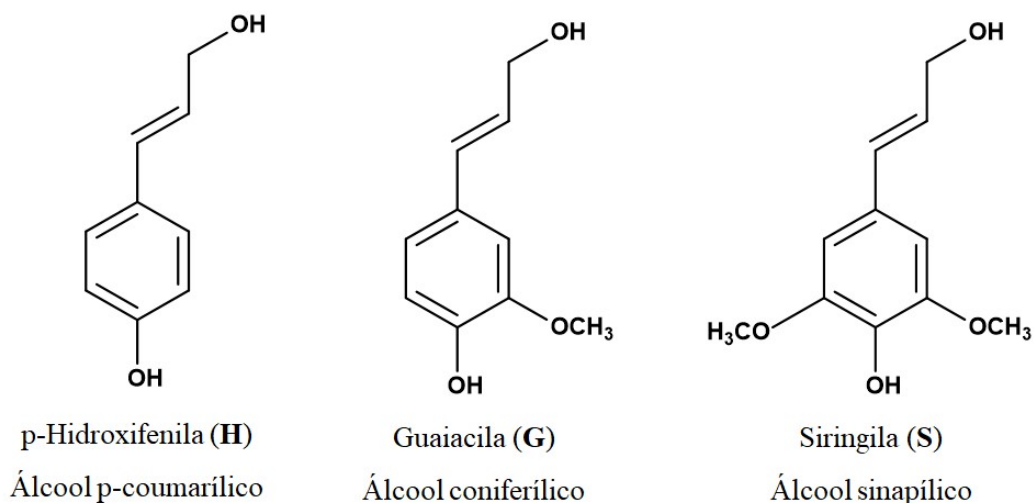


Figura 2.3. Unidades fenilpropano que formam a estrutura da lignina. Reimpresso de *Focus on Catalysis*, 2013/11, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1, direitos autorais (2013), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

A lignina é uma molécula muito menor que a celulose, com aproximadamente 25 anéis aromáticos por polímero. O grau de polimerização da lignina é difícil de medir, uma vez que ela é invariavelmente fragmentada durante a extração e consiste em vários tipos de subestruturas que se repetem de maneira aparentemente casual (DOHERTY *et al.*, 2011). As ligações entre as unidades de fenilpropanos podem ocorrer em pontos diferentes do monômero, diretamente entre os anéis, entre as unidades de propano, ou por meio de ligações entre os grupos hidroxilas formando ligações do tipo C–O–C (éter).

As diversas possibilidades de ligações entre as unidades de fenilpropano e os vários grupos funcionais nessas unidades conferem à lignina uma estrutura tridimensional única, complexa, resistente e relativamente hidrofóbica (WISELOGEL *et al.*, 1996, HUBER *et al.*, 2006, SANTOS *et al.*, 2013). A macromolécula de lignina contém uma variedade de grupos funcionais que também afetam sua reatividade, tais como: grupos metoxila (92-96 para cada 100 unidades de fenilpropano), grupos hidroxila de fenóis livres (15-30 para cada 100 unidades de fenilpropano), carbonilas (10-15 para cada 100 unidades de fenilpropano), álcoois benzílicos (15-20 para cada 100 unidades de fenilpropano) e alguns grupos de aldeído terminais (SANTOS *et al.*, 2013). Apenas uma pequena proporção dos grupos hidroxila dos anéis fenólicos ficam livres.

A lignina encontra-se associada aos polissacarídeos por ligações covalentes e, também, por ligações cruzadas, o que dificulta o processo de deslignificação (SANTOS *et al.*, 2013, LAWOKO *et al.*, 2005, LI *et al.*, 2010). A facilidade de deslignificação de uma determinada biomassa lignocelulósica depende principalmente da estrutura química da lignina, e é diretamente proporcional com a razão de siringila/guaiacila (S/G) em sua composição. Assim, biomassas com alta relação S/G tendem a ser mais susceptíveis à deslignificação do que aquelas com menores. Isto baseia-se no pressuposto de que a estrutura siringil, proveniente do álcool sinapílico, é mais reativa devido a maior proporção dos grupos metoxila em sua composição (2 por unidade) (GONZÁLEZ-VILA *et al.*, 1999). Logo, biomassas com alta relação S/G tendem a ser mais fáceis de deslignificar, como é o caso das madeiras *hardwood* (Figura 2.4) (BARBOSA *et al.*, 2008).

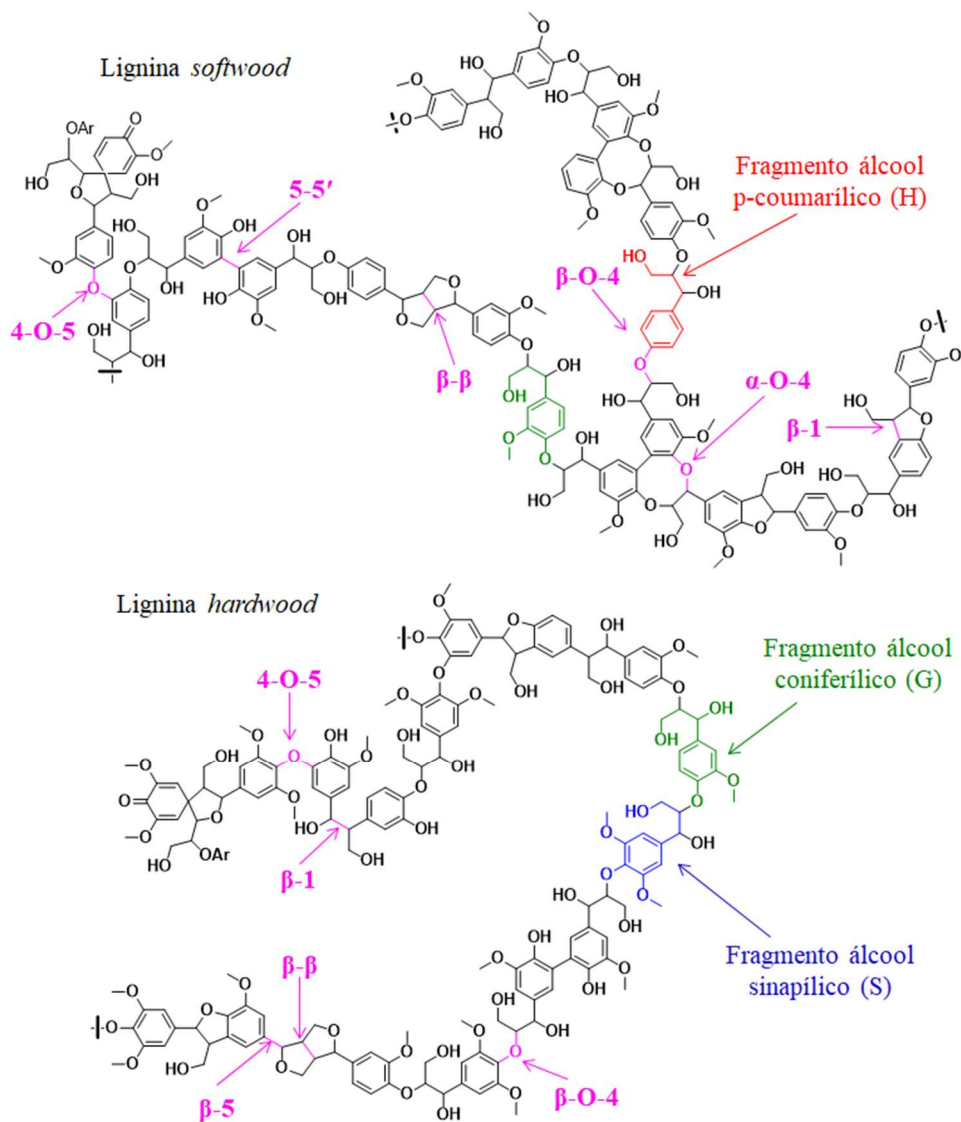


Figura 2.4. Representação da estrutura de lignina. Reimpresso (adaptado) com permissão de ZAKZESKI *et al.* (2010). Direitos autorais (2010) *American Chemical Society*

Em madeiras do tipo *hardwood*, há a presença de 16-24 % de lignina composta dos álcoois de coniferil e sinapil e um peso molecular inferior a 5000. Em madeiras do tipo *softwoods* a lignina compõe 26-30 % da biomassa e o álcool coniferílico é o monômero dominante (94 % coniferil, 1 % sinapil, 5 % coumaril) e um peso molecular aproximado de 10 000. Já as gramíneas possuem grandes quantidades dos três fenilpropilenos. No entanto, é difícil saber com precisão o peso molecular da lignina nativa porque é impossível isolá-la em um estado inalterado, uma vez que pequenos componentes de lignina começam a se decompor a cerca de 200 °C e há maior decomposição entre 300 a 400 °C (HOLTZAPPLE, 2003).

A ligação β -O-4 é dominante nestes monômeros. As ligações C—C (5-5', β - β) são as mais difíceis de serem quebradas na lignina nativa, e podem também ser formadas durante o pré-tratamento da biomassa (ZAKZESKI *et al.*, 2010), assim como, pseudo-ligninas podem ser formadas a partir da degradação dos carboidratos (KUMAR *et al.*, 2013).

O interesse recente de muitos pesquisadores pela valorização da fração lignina se deve pela grande quantidade de resíduos gerados por processos industriais muito bem estabelecidos, os quais utilizam somente frações de celulose e hemicelulose. Em geral, a extração de lignina é realizada sob condições em que tal fração é progressivamente decomposta a fragmentos de menor peso molecular, resultando em alterações nas suas propriedades físico-químicas. Assim, além da fonte de lignina, o método de extração terá uma influência significativa nas propriedades finais da lignina residual.

Os métodos *Kraft* e sulfito são os mais utilizados industrialmente para a fragmentação da biomassa na indústria de papel e celulose. Todavia, segundo NORGREN e EDLUND (2014), o processo *Organosolv*, que utiliza solventes orgânicos aquosos para a extração da lignina, favorece a homogeneidade da estrutura da lignina processada em relação às ligninas lignossulfonadas e *Kraft*. As ligninas *Organosolv* apresentam menor peso molecular ponderado (0,5-3 kDa, sendo kDa igual a Kg mol^{-1}), do que as ligninas lignosulfonatos (5-400 kDa) e as ligninas *Kraft* (1-5 kDa) (NORGREN e EDLUND, 2014).

Mais adiante, será realizada uma discussão detalhada sobre as características das ligninas geradas após os diferentes pré-tratamentos da biomassa.

2.1.4. Composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar

A monocultura da cana-de-açúcar é encontrada em países tropicais e subtropicais e produz cerca de 1,6 bilhão de toneladas anualmente. Uma característica notável desta planta é a sua alta concentração de sacarose, aproximadamente 0,7 M, o que é favorável para a produção de açúcar e bioetanol. A parede celular vegetal é uma matriz 3D dinâmica e altamente complexa composta principalmente por polissacarídeos e lignina. Embora a composição da parede celular vegetal seja bem conhecida, a organização de diferentes moléculas dentro da estrutura ainda não foi totalmente elucidada. Acredita-se que as propriedades mecânicas e funcionais da parede celular dependem de sua arquitetura molecular, que está relacionada ao crescimento celular, à morfogênese e à recalcitrância da biomassa para a

desconstrução. É esta parede celular que após o processamento industrial da cana fica na forma residual, o bagaço de cana (ROCHA *et al.*, 2015).

ROCHA *et al.* (2015) caracterizaram quimicamente e elementarmente 60 amostras de bagaço de cana-de-açúcar de diferentes variedades, solos, safra e clima. Como média, as amostras analisadas de bagaço continham 42,2 % de celulose, 27,6 % de hemiceluloses, 21,6 % de lignina, 5,63 % de extrativos e 2,84 % de cinzas. O conteúdo de hemiceluloses variou em um intervalo entre 25,6-29,6 % com coeficiente de variação de 0,32, enquanto que a celulose entre 36,9-45,7 % e lignina entre 18,9-26,1 % com coeficiente variação de 0,46 e 0,77, respectivamente. No manuseio e processamento da cana-de-açúcar, além da geração do resíduo de bagaço, também há a produção da palha. Estima-se que a palha contenha aproximadamente 33,8 % de celulose, 27,4 % de hemicelulose, 21,3 % de lignina, 7,0 % de extrativos e 6,2 % de cinzas (SZCZERBOWSKI *et al.*, 2014, SANT'ANA DA SILVA *et al.*, 2010). Portanto, estes resíduos são fontes potenciais para produção de biocombustíveis e moléculas plataformas químicas.

2.2. Biorrefinarias

O conceito de biorrefinaria é análogo ao das atuais refinarias de petróleo, onde múltiplos produtos à base de carbono são produzidos a partir do óleo cru. A biorrefinaria é uma instalação em que a biomassa lignocelulósica é utilizada em diferentes processos para a produção de produtos químicos, biocombustíveis e calor/energia. Os processos existentes em uma biorrefinaria utilizam tecnologias que visam fracionar a biomassa em compostos que possam ser processados em etapas subsequentes, produzindo assim, compostos com maior valor agregado (HAYES, 2009). O fracionamento de matéria-prima é um passo crucial, devido à heterogeneidade da biomassa e aos múltiplos grupos funcionais presentes, e há tecnologias específicas para cada matriz lignocelulósica. (QUESTELL-SANTIAGO, LUTERBACHER, 2017).

A lignina é subutilizada nos processos celulósicos de primeira geração. Na maioria dos casos, esta lignina é queimada para geração de vapor e posteriormente energia elétrica. Somente 40 % desta energia é utilizada para suprir o funcionamento industrial (PARK *et al.*, 2018) e o restante de energia pode ser comercializado para as cidades. Entretanto, é uma estratégia mais interessante transformar estes resíduos lignocelulósicos em outros produtos e insumos químicos de maior valor agregado, objetivo este de uma biorrefinaria.

Em uma biorrefinaria de etanol celulósico, as plantas industriais têm o mesmo desafio: o pré-tratamento. Este representa em média 50 % dos custos de produção do etanol de segunda geração (CHANDEL et al., 2019). Inicialmente, o pré-tratamento foi considerado uma etapa simples, porém as seis plantas em escala comercial de etanol 2G - Raízen, Granbio, Poet, Beta Renewables, Abengoa (usina comprada pela Synata Bio) e DuPont – apresentam dificuldades em lidar com o bloqueio da lignina presente na holocelulose e com a formação de inibidores no processo. Hoje, nenhum dos métodos de desconstrução da parede lignocelulósica é universalmente mais vantajoso que o outro, e cada um varia no processo de produção, dependendo do tipo de matéria-prima (DIEP et al., 2015, CHANDEL et al., 2019, NOVACANA, 2017).

2.3. Fracionamento da Biomassa Lignocelulósica

O pré-tratamento da biomassa envolve a separação de cada uma das frações constituintes da biomassa lignocelulósica. No âmbito industrial, apesar de não ser um pré-tratamento em si, o processo Kraft é dominante quando diz respeito à remoção da lignina para a fabricação de papel. Convencionalmente, uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, também conhecida como licor branco, é reagida com as lascas de madeira em um grande vaso de pressão chamado digestor. O sistema é aquecido a aproximadamente 170 °C por 2 h. A fase inicial da deslignificação ocorre até uma temperatura próxima a 150 °C e é controlada por difusão. A segunda fase, próxima a 150-170 °C, é controlada por reações químicas e a maior parte da lignina é removida nesta fase. A fase residual ou final, começa quando ~ 90 % da lignina foi removida e marca o final do cozimento. A lignina residual, tipicamente 4-5 % (m/m), pode ser removida posteriormente através de técnicas de branqueamento, como por exemplo, tratamentos oxidativos empregando H₂O₂ (CHAKAR et al., 2004, ZHANG et al., 2007). Frequentemente, este tipo de indústria administra unidades de geração de energia queimando excedentes de biomassa e resíduos orgânicos gerados no processo (SIMÃO et al., 2018).

O pré-tratamento é etapa crucial nas instalações industriais de produção de etanol a partir de resíduos agrícolas. A exemplo, Beta-Renewables, Poet-DSM, Raízen, Abengoa e DuPont-Dow, empregam tecnologias de pré-tratamento como explosão a vapor, ácido diluído de dois estágios, ácido diluído de estágio único e hidróxido de amônio. Explosão a vapor (auto-hidrólise ou na presença de um catalisador) e ácido diluído são usados para remover a hemicelulose, produzindo açúcares C₅, enquanto o pré-tratamento mediado por hidróxido de amônio facilita a

remoção parcial da lignina (CHANDEL et al., 2019). Na explosão a vapor, a biomassa a ser deslignificada entra em contato com o vapor saturado a alta pressão por um pequeno intervalo de tempo e, com uma queda súbita da pressão, há uma descompressão explosiva da biomassa em temperaturas e pressões na faixa de 160 - 260 °C e 0,69 - 4,83 MPa, respectivamente (KESHWANI e CHENG, 2009). A explosão de vapor é comumente aplicada ao bagaço de cana-de-açúcar, enquanto o ácido diluído e o pré-tratamento com hidróxido de amônio são empregados no pré-tratamento da madeira e palha de milho, respectivamente (ROCHA *et al.*, 2012, CHANDEL et al., 2019).

A seguir, na Tabela 2.1, serão apresentadas características gerais dos processos de fracionamento da biomassa lignocelulósica que são geralmente associados, por exemplo, ao processo *Kraft* da indústria de papel e celulose ou à hidrólise enzimática nas biorrefinarias de etanol 2G, como abordados acima. São eles os tratamentos oxidativo, alcalino e ácido. Posteriormente, o tratamento *Organosolv* será apresentado com mais detalhes, uma vez que este é o tratamento proposto no presente trabalho.

Tabela 2.1. Características gerais dos métodos de tratamentos mais importantes, tipos de catalisadores envolvidos e os efeitos na biomassa e produtos associados a estes processos. Reimpresso de *Focus on Catalysis*, 2013/11, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1, direitos autorais (2013), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

Tratamento	Tipo de catalisador	Efeito
Ácido	Inorgânico: H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄ , HNO ₃ Orgânico: acético, láctico, maleico, fumarico, fórmico, oxálico	Hidrólise da hemicelulose; remoção parcial/relocação da lignina; pouca ou nenhuma hidrólise da celulose; formação de produtos de degradação como o furfural, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico
	Sólido: Zeólitas, materiais mesoporosos, carbonos ativos	Hidrólise da celulose e hemicelulose em açúcares; conversão de açúcares em plataformas químicas/combustíveis precursores como os furanos (furfural, HMF)
Alcalino	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ ; NH ₃ , imersão em amônia aquosa	Quebra das ligações lignina-hemicelulose; remoção da lignina; remoção dos ácidos acetil/urônico da hemicelulose; redução da cristalinidade da celulose
Hidrotérmico / vapor	CH ₃ COOH (devido à hidrólise de ésteres de acetil da hemicelulose contidos na biomassa, o ácido acético é liberado e atua como um catalisador de pré-tratamento e redução do pH do meio)	Desacetilação da hemicelulose / liberação do ácido acético; hidrólise da hemicelulose, remoção parcial / relocação da lignina; pequena ou nenhuma hidrólise da celulose; ruptura das fibras (explosão a vapor); formação de produtos de degradação como o furfural, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico
Físico/químico	H ₂ SO ₄ - explosão a vapor	Melhor remoção de hemicelulose
	SO ₂ - explosão a vapor	Melhor hidrólise enzimática da celulose
	Explosão CO ₂ supercrítico	Redução da cristalinidade da celulose
	Sulfito e redução (mecânica) do tamanho da biomassa	Solubilização da hemicelulose; deslignificação parcial; redução do tamanho das partículas da matéria prima
Oxidativo	Ozonização (O ₃)	Remoção seletiva de lignina
	Peróxido (H ₂ O ₂)	Remoção de lignina e hemicelulose
	Oxidação úmida (O ₂)	Solubilização da hemicelulose e lignina
	Ácido peracético	Remoção seletiva de lignina
Organosolv	Enzimas (lacases)	Deslignificação por mediadores naturais
	Sem adição de catalisadores	Facilita a solubilização das espécies formadas pela despolimerização da estrutura lignocelulósica e podem servir de fontes de H ₂ , como é o caso do etanol e isopropanol
	Pode ser associado a um catalisador de hidrogenação ou ácidos	

2.3.1. Tratamento oxidativo

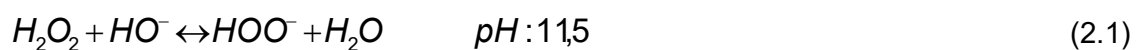
A utilização de ozônio, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio para o tratamento da biomassa tem se tornado usual na indústria devido ao menor custo do

processo e compatibilidade ambiental. São aplicados na melhoria do processo *Kraft*[®] a fim de produzir polpas (resíduo celulósico) branqueadas (ZHANG *et al.*, 2007).

O método de ozonólise tem se mostrado apto ao ataque e degradação da estrutura do anel aromático da lignina. Possui vantagens sobre outros métodos de remoção da lignina, pois a degradação é limitada somente à lignina, geralmente é realizada à temperatura e pressão ambiente e o ozônio pode ser facilmente decomposto utilizando um catalisador ou aumentando a temperatura (CORMA, GARCIA, 2002).

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um agente de branqueamento de polpas. Este tratamento é baseado no ânion (HOO⁻) do peróxido de hidrogênio que está presente em meio alcalino e é responsável pela eliminação dos grupos cromóforos da lignina (HAN *et al.*, 2012). SUN *et al.* (2000) observaram, por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (¹³C-NMR), que o efeito do branqueamento do peróxido de hidrogênio é atribuído a sua capacidade de reagir com várias estruturas cromóforas de carbonilas presentes na estrutura da lignina, incluindo grupamentos quinonas e aldeídos. O peróxido de hidrogênio é susceptível à decomposição, particularmente, na presença de alguns íons de metais pesados, em espécies reativas tais como os radicais hidroxil (HO[•]) e oxigênio (O₂^{-•}), que podem levar à degradação da lignina.

O processo com peróxido em meio alcalino (ALPER) pode ser operado em condições sem formação de subprodutos tóxicos e com eficaz remoção da lignina. O tratamento é geralmente realizado à temperatura ambiente com 1,5 % de H₂O₂ a pH 11,5 e tempo de residência entre 1 e 48 h. Durante o processo de deslignificação, ocorre a remoção de grupos cromóforos da lignina pelos íons hidroxil e superóxido (HOO⁻) (SUN *et al.*, 2000; DUSSAN *et al.*, 2014) como mostrados nas Equações (2.1) e (2.2):



LACHENAL *et al.* (1980) concluíram que o peróxido de hidrogênio é um agente efetivo de deslignificação em temperaturas acima de 100 °C. Posteriormente, ODERMATT *et al.* (2001), CHEN *et al.* (2003a) e CHEN *et al.* (2003b) mostraram que a adição de um complexo binuclear de manganês (IV) faz com que H₂O₂ oxide facilmente compostos de lignina em temperaturas relativamente baixas (30 – 80 °C). A

oxidação ocorre em ligações duplas de R-hidroxil e conjugadas que de outra forma não podem ser oxidadas pelo peróxido de hidrogênio. Assim, a associação de peróxido de hidrogênio com outros catalisadores se mostra um agente promissor para a deslignificação dos materiais lignocelulósicos.

A fim de observar a influência do catalisador na deslignificação em meio contendo H₂O₂, CHEN *et al.* (2003a,b) utilizaram uma polpa proveniente do tratamento *Kraft* da madeira Pinus. Empregaram uma mistura de solução aquosa de peróxido de hidrogênio catalisado por [L₁Mn(IV)(μ-O)₃Mn(IV)L₁](PF₆)₂] (C1), onde L₁ é 1,4,7-trimetil-1,4,7-triaza-ciclononona, [Mn(IV)-TACN], e [LMn(IV)(μ-O)₃Mn(IV)]-(ClO₄)₂ (C2), onde L é 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclo-non-1-il)etano, [Mn(IV)-DTNE]. A variação da temperatura da reação entre 60 – 80 °C não afetou significativamente o grau de deslignificação, porém a presença do catalisador agiu diretamente na madeira, melhorando a deslignificação. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Resultados do trabalho de CHEN *et al.* (2003a). Grau de deslignificação das polpas obtidas por diferentes condições reacionais utilizando H₂O₂

Amostra	Grau de deslignificação (%)
Sem catalisador (60 °C)	25,3
Deslignificação com C1 (60 °C)	43,8
Deslignificação com C2 (60 °C)	38,1
Sem catalisador (80 °C)	26,0
Deslignificação com C1 (80 °C)	47,5
Deslignificação com C2 (80 °C)	43,0

C₁ → [L₁Mn(IV)(μ-O)₃Mn(IV)L₁](PF₆)₂], L₁ é 1,4,7-trimetil-1,4,7-triaza-ciclononona, [Mn(IV)-TACN]

C₂ → [LMn(IV)(μ-O)₃Mn(IV)]-(ClO₄)₂, onde L é 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclo-non-1-il)etano, [Mn(IV)-DTNE]

Como apresentado por KUZNETSOV *et al.* (2013), a realização do tratamento na temperatura ótima de deslignificação, 120 - 130 °C, na presença de 2 % em massa de catalisador ácido sulfúrico, levou a um maior rendimento em celulose com baixa lignina residual. Em menores temperaturas, a lignina residual aumenta enquanto que em altas temperaturas, a celulose residual diminui. O rendimento de produto fibroso decai com aumento da concentração de catalisador devido ao aumento de radicais livres que atuam na degradação da celulose. Um efeito similar foi observado com a adição de peróxido de hidrogênio, pois na presença do ânion hidroperóxido (HOO⁻), a degradação oxidativa da lignina foi mais intensa e uma parte amorfa da celulose foi oxidada.

2.3.2. Tratamento alcalino

O tratamento dos materiais lignocelulósicos com agentes alcalinos é um processo de deslignificação que se destina principalmente à remoção da hemicelulose. A deslignificação é alcançada pela quebra das ligações éster entre a lignina e hemicelulose (SUN, CHENG, 2002; MOUBARIK *et al.*, 2013).

Amônia (NH₃) é uma base extensamente utilizada no tratamento de materiais lignocelulósicos. É utilizada em grande escala pelo método AFEX (*Ammonia Fiber Explosion*) que consiste no tratamento prévio do material com amônia líquida sob pressão (100 - 400 psi), a 90 °C e durante 30 min. As vantagens do processo estão relacionadas à estabilidade da biomassa tratada por longos períodos, e à preservação da celulose e hemicelulose, evitando a formação de subprodutos inibidores de atividade enzimática. Neste processo, não há necessidade de neutralização da biomassa antes da etapa de hidrólise enzimática. É possível ter uma conversão de 85 % da glicose do resíduo de bagaço de cana e uma ação de hidrólise enzimática para uma melhora na conversão de xilose entre 95 – 98 %. A desvantagem é que o custo do reagente é elevado e normalmente é necessária uma etapa de recuperação (KARP *et al.*, 2013).

2.3.3. Tratamento ácido

A principal vantagem da utilização de ácidos concentrados no tratamento da biomassa vegetal é a sua capacidade em hidrolisar a hemicelulose e a celulose em temperaturas moderadas. A desvantagem desse processo está na formação de subprodutos pela desidratação dos açúcares liberados em furfural, formado a partir da degradação das pentoses, ou hidroximetilfurfural (HMF), formado a partir da degradação das hexoses (NORONHA *et al.*, 2010), e também na corrosão causada à jusante dos equipamentos utilizados.

O processo de hidrólise por ácido concentrado ocorre em duas etapas à pressão atmosférica. A primeira etapa ocorre a baixas temperaturas em presença de ácido concentrado (70 – 80 %). Neste estágio, a hemicelulose é solubilizada e ocorre a descristalinização da celulose pela quebra das ligações de hidrogênio nas microfibrilas. Na segunda etapa, a hidrólise da hemicelulose e celulose ocorre com o ácido diluído (20 - 30 %) (CHEN *et al.*, 2011, KARP *et al.*, 2013, AJANI *et al.*, 2011).

O principal efeito do tratamento em ácido diluído é a remoção de hemicelulose da biomassa por hidrólise catalisada por ácido, resultando na produção de açúcar. A

xilose pode ser desidratada a furfural ou convertida em outros produtos. Já a celulose permanece praticamente inalterada pelo pré-tratamento em ácido diluído, enquanto que a lignina pode sofrer reações de solubilização e recondensação/repolimerização (NITSOS *et al.*, 2013).

PAPATHEOFANOUS *et al.* (1995) avaliaram a deslignificação da palha de trigo em dois estágios. No primeiro, o material foi tratado com H₂SO₄ diluído (0,5 - 2,5 N) por 10 a 60 min, em temperaturas próximas a 100 °C. No segundo estágio, o material seguiu para o tratamento com H₂SO₄ (2 N) em etanol diluído (62,5 - 87,5 v/v), a 81 °C por 90 min, não havendo perda de celulose e resultando em um fracionamento da lignina de 71 %.

O ácido fosfórico (H₃PO₄) também tem sido usado no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, porém em menor proporção que o ácido sulfúrico. A principal razão para isso é o preço do ácido fosfórico ser aproximadamente 20 vezes mais elevado do que o do ácido sulfúrico. Esta desvantagem, no entanto, pode ser amenizada pela neutralização com NaOH, pois fosfato de sódio é formado, e microorganismos podem usá-lo como um nutriente. Isto pode conduzir a uma redução no custo de nutrientes necessários para a fermentação e para a eliminação de um passo do processo, isto é, a filtração para remover o sal formado na neutralização quando outros ácidos são utilizados (GEDDES *et al.*, 2010).

Em relação aos ácidos orgânicos, KUMAR *et al.* (2013) utilizaram dois métodos de deslignificação empregando NaClO₂ (clorito de sódio) em ácido acético (SC/AA) e ácido peracético (PAA). Ambos removeram eficientemente a lignina (> 90 %), mas a seletividade de remoção da lignina e dos carboidratos foi maior em presença de PAA do que em SC/AA. Entretanto, PAA oferece impacto menos severo sobre a estrutura de celulose.

Uma alternativa aos catalisadores homogêneos ácidos na deslignificação da biomassa é a utilização de catalisadores sólidos. Os problemas ambientais causados pelo manuseio e descarte de ácidos inorgânicos convencionais aumentou o interesse no desenvolvimento de processos e tecnologias limpas que utilizam catalisadores ácidos sólidos. A hidrólise ácida utilizando catalisadores ácidos líquidos tem gerado problemas pois são necessários equipamentos revestidos com materiais resistentes à corrosão, o catalisador é de difícil recuperação e são produzidos inibidores de fermentação e hidrólise enzimática (ORMSBY *et al.*, 2012).

Catalisadores ácidos sólidos como Amberlyst-15 podem produzir seletivamente oligômeros de celulose que são facilmente separados por precipitação por adição de água. A separação dos produtos do catalisador é uma vantagem crucial nas reações que usam catalisadores heterogêneos. Além disso, catalisadores sólidos são, em

geral, estáveis em altas temperaturas (RINALDI, SCHÜTH, 2009, NITSOS *et al.*, 2013).

ONDA *et al.* (2008) foram os primeiros a explorar a hidrólise da celulose empregando catalisadores sólidos ácidos, e mostraram que estes catalisadores podem ser eficientes em reações envolvendo biomassas, uma vez que obtiveram glicose com seletividade superior a 90 % quando empregaram catalisador de carvão ativado sulfonado (AC-SO₃H, Figura 2.5).

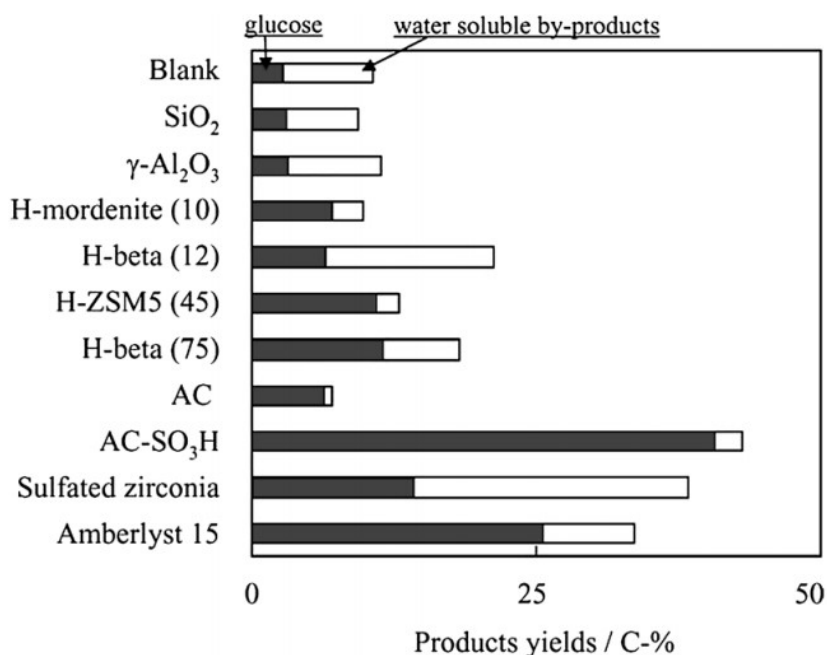


Figura 2.5. Hidrólise da celulose empregando diferentes catalisadores ácidos sólidos a 423 K. Condição de reação: 45 mg Celulose branqueada, 50 mg catalisador, 5,0 mL água destilada, 24 h. Reproduzido de ONDA, OCHI, YANAGISAWA (2008) com permissão da *Royal Society of Chemistry*

2.4. Tratamento *Organosolv*

O tratamento *Organosolv* utiliza diferentes misturas de solventes orgânicos/água. Quanto mais polar o solvente, mais facilmente ele pode penetrar na matriz da parede celular e extrair ou fragmentar a lignina. Porém, a solubilidade dos oligômeros de lignina diminui significativamente em solventes altamente polares, como a água pura. No entanto, a água é importante para a solubilização da holocelulose (SHUAI, LUTERBACHER, 2016). A combinação dos dois efeitos contrários fornece um efeito

sinérgico, resultando em maior fragmentação e liquefação da biomassa (CHEN, LONG, 2016).

A presença de grupos funcionais apolares e polares na estrutura da lignina faz com que ela apresente uma polaridade média. Com base nessa polaridade e nas suas características estruturais, deve ser feita a sua despolimerização em pequenos fragmentos para facilitar a sua dissolução, empregando solventes de polaridade média como, por exemplo, acetona, etanol e tetraidrofurano (THF). A interação do solvente com a lignina fará com que a deslignificação seja mais eficaz. O solvente age alterando as ligações de hidrogênio e momentos de dipolo da estrutura e, com isto, ocorre a melhor dissolução dos compostos formados na reação (SHUAL e LUTERBACHER, 2016).

O pré-tratamento *Organosolv* tem sido apontado como promissor no fracionamento de materiais lignocelulósicos devido à menor degradação da celulose, ao baixo custo de investimento na construção de uma nova planta industrial e à baixa contaminação ambiental. Dentre os primeiros pesquisadores a estudarem o tratamento da biomassa utilizando solventes orgânicos, JOHANSSON *et al.* (1987) mostraram as vantagens do tratamento *Organosolv* frente aos processos convencionais como *Kraft* e sulfito para a fabricação do papel. O processo *Kraft*, apesar de ser o mais utilizado industrialmente para produzir polpa celulósica, possui a desvantagem de usar enxofre, o que dificulta a sustentabilidade do processo. Já nos processos *Organosolv* é desnecessário o uso de enxofre e há uma maior formação de produtos que possuem elevado valor agregado, além da possibilidade de recuperação dos solventes (HERGERT, 1998).

Além disso, com o uso de solvente, é possível realizar a deslignificação em temperaturas baixas e pressão atmosférica (BAEZA *et al.*, 1991). É comum o uso da mistura água-etanol, metanol, acetona e etilenoglicol. Dentre os processos *Organosolv* mais desenvolvidos, encontram-se os chamados *Acetosolv*® (ácido acético), *Alcell*® (solução aquosa de etanol, 40 – 60 % v/v), *ASAM*® (antraquinona-metanol-sulfito-alcalino), *Organocell*® (metanol), *ASAE*® (antraquinona-etanol-sulfito-alcalino) e *Milox*® (ácido peroxifórmico) (SIXTA *et al.*, 2004).

Um solvente que vem sendo bastante estudado e merece destaque é a γ -valerolactona (GVL). Sua utilização elimina a necessidade da separação dos produtos da reação, pois a GVL é o próprio solvente e produto derivado da biomassa. No pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, a ação da GVL diminui a deposição de lignina previamente despolimerizada sobre a celulose (WETTSTEIN *et al.*, 2012), uma vez que a GVL possui a capacidade de prevenir a reprecipitação dos produtos provenientes da lignina, melhorando assim, a superfície reativa da celulose (LUTERBACHER *et al.*,

2014). Isto pôde ser observado por Gurbuz et al. (2013) na conversão de hemicelulose em furfural que, na presença de GVL, reduziu significativamente a degradação do furfural devido à inibição de reações de condensação dos intermediários do furfural e pentose. Este solvente tem potenciais aplicações como plataforma química como, por exemplo, solvente verde, polímeros, química fina, aditivos ou precursores de combustíveis (GEBOERS *et al.*, 2014).

Outra proposta é o uso de solventes com capacidade de transferência de hidrogênio, como o isopropanol (BAEZA *et al.*, 1991, SANNIGRAHI *et al.*, 2010, LI *et al.*, 2017, MESA *et al.*, 2016, FERRINI, RINALDI, 2014, WANG *et al.*, 2019). Esse solvente verde pode produzir H₂ *in situ* por transferência de H₂, melhorando o processo solvolítico das ligações éter α-O-4 e β-O-4 dos compostos de lignina, levando a um fracionamento da biomassa (FERRINI, RINALDI, 2014, GALKIN *et al.*, 2014, DAWANGE *et al.*, 2015). Na literatura, o tratamento *Organosolv* do bagaço de cana-de-açúcar foi relatado utilizando principalmente etanol como solvente (CHEN, LONG, 2016, MESA *et al.*, 2016, ZHANG, WU, 2014, CHUMPOO e PRASASSARAKICH, 2010), no entanto, estes trabalhos não estão associados a catalisadores que favorecem a produção de H₂ por transferência de H₂ do solvente. Além disso, não há trabalhos sobre o fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar usando isopropanol como solvente doador de hidrogênio.

2.4.1. Fracionamento da biomassa utilizando catalisadores heterogêneos

Nos pré-tratamentos convencionais de fracionamento da biomassa ocorre, geralmente, a repolimerização da lignina e deposição na superfície do resíduo sólido. Esta lignina repolimerizada é caracterizada por ligações C—C muito fortes e altamente recalcitrantes em relação às ligações C—O características da lignina nativa (RINALDI *et al.*, 2016). Isto diminui o grau de deslignificação e dificulta os processamentos posteriores do resíduo sólido e da lignina em solução.

Uma estratégia promissora é o fracionamento catalítico no qual a biomassa lignocelulósica é processada a temperaturas elevadas (150 °C – 250 °C), na presença de solvente orgânico e um catalisador heterogêneo sob atmosfera de hidrogênio (HUANG *et al.*, 2015, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, SONG *et al.*, 2013). Durante este processo, a lignina presente na matriz pode ser extraída através da solvólise e, simultaneamente, despolimerizada por hidrogenólise (RENDERS *et al.*, 2016). A repolimerização é inibida, uma vez que os intermediários da lignina formados são convertidos na presença do catalisador.

Outras vantagens do fracionamento catalítico são: (i) o uso de lignina nativa que exibe alta reatividade em comparação com a lignina isolada, que é mais condensada e recalcitrante; (ii) a diminuição das etapas operacionais; (iii) a fração de carboidrato (holocelulose) permanece no sólido, enquanto que a fração de lignina é mantida na fase líquida, contendo uma grande quantidade de compostos aromáticos; e (iv) o óleo de lignina obtido pode ser beneficiado sob condições menos severas.

Diferentes catalisadores têm sido utilizados para o fracionamento catalítico da biomassa lignocelulósica, como metais nobres (GALKIN *et al.*, 2014, DAWANGE *et al.*, 2015, GALKIN, SAMEC, 2014, GALKIN *et al.*, 2015, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015a, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015b) e metais de transição (VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2016, KÄRKÄS *et al.*, 2014, KRUGER *et al.*, 2016, SPADARO *et al.*, 2015) suportados.

FERRINI e RINALDI (2014) submetem a madeira de álamo (*hardwood*) à 180 °C por 3 h em solução aquosa de isopropanol (iPrOH), na ausência e na presença de Ni Raney® 2800. Após o fracionamento, foi realizada a hidroxidação do bio-óleo obtido. A Figura 2.6 apresenta os cromatogramas (GC×GC) do hidrocessamento destes bio-óleos. Para a reação de HDO realizada no bio-óleo *Organosolv* foi obtida uma mistura de produtos contendo fenóis. Ciclohexanóis e 1,2-ciclo-hexanodíóis foram produtos secundários. No entanto, o meio reacional permaneceu turvo e uma fração substancial do substrato (45 %) permaneceu como um polímero sólido. Da análise termogravimétrica (TGA) deste bio-óleo *Organosolv* hidrotado, os produtos voláteis a 300 °C (temperatura do injetor do GC-2D) foram estimados em 40 % em peso.

Por outro lado, o bio-óleo obtido no fracionamento catalítico após hidrocessamento gerou um produto incolor (Figura 2.6b), constituído, principalmente, de fenóis, ciclohexanóis, 1,2-ciclohexanodiol e outros dióis derivados da hidrogenólise de açúcares hemicelulósicos, ou reações colaterais envolvendo isopropanol. A partir da medida de TGA (análise termogravimétrica), os componentes voláteis na temperatura do injetor do GC-2D foram estimados em pelo menos 85 % em peso. Este sistema catalítico não foi capaz de despolimerizar extensivamente a lignina, mas converteu os fragmentos de lignina de baixa massa molecular liberados por solvólise. Portanto, é necessário um sistema catalítico que seja capaz de impedir a repolimerização, mas também para atuar na conversão de fragmentos de lignina.

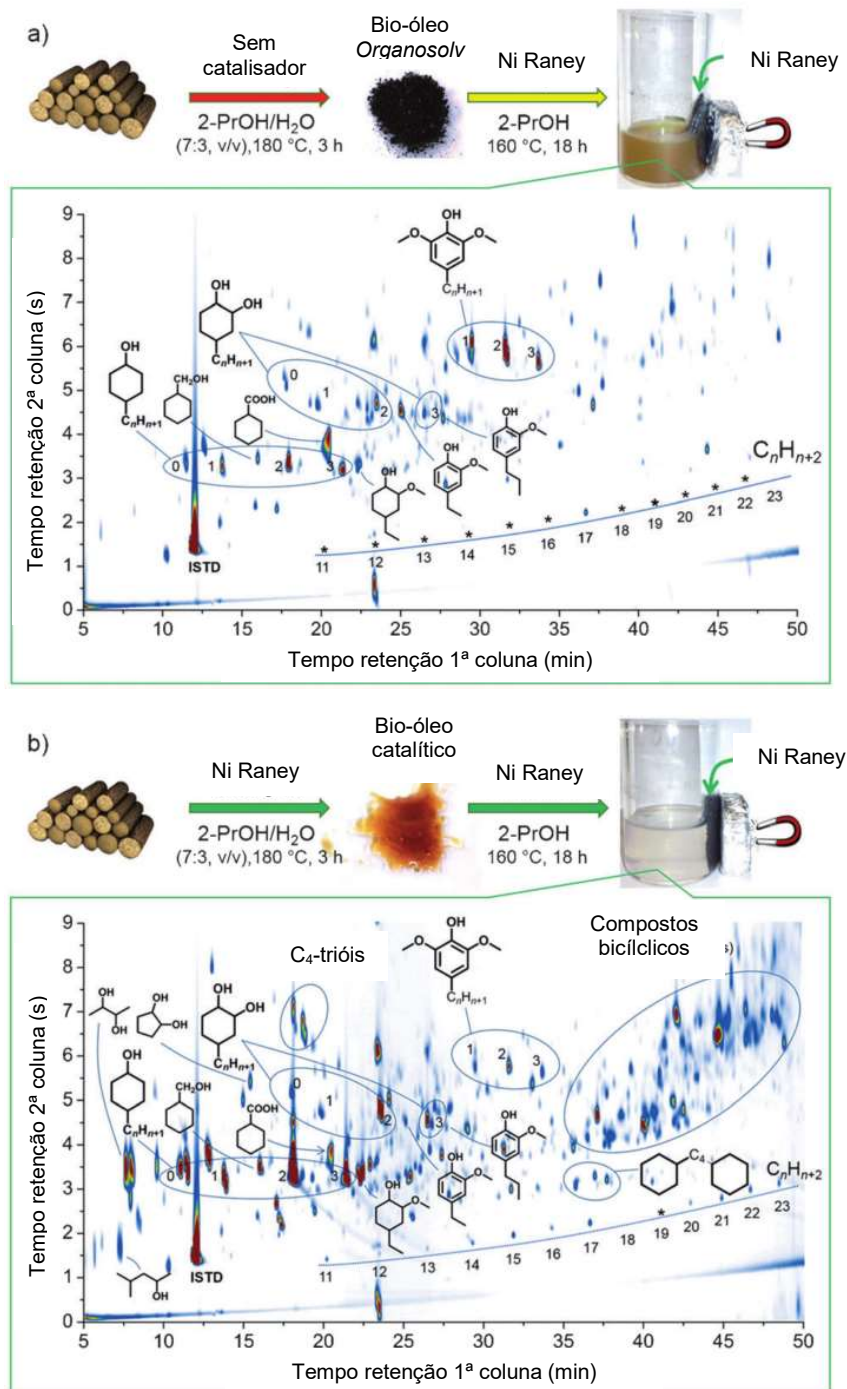


Figura 2.6. Produtos obtidos no hidroprocessamento a 160 °C e 18 h do a) bio-óleo *Organosolv* e b) bio-óleo catalítico (Adaptado de FERRINI, RINALDI, 2014)

Esta estratégia também foi adotada por VAN DEN BOSCH *et al.* (2015b) no tratamento da madeira de bétula (*hardwood*). Foram utilizados catalisadores comerciais Ru/C e Pd/C associados ao metanol para obtenção de um bio-óleo mais estável. Assim como o isopropanol, o uso de metanol com catalisadores de hidrogenação fornece uma produção de H₂ *in situ* não sendo necessário fornecer uma alta pressão de hidrogênio ao sistema. Os rendimentos dos bio-óleos obtidos usando

os dois catalisadores foram similares, com um grau de deslignificação próximo de 90 %. O que destacou-se nestas reações foi a fragmentação da lignina, pois foi possível produzir aproximadamente 50 % de monômeros com ambos os catalisadores.

Todavia, o uso de catalisadores de metais nobres encarecem o processo. Alternativamente, mais tarde, este grupo de pesquisadores utilizou um catalisador sólido mais econômico, Ni-Al₂O₃ em presença de metanol (MeOH) e H₂ para obtenção de um bio-óleo estável (VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, Figura 2.7).

Uma vez que não é necessária uma interação sólida-sólida entre o catalisador e a madeira, foi utilizado o catalisador em *pellets* confinado em uma cesta dentro do reator o que facilitou a recuperação do catalisador. VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) utilizaram 2 g de madeira, 0,2 g de 21 % Ni/Al₂O₃ e 40 mL de metanol pressurizados em um reator batelada com 3 MPa de H₂ a 250 °C em até 6 h. Os autores realizaram a reação sem catalisador e compararam com as reações usando *pellets* de catalisador misturados com a biomassa e com o catalisador em um cesto, conforme apresentado na Figura 2.7. Não houve diferença significativa entre as taxas de deslignificação das reações com catalisador e na ausência do catalisador. Porém, a produção de monômeros foi maior na presença do catalisador. Estes resultados indicam que o solvente é em grande parte responsável pela liberação inicial dos fragmentos de lignina da matriz lignocelulósica. O catalisador é responsável pela hidrogenação das cadeias laterais insaturadas reativas dos produtos intermediários, o que evitou essencialmente reações de repolimerização indesejáveis.

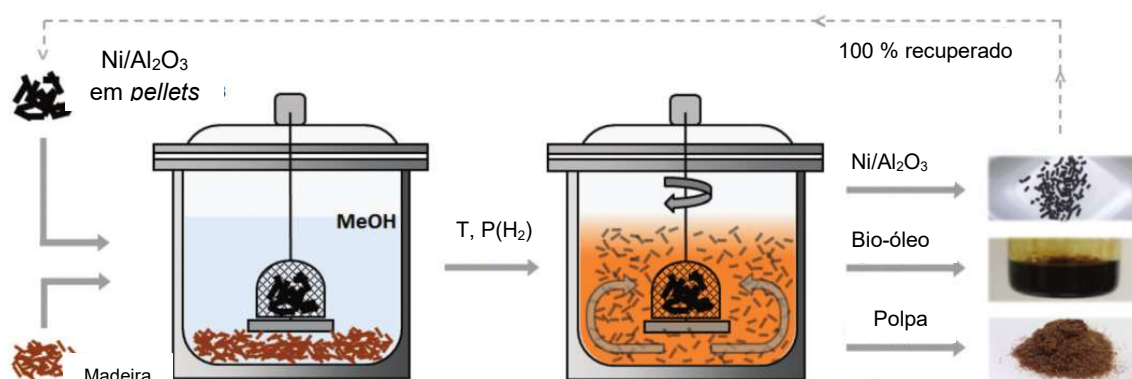


Figura 2.7. Figura esquemática do trabalho de VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) para o fracionamento catalítico da madeira utilizando *pellets* do catalisador comercial Ni-Al₂O₃ em um cesto, resultando em um bio-óleo enriquecido com monômeros, uma polpa livre de catalisador e recuperação quantitativa do catalisador. Adaptado de VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) com permissão da *Royal Society of Chemistry*

Os carbeto de metais de transição também representam uma alternativa aos catalisadores a base de metais nobres no fracionamento da biomassa lignocelulósica. Estes materiais apresentam menor custo e exibem um comportamento catalítico semelhante aos metais nobres (DAWANGE *et al.*, 2015, GALKIN *et al.*, 2014, GALKIN, 2014, GALKIN *et al.*, 2015, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015a, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2015b, VAN DEN BOSCH *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2016, KÄRKÄS *et al.*, 2016, KRUGER *et al.*, 2016, SPADARO *et al.*, 2015). Os catalisadores de carbeto foram testados em uma grande variedade de reações, como hidrodessulfuração, hidrogenitrogenação e hidrodessoxigenação de bio-óleo e compostos modelo representativos da fração lignina da biomassa lignocelulósica (QUIROZ *et al.*, 2016, LEAL *et al.*, 2016, MAI *et al.*, 2014, SANTILLAN-JIMENEZ *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2016, MORTENSEN *et al.*, 2015, BOULLOSA-EIRAS *et al.*, 2014) e desoxigenação de vapores de pirólise da madeira (MACHADO *et al.*, 2018). Portanto, catalisadores de carbeto têm grande potencial para o fracionamento da biomassa e lignina.

Existem alguns trabalhos na literatura que relatam o uso de catalisadores do tipo carbeto de molibdênio na despolimerização de frações isoladas de lignina (MA *et al.*, 2014, YANG *et al.*, 2019, GRILC *et al.*, 2015, REN *et al.*, 2013, CATTELAN *et al.*, 2017). Como exemplo, CATTELAN *et al.* (2017) avaliaram a despolimerização da lignina *Kraft* na presença de etanol supercrítico e dos catalisadores Mo₂C e Mo₂C/Al₂O₃. A reação ocorreu na presença de H₂ pressurizado e a 280 °C por 6 h. Na despolimerização da lignina na ausência de catalisador foram quantificadas 102 mg de monômeros aromáticos para cada grama de lignina. Todavia, na presença dos catalisadores, este rendimento aumentou para 425 e 419 mg para cada g de lignina nos catalisadores Mo₂C e Mo₂C/Al₂O₃, respectivamente. Estes foram os maiores rendimentos relatados até o momento. A presença do suporte de alumina, no entanto, reduziu acentuadamente a eficiência do catalisador na presença de N₂.

No entanto, esses catalisadores de carbeto de molibdênio ainda não foram testados para o fracionamento da biomassa lignocelulósica na sua forma *in natura*, o que torna o meio de reação muito mais complexo do que se apenas uma fração isolada ou molécula modelo fosse usada. A Tabela 2.3 apresenta outros trabalhos que utilizaram o tratamento *Organosolv* catalítico na fragmentação da biomassa lignocelulósica.

Tabela 2.3. Tratamentos *Organosolv* catalítico aplicados em resíduos lignocelulósicos

Matéria-prima	Solventes/Catalisador	Condições operacionais	Resultados	Referência
Madeira <i>hardwood</i> 3-10mm	(1) GVL/H ₂ O em H ₂ SO ₄ ; (2) tetrahidrofurano (THF)/H ₂ O (4:1) em NaOH 250 mM; (3) etanol; (4) H ₂ SO ₄ diluído; (5) NaOH	120 °C, 70rpm, 1h; 4g biomassa; 20 mL razão m/m solventes: (1) GVL:H ₂ O = 4:1; 50 ou 150 mg H ₂ SO ₄ 98%; (2) THF:H ₂ O=4:1; 150 mg H ₂ SO ₄ ; (3) etanol:H ₂ O = 1:1; 150 mg H ₂ SO ₄ ; (4) H ₂ O; 150 mg H ₂ SO ₄ ; (5) H ₂ O; 200 mg NaOH	Fração lignina removida: GVL> THF> etanol> ácido>alcalino. Rendimento de glicose no substrato tratado com GVL foi 3x maior que quando utilizado etanol e THF e 20x maior que água pura; mais de 80% da lignina original foi removida e 96-99% da celulose original é retida no substrato tratado	SHUAI <i>et al.</i> , 2016
Madeira Pinus	2-propanol (PrOH), metanol (MeOH); Níquel Raney® 2800	10g catalisador, 16-17g madeira; 140mL de solvente (PrOH/água em 7:3 v/v, PrOH ou PrOH:MeOH em 10:1 v/v); 160-220°C; 3h em autoclave	A variação 160-220°C leva a rendimento do óleo não-pirolítico de 15 para 26% em massa. O aumento da deslignificação passou de 53-87%, entretanto, a quantidade de xilanos diminui de 82-41%; Os experimentos realizados com PrOH/MeOH (10:1, v/v) levou a menor deslignificação da madeira (40-43%) a 180°C por 3h.	RINALDI e FERRINI, 2014
Madeira	H ₃ PO ₄ , NaOH, metanol (MeOH), Pd/C	2g madeira pré-extraída em mistura tolueno/etanol; 40mL MeOH, 0,2g Pd/C (5% m/m); NaOH ou H ₃ PO ₄ (1,25-5g/L), 2MPa, 200°C, 3h	A deslignificação aumenta com o aumento da acidez ou basicidade, variando de 56% (neutro) a 96% (5 g/L H ₃ PO ₄) e 85% (5 g/L NaOH). O aumento da acidez leva ao maior rendimento de monômeros (~42%), sendo que a maior parte contém um substituinte n-propanol (83%). Por outro lado, monômeros diminuem progressivamente quando o processo é realizado sob condições cada vez mais alcalinas (23% em 5 g/L NaOH); Condições alcalinas dificultam o grau de despolimerização da lignina e a perda substancial de celulose a partir da polpa.	RENDERS <i>et al.</i> , 2016

Madeira eucalipto; xilose	GVL/H ₂ O	<p>Fracionamento da madeira: 1,5 g de serragem, razão de líquido para madeira (L:W) de 10 L.kg⁻¹, teor de GVL variou de 0-98% em peso, 180°C, 120min; Conversão xilose a furfural: licor do fracionamento de madeira em 50% (m/m) GVL, 150min de reação. O licor foi concentrado com GVL pura para atingir uma solução de GVL a 90% e depois aquecido a 200°C na presença de H₂SO₄ 0,1 M, 5-120min</p>	<p>A remoção de hemicelulose aumentou com o aumento do teor de água no licor de fracionamento, devido a melhora na degradação hidrolítica. A deslignificação foi máxima com solvente contendo 50-60% em peso de GVL; Após 60min de fracionamento, foram removidos cerca de 75% de hemicelulose e mais de 90% da lignina, enquanto que a celulose foi conservada quantitativamente. Após 60 min de fracionamento em 50% GVL, 50% dos açúcares no licor estavam na sua forma monomérica, e esta proporção aumentou até cerca de 94% após 180min; O tratamento do licor da deslignificação a 200°C por 5min, converteu xilose em furfural com rendimento molar de 84%; Cerca de 50-60% da lignina extraída foi precipitada pela adição de água.</p>	LÊ <i>et al.</i> , 2016
Palha de Bétula	Metanol; H ₂ ; Ru/C	<p>3MPa H₂, 700rpm, 250°C (10 °C/min) em que a pressão atingiu ~ 12 Mpa</p>	<p>Ru/C levou a deslignificação acima de 90%, sendo 50% convertido em monômeros fenólicos e 20% em dímeros fenólicos. Em torno de 80% de retenção de açúcares na polpa processável</p>	VAN DEN BOSH <i>et al.</i> , 2015
Palha de arroz	Etanol (EtOH), catalisador redutor CuZnAl	<p>15g palha, 0-2g catalisador reduzido a 300°C por 2h em H₂, 150mL solvente na razão EtOH/H₂O de 0-50%, autoclave 250mL, 1,2MPa H₂,</p>	<p>Compostos fenólicos monoméricos produzidos em maiores quantidades: fenol, 2-metóxi-fenol, etilfenol, 2-metóxi-4-etilfenol e 2,6-dimetóxi-fenol; Condições ótimas para a produção de fenóis monoméricos: 2g catalisador, 1:1 EtOH/água (v/v), 300 ° C, 30 min. Rendimento máximo de fenóis monoméricos atingiu até ~26,8% (com base na massa de lignina da palha), e a fase aquosa produziu 95,5% dos fenóis monoméricos devido à solubilização do etanol.</p>	ZHOU <i>et al.</i> , 2016
Xilose, xilanos e palha de milho	GVL e catalisador FeCl ₃ •6H ₂ O	<p>1,6g GVL, 9,6mg FeCl₃•6H₂O, 38,4mg (2,4% m/m) matéria-prima e água requerida, 423-453K</p>	<p>A produção de furfural a partir de milho, xilanos e xilose levou a rendimentos de até 66,8, 68,6 e 86,5%, respectivamente a 443 K. O rendimento de furfural do milho aumentou para 79,6% a 458 K. Adicionalmente, obtiveram rendimentos de furfural em 11-24% a partir de açúcares C₆.</p>	ZHANG, L. <i>et al.</i> , 2014

Xilose, xilano e palha de milho	GVL, dioxano, tetrahydrofurano (THF), metil éter (CPME), dimetilsulfoxido (DMSO), 1-butanol, tolueno, 4-metil-2-pentanona (MIBK), N,N-dimetilformamida (DMF); catalisador sólido ácido composto por ácido p-toluenosulfônico e paraformaldeído (PTSA-POM), H ₂ SO ₄ , HZSM-5, HCl, AlCl ₃ •6H ₂ O, Amberlyst-15	Autoclave 25mL; desidratação da xilose comparando (1) solventes: 0,2g PTSA-POM, 0,4g xilose, 170°C, 10min, 500rpm; (2) catalisadores: 0,2g catalisador, 0,4g xilose, 15mL GVL, 1,5mL H ₂ O, 170°C, 10min, 500rpm	(1) Comparando os solventes, GVL levou a rendimento de furfural de 80,4% e 98,8% de conversão de xilose. Também obtiveram rendimentos de furfural elevados em dioxano (73,6%) e THF (67,9%). No entanto, os rendimentos de furfural foram apenas 3,6% em DMF e 43,0% em DMSO; (2) Na influência dos catalisadores, apenas vestígios de furfural foi obtido na ausência de catalisador. Os rendimentos de furfural na presença do catalisadores foram 22,1% em HZSM-5, 61,2% Amberlyst-15, 73,0% H ₂ SO ₄ , 70,6% HCl, 58,6% PTSA, 58,5% AlCl ₃ e 80,4% para PTSA-POM. Os ácidos minerais fortes foram desfavoráveis para a formação de furfural devido às reações de degradação do furfural nos sistemas fortemente ácidos. Quanto ao PTSA-POM, a ausência de íons livres de hidrogênio diminuiu as taxas de reações de degradação de furfural, conduzindo a um rendimento elevado de furfural.	XU <i>et al.</i> , 2015
Xilose e talo de milho	GVL; catalisador sólido sulfonado a base de carbono	Reator inox 25mL, 0,4g de xilose ou milho, 0,05-0,3g catalisador, 16,5mL GVL, 500 rpm; 160-190°C, 5-50min para xilose e 190-210°C e 20-100min para milho	Para desidratação da xilose, houve alto rendimento a furfural alcançando 78,5% nas condições de 170°C, 30 min e 0,2g catalisador, sendo este, reutilizado por 5x sem perder eficiência; Para o milho, rendimento de 60,6 % de furfural a 200°C e 100 min, 0,3g catalisador;	ZHANG <i>et al.</i> , 2016
Espiga de milho	Solventes da família lactonas (GVL, γ -butirolactona, γ -undecalactona); catalisador ácido sólido: politrifenilamina-SO ₃ H	25mg espiga milho, 2mL GVL, 6mg catalisador, 418-448K, 25-125min	66% furfural e 10% HMF alcançado a 448K; rendimento ótimo de furfural foi conseguido após 65min, enquanto que para HMF foi após 85min; Também obteram rendimentos consideráveis de furfural em γ -butirolactona (59,9%) e γ -undecalactona (53%). Rendimentos de HMF nestes solventes foram apenas 4,6-16,6%.	ZHANG <i>et al.</i> , 2017
Hastes de algodão	GVL/H ₂ O, H ₂ SO ₄ ;	Sólido/líquido 1:15 g/mL, traço de H ₂ SO ₄ (10 mM, ~ 0,1%), 170°C, 1h, GVL/H ₂ O a 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40;	Razão 80:20 de GVL:H ₂ O resultou na maior remoção de lignina e maior formação dos monômeros de glicose e xilose;	WU <i>et al.</i> , 2016

2.5. Bio-óleo

Nos tratamentos de despolimerização e fragmentação da matéria lignocelulósica, é possível produzir o bio-óleo. Este material é constituído por uma mistura complexa de moléculas derivadas das estruturas de celulose, hemicelulose e lignina (QI *et al.*, 2007, RAMIREZ-CORREDORES, 2013). As principais diferenças entre o bio-óleo e o petróleo estão no teor de água e oxigênio, conforme apresentados na Tabela 2.4.

O alto teor de água diminui a viscosidade e aumenta a fluidez, porém diminui o poder calorífico e prejudica o desempenho do bio-óleo como combustível. A alta quantidade de oxigênio leva a uma menor densidade de energia e imiscibilidade com outros hidrocarbonetos. O oxigênio está presente, principalmente, nos ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, vanilina, furanos, pironas, guaiacóis, siringóis e terpenos (QI *et al.*, 2007). A remoção do oxigênio é, portanto, o requisito mais importante para transformar o bio-óleo de baixa qualidade em um combustível líquido a ser utilizado em veículos (DICKERSON, SORIA, 2013).

Tabela 2.4. Propriedades típicas de bio-óleo obtido da pirólise da madeira e petróleo. Reimpresso de *Energy Conversion and Management*, 48 / 1, Qi Zhang, Jie Chang, Tiejun Wang, Ying Xu, *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*, 6, direitos autorais (2007), com permissão da Elsevier [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

Propriedades físicas	Bio-óleo	Petróleo
Teor de umidade (%)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Gravidade específica	1,2	0,94
HHV** (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidade a 50 °C (cP)	40-100	180
Sólidos (%)	0,2-1	1
Resíduo de destilação (%)	> 50	1
Composição elementar (%)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1
N	0-0,2	0,3
Cinzas	0-0,2	0,1

* % em relação mássica; ** HHV: calor de combustão superior

A fim de apresentar as características e a complexidade molecular do bio-óleo, e como os métodos de obtenção influenciam sua composição, serão apresentados a seguir alguns trabalhos que caracterizaram diferentes bio-óleos utilizando a técnica de

cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC). A Figura 2.8 apresenta os cromatogramas de bio-óleos estudados por DJOKIC *et al.* (2012).

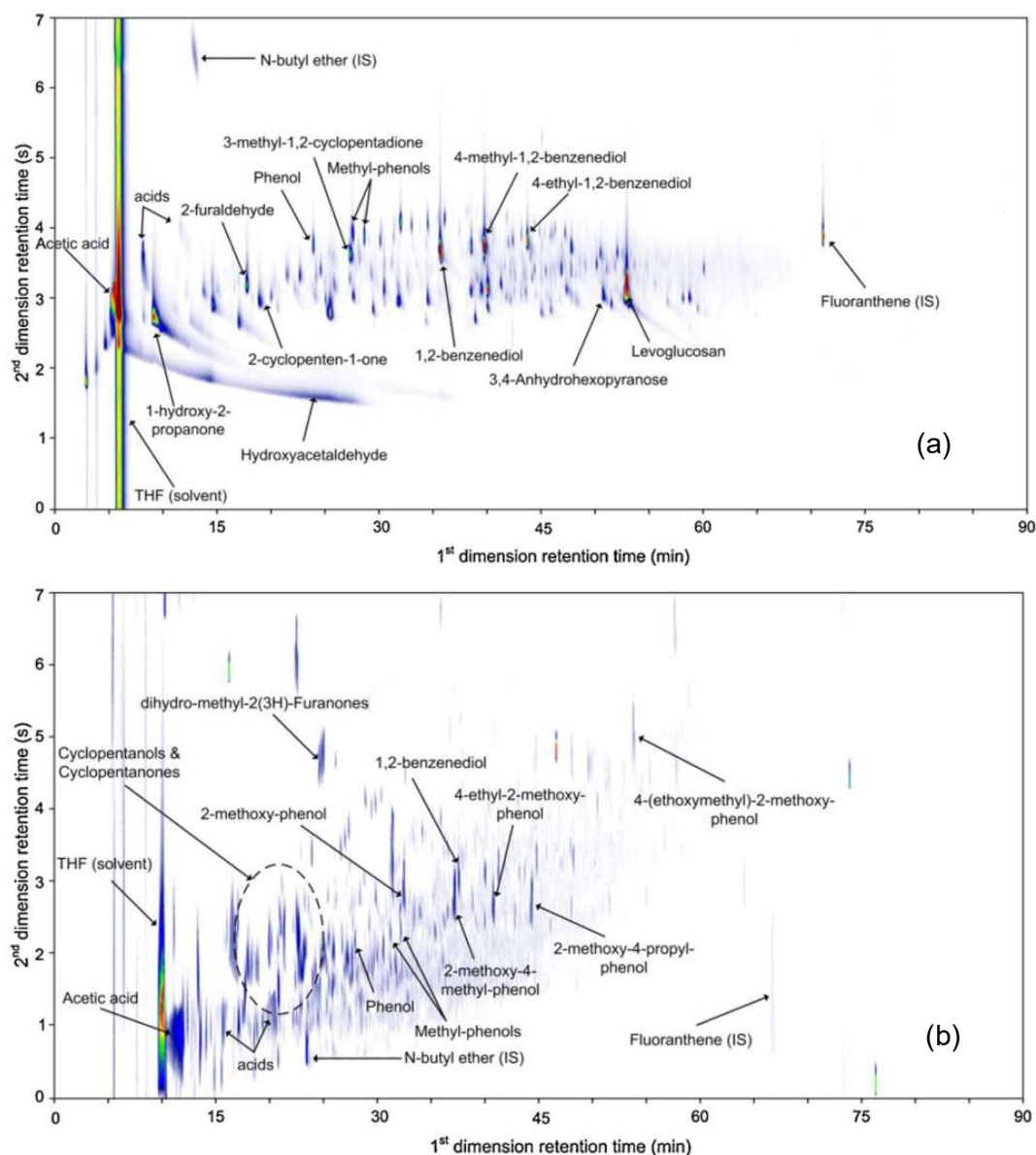


Figura 2.8. Cromatogramas de GC×GC-TOFMS do bio-óleo (a) bruto e (b) após hidrogenação Reimpresso do *Journal of Chromatography A*, 1257, Marko R. Djokic, Thomas Dijkmans, Guray Yildiz, Wolter Prins, Kevin M. Van Geem, *Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography*, 10, direitos autorais (2012), com permissão da Elsevier [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

DJOKIC *et al.* (2012) caracterizaram o bio-óleo pirolítico por GC×GC, combinando detectores de ionização de chama (*Flame ionization detection*, FID) e espectrômetro de massas por tempo de voo (*Time of flight mass spectrometry*,

TOFMS), usados para análises quantitativas e qualitativas, respectivamente. Vale ressaltar aqui que é alcançada uma resolução cromatográfica significativamente maior com a separação bidimensional do que com a separação unidimensional, auxiliando a identificação e quantificação dessas misturas complexas. Ainda, a quantificação de bio-óleos usando GC×GC-FID é muito utilizada devido à ampla faixa de linearidade e grande flexibilidade de resposta do detector. A resposta do espectrômetro de massas é menos uniforme e menos conveniente para fins de quantificação em comparação com o FID devido à necessidade de calibração individual para cada composto. Conforme cromatograma apresentado na Figura 2.8, o bio-óleo produzido pela pirólise rápida da madeira de pinus (Figura 2.8(a)) originou uma mistura contendo grandes quantidades de açúcares, ácidos, benzenodióis, aldeídos e cetonas.

SILVA *et al.* (2014) avaliaram o óleo de pirólise representado nas Figuras 2.9 e Figura 2.10. As principais classes identificadas são hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e aromáticos), nitrogenados (nitrilos, anilinas, quinolinas, piridina, indóis, pirazinas, pirroles, carbazoles, acridina) e oxigenados (fenóis, ácidos, cetonas, ésteres, indenolos, furanos).

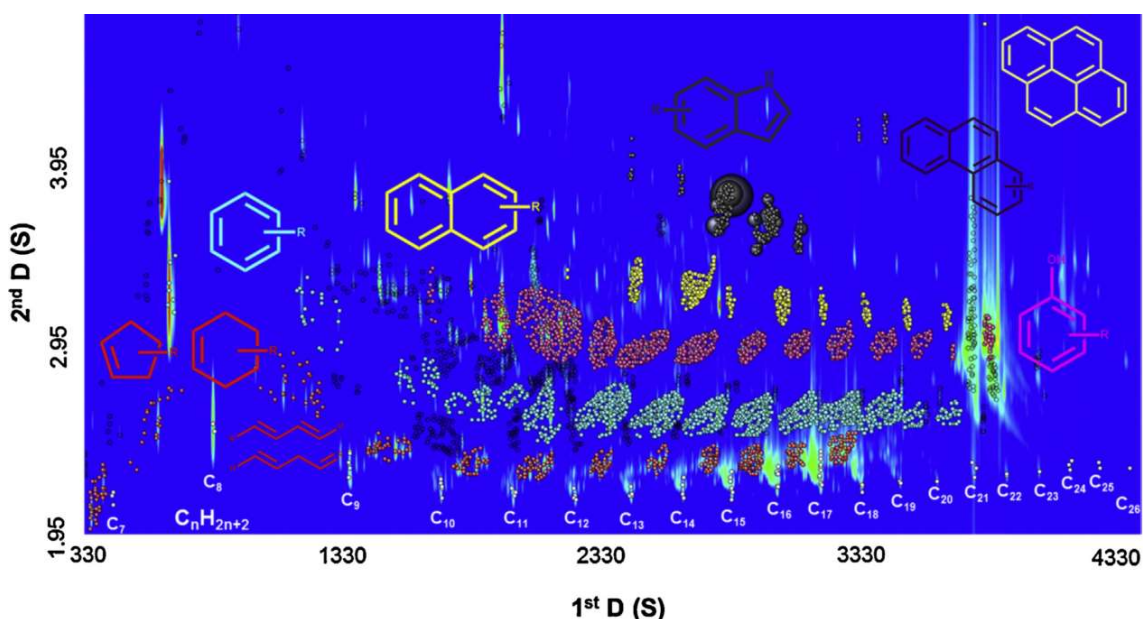


Figura 2.9. Cromatograma bidimensional (GC×GC-TOFMS) de óleo de pirólise utilizando o cromatograma de íons extraído m/z 67 + 85 + 92 + 97 + 107 + 115 + 144. Reimpresso do *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, Raquel V.S. Silva, Alessandro Casilli, Alexandre L. Sampaio, Bárbara M.F. Ávila, Márcia C.C. Veloso, Debora A. Azevedo, Gilberto A. Romeiro, *The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry*, 8, direitos autorais (2014), com permissão da Elsevier [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

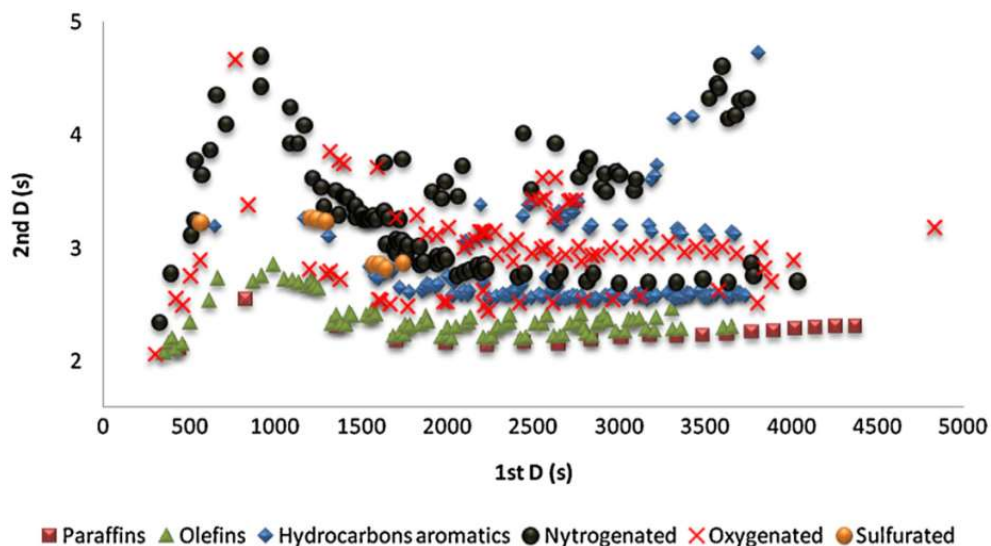


Figura 2.10. Identificação das famílias do bio-óleo bruto de pirólise. Reimpresso do *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, Raquel V.S. Silva, Alessandro Casilli, Alexandre L. Sampaio, Bárbara M.F. Ávila, Márcia C.C. Veloso, Debora A. Azevedo, Gilberto A. Romeiro, *The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry*, 8, direitos autorais (2014), com permissão da *Elsevier* [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

SILVA *et al.* (2017) utilizaram a técnica GC×GC-TOFMS para comparar a composição química dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise rápida da madeira (PWT), da pirólise catalítica (CPO) na presença do catalisador ZSM-5 e da hidrodesoxigenação (HDO) do bio-óleo de pirólise rápida. Conforme Figura 2.11, o uso do catalisador na pirólise favoreceu a decomposição da lignina, celulose e hemicelulose, com maior craqueamento dos produtos de pirólise, gerando compostos mais leves, e apresentou uma menor quantidade de compostos aromáticos em relação aos outros tratamentos. Por outro lado, o bio-óleo de HDO gerou, principalmente, metóxi-fenóis e hidrocarbonetos aromáticos como alquil-benzenos.

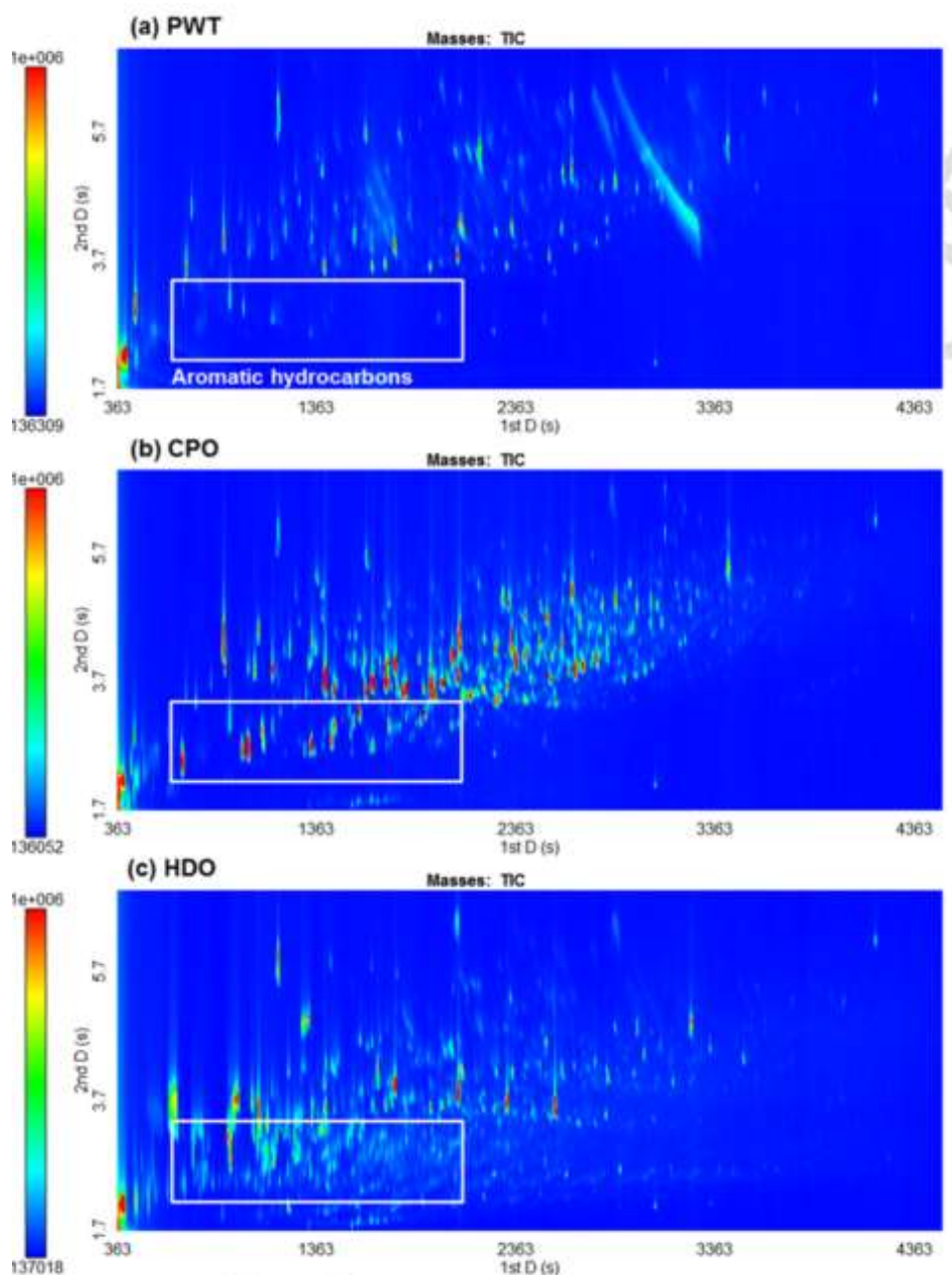


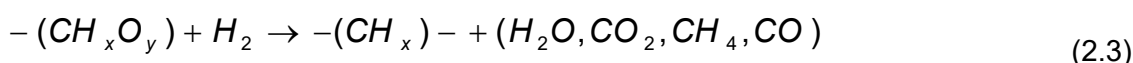
Figura 2.11. Cromatogramas por GC×GC-TOFMS do bio-óleo de (a) pirólise – PWT, (b) pirólise catalítica – CPO e (c) HDO do bio-óleo PWT. Reimpresso de *Talanta*, 164, Raquel V.S. Silva, Nathalia S. Tessarolo, Vinícius B. Pereira, Vitor L. Ximenes, Fábio L. Mendes, Marlon B.B. de Almeida, Débora A. Azevedo, *Quantification of real thermal, catalytic, and hydrodeoxygenated bio-oils via comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry*, 10, direitos autorais (2017), com permissão da Elsevier [ou proprietário de direitos de autor da sociedade aplicável]

Por estes trabalhos apresentados pode-se concluir que as características físico-químicas do bio-óleo estão intimamente ligadas ao tratamento empregado na fragmentação da biomassa, bem como nas condições de beneficiamento do bio-óleo.

2.6. Beneficiamento do bio-óleo - Hidrodesoxigenação (HDO) em fase líquida

O processo por hidrodesoxigenação catalítica é um dos principais tratamentos que tornam o bio-óleo aptos à combustão interna de veículos. Na reação de HDO em fase líquida, o bio-óleo é tratado com hidrogênio a uma pressão de até 200 bar e temperaturas entre 200 e 400 °C. Os compostos oxigenados são convertidos em hidrocarbonetos equivalentes ao petróleo bruto. Um dos principais desafios é encontrar um catalisador com uma elevada atividade para a reação de desoxigenação e, ao mesmo tempo, ser ativo e estável, evitando a deposição de espécies carbonáceas. Catalisadores de HDO devem ser de baixo custo e ativos a baixas temperaturas (< 300 °C) e pressões (< 100 bar). Em particular, baixas temperaturas são desejáveis para evitar a formação de coque.

A respeito da ação catalítica em uma hidrodesoxigenação, a reação pode ocorrer em dois sítios: (i) sítio metálico, responsável pela hidrogenação, e (ii) sítio ácido (suporte), onde ocorre a desidratação (FOSTER *et al.*, 2012). As reações catalíticas favorecidas incluem a formação de H₂O, descarboxilação e descarbonilação com liberação de CO_x. Outras reações relevantes envolvem a condensação; a hidrogenação, causando saturação de ligações C=C e C=O; a hidrogenólise, causando divisão de C—C e C—O; e a metanação, causando hidrocraqueamento com quebra de moléculas em cadeias moleculares menores, como representada pela Equação (2.3) (LØDENG *et al.*, 2013, WANG *et al.*, 2013).



A escolha do catalisador influencia diretamente na conversão e seletividade dos produtos formados. Conforme Tabela 2.5, diferentes catalisadores têm sido empregados na reação de HDO. Os sulfetos metálicos foram inicialmente utilizados para HDO de compostos fenólicos representativos da fração lignina da biomassa lignocelulósica, como anisol e guaiacol. Conversão muito maior de guaiacol empregando fosfetos metálicos foi observada em comparação aos catalisadores comerciais de sulfeto. Como melhoria, catalisadores bifuncionais incluindo função metálica e ácida, têm sido bons candidatos para o aumento da atividade da reação de HDO, se comparado a um catalisador metálico unifuncional. Uma atenção deve ser dada à fase reacional, pois catalisadores como fosfetos são oxidados em meio aquoso (WANG *et al.*, 2013).

Tabela 2.5. Catalisadores de hidrotratamento do bio-óleo. Reproduzido (adaptado) com permissão de WANG *et al.* (2013). Direitos autorais (2013) *American Chemical Society*

Classificação	Catalisador
Mo-sulfetos	MoS ₂ , Ni-MoS ₂ e Co-MoS ₂ mássico ou suportado
Metais nobres	Ru, Rh, Pd, Pt, Re, Pt-Rh, Pd-Rh, Pd-Cu, Pd-Fe, Pt-Re e Ru-Mo suportados; nanopartículas de Ru, Pt, Rh
Metais básicos	Cu, Ni, Ni-Cu, Ni-Fe e Ni Raney® suportados
Fosfetos	Ni ₂ P, MoP, NiMoP, CoMoP, Fe ₂ P, WP e RuP suportados
Outros metais	Ni-Mo-B mássico; Mo ₂ N e Mo ₂ C suportados; MoO ₂ , MoO ₃ suportados
Bifuncionais	Metais nobres com ácido aquoso incluindo CH ₃ COOH, H ₃ PO ₄ e Nafion ou ácido sólido incluindo HZSM-5, H-Beta, H-Y, zircônia sulfatada e Nafion suportado; metais incluindo Pt, Pd e Ni suportado em ácido sólido incluindo HZSM-5, H-Beta e HY

Quando a HDO é realizada em um bio-óleo derivado de biomassa lignocelulósica, há o desafio de tratar compostos aromáticos. O efeito da deslocalização do par de elétrons livres do oxigênio sobre a ligação π reforça a ligação $C_{\text{aromático}}-O$ resultando assim, em uma alta barreira energética para a remoção do oxigênio se comparados à remoção de oxigênio dos compostos alifáticos $C_{\text{alifático}}-OH$ (ZHU *et al.*, 2014). Em adição, a natureza complexa de amostras reais em reações de HDO pode favorecer um meio reacional altamente competitivo pelo sítio do catalisador entre as estruturas derivadas do carboidrato e lignina.

Perante isto, DWIATMOKO *et al.* (2014) avaliaram o efeito dos derivados de carboidratos na HDO e dos derivados de lignina na presença de catalisadores de Ru (Ru/C e Ru/Al₂O₃). Guaiacol foi selecionado como um composto modelo representativo de derivados de lignina enquanto furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), tetra-hidrofurano (THF), 2-metilfurano (2-MF), 2-furilmetilcetona (FMK), ácido acético, ácido propiônico, sorbitol e galactitol foram selecionados como possíveis compostos obtidos a partir de carboidratos. A HDO seguiu em uma autoclave de 100 mL e utilizaram 6,277 mmol de guaiacol na presença de 30 mL de água, 20 mg de catalisador, 40 bar H₂, 270-300 °C por 1 h a 800 rpm. A razão de furfural/guaiacol variou entre 0 e 1,54 (mol/mol) e os outros derivados de carboidratos em guaiacol foram de 1 (mol/mol). A teoria funcional da densidade (DFT) foi introduzida para entender a catálise desses compostos e os efeitos dos derivados de carboidratos.

Entre os muitos derivados possíveis de carboidratos, observaram que o furfural e o 5-HMF inibiram a HDO do guaiacol derivado da lignina. Por exemplo, na reação de hidrodesoxigenação do guaiacol com Ru/C a 270 °C e ausência de furfural, a conversão de guaiacol foi de 98,1 % e os rendimentos de O-O (compostos que não

contêm átomo de oxigênio), 1-O (compostos com um átomo de oxigênio) e 2-O (compostos com dois átomos de oxigênio) foram 49,8, 4,6 e 5,1 %, respectivamente. Quando furfural foi adicionado na razão igual a 0,96 ([furfural]/[guaiacol], mol/mol), a conversão de guaiacol e o rendimento dos 0-O caíram acentuadamente de 98 e 50 % para 28 e 14 %, respectivamente. Os rendimentos dos 1-O e 2-O aumentaram ligeiramente de 4,6 e 5,1 % para 13 e 5,9 %, respectivamente. Ao aumentar a concentração de furfural para razão 1,5 ([furfural]/[guaiacol], mol/mol), a conversão de guaiacol diminuiu para 11 %, enquanto os rendimentos dos 0-O, 1-O e 2-O foram 6,6, 1,1, e 0,8 %, respectivamente. Nestes casos, a conversão do furfural foi de 100 % e praticamente inalterada em todos os casos. Estes resultados confirmam que a reatividade do guaiacol foi suprimida pela presença de furfural na mistura de reação e que a reatividade do furfural não foi aparentemente afetada pelo guaiacol. Neste trabalho, os pesquisadores puderam concluir que a presença de furfural ou 5-HMF podem inibir o HDO de compostos derivados de lignina. O cálculo da DFT indicou que o efeito impeditivo do furfural ou do 5-HMF na reatividade do guaiacol pode contribuir para a adsorção preferencial desses derivados de carboidratos na superfície do rutênio.

Portanto, há muito o que explorar nas reações de hidrotreatamento de amostras reais. PUCHER *et al.* (2015) estudaram a hidrodessoxigenação do óleo de pirólise em fase líquida (LPP) catalisado com Ni Raney[®] (90 % Ni e 10 % Al) para obtenção de diesel e, para isto, foram necessárias duas etapas de HDO. Na primeira etapa, 250 °C e 85 bar H₂, foi observada a formação de três fases: uma fase aquosa ligeiramente marrom clara, outra fase marrom escuro (óleo da primeira etapa), e uma fase gasosa. Não houve fase sólida nesta etapa. Este tratamento levou a um aumento da densidade e viscosidade do óleo. O rendimento gasoso ficou entre 1 e 2 % em massa e era composto basicamente por CO₂. Na segunda etapa, 400 °C e 150/170 bar, foi observada também três fases: fase aquosa quase transparente, óleo na cor marrom clara com densidade e viscosidade menor que o óleo de alimentação, e fase gasosa (de 5-10 % em massa), sem fase sólida. O óleo final obtido apresentou um aumento do poder calorífico em 470 % (41,2 MJ.kg⁻¹), menor densidade e viscosidade do que o óleo original, maior teor de carbono e de hidrogênio com redução de 97 % no teor do oxigênio.

Todavia, é possível obter bons rendimentos de produtos desoxigenados em uma única etapa reacional, conforme realizado por WANG *et al.* (2015) na HDO da lignina alcalina. A reação foi conduzida em autoclave de 100 mL, com 100 mg de lignina, 300 mg Ru/Al₂O₃, 30 mL água, 40 bar de H₂ por 4 h variando entre 200 e 280 °C. A temperatura ótima se deu a 250 °C, com conversão de 81,03 % da lignina. Os

principais produtos foram ciclohexanos, na maioria alquílicos C_{12} - C_{18} (84,6 %), e são derivados de compostos aromáticos representativos da lignina.

Além dos catalisadores comerciais e catalisadores de síntese simples, como o Ni Raney e o Ru/Al_2O_3 , respectivamente, é possível sintetizar catalisadores com características físico-químicas, como área específica e dispersão metálica, para atender as necessidades de uma HDO. Assim procedeu WANG *et al.* (2016) que propôs um catalisador com uma síntese mais complexa para a hidrodessoxigenação de um bio-óleo obtido da designificação de madeira em Ni Raney e isopropanol, conforme apresentado na Figura 2.12.

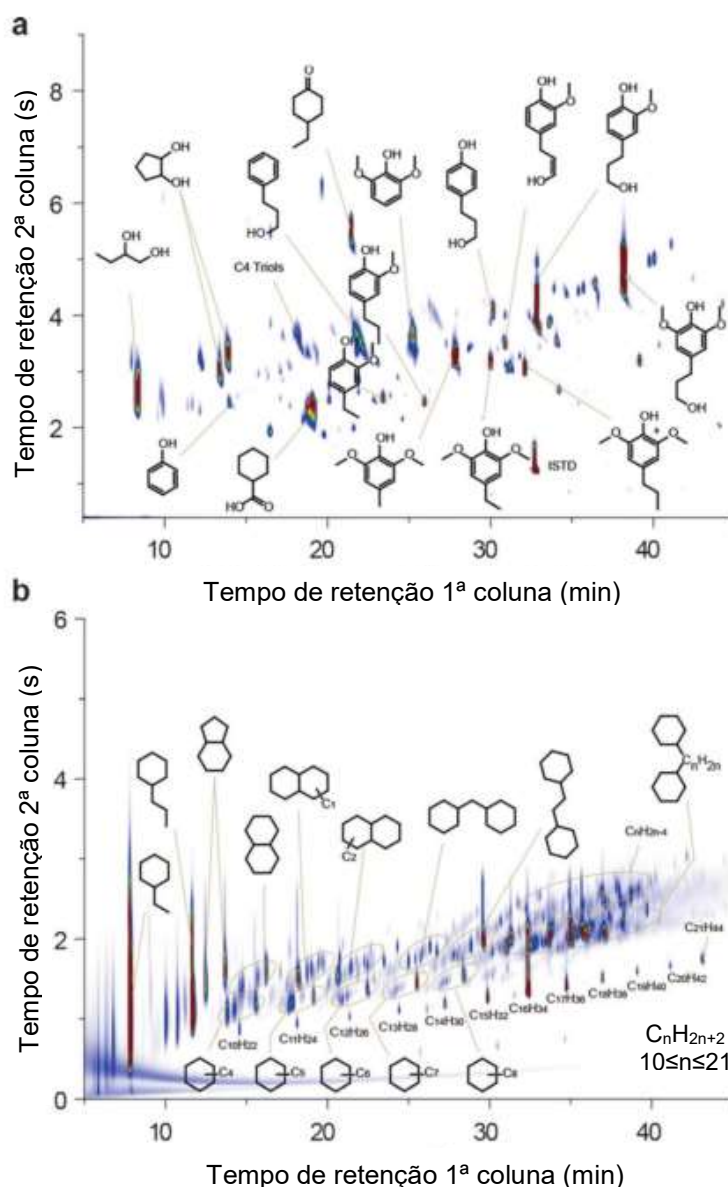


Figura 2.12. Cromatogramas por GCxGC-TOFMS do bio-óleo (a) antes e (b) após HDO em PtCo/NOMC (Adaptado de WANG *et al.*, 2016)

A proposta foi utilizar uma fase ativa bimetálica, PtCo. Na tentativa de reduzir o tamanho das nanopartículas bimetálicas PtCo e dispersá-las finamente em suportes, foi necessário escolher um suporte que permitisse uma transferência de massa eficiente e suprimisse a sinterização durante o processo de HDO. Desenvolveram um suporte de carbono mesoporoso (NOMC) com propriedades de grandes volumes de poros e área superficial. A reação foi conduzida com 200 mg de bio-óleo, 200 mg PtCo/NOMC, 5 mL de solvente *n*-hexano, 10 MPa e 300 °C por 12 h. Conforme Figura 2.12, após a HDO, os principais produtos foram os cicloalcanos, produtos da lignina, e quase nenhum composto contendo oxigênio foi detectado. A análise elementar mostrou que a soma de C e H no produto isolado é de até 99 %. Portanto, este sistema e catalisador foram eficientes para a HDO de compostos derivados da lignina.

Como observado, metais nobres contribuem para uma boa hidroxidação, porém, o alto custo apresenta-se como desvantagem em utilizar esta natureza de catalisadores em escalas industriais. Como alternativa, há os carbetos de metais de transição. A vantagem destes carbetos é que eles possuem comportamento de metal nobre, mas sem problemas de escassez e alto custo.

Carbetos do grupo VI possuem boa atividade catalítica, estabilidade, seletividade e resistência ao envenenamento por enxofre. Além disso, os próprios carbetos de metais de transição não são materiais tóxicos ou perigosos, devido à sua alta estabilidade e insolubilidade (LEE *et al*, 1987). As ligas intersticiais são formadas pela incorporação de carbono e oxigênio nas redes de metais de transição. A estrutura cristalina destes materiais é semelhante à dos metais. Embora sua atividade seja semelhante à dos metais nobres, a cinética e a seletividade dos produtos são muitas vezes diferentes e indicam que os carbetos fornecem caminhos catalíticos exclusivos (OYAMA, 1992).

Este tipo de catalisador foi avaliado por JONGERIUS, BRUIJNINCX, WECKHUYSEN (2013) na HDO de ligninas obtidas pelo tratamento *Organosolv*, *Kraft* e de uma lignina proveniente de bagaço de cana. Utilizaram os catalisadores CoMo/Al₂O₃ e Mo₂C/CNF em solvente dodecano. As reações prosseguiram em autoclave de 25 mL, 500 mg de óleo, 50 mg de catalisador, 7,5 g de solvente, 300 °C, 50 bar de H₂, e 750 rpm por 4h. Para o catalisador CoMo/Al₂O₃ foi observado rendimento de monômeros igual a 6 % para HDO da lignina *Organosolv*, 6 % da lignina *Kraft* e 5 % da lignina de bagaço. Produtos livres de oxigênio foram 25, 15 e 20 %, respectivamente. Antes da HDO, quase 50 % dos monômeros aromáticos obtidos a partir de lignina *Organosolv* continham 3 oxigênios na molécula, enquanto que o produto de lignina *Kraft* consistiu 63 % de compostos com 2 oxigênios nas moléculas. Fenóis mono-oxigenados tiveram a maior fração (36 %) com a lignina do bagaço. Para

HDO com Mo₂C/CNF foi observado rendimento de monômeros igual a 9, 7 e 6 % e produtos livres de oxigênio 36, 15 e 16 % para lignina *Organosolv*, *Kraft* e lignina de bagaço, respectivamente.

Reações em fase líquida, principalmente aquosa, merecem atenção na escolha do catalisador heterogêneo, pois o catalisador pode sofrer desativação principalmente por lixiviação, ou seja, dissolução de parte da fase ativa dos catalisadores. A exemplo disto, Ji *et al.* (2012) avaliaram também a lixiviação do catalisador Ni-W₂C/AC em uma reação de conversão da celulose (0,5 g), 0,15 g de catalisador na presença de 50 mL de água, 60 bar H₂, 245 °C por 30 min. O catalisador foi ativo e seletivo na conversão de celulose em etilenoglicol (EG), com uma conversão de 100% de celulose e um rendimento de 73 % em EG. O catalisador foi reutilizado e após a terceira reação, a análise ICP que teve uma perda aproximadamente 18,9 % e 10,9 % de Ni e W, respectivamente. Nestas condições, o rendimento de EG diminuiu de 73 para 57,8 %, indicando que a lixiviação foi um importante motivo para a desativação do catalisador.

Em um sistema mais complexo que Ji *et al.* (2012), Li *et al.* (2012) avaliaram a conversão catalítica direta da madeira em dois grupos de produtos químicos sobre um catalisador Ni-W₂C/AC. ICP (plasma indutivamente acoplado) foi usado para identificar a quantidade de material lixiviado. A reação procedeu com 1 g de madeira, 0,4 g de catalisador, 100 mL de água em reator Parr (300 mL) pressurizado com 60 bar H₂, 235 °C por 4 h. A fração de carboidrato da biomassa, ou seja, celulose e hemicelulose, foi convertida em etileno glicol e outros dióis com um rendimento total de até 75,6 % (com base na quantidade de celulose e hemicelulose), enquanto a lignina foi convertida seletivamente em monofenóis com um rendimento de 46,5 % (com base na lignina). Reutilizaram o catalisador e, após a terceira reciclagem, a lixiviação de Ni e W atingiu 19,5 e 11,2 % da quantidade inicial, respectivamente. Assim, estes trabalhos que descrevem a desativação por lixiviação dos carbetos usaram catalisadores suportados em carbono e utilizaram água como solvente. Não há garantia de interação entre a fase carbídica e o suporte de carbono. Isto em combinação com o solvente polar pode ter sido o motivo para a lixiviação observada (MACEDO *et al.*, 2015).

Portanto, a escolha da fase ativa e suporte está intimamente correlacionadas às condições reacionais. Estes parâmetros devem ser levados em consideração a fim de obter um catalisador estável e ativo.

2.7. Fracionamento catalítico simultâneo ao HDO – HDO direta

XIA *et al.* (2015) adotaram um procedimento bem distinto de todos trabalhos apresentados na literatura sobre tratamentos da biomassa. Estes pesquisadores realizaram a hidrodessoxigenação diretamente na madeira (*softwood* e *hardwood*) para produzir alcanos líquidos em alto rendimento e em uma única etapa reacional, conforme esquema apresentado na Figura 2.13. Os caminhos adotados para a produção de combustíveis a partir do resíduo lignocelulósico, tal como exposto até aqui, realizam o processamento da biomassa em várias etapas, dentre elas, pré-tratamento, despolimerização, hidrotreatamento e hidrólise enzimática. Isto torna o produto final dispendioso, já que são necessárias sucessivas separações dos produtos obtidos em cada etapa.

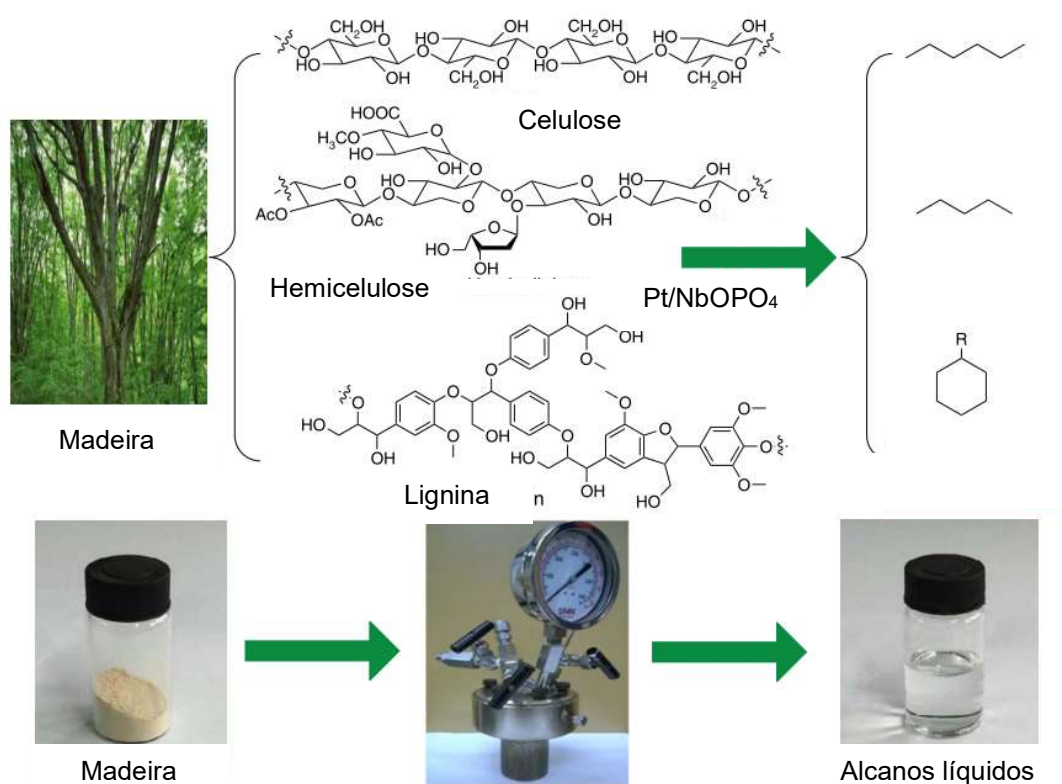


Figura 2.13. Representação esquemática do processo de hidrodessoxigenação direta da biomassa de madeira em alcanos líquidos. Adaptado de XIA *et al.* (2015) com permissão da Springer Nature

Para tal, os autores utilizaram 0,2 g de 5 % $Pt/NbOPO_4$ nas reações conduzidas com 0,2 g de madeira e 6,46 g de ciclohexano a 190 °C e 5 MPa de H_2 por 20 h. Rendimentos mais elevados foram obtidos para hexanos e pentanos a partir de madeiras *softwood*. Os rendimentos de carbono dos hexanos e dos pentanos com base nas frações de celulose e hemicelulose atingiram, 72,8 e 69,3 %, respectivamente. A celulose pura foi testada como material modelo representativo de

frações de carboidratos da madeira, a fim de confirmar o desempenho do catalisador. Um total de 71,5 % de rendimento de hexanos e 8,7 % de rendimento de pentanos (por quebra da ligação C—C) foram obtidos a partir da conversão da celulose. O rendimento de alquilciclohexanos produzidos a partir de madeiras *hardwood* (34 % em carbono) é muito maior do que em *softwood*. O desempenho de Pt/NbOPO₄ está relacionado ao efeito sinérgico entre as espécies Pt, NbO_x e os sítios ácidos no suporte (incluindo os sítios ácidos de Brønsted em PO₄ e os sítios ácidos de Lewis em NbO_x), sendo um fator determinante na desoxigenação eficiente da celulose e da lignina.

Para investigar a aplicabilidade e reciclabilidade do catalisador, o catalisador Pt/NbOPO₄ foi testado e pequenas reduções nos rendimentos de hexanos e pentanos foram observadas após quatro corridas sucessivas. As caracterizações do catalisador antes e depois da reação mostraram pequenas reduções na área BET e na dispersão de Pt. No geral, o catalisador mostrou desempenho catalítico bom e consistente em corridas repetidas neste processo. Isso pode ser devido a dois motivos: primeiro, a reação foi realizada sob condições suaves (190 °C), o que retarda a agregação significativa de partículas de Pt. Em segundo lugar, o uso de meio não-aquoso monofásico (ciclohexano) dificulta a lixiviação e a mudança estrutural do catalisador. De fato, a análise ICP (Plasma por Acoplamento Indutivo) da solução de reação sugeriu que a concentração de Pt, P ou Nb estava abaixo do limite de detecção, confirmando a ausência de lixiviação do catalisador durante a reação.

Portanto, se associar o processo *Organosolv* com um catalisador com boa ação de hidrodessoxigenação, é possível obter rendimentos consideráveis de hidrocarbonetos quando a reação de HDO é direta na biomassa, melhorando assim, a viabilidade econômica da biorrefinaria.

3 OBJETIVOS

Uma biorefinaria é uma instalação que contém tecnologias capazes de integrar processos na conversão da biomassa em combustíveis e produtos de maior valor agregado. No Brasil, usinas de cana-de-açúcar destacam-se entre as biorrefinarias. Para a fabricação de etanol 2G, o resíduo deve passar por um tratamento em que as fibras são desestruturadas e, posteriormente, a celulose é transformada em açúcares solúveis. Já a lignina, se tratada, tem aplicação potencial na fabricação de combustíveis com características energéticas semelhantes às dos derivados do petróleo (PARK *et al.*, 2018).

Neste contexto, o tratamento *Organosolv* catalítico para biorrefinarias é uma proposta multifacetada pois engloba a utilização de todos compostos presentes na matéria-prima. Ainda, há relatos de que o uso de solventes orgânicos conduzem a bons rendimentos na conversão de lignina em compostos fenólicos de baixa massa molecular. É importante avaliar as interações que ocorrem na interface solvente-material lignocelulósico e como elas modificam a desconstrução física da biomassa. Como exemplo, a associação hidrotérmica com solvente orgânico poderá beneficiar a deslignificação pois o aumento da temperatura acarreta em maior solubilidade de substâncias orgânicas hidrofóbicas. Em adição, o uso de catalisadores favorece a despolimerização da lignina, bem como a estabilização dos produtos formados.

São propostas diferentes abordagens: (i) multi-etapas, onde inicialmente é feita a fragmentação da biomassa gerando o bio-óleo (etapa 1), o qual é separado do resíduo reacional e beneficiado por hidrodessoxigenação (etapa 2); (ii) única etapa onde a fragmentação e hidrodessoxigenação ocorrerão simultaneamente.

No processo em multi-etapas, a primeira etapa compreende o tratamento *Organosolv* catalítico usando isopropanol (iPrOH) como solvente e fonte *in situ* de H₂ e catalisadores do tipo carbetos de molibdênio. Nesta reação, Ni Raney® 2800 será comparado aos catalisadores Mo₂C mássico e suportados em carvão ativado (AC) ou alumina (Al₂O₃). Carbetos são catalisadores que facilitam a hidrogenação e podem atuar na quebra das estruturas lignocelulósicas. Na segunda etapa, o bio-óleo formado da reação será beneficiado com o tratamento na presença de H₂ *ex situ*.

Já no processo em uma única etapa, o melhor catalisador testado nas reações acima será avaliado em uma reação denominada de HDO direta, ou seja, será adicionado H₂ *ex situ* na reação *Organosolv* catalítica descrita anteriormente a fim de comparar os produtos formados com a abordagem em multi-etapas.

A Figura 3.1 representa de forma esquemática as abordagens propostas.

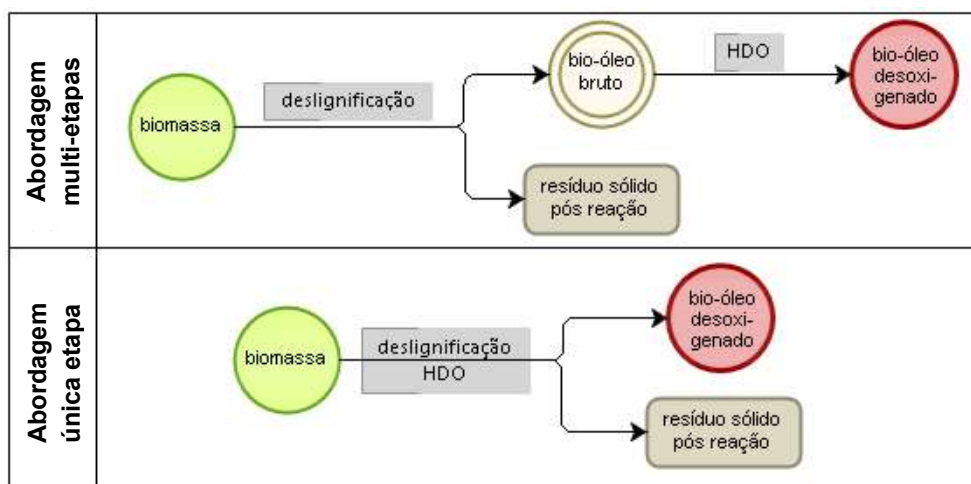


Figura 3.1. Esquema dos caminhos propostos a fim de obter bio-óleo desoxigenado a partir de resíduo de biomassa lignocelulósica

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em fragmentar o bagaço e a palha de cana-de-açúcar e obter um bio-óleo estável, de baixa polimerização. Adicionalmente, há o interesse de gerar um resíduo pré-tratado que sirva de matéria-prima para uma biorrefinaria (como de etanol 2G, por exemplo) como estratégia de reaproveitando de toda matéria, a fim de agregar valor aos produtos e aumentar a eficiência do processo.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta tese são:

- 1) Avaliar a ação do solvente isopropanol na fragmentação do bagaço de cana-de-açúcar;
- 2) Avaliar o desempenho dos catalisadores Mo_2C mássico, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente ao catalisador comercial Ni-Raney2800 na fragmentação do bagaço;
- 3) Avaliar a estabilidade do bio-óleo através dos compostos formados;
- 4) Avaliar a disposição à hidrólise enzimática dos resíduos pré-tratados;
- 5) Avaliar a eficiência da fragmentação em uma única etapa do bagaço e palha de cana-de-açúcar com auxílio de H_2 *ex situ* e compará-la ao processo multi-etapas;
- 6) Avaliar a formação de produtos derivados da hidrodeseoxigenação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

As biomassas lignocelulósicas utilizadas foram o bagaço e palha de cana-de-açúcar. O bagaço foi fornecido pelo grupo Ipiranga Agroindustrial, unidade Iacanga - SP, safra 2016 (Figura 4.1). A palha foi fornecida pelo grupo Raízen.

Uma análise da distribuição granulométrica do bagaço foi realizada empregando peneiras com diferentes aberturas das malhas. O peneiramento revelou que 26,7 % da amostra possui granulometria maior que 4,76 mm (4 mesh), 52,7 % entre 4,76 e 0,60 mm (4-28 mesh), 17,8 % entre 0,60 e 0,18 mm (28-80 mesh) e 2,8 % compõem as partículas mais finas entre 0 e 0,18 mm.

Os tratamentos foram realizados com as biomassas nas granulometria recebidas pelas indústrias, com objetivo de usar um resíduo lignocelulósico com características reais de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.



Figura 4.1. Foto ilustrativa do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar

4.2 Caracterização dos resíduos sólidos da biomassa

Para a caracterização da biomassa *in natura* e dos resíduos sólidos gerados pelas reações propostas neste trabalho, foram seguidos os protocolos do *National*

Renewable Energy Laboratory (NREL). Os detalhes dos cálculos são apresentados nos protocolos e estão disponíveis para livre consulta no site da instituição (www.nrel.gov). A Figura 4.2 apresenta um fluxograma dos processos envolvidos nas caracterizações dos resíduos sólidos lignocelulósicos. Cada procedimento foi realizado em triplicata.

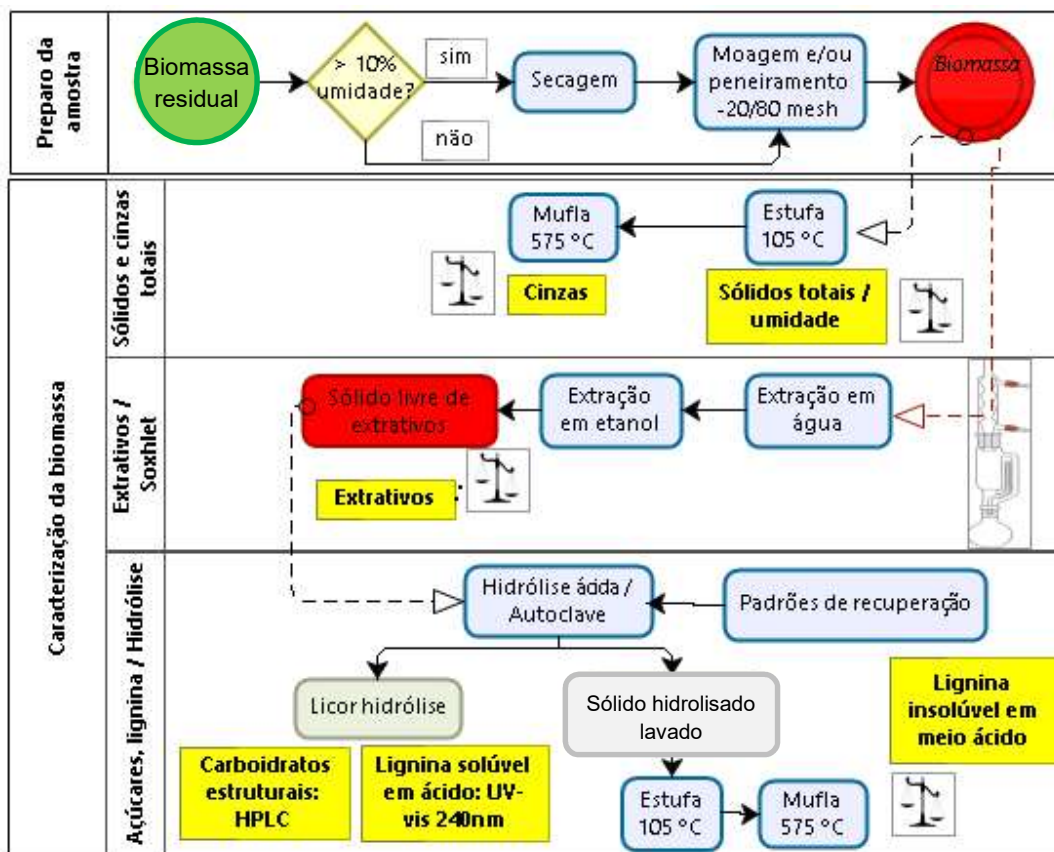


Figura 4.2. Fluxograma das etapas de caracterização dos resíduos de biomassa lignocelulósica, seguindo protocolos NREL

4.2.1 Preparo da amostra para análise composicional

Esta etapa compreende o preparo da amostra a ser caracterizada e consiste, inicialmente, numa secagem em estufa a 45 °C até que o desvio da massa aferida seja menor que 1 % em 1 h. Após a secagem, aproximadamente 8 g de amostra foi peneirada e a fração -20/+80 *mesh* foi armazenada em recipiente hermético e mantido em refrigerador até a sua utilização.

4.2.2 Determinação de sólidos totais e cinzas

Inicialmente, procedeu-se à secagem dos cadinhos em estufa a 105 °C até massa constante. Aproximadamente 1 g de amostra úmida foi colocada em cada cadinho e secada em estufa a 105 °C por 12 h. Os cadinhos contendo a biomassa foram, então, transferidos para um dessecador para resfriarem e, posteriormente, sua massa foi medida. A diferença entre as massas (cadinho+biomassa úmida) e (cadinho+biomassa seca) permite determinar a umidade contida na biomassa. Estas amostras foram mantidas em dessecador para não absorverem umidade e serem utilizadas na análise de cinzas.

A análise do teor de cinzas consistiu em colocar os cadinhos contendo a massa seca em mufla mantida a 575 ± 25 °C por 12 h. Após resfriamento da mufla até 100 °C, os cadinhos foram transferidos para dessecador e a massa registrada. A diferença entre as medidas realizadas com (cadinho+cinzas) e (cadinho) permite determinar a massa de cinzas presente no bagaço.

4.2.3 Determinação de extrativos

Este procedimento consiste num processo de extração em duas etapas (água e etanol) para remover o material solúvel. O material solúvel em água pode incluir compostos inorgânicos, nitrogenados e açúcares não estruturais. Já os compostos solúveis em etanol envolvem clorofila, cêras e outros componentes de menor massa molecular. Para este procedimento, um extrator do tipo Soxhlet é utilizado conforme exposto em SLUITER *et al.* (2008e). Para as amostras de resíduos sólidos pós-reação, esta etapa de extração não é necessária pois os pré-tratamentos são suficientes para retirar os extrativos.

Seis extratores do tipo Soxhlet foram utilizados em paralelo (Figura 4.3), com balão de 250 mL cada. A secagem dos cartuchos de celulose é necessária e foi realizada a 105 °C. Adicionou-se 1 g em peso seco de amostra em cada cartucho de celulose, sendo os conjuntos acomodados no Soxhlet.

Na primeira etapa, uma extração com água ultrafiltrada foi realizada com 90 mL à temperatura de ebulição. Pedacos de vidro foram adicionados ao balão e o aquecimento ocorreu de modo a garantir ebulição branda para evitar refluxo da água pelo extrator. Esta etapa estendeu-se por aproximadamente 8 h. Posteriormente, o processo de extração foi repetido com 90 mL de etanol (95 %). Ao final, três cartuchos foram removidos dos extratores Soxhlet e transferidos para uma estufa mantida à 105

°C onde permaneceu por 12 h. As massas secas foram registradas para cálculo dos extrativos. Os outros três cartuchos foram transferidos para uma estufa mantida à 40 °C até umidade inferior a 10 %. Estas amostras seguiram para a etapa de hidrólise ácida para a determinação de carboidratos estruturais e lignina.



Figura 4.3. Foto ilustrativa dos extratores do tipo Soxhlet utilizados na etapa de caracterização dos extrativos da biomassa lignocelulósica não tratada

4.2.4 Determinação de lignina na biomassa

Este procedimento é adequado para amostras que não possuem extrativos e utiliza uma hidrólise ácida em duas etapas para fracionar a biomassa em estruturas que são de mais fácil quantificação (SLUITER *et al.*, 2011). A lignina é fracionada em material solúvel e insolúvel. O material insolúvel inclui cinzas e é analisado por gravimetria. Já a lignina solúvel é medida por espectroscopia na região do UV-VIS. Durante a hidrólise, os carboidratos poliméricos são hidrolisados à forma monomérica os quais são solúveis no líquido de hidrólise. Em seguida, são avaliados em cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

Cadinhos de filtragem (*gooch*) foram levados à mufla a 575 °C por pelo menos 4 h, resfriados em dessecador e tiveram suas massas registradas. Como esta análise também é realizada em triplicata, para cada tubo de pressão (Figura 4.4) foram transferidas 300 mg em peso seco de amostra livre de extrativos. A hidrólise foi realizada com 3,00 mL de ácido sulfúrico (72 %), sendo a suspensão agitada com

hastes de teflon em banho de água a 30 °C por 1 h. Posteriormente, foram adicionadas 84 mL de água ultrafiltrada de modo que o ácido fosse diluído até 4 % (m/m).

Outros três tubos de pressão foram usados para os padrões de recuperação do açúcar para corrigir as perdas devido à destruição de açúcares durante a hidrólise ácida. Os padrões de recuperação foram previamente preparados em balão de 50 mL contendo aproximadamente 0,15 g de D(+) glicose, 0,10 g de D(+) xilose, 0,05 g de D(+) galactose e 0,05 g de L(+) arabinose. Em cada tubo de pressão destinado aos padrões de recuperação, foram adicionados a 10 mL da solução preparada com os açúcares e 348 µL de ácido sulfúrico 72 %, alcançando também concentração de 4 % (m/m) de ácido.



Figura 4.4. Foto ilustrativa dos tubos de pressão utilizados na etapa de determinação de lignina e açúcares (hidrólise ácida)

Por fim, os seis tubos foram acondicionados em autoclave e mantidos por 1 h a 121 °C e 1 atm. Ao final, foram resfriados e as biomassas hidrolisadas contidas nos tubos foram filtradas nos cadinhos *gooch*. Cada permeado foi separado e seguiram para análise de lignina solúvel e carboidratos estruturais. Estes permeados foram mantidos refrigerados em geladeira. Todo resíduo restante foi transferido para os respectivos cadinhos de filtração e lavado até se obter pH entre 5-6 na água de lavagem.

Para a quantificação da lignina e cinzas insolúveis em meio ácido, os resíduos sólidos retidos nos cadinhos *gooch* foram secos a 105 °C por 12 h, até massa constante e registradas as massas (lignina insolúvel e cinzas). Posteriormente, os cadinhos com resíduo seco seguiram para mufla a 575 °C e após a queima da lignina foi determinada a massa de cinzas.

Para a quantificação de lignina solúvel, o permeado foi analisado em um espectrofotômetro de UV-vis com branco realizado em água deionizada, e esta análise ocorreu até 6 h após a filtração do hidrolisado. A absorbância da amostra foi registrada em comprimento de onda de 240 nm. Como a leitura deve estar entre 0,7 e 1,0 Abs, as amostras foram diluídas quando necessário, levando em consideração o fator de diluição para o cálculo de lignina solúvel em ácido.

4.2.5 Determinação de carboidratos estruturais

Para a determinação dos carboidratos estruturais, as amostras hidrolisadas (licores e padrões de recuperação) foram transferidas para tubos *falcons* e neutralizadas com CaCO₃ até pH 5 – 6. Estes tubos foram acondicionados em uma centrífuga operada a 3500 rpm por 10 min. Ao final, os sobrenadantes foram recolhidos, filtrados com filtro de seringa de 0,2 µm e armazenados em frascos permanecendo em refrigerador até análise em HPLC.

Também foram preparadas curvas analíticas para o HPLC, com concentrações entre 0,1 - 3 mg mL⁻¹ de celobiose e glicose, 0,1 - 2 mg mL⁻¹ de xilose e 0,1 – 0,7 mg mL⁻¹ de galactose, arabinose e manose. Todos foram filtrados em seringa com filtro de 0,2 µm e transferidos para frascos.

Foi utilizada uma coluna Biorad Aminex HPX-87P equipada com uma coluna de guarda e outra coluna de cinzas para garantir durabilidade e prevenção do aparecimento de picos no cromatograma devido a artefatos, como por exemplo, impurezas e sais formados. O volume de injeção foi de 20 µL, a fase móvel utilizada foi água ultrafiltrada e desgaseificada, com vazão de 0,6 mL min⁻¹, a temperatura da coluna foi 80 °C e empregando detector RID (Índice Refrativo Diferencial) com temperatura da célula mais próxima possível da coluna (80 °C) e tempo de análise de 25 min. Ambas as colunas de guarda devem ser colocadas do lado externo do forno e mantidas a temperatura ambiente.

4.2.6 Estabilidade térmica – Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas tinham por objetivo avaliar a estabilidade térmica da biomassa *in natura* e das fases sólidas e líquidas obtidas nos tratamentos. Elas foram realizadas em um equipamento Hitachi STA7300, porta-amostra de platina, aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂ a 80 mL min⁻¹, em intervalo de temperatura ambiente a 700 °C.

4.2.7 Morfologia do substrato - Microscopia Confocal por Fluorescência

A Microscopia Confocal por Fluorescência foi realizada usando um Microscópio Confocal Zeiss LSM 710. Amostras de bagaço e palha não tratadas e pré-tratadas foram coradas com Safranin O e Congo Red. Os resíduos foram corados com Safranin O a 0,1 % por 5 min, depois descorados por lavagem em solução aquosa de etanol a 50 % a 30 °C por 3 min até a solução de lavagem ficar translúcida. Em seguida, os resíduos foram corados com vermelho Congo 1 % nas mesmas condições do Safranin O e depois lavados. Após o procedimento de coloração, as lâminas foram montadas com Fluoromount-G®. As seções coradas foram excitadas no comprimento de onda de 488 nm. As imagens microscópicas confocais de celulose e lignina foram coletadas nas regiões espectrais 497-544 nm e 561-603 nm, respectivamente. As amostras foram observadas usando objetivas LD Plan-Neofluar 40x/0.6 Korr M27 e LD Plan-Neofluar 20x/0.6 Korr M27 objective, e cada série de imagens com 1 mm de espessura foi renderizada como uma projeção máxima (imagem 2D da pilha Z) com uma imagem tamanho de 1024 x 1024 pixels. As imagens foram tratadas usando o software Image J, versão 1.52e.

4.2.8 Rendimento de glicose - Hidrólise enzimática do substrato

As frações celulósica e hemicelulósica da biomassa são constituídas por polissacarídeos que podem ser hidrolisados a açúcares fermentáveis (OGEDA e PETRI, 2010). Neste trabalho foram realizados ensaios de hidrólise enzimática das biomassas *in natura* e dos resíduos sólidos recuperados após pré-tratamento.

As enzimas comerciais Celluclast 1.5L e Novozyme 188 foram preparadas para serem utilizadas neste estudo de hidrólise enzimática. As atividades celulolíticas totais das enzimas foram determinadas de acordo com ADNEY e BAKER (2008). Uma

unidade de FPase (FPU) corresponde à liberação de 1 μmol de glicose por minuto, seguindo o ensaio proposto por GHOSE (1987) utilizando uma diluição enzimática que fornece 2 mg de glicose a partir de uma tira de papel de filtro após uma reação de 60 min. As atividades de β -glucosidase foram determinadas de acordo com GHOSE (1987). A concentração de glicose liberada foi medida utilizando um analisador bioquímico (YSI 2700 Select TM, Marshall Scientific). Uma unidade de β -glucosidase (BGU) foi definida como a quantidade de enzima que converteu 1 μmol de celobiose em glicose em 1 min a 50 °C.

Foram realizados ensaios em triplicata empregando 0,5 g de biomassa (peso seco) em frascos de vidro de 50 mL contendo uma solução tampão e enzimas, totalizando 10 g. Nestes ensaios, uma mistura de enzimas comerciais Celluclast 1.5L e Novozyme 188 em uma razão FPU:BGU de 1:3 foi utilizada como fontes de celulasas e beta-glicosidase, respectivamente. Foi utilizado teor de sólidos de 5 % (m/m). A solução de reação continha o tampão citrato de sódio (0,05 M), em pH 4,8. Uma pequena quantidade de azida de sódio foi adicionada para evitar o crescimento de microrganismos. A dosagem de celulase (Celluclast) para hidrólise enzimática foi de 20 FPU g^{-1} de glicanas.

Os frascos foram vedados e acondicionados em incubadora rotativa mantida a 50 °C e 200 rpm. Foram colhidas amostras em 2, 4, 6, 24, 48 e 72 h, sendo que apenas 10 % do volume total inicial foi retirado. Cada alíquota foi transferida para tubos *ependorf* que foram mantidos em banho de água fervente durante 5 min a fim de desnaturar o *pool* enzimático. Posteriormente foram centrifugados e os sobrenadantes seguiram para analisador bioquímico (YSI 2700 Select TM, Marshall Scientific).

O rendimento de glicose foi calculado de acordo com a Eq. 4.1:

$$Y_{gli\ cos\ e} = \frac{(C_{gli\ cos\ e} - C_{gli\ cos\ e,0})}{1.111 \left(\frac{w_t}{V_{h0}} \right) F_{ins,0} \cdot F_{glican}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde $C_{glicose}$ é a concentração de glicose no hidrolisado (g.L^{-1}), $C_{glicose,0}$ é a concentração de glicose inicial no ensaio de hidrólise, w_t é a massa total do ensaio de hidrólise (g), V_{h0} é o volume inicial de líquido (L) e que corresponde à massa inicial de líquido adicionado ao ensaio de hidrólise ($w_t - w_{ins,0}$), $F_{ins,0}$ é a fração mássica inicial de sólidos insolúveis no ensaio total de hidrólise, F_{glican} é a fração mássica inicial de glucanos no sólido insolúvel.

4.3 Caracterização do Bio-óleo

4.3.1 Especificação dos produtos obtidos no bio-óleo - Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC-TOFMS)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC-TOFMS, *comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry*) foi utilizada para avaliar as substâncias voláteis presentes no bio-óleo. As análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA) - Instituto de Química (UFRJ).

Para analisar os bio-óleos das reações sem adição de H₂ *ex situ*, aproximadamente 13,0 mg de cada amostra de bio-óleo foram pesados usando uma balança analítica e solubilizados em 2,0 mL de solvente metanol. Em seguida, as soluções foram filtradas em filtros de seringa de 0,2 µm e secas em um fluxo de N₂. As amostras foram ressolubilizadas com 0,5 mL da mistura padrão seguida da análise cromatográfica. Os padrões internos deuterados, utilizados para identificação e semiquantificação, foram obtidos dos isótopos CDN Isotopes (Quebec, Canadá) e possuem pureza superior a 97 %: tolueno-D₈, 1-heptanol-D₁₅, ácido hexanóico-D₁₁, fenol-D₆, decalina-D₁₈ e hexadecano-D₃₄. O sistema GC×GC-TOFMS utilizado foi um Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, EUA), que inclui um Agilent Technologies 7890 GC (Palo Alto, CA, EUA) equipado com um forno secundário, um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, e um espectrômetro de massa de tempo de voo Pegasus H11 (Leco, St. Joseph, MI, EUA). As colunas do GC consistiram de uma DB-5 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com 5 % de fenil e 95 % de metilsiloxano (30 m × 0,25 mm id, 0,25 µm df) como a coluna de primeira dimensão (¹D) e uma DB-17 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com 50 % de fenil e 50 % de metilsiloxano (1,2 m × 0,1 mm id, 0,1 µm df) como a coluna da segunda dimensão (²D). A coluna ²D foi conectada ao TOFMS por meio de 0,5 m × 0,25 mm i.d. de sílica fundida e capilar vazio usando as mini-uniões SGE e ponteiros metálicas SilTite™ de 0,1 a 0,25 mm i.d. (Ringwood, Victoria, Austrália). As injeções foram realizadas no modo sem divisão de fluxo (*splitless*) de 1 µL a 300 °C, utilizando um tempo de purga de 60 s e um fluxo de purga de 5 mL min⁻¹. Hélio (99,9999 % de pureza) foi usado como gás de arraste a 1,0 mL min⁻¹. As condições cromatográficas foram otimizadas. A programação primária de temperatura do forno foi de 40 °C (5 min) a 320 °C a 5 °C min⁻¹. A temperatura do forno secundário foi 5 °C mais alta que a do forno primário. O período de modulação

foi de 5 s, com duração de 1,5 s para pulso quente e 1,0 s para pulso frio, com temperatura do modulador 30 °C superior à temperatura primária do forno.

Para analisar os bio-óleos das reações de HDO, as amostras foram preparadas por um procedimento diferente, a fim de alcançar uma melhor solubilização. Aproximadamente 15,0 mg de cada amostra de bio-óleo foram pesados usando uma balança analítica e dissolvidos com 0,5 mL de mistura padrão, preparada em diclorometano. Em seguida, a solução foi agitada e aquecida a 40 °C por 30 min. Finalmente, a fração solúvel seguiu para análise cromatográfica. A mistura de padrões utilizada foi a mesma do método anterior (padrões internos deuterados). As colunas do GC consistiram em um DB-5 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) com 5 % de fenil e 95 % de metilsiloxano (30 m × 0,25 mm id, 0,25 µm df) como a coluna da primeira dimensão (¹D) e uma BPX-50 (SGE, Ringwood, VIC, Austrália) com 50 % de fenil e 50 % de metilsiloxano (1,3 m × 0,1 mm id, 0,1 µm df) como a coluna da segunda dimensão (²D). As injeções foram realizadas no modo sem divisão de fluxo (*splitless*) de 1 µL a 300 °C, utilizando um tempo de purga de 60 s e um fluxo de purga de 5 mL min⁻¹. Hélio (99,9999% de pureza) foi usado como gás de arraste a 1,0 mL min⁻¹. As condições cromatográficas foram avaliadas. A programação de temperatura do forno primário foi de 35 °C (5 min) a 320 °C a 3 °C min⁻¹. A temperatura do forno secundário foi 10 °C mais alta que a do forno primário. O período de modulação foi de 7 s, com duração de pulso quente de 1,75 s e duração de pulso frio de 1,75 s, com temperatura do modulador 20 °C superior à temperatura primária do forno.

Em todas as injeções, a linha de transferência para o espectrômetro de massas foi mantida a 300 °C e o TOFMS foi operado no modo de ionização eletrônica, com uma faixa de massa coletada de *m/z* 35-600. A temperatura da fonte de íons foi de 230 °C, o detector foi operado a -1400 V, com energia de 70 eV e uma taxa de aquisição de 100 espectros s⁻¹.

A aquisição e processamento dos dados GC×GC-TOFMS foram realizados no *software* ChromaTOF® versão 4.51.6.0 (Leco, St. Joseph, MI, EUA). As amostras foram submetidas a um método de processamento de dados para o qual os picos individuais foram detectados automaticamente com base na razão sinal/ruído de 500:1. As áreas de picos individuais foram adquiridas usando o pico base de cada espectro de massas, gerando uma lista de todos os picos detectados. A identificação foi realizada comparando o espectro de massas obtido com a biblioteca de espectro de massas NIST (Mass Spectral Library, NIST 08, versão de software: 2.0) para obter a correspondência correta, além dos tempos de retenção e ordem de eluição dos padrões autênticos. Após a comparação, apenas picos com similaridades maiores que 80 % foram tentativamente identificados.

4.3.2 Estabilidade térmica - Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas avaliaram a estabilidade térmica dos bio-óleos. Elas foram executadas em um aparelho Hitachi STA7300, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 700 °C sob fluxo de N₂ a 80 mL min⁻¹.

4.4 Esquema das caracterizações realizadas

Perante as caracterizações propostas, a Figura 4.5 expõe um esquema das caracterizações realizadas em cada fase dos produtos obtidos nas reações, bem como da biomassa inicial.

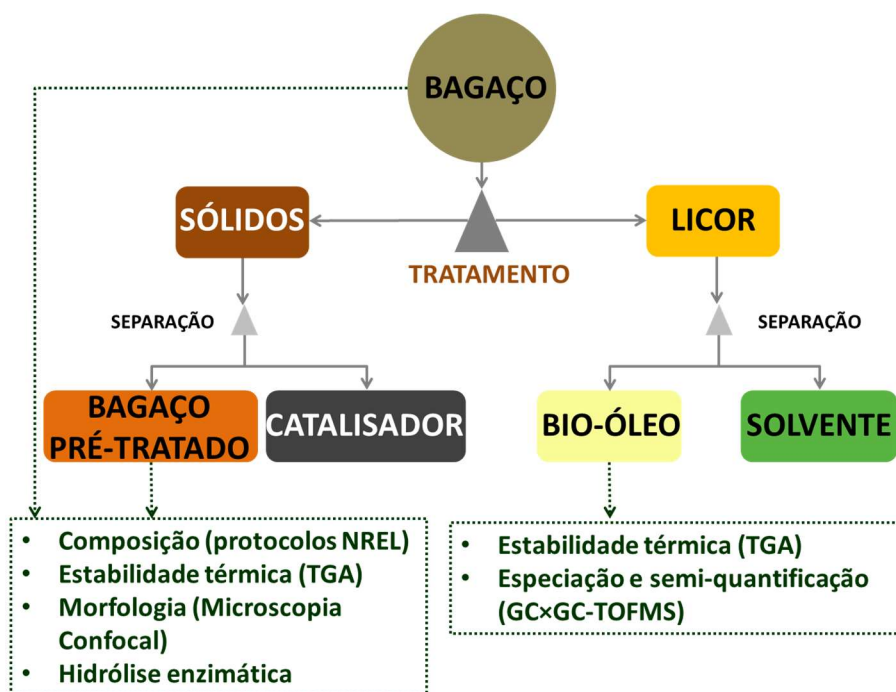


Figura 4.5. Esquema das caracterizações efetuadas em cada fase dos produtos obtidos na reação, bem como da biomassa inicial

4.5 Síntese e caracterização dos catalisadores

Além dos catalisadores sintetizados, foi utilizado o catalisador comercial Ni-Raney[®] 2800 (Sigma-Aldrich). Possui composição ≥ 89 % de níquel e 6 – 9 % de alumínio. Devido sua propriedade pirofórica, este catalisador ficou armazenado em água.

4.5.1 Síntese do catalisador Mo₂C mássico

O catalisador Mo₂C mássico foi preparado por temperatura programada de carburação (TPC) de óxido de molibdênio (MoO₃, Sigma-Aldrich). A amostra foi aquecida sob uma mistura de 20 % de CH₄/H₂ (v/v) (200 mL min⁻¹ g_{óxido}⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ de 25 a 650 °C, permanecendo a esta temperatura por 2 h. Após a síntese, foi alterada a alimentação para gás He (200 mL min⁻¹) e o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. Vale ressaltar que na literatura (QUIROZ *et al.*, 2016) foi utilizado 100 mg de precursor para cada 100 mL min⁻¹ de mistura CH₄/H₂, enquanto este trabalho utilizou 500 mg para cada 100 mL min⁻¹ de mistura CH₄/H₂. Como os carbetos de metais de transição são pirofóricos, o reator foi inundado internamente com isopropanol após a carburação (Figura 4.6) e o catalisador foi removido e armazenado em isopropanol até seu uso na reação.

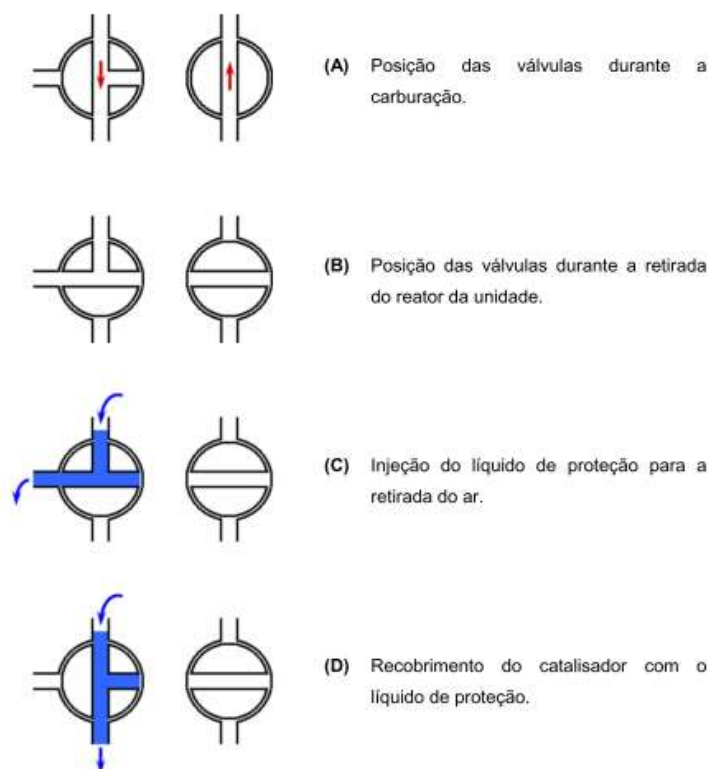


Figura 4.6. Representação esquemática das posições das válvulas do reator desde a síntese do catalisador até a proteção com o solvente (SOUZA, 2013)

4.5.2 Síntese dos catalisadores de Mo₂C suportados

Os catalisadores Mo₂C/AC e Mo₂C/Al₂O₃ contendo 20 % (m/m) de carvão de molibdênio foram preparados por impregnação ao ponto úmido dos suportes, carvão

ativado (AC - Merck) ou γ -Al₂O₃ (BASF), com uma solução aquosa contendo heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Merck). Após a impregnação, os materiais foram secos a 100 °C por 12 h. Em seguida, somente o precursor do catalisador Mo₂C/Al₂O₃ foi calcinado a 500 °C por 5 h. Finalmente, a carburação das duas amostras seguiu o procedimento descrito anteriormente para o catalisador Mo₂C mássico.

4.5.3 Adsorção Física de N₂

A área específica foi obtida a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C, realizadas em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2000 da Micromeritics. Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas em vácuo a 150 °C por 6 h, e passivadas à temperatura ambiente, sob uma mistura de 0,5 % de O₂/He (30 mL min⁻¹) por 12 h. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e o volume de poros pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

4.5.4 Difração de Raios X (XRD)

As análises das estruturas cristalinas dos catalisadores foram realizadas em aparelho Bruker D8, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, intervalo 2 θ de 10 a 90°, velocidade de varredura 0,02° por passo com 2 s de tempo de aquisição. As fases cristalinas das amostras foram identificadas usando a base de dados ICDD. Para essa caracterização, os óxidos precursores foram tratados *ex situ* por TPC conforme descrito na síntese dos catalisadores e passivados à temperatura ambiente, sob uma mistura de 0,5 % de O₂/He (30 mL min⁻¹) por 12 h.

4.5.5 Quimissorção de CO à Temperatura Programada de CO

A quantidade de CO quimissorvido nas amostras foi obtida em uma unidade multipropósito (*homemade*) empregando-se o método de pulsos. Inicialmente, as amostras foram ativadas em TPC nas condições de síntese dos catalisadores. Terminada a etapa de carburação, a temperatura foi reduzida para 25 °C sob corrente de He e, em seguida, empregando-se uma válvula de injeção de seis vias, pulsos

contendo 1,4 μmol de CO foram injetados na corrente de He. O monitoramento do sinal m/z 28 no espectrômetro permitiu então acompanhar a quimissorção de CO. Foram dados tantos pulsos quanto os necessários até que a intensidade do sinal referente ao sinal m/z 28 permanecesse constante, indicando a saturação da amostra.

Desde que a área dos pulsos de calibração corresponde a 1,4 μmol , a quantidade total de CO quimissorvido foi determinada empregando-se a Equação (4.2), onde n é o número total de pulsos até se alcançar um valor constante do sinal do íon m/z 28, A_i é a área do i -ésimo pulso e A_{cte} é a área dos pulsos de calibração.

$$\text{CO} = 1,4 \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right) \quad (4.2)$$

4.6 Testes Catalíticos

4.6.1 Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo método *Organosolv* catalítico (ausência de H_2 *ex situ* - etapa 1)

A fragmentação do bagaço de cana (Usina Iacanga, São Paulo - Brasil) foi realizada através do tratamento *Organosolv* utilizando isopropanol (iPrOH, Vetec) e água como solventes (razão iPrOH/ H_2O igual a 7:3, v:v). Foram utilizados 7 g de bagaço de cana e 140 mL de solvente. A reação foi conduzida em autoclave de 300 mL (reator Parr) a 180 °C por 3 h, sob agitação mecânica de 500 rpm e pressão autógena. O reator foi então resfriado à temperatura ambiente em um banho de gelo. O licor foi separado do resíduo sólido por filtração empregando filtro de papel de celulose (\varnothing 9 cm, poros 8 μm , JP42 Quanty). O resíduo sólido retido no filtro foi lavado com isopropanol para remoção de todos os compostos nele adsorvidos e, em seguida, seco a 40 °C. O licor e o permeado da lavagem do resíduo foram misturados e levados em um evaporador rotativo sob vácuo a 60 °C para a remoção dos solventes. O material obtido após evaporação a vácuo, denominado bio-óleo iPrOH, ficou aderido à parede do balão do rotavaporador e foi extraído adicionando metanol. A solução em metanol foi deixada em frasco aberto em capela com exaustor para eliminá-lo da amostra. Este bio-óleo e o resíduo sólido foram mantidos em refrigerador até seguirem para as caracterizações necessárias.

O fracionamento catalítico foi realizado de forma semelhante ao método *Organosolv* mas em presença de um catalisador. Foram utilizados 5 g do catalisador de níquel (Raney-Ni® 2800, Sigma Aldrich). A reação conduzida na presença de Mo₂C mássico utilizou 0,7 g de catalisador. Para as reações com os catalisadores suportados 3,5 g dos catalisadores Mo₂C/AC ou Mo₂C/Al₂O₃ foram utilizados, objetivando manter a mesma quantidade de fase ativa que o catalisador mássico.

Os percentuais de deslignificação (D_{lig}) e de fração recuperada de açúcar na fração sólida (R) foram calculados empregando-se as Equação 4.3 e 4.4, em condições isentas de umidade.

$$D_{lig} (\%) = \frac{(f_{lignina, inicial} - f_{lignina, final}) \cdot f_{sól. recup}}{f_{lignina, inicial}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$R (\%) = \frac{f_{açúcar recuperado} \cdot f_{sól. recup}}{f_{açúcar inicial}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

onde $f_{lignina, inicial}$ é a fração de lignina insolúvel em ácido presente na biomassa antes do tratamento e $f_{lignina, final}$ é a fração de lignina insolúvel em ácido presente na biomassa pré-tratada. $f_{açúcar recuperado}$ é a fração de açúcar presente na biomassa pré-tratada, $f_{açúcar inicial}$ a fração de açúcar presente na biomassa antes do tratamento, e $f_{sól. recup}$ é fração de biomassa que permaneceu após o pré-tratamento.

4.6.2 Beneficiamento (HDO) do bio-óleo – etapa 2

O bio-óleo bruto obtido da reação de fragmentação da biomassa na presença do catalisador Mo₂C/AC (etapa 1) seguiu para a etapa de HDO. Foram processados 500 mg de bio-óleo bruto com 250 mg de catalisador Mo₂C/AC e 10 mL de iPrOH. O sistema foi purgado com gás H₂ e depois colocado sob pressão de 50 bar de H₂ e 180 °C por 3 h.

4.6.3 Fracionamento do bagaço e palha de cana-de-açúcar pelo método *Organosolv* catalítico na presença de H₂ *ex situ* - HDO direta

Nesta abordagem, foi realizado o fracionamento da biomassa e a HDO do bio-óleo produzido em uma única etapa com a adição de H₂ gasoso na reação. A reação

ocorreu nas mesmas condições que o método descrito anteriormente na presença de Mo₂C/AC, porém, foi adicionado 50 bar H₂.

A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura adotada para cada reação a fim de facilitar a leitura dos resultados e discussão.

Tabela 4.1. Nomenclatura adotada para as reações propostas no presente trabalho

Nomenclatura	Matéria beneficiada			Catalisador					H ₂ <i>ex situ</i>
	Bagaço	Palha	Bio-óleo	Ausente	Ni-Raney	Mo ₂ C	Mo ₂ C/AC	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	
iPrOH	x			x					
Ni+iPrOH	x				x				
Mo ₂ C+iPrOH	x					x			
Mo ₂ C/AC+iPrOH	x						x		
Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH	x							x	
Mo ₂ C/AC+iPrOH (2)			x				x		x
Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂ bagaço	x						x		x
Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂ palha		x					x		x

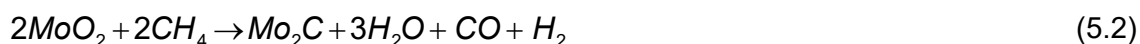
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo abordará os resultados e trará uma discussão comparando-os com a literatura. Primeiramente, Seção 5.1, será apresentada a caracterização dos catalisadores. Em seguida, Seção 5.2, serão apresentados os resultados do tratamento *Organosolv* catalítico do bagaço de cana-de-açúcar, avaliando os diferentes catalisadores na ausência de H₂ *ex situ* (etapa 1). Na Seção 5.3, etapa 2, será apresentado a caracterização do beneficiamento do bio-óleo obtido do tratamento *Organosolv* catalítico. Por fim, Seção 5.4, serão apresentados os resultados da proposta de realizar a HDO direta na biomassa, ou seja, o tratamento *Organosolv* catalítico do bagaço e palha de cana-de-açúcar na presença de H₂ *ex situ*.

5.1 Caracterização dos catalisadores

As áreas específicas dos catalisadores aumentaram de 25 m² g⁻¹ do Mo₂C mássico para 540 m² g⁻¹ e 165 m² g⁻¹ para os catalisadores suportados Mo₂C/AC e Mo₂C/Al₂O₃, respectivamente.

A Figura 5.1 mostra os perfis de diferentes produtos formados durante o tratamento sob mistura de CH₄/H₂ (2:8, v/v): *m/z* 18 (H₂O); *m/z* 28 (CO) e *m/z* 16 (CH₄). Para o Mo₂C mássico, a curva correspondente à água mostra um ombro a 625 °C e um pico a 640 °C. No entanto, existe apenas um pico a 650 °C nas curvas dos sinais *m/z* 28 e 16. Esse resultado indica que o primeiro pico na curva de *m/z* 18 corresponde à redução de MoO₃ para MoO₂ com formação de água (Eq. 5.1). O segundo pico na curva *m/z* 18 é seguido pelo consumo de metano e a formação de CO, sugerindo a formação de carbeto de molibdênio (Eq. 5.2). Os mesmos resultados são relatados na literatura (LEE *et al.*, 1991, HAN *et al.*, 2011).



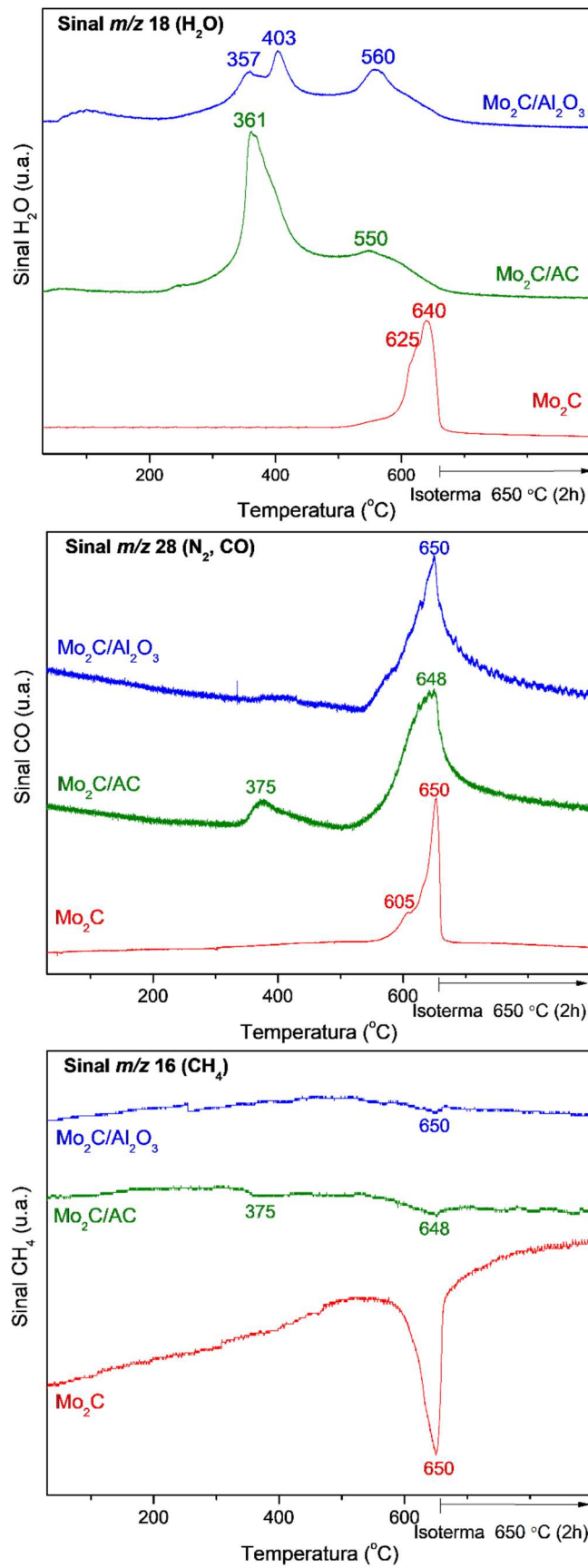


Figura 5.1. Sinais dos produtos formados durante a TPC até 650 °C (2,5 °C min⁻¹) sob mistura de CH_4/H_2 (2:8, v/v). m/z 18 (H_2O); m/z 28 (CO); e m/z 16 (CH_4)

Nas amostras suportadas, os perfis correspondentes à água são mais complexos que os do catalisador mássico. Mo₂C/AC exibiu picos a 361 e 550 °C, enquanto três picos são observados no perfil do catalisador Mo₂C/Al₂O₃ a 357, 403 e 560 °C. Observa-se a formação de CO acima de 500 °C, com pico em torno de 650 °C, seguido de um pico com intensidade fraca correspondente ao consumo de metano. Portanto, a região a baixa temperatura no perfil de formação de água pode ser atribuída à redução de MoO₃ a MoO₂ com diferentes tamanhos de partícula, enquanto a formação de água a alta temperatura (acima de 500 °C) é provavelmente devida à formação de carbeto de molibdênio. Portanto, os perfis de TPC sugerem que o carbeto de molibdênio foi formado após tratamento a 650 °C por 2 h sob mistura de CH₄/H₂ (2:8, v/v) em todas as amostras. Todavia, de acordo com a literatura (HAN *et al.*, 2011), o tipo de suporte influencia a formação da fase de carbeto de Mo. Observa-se que os perfis de formação de água e CO da amostra Mo₂C/AC, estão em temperaturas ligeiramente menores que da amostra Mo₂C/Al₂O₃, favorecendo assim, a formação da fase carbeto de molibdênio em temperatura menor no catalisador suportado em AC.

Análises por XRD após TPC foram realizadas para confirmar a formação da fase de carbeto de molibdênio e os resultados serão apresentados a seguir. A Figura 5.2 mostra os difratogramas de catalisadores à base de Mo após a carburação. O difratograma do Mo₂C mássico exibe linhas características da fase β-Mo₂C (ICDD 35-0787) em 2θ = 34,4, 37,9, 39,4, 52,0, 61,7, 69,5, 72,4, 74,6 e 75,5 °. No entanto, as linhas correspondentes às fases MoO₃ (2θ = 12,8, 25,7, 39,0 °) e MoO₂ (2θ = 67,5 °) também são observadas, sugerindo que a transformação do óxido de Mo em carbeto de Mo não foi completa para esta amostra.

QUIROZ *et al.* (2016) detectaram apenas a fase β-Mo₂C no difratograma após a TPC sob condições semelhantes utilizadas em nosso trabalho. No entanto, eles usaram uma relação diferente de massa do catalisador/ fluxo de gás carburante. Enquanto QUIROZ *et al.* (2016) usaram 100 mg de precursor para cada 100 mL min⁻¹ de mistura CH₄/H₂, este trabalho utilizou 500 mg para cada 100 mL min⁻¹ de mistura CH₄/H₂. Isso pode ser responsável pela formação incompleta de carbeto de Mo em nosso trabalho. Em ambos os catalisadores suportados, os difratogramas mostraram a presença da linha de difração principal da fase β-Mo₂C a 2θ = 39,4°, o que concorda bem com os resultados de TPC que revelaram a formação da fase de carbeto de Mo.

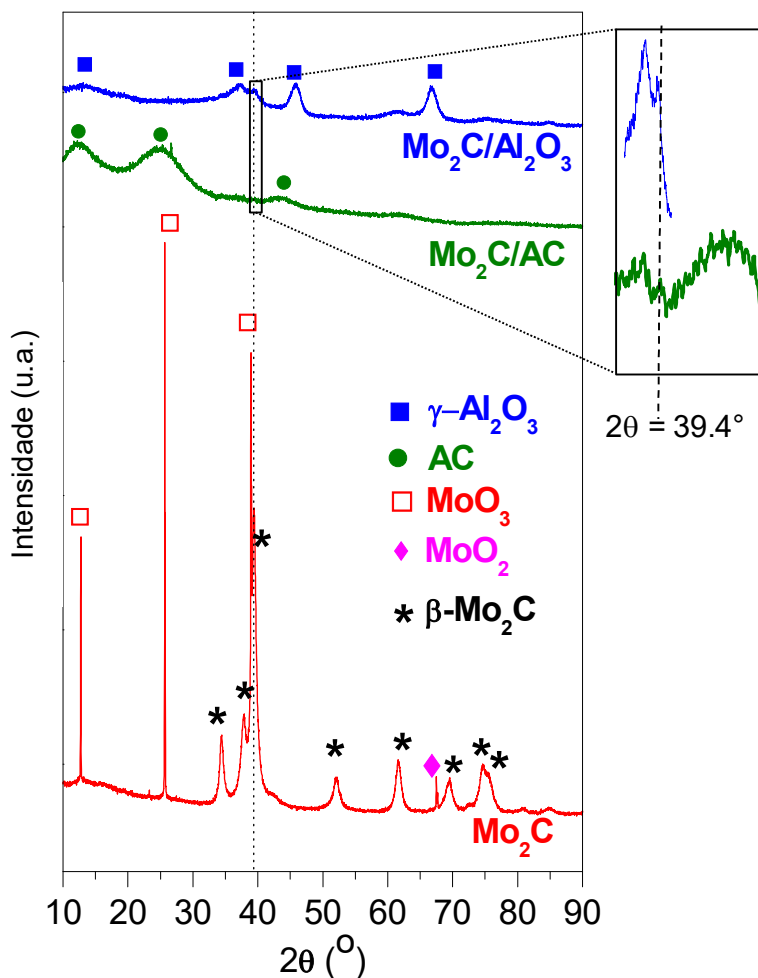


Figura 5.2. Difratogramas de raios X de amostras de Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A linha pontilhada corresponde à linha de difração mais intensa da fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ($2\theta = 39,4^\circ$)

A quantidade de CO quimissorvido e a dispersão calculada são relatadas na Tabela 5.1. Ambos os catalisadores Mo_2C suportados têm aproximadamente a mesma dispersão em torno de 14-15 %, o que está de acordo com outros trabalhos na literatura (MAI *et al.*, 2014, ROCHA *et al.*, 2017).

Tabela 5.1. Quimissorção de CO e dispersão do carbeto de Mo (D)

Catalisador	Quimissorção $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{catalisador}}^{-1}$	D (%)
Mo_2C	68	-
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$	141	14,4
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	150	15,3

5.2 Fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar pelo método *Organosolv* catalítico (ausência de H_2 *ex situ* - etapa 1)

5.2.1 Fracionamento e caracterização dos produtos de reação

A nomenclatura adotada nos diferentes tratamentos está listada na Tabela 4.1 da Seção 4.6.3.

Inicialmente, a deslignificação do bagaço de cana foi realizada utilizando o tratamento *Organosolv* em uma solução aquosa contendo isopropanol (iPrOH:H₂O, 7:3 v/v) a 180 °C por 3 h. O isopropanol foi utilizado como solvente e também como doador de hidrogênio. O objetivo deste procedimento é reter a fração de holocelulose (celulose e hemicelulose) como um resíduo sólido e fracionar a lignina em um óleo líquido.

A Tabela 5.2 apresenta os valores calculados na deslignificação do bagaço e recuperação total de açúcares após a reação, considerando os balanços de massa da reação. A Tabela 5.3 mostra a composição do bagaço de cana não tratado e das frações sólidas após as reações (bagaço pré-tratado). Após o tratamento com solução aquosa de isopropanol (iPrOH), 30 % da biomassa inicial foi transformada em bio-óleo e 70 % foi recuperada como bagaço pré-tratado. O teor relativo de celulose no bagaço pré-tratado aumentou de 39,90 % para 52,75 % e a hemicelulose permaneceu próxima de 25 % (Tabela 5.3). Com base no conteúdo inicial, esse tratamento reteve uma parte considerável dos açúcares na fração sólida, tendo sido obtida alta recuperação de celulose e hemicelulose, de 93 e 69 %, respectivamente (Tabela 5.2). No entanto, o teor de lignina insolúvel diminuiu consideravelmente (Tabela 5.3), resultando em 59 % de deslignificação do bagaço da cana (Tabela 5.2).

Um comportamento semelhante foi encontrado por NOVO *et al.* (2011) na deslignificação do bagaço de cana por uma solução aquosa contendo 80 % de glicerol. Os autores recuperaram 93 % de celulose, um valor próximo à reação iPrOH, e aproximadamente 80 % de deslignificação foram alcançados a 190 °C e 4 h. FERRINI e RINALDI (2014) usaram o método *Organosolv* na deslignificação da madeira de álamo, uma madeira *hardwood*, nas mesmas condições de nosso trabalho e obtiveram 77 % de deslignificação. A menor deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar comparada à madeira é provavelmente devida às diferenças no solvente utilizado e na composição da biomassa lignocelulósica. A lignina constituinte das gramíneas, como o bagaço da cana, é menos suscetível à deslignificação do que a lignina da madeira *hardwood*. A reatividade da lignina depende do tipo e composição dos grupos funcionais nas unidades monoméricas (BARBOSA *et al.*, 2008). A lignina é composta por três monômeros fundamentais: álcool sinapílico (siringílico - S), álcool coniferílico (guaiacil - G) e álcool *p*-cumarílico (*p*-hidroxifenol - H) (MELLIGAN *et al.*, 2012). Nas ligninas de madeira *softwood*, o monômero dominante é guaiacil (G) e as ligninas de

madeira *hardwood* consistem em unidades siringil (S) e guaiacil (G). Gramíneas têm grandes quantidades de todos os três fenilpropilenos.

VAN DEN BOSCH *et al.* (2015) realizaram o fracionamento catalítico de diferentes matérias-primas lignocelulósicas (bétula, álamo, uma mistura de diferentes pinheiros e *Miscanthus*) usando o método *Organosolv* com metanol e H₂ por 3 h e um catalisador Ru/C. As madeiras *hardwood* (bétula e álamo) exibiram o mais alto grau de deslignificação (93 % e 86 %, respectivamente), e os maiores rendimentos de monômero e dímero. Por outro lado, as amostras de madeira *softwood* (mistura de pinheiros) levaram a um grau moderado de deslignificação (56 %) e a um baixo rendimento de monômeros fenólicos. Amostras de *Miscanthus*, pertencentes à família das gramíneas como o bagaço de cana, apresentaram grau intermediário de deslignificação (63 %), além de rendimento intermediário de monômeros. Portanto, esses resultados indicam que a composição dos blocos de construção da lignina influenciará em sua tendência à despolimerização em monômeros fenólicos e dímeros.

Tabela 5.2. Fração recuperada (%) após reação de *Organosolv* com solução de isopropanol na ausência de catalisador (iPrOH) e na presença de catalisadores de Raney-Ni (Ni+iPrOH), Mo₂C+iPrOH, Mo₂C/AC (Mo₂C/AC+iPrOH) e Mo₂C/Al₂O₃ (Mo₂C/Al₂O₃+iPrOH)

	iPrOH	Ni+iPrOH	Mo ₂ C+iPrOH	Mo ₂ C/AC+iPrOH	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH
Fração bio-óleo	30	23	49	34	45
Fração sólida	70	69	44	36	47
Soma frações	100	92	92	70	92
Deslignificação	59	62	80	14	14
Fração recuperada no resíduo sólido em comparação com a biomassa inicial** (% m/m)					
Celulose	93	93	73	31	28
Hemicelulose	69	74	28	15	31

* Bagaço não-tratado consiste de 39,90 % celulose, 25,69 % hemicelulose, 22,54 % lignina total, 4,96 % extrativos e 0,93 % cinzas (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Frações sólidas e bio-óleos formados nas reações, e composição das frações dos resíduos sólidos

	Bagaço <i>in natura</i>	iPrOH	Ni +iPrOH	Mo ₂ C +iPrOH	Mo ₂ C/AC +iPrOH	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH
Fração bio-óleo	-	30	23	49	34	45
Fração sólido	-	70	69	44	36	47
Designificação*	-	59	62	80	14	14
Composição fração sólida (% m/m)						
Celulose	39,90 ± 1,29	52,75 ± 0,49	54,02 ± 1,14	66,74 ± 1,19	35,08 ± 2,17	32,40 ± 1,34
Hemicelulose	25,69 ± 0,96	25,26 ± 0,09	27,54 ± 0,82	16,20 ± 0,17	10,71 ± 0,04	16,77 ± 0,01
Xilose	22,68 ± 0,82	23,69 ± 0,07	25,98 ± 0,80	16,03 ± 0,16	10,71 ± 0,04	16,77 ± 0,01
Galactose	1,15 ± 0,09	1,57 ± 0,02	1,56 ± 0,02	-	-	-
Arabinose	1,86 ± 0,05	-	-	0,17 ± 0,01	-	-
Mannose	-	-	-	-	-	-
Lignina total	22,54 ± 0,57	13,08 ± 0,22	12,47 ± 0,21	10,55 ± 0,45	54,34 ± 7,35	41,40 ± 2,05
Insolúvel em ácido	18,98 ± 0,45	13,08 ± 0,22	12,47 ± 0,21	10,55 ± 0,45	54,34 ± 7,35	41,40 ± 2,05
Solúvel em ácido	3,56 ± 0,12	-	-	-	-	-
Extrativos	4,96 ± 0,48	-	-	-	-	-
Cinzas totais	0,93 ± 0,05	0,44 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,17 ± 0,03	1,03 ± 0,03
Total	94,02 ± 3,35	91,54 ± 0,82	94,19 ± 2,20	93,83 ± 1,82	100,29 ± 9,59	91,60 ± 3,43

* considerando lignina insolúvel em ácido (lignina Klason)

A Figura 5.3 mostra um cromatograma de íons totais (TIC) obtido por cromatografia gasosa bidimensional (GC×GC-TOFMS) correspondente à amostra de bio-óleo de lignina obtida pelo tratamento *Organosolv* do bagaço de cana, sem catalisador, destacando as principais espécies detectadas e tentativamente identificadas. O 2,3-dihidrobenzofurano é o principal constituinte do bio-óleo e é um produto da decomposição da celulose e da lignina (MELLIGAN *et al.*, 2012). Também contém quantidades significativas de 2-metoxi-4-vinilfenol (32,4 $\mu\text{g mg}^{-1}$), vanilina (21,4 $\mu\text{g mg}^{-1}$), 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (14,1 $\mu\text{g mg}^{-1}$) e furfural (10,7 $\mu\text{g mg}^{-1}$). A literatura relata a presença de furanos no bio-óleo como 5-(hidroximetil)-furfural (HMF), furfural, 5-metil-2-furancarboxaldeído, acetilfurano e álcool furfurílico (YAN e CHEN, 2014, HU *et al.*, 2016). Na água, o furano tende a polimerizar, com quase nenhuma chance de formar benzofurano; no entanto, o uso de álcoois pode impedir a polimerização (HU *et al.*, 2016). Portanto, o uso do iPrOH explica a alta concentração de 2,3-dihidrobenzofurano nos bio-óleos do presente trabalho. BARROS *et al.* (2018) também detectaram elevadas quantidades de 2,3-dihidrobenzofurano no bio-óleo obtido por pirólise de diferentes genótipos de bagaço de cana, como observado em nosso trabalho.

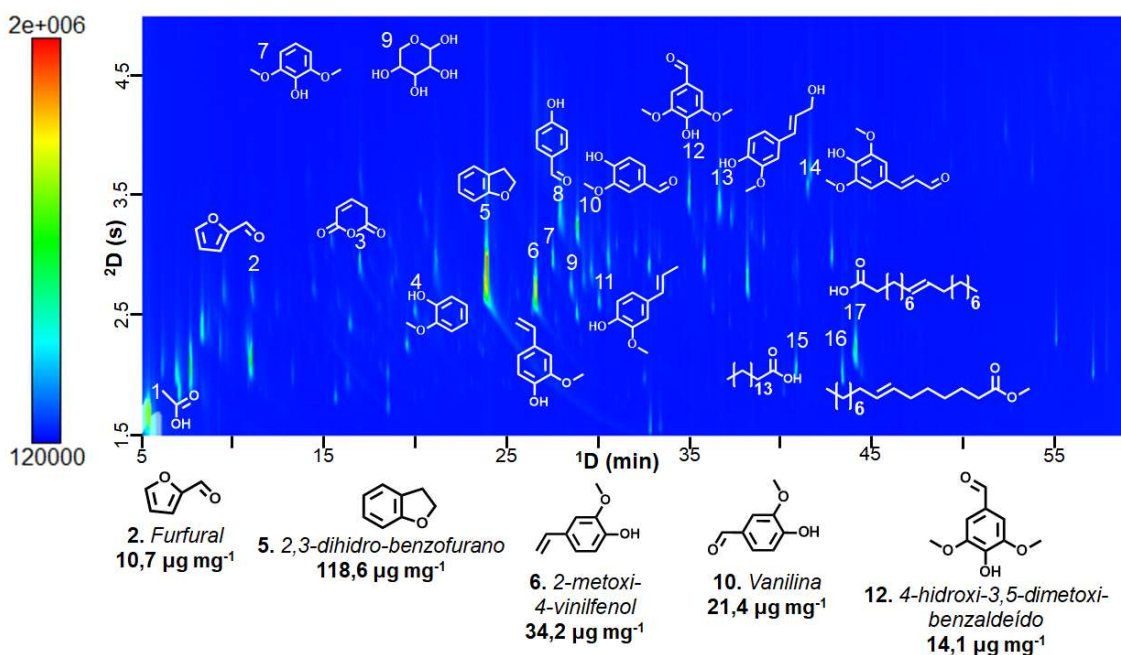


Figura 5.3. Cromatograma de íons totais (TIC) GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento *Organosolv* com iPrOH. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacadas no cromatograma


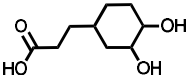



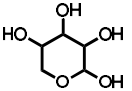
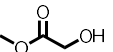
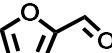

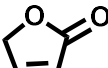
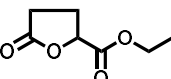

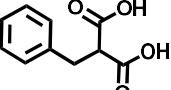
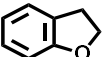
A Tabela 5.4 mostra a concentração das principais classes de compostos presentes no bio-óleo obtido pelo método *Organosolv*. Os compostos aromáticos são a principal classe identificada no bio-óleo e são derivados da lignina, como o 2-metoxi-4-vinilfenol (analito 6, Figura 5.3), atribuído à unidade guaiacila (G), que tem aplicação como agente aromatizante em alimentos e bebidas. A Tabela 5.5 lista os principais constituintes do bio-óleo obtido sem catalisador e suas respectivas concentrações. Fenóis metoxilados derivados de guaiacol (*i.e.*, 2-metoxi-fenol), tal como eugenol (*i.e.*, 2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol) foram detectados. Esses compostos têm grande potencial para as indústrias químicas, como na fabricação de resinas, além de serem precursores em diversas reações químicas (BARROS *et al.*, 2018). Além disso, foi quantificada uma quantidade considerável de vanilina, que é um produto de oxidação da lignina (SRINIVAS *et al.*, 2016, CRESTINI *et al.*, 2010), utilizada como agente aromatizante nos alimentos.

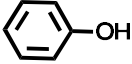
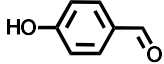
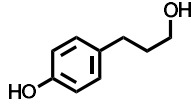
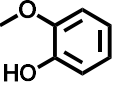
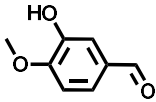
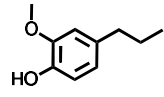
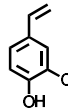
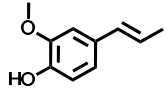
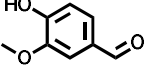
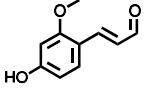
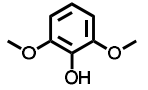
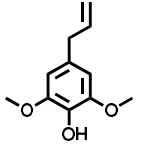
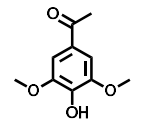
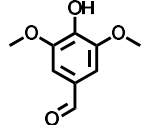
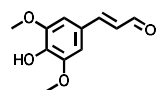
Tabela 5.4. Concentração ($\mu\text{g mg}_{\text{bio-}\omega\text{-volatilizado}}^{-1}$) das classes identificadas nas amostras de bio-óleos. Semiquantificação via GC \times GC-TOFMS

Grupo	Concentração ($\mu\text{g mg}_{\text{bio-}\omega\text{-volatilizado}}^{-1}$)*				
	iPrOH	Ni+iPrOH	Mo ₂ C+iPrOH	Mo ₂ C/AC+iPrOH	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH
Ácidos	5,6	26,1	12,3	19,0	8,9
Álcoois e açúcares	7,0	88,7	13,8	23,3	11,7
Aldeídos	0,4	0,5	0,3	2,9	0,2
Cetonas	0,6	6,7	2,6	7,3	11,5
Éteres	-	-	0,5	0,4	-
Ésteres	2,0	1,1	4,6	26,3	2,8
Derivados furânicos	18,5	140,3	45,1	62,3	30,2
Aromáticos benzênicos	248,9	228,8	226,9	339,8	175,9
Olefinas	0,6	0,3	-	-	-
Parafinas	0,4	2,2	0,3	-	-
Total	283,9	494,6	306,4	481,3	241,3

* Concentração: massa semi-quantificada do analito em relação à massa volatilizada de bio-óleo a 300 °C

Tabela 5.5. Concentração de alguns importantes analitos presentes no bio-óleo (n.d. – não detectado)

Analito	Estrutura	Concentração do analito ($\mu\text{g}/\text{mg}$ bio-óleo volatilizado)					
		iPrOH	Ni+iPrOH	Mo ₂ C+iPrOH	Mo ₂ C/AC+iPrOH	Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ +iPrOH	
Ácidos							
1	Ácido acético		4,6	19,4	11,8	18,7	7,6
2	Ácido 3,4-dihidroxi-ciclohexanopropanóico		n.d.	15,1	n.d.	n.d.	n.d.
Álcoois e açúcares							
3	1,2-butanodiol		n.d.	26,0	n.d.	n.d.	n.d.
4	1,4-butanodiol		n.d.	11,0	n.d.	n.d.	n.d.
5	Amileno hidratado		3,2	n.d.	n.d.	3,4	1,1
6	Xilose		1,8	0,1	9,3	18,2	8,1
Éster							
7	Metil éster de ácido hidróxiacético		0,1	0,1	0,3	11,2	0,7
Derivados furânicos							
8	Furfural		10,7	3,2	17,3	29,2	8,3
9	Furano		n.d.	n.d.	7,9	n.d.	n.d.
10	2(5H)-furanona		1,3	2,5	4,0	7,7	4,2
11	Etil éster-5-oxotetrahydrofuran-2-ácido carboxílico		n.d.	n.d.	2,3	15,2	n.d.
12	Tetrahydro-2-metil-2-furanol		n.d.	125,8	n.d.	n.d.	n.d.
Aromáticos benzênicos							
13	Ácido benzilmalônico		n.d.	73,4	n.d.	n.d.	n.d.
14	2,3-dihidro-benzofurano		118,6	3,6	118,2	121,8	1,2

15	Fenol		2,8	n.d.	0,8	n.d.	6,2
16	4-Hidroxi-benzaldeído		24,3	n.d.	19,3	30,5	33,3
17	3-(p-Hidroxifenil)-1-propanol		n.d.	16,1	n.d.	n.d.	n.d.
18	2-Metoxi-fenol (Guaiacol)		4,3	4,4	n.d.	5,0	8,7
19	3-Hidroxi-4-metoxi-benzaldeído		n.d.	n.d.	0,3	n.d.	25,6
20	2-Metoxi-4-propil-fenol (Eugenol)		0,5	8,9	0,4	3,6	n.d.
21	2-Metoxi-4-vinilfenol		34,2	n.d.	34,5	51,5	16,3
22	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol		0,3	1,2	3,6	15,4	0,3
23	Vanilina		21,4	n.d.	16,5	n.d.	n.d.
24	4-hidroxi-2-metoxi-cinamaldeído		4,6	n.d.	2,7	n.d.	n.d.
25	2,6-Dimetoxi-fenol		9,2	11,3	7,9	10,3	17,1
26	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol		0,9	0,9	0,9	24,5	13,2
27	1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona		0,8	0,5	0,6	13,8	1,7
28	4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído		14,1	0,2	10,1	15,7	17,6
29	3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamaldeído		3,2	72,4	1,7	0,8	1,2

Em uma segunda etapa, o tratamento *Organosolv* foi avaliado na presença do catalisador comercial Ni-Raney, usado como referência, em comparação ao catalisador de carbeto de molibdênio, proposto em nosso estudo como catalisador alternativo.

Os resultados na presença do catalisador Ni-Raney mostraram que não foram observadas alterações significativas no grau de deslignificação ou na fração de celulose e hemicelulose recuperadas no resíduo (Tabela 5.2). VAN DEN BOSCH *et al.* (2017) relataram resultados semelhantes com o tratamento *Organosolv* da madeira usando metanol e catalisador Ni/Al₂O₃, atingindo grau de deslignificação de 84 e 87 % na ausência e presença de catalisador, respectivamente. Segundo os autores, o solvente foi quase inteiramente responsável pela extração da lignina e sua subsequente despolimerização por clivagem solvolítica da ligação β-O-4. Foi sugerido que o catalisador era responsável pela estabilização dos produtos gerados a partir da lignina, impedindo a repolimerização. A capacidade dos solventes orgânicos de dissolver a lignina facilita a despolimerização da lignina, especialmente devido ao aumento da transferência de massa entre o catalisador e o substrato solubilizado (SHUAI e LUTERBACHER, 2016). Por outro lado, na madeira de álamo, FERRINI e RINALDI (2014) relataram uma diminuição do grau de deslignificação nos tratamentos na presença do catalisador Ni-Raney (de 77 para 63 %).

O cromatograma de íons totais (TIC) obtido por GC×GC-TOFMS do bio-óleo produzido na presença do catalisador Ni-Raney é exibido na Figura 5.4. Uma composição química mais complexa é observada se comparada ao bio-óleo obtido pelo tratamento com apenas iPrOH, indicando uma maior decomposição de celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, a Figura 5.5 mostra que pelo menos 76 % dos compostos presentes no bio-óleo Ni+iPrOH são volatilizados a 300 °C (temperatura do injetor do cromatógrafo) e, portanto, analisados. É importante levar em consideração que esta foi a amostra de bio-óleo com a maior fração de voláteis e, conseqüentemente, uma maior concentração de produtos pode ser observada no bio-óleo Ni+iPrOH, com 494,6 µg de analitos identificados para cada mg de bio-óleo volatilizado (a 300 °C).

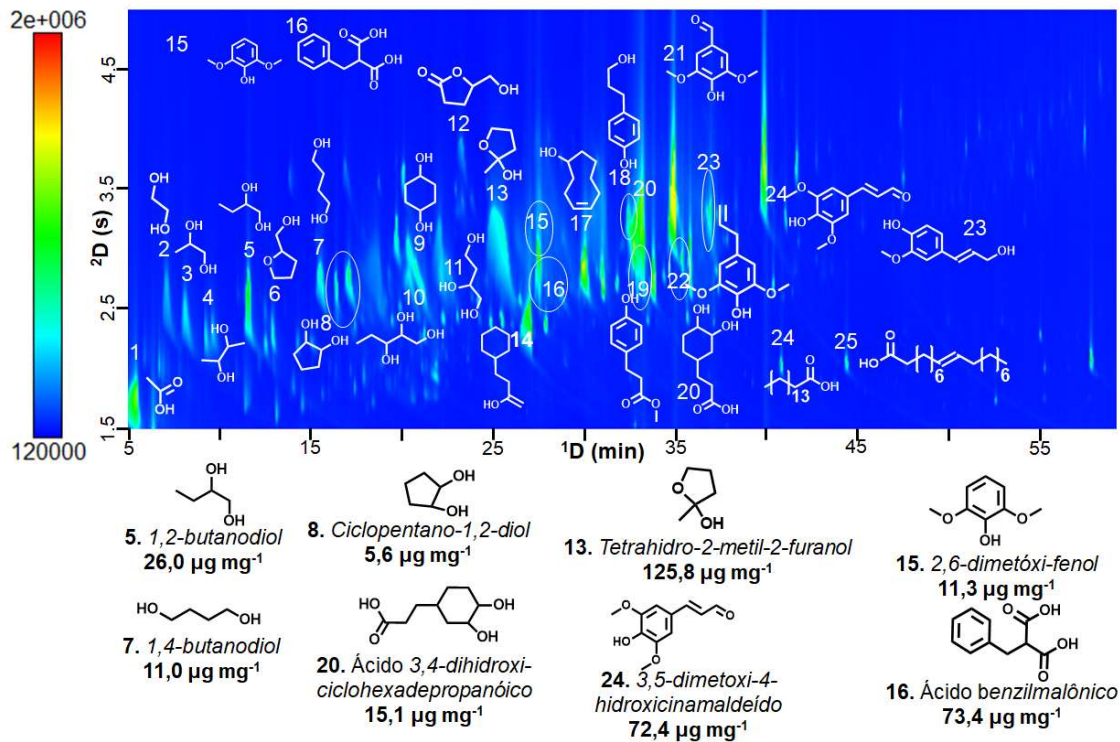


Figura 5.4. Cromatograma GCxGC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento *Organosolv* iPrOH catalisado por Ni-Raney (Ni+iPrOH). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

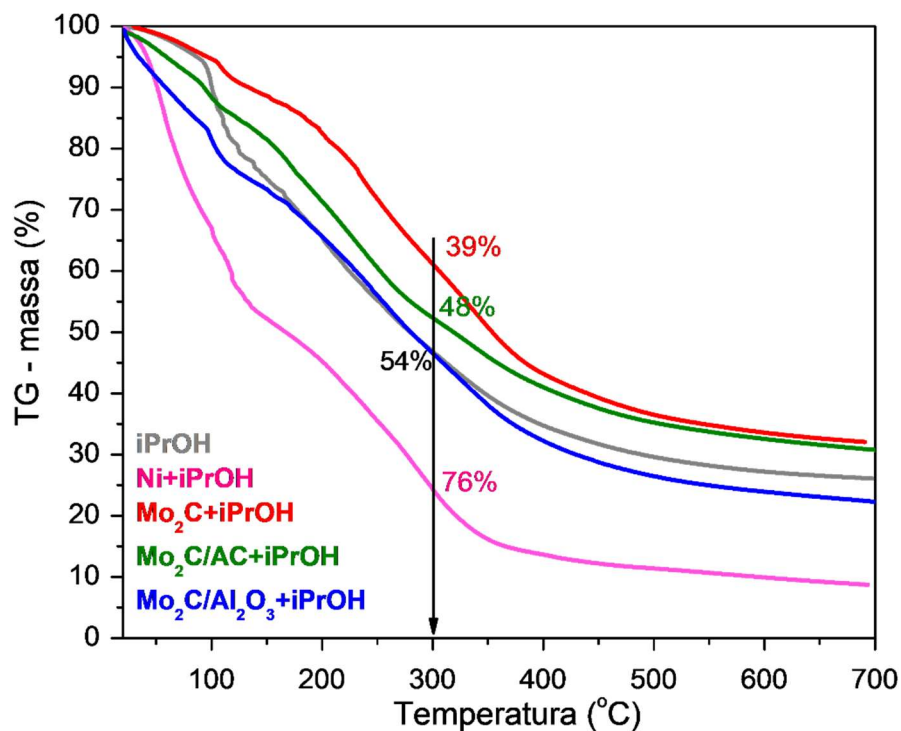


Figura 5.5. Perfis termogravimétricos dos bio-óleos

Conforme mostrado nas Tabelas 5.4 e 5.5, o bio-óleo obtido do tratamento *Organosolv* na presença de catalisador Ni-Raney continha quantidades maiores de ácidos, álcoois, açúcares e derivados furânicos em comparação ao tratamento com apenas iPrOH sem catalisador. Este é um indício de que o catalisador Ni-Raney foi apto à degradação dos carboidratos.

Consideráveis quantidades de ácido acético também foram observadas (Tabela 5.5), o que pode ser justificado pela degradação dos açúcares da biomassa e pela quebra da ligação acetila nas xilanas (ROCHA *et al.*, 2015, SCHELLER e ULVSKOV, 2010). A alta formação de ácidos, álcoois e açúcares, cetonas e derivados furânicos revela que esse catalisador não era seletivo para reações envolvendo a lignina, e também promoveu a degradação dos açúcares da celulose. O tetrahydro-2-metil-2-furanol (analito 13, Figura 5.4) foi o principal produto formado, com quantidades significativas de ácido benzilmalônico (analito 16, Figura 5.4), 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamaldeído (analito 24, Figura 5.4), ácido acético, ácido 3,4-dihidroxi-ciclohexanopropanóico, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-(p-hidroxifenil)-1-propanol. Provavelmente o tetrahydro-2-metil-2-furanol foi produzido a partir de furanos e levoglucosanos por hidrogenação catalisada por Ni. Também foi detectada a presença de 3-(p-hidroxifenil)-1-propanol (analito 18, Figura 5.4). Esse composto é derivado do álcool p-coumarílico e justificado pela predominância deste álcool (unidade H) em gramíneas (VANHOLME *et al.*, 2010). Além disso, a amostra de bio-óleo Ni+iPrOH se distinguiu da obtida no tratamento com iPrOH pelas quantidades consideráveis de 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamaldeído ($72,4 \mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 5.5), derivadas de unidades de siringil (S) da lignina.

Comparando o bio-óleo Ni+iPrOH do bagaço de cana-de-açúcar com o da madeira (FERRINI e RINALDI, 2014), ambos apresentaram alto teor de álcoois (alifáticos e cíclicos), provenientes da hidrogenólise de açúcares da hemicelulose (SILVA *et al.*, 2017). Analisando qualitativamente, o bio-óleo Ni+iPrOH da madeira apresentou principalmente metoxifenóis semelhantes ao bio-óleo Ni+iPrOH da cana-de-açúcar, como eugenol, 2,6-dimetoxi-fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol. No entanto, o bio-óleo Ni+iPrOH da cana-de-açúcar difere do da madeira pela presença de quantidades consideráveis de ácidos cíclicos (analitos 16 e 20, Figura 5.4) e furanóis.

Em seguida, o bagaço da cana-de-açúcar foi submetido ao tratamento *Organosolv* com iPrOH na presença de catalisadores de carbeto de molibdênio (Mo_2C mássico ou Mo_2C suportado em carvão ativado (AC) ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Nos tratamentos com o catalisador Mo_2C mássico ($\text{Mo}_2\text{C}+\text{iPrOH}$), foi obtida uma maior quantidade de bio-óleo e, conseqüentemente, foi observada uma diminuição na

fração sólida, quando comparada às reações com iPrOH ou Ni+iPrOH (Tabela 5.2). Provavelmente, isso se deve ao maior grau de deslignificação (80 %) e à maior extensão da degradação dos açúcares. Nessa condição, apenas 28 % do conteúdo original da hemicelulose ficou retido na fração sólida. Isso afetou a composição do bio-óleo, na qual foram detectados $9,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de xilose (Tabela 5.5).

A Figura 5.6 mostra o cromatograma de íons totais (TIC) obtido por GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo produzida em tratamentos com o catalisador Mo_2C mássico. A formação de ácidos, álcoois, açúcares e derivados furânicos foi significativamente reduzida no bio-óleo derivado de reações com o catalisador Mo_2C em comparação com o catalisador Ni-Raney (Tabela 5.4), enquanto a concentração de aromáticos benzênicos foi muito próxima. Isso ocorre porque o catalisador Mo_2C mássico foi mais seletivo aos aromáticos benzênicos, em detrimento de outros grupos de analitos encontrados. O principal composto no bio-óleo produzido do tratamento catalisado por Mo_2C foi o 2,3-dihidro-benzofurano, como encontrado para a reação *Organosolv* sem catalisador. Além disso, 2-metoxi-4-vinilfenol, 4-hidroxibenzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído, vanilina e furfural também foram detectados (Tabela 5.5).

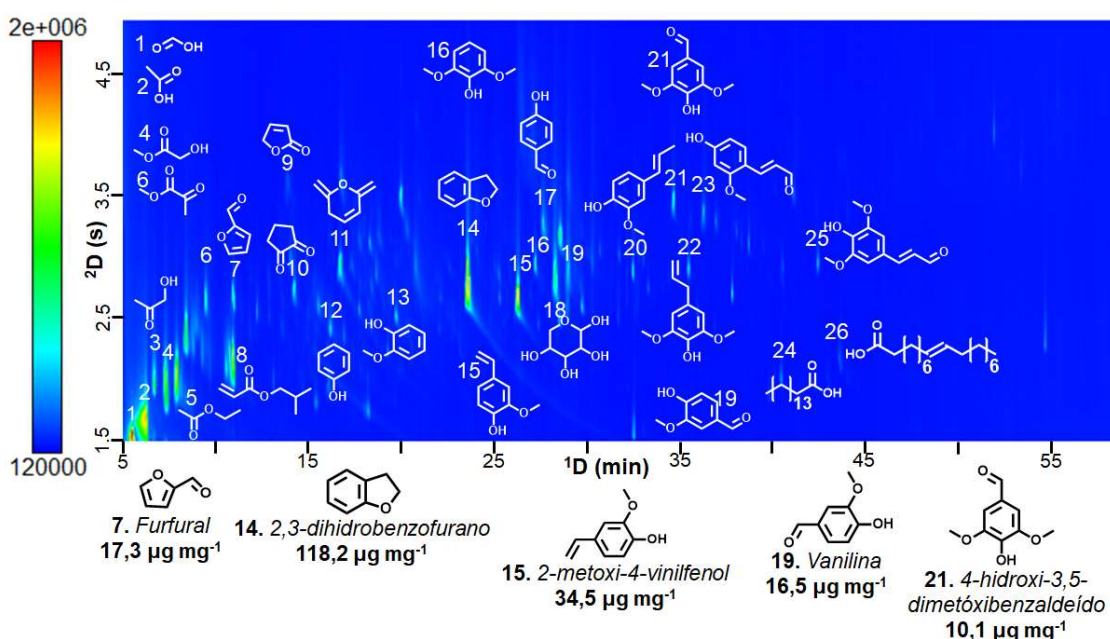


Figura 5.6. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento a *Organosolv* iPrOH catalisado por Mo_2C mássico ($\text{Mo}_2\text{C}+\text{iPrOH}$). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

Também é importante considerar que apenas 39 % da amostra de bio-óleo do tratamento catalisado por Mo_2C mássico são voláteis a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura do injetor

do cromatógrafo, Figura 5.5), o que pode justificar a aparente diminuição na quantidade total de compostos nesse bio-óleo, quando comparado ao bio-óleo do sistema catalisado por Ni-Raney. No entanto, o catalisador Mo₂C mássico foi mais seletivo em relação aos aromáticos benzênicos do que o Ni-Raney, uma vez que o bio-óleo derivado do tratamento Ni+iPrOH apresentou altas concentrações de ácidos e álcoois. Além disso, a reação com Mo₂C mássico não favoreceu a formação de ácidos cíclicos (isto é, ácido 3,4-dihidroxi-ciclo-hexanopropanóico e ácido benzilmalônico, Tabela 5.5).

O difratograma na Figura 5.2 revelou a presença de uma mistura de fases de óxido de molibdênio e carbeto de molibdênio, o que dificulta a identificação do efeito de cada fase na reação. Para investigar a atividade de cada fase, a hidredesoxigenação (HDO) do fenol foi realizada como uma reação-prova avaliando os catalisadores de óxido de molibdênio (MoO₃) e Mo₂C mássico. O catalisador Mo₂C foi 190 vezes mais ativo que o MoO₃, indicando que a fase carbeto de molibdênio é responsável pelos resultados catalíticos observados.

Em comparação à reação com Mo₂C mássico, o uso de Mo₂C suportado em AC ou Al₂O₃ resultou em baixa desdesignificação (14 %) e alta degradação de açúcares, com a retenção de apenas ~ 30 % do teor inicial de celulose na fração sólida recuperada após a reação (Tabela 5.2). Estes resultados concordam com a quantidade de xilose (18,7 e 7,6 µg mg⁻¹, nos bio-óleos da reação catalisada por Mo₂C/AC e Mo₂C/Al₂O₃, respectivamente - Tabela 5.5) nas amostras dos bio-óleos provenientes das reações em presença dos catalisadores de Mo₂C suportados.

No cromatograma de íons totais (TIC) obtido por GC×GC-TOFMS do bio-óleo Mo₂C/Al₂O₃+iPrOH continha baixa concentração de produtos identificados, e a concentração de compostos aromáticos benzênicos é a mais baixa entre os bio-óleos avaliados neste estudo, sendo 4-hidroxi-benzaldeído (Figura 5.7, 33,3 µg mg⁻¹) o analito detectado na maior concentração. No entanto, este bio-óleo possui a maior concentração de cetonas (11,5 µg mg⁻¹).

No cromatograma de íons totais do bio-óleo das reações catalisadas com Mo₂C/AC (Figura 5.8) continha quantidades consideráveis de ácido, álcoois e açúcares (Tabela 5.2), sendo o ácido acético o principal analito entre os ácidos alifáticos (Tabela 5.5). No entanto, esse bio-óleo difere das demais amostras pela presença dos analitos do grupo éster, especialmente o hidroximetiléster-acético, correspondendo a 11,2 µg mg⁻¹ dos 26,3 µg mg⁻¹ de ésteres tentativamente identificados.

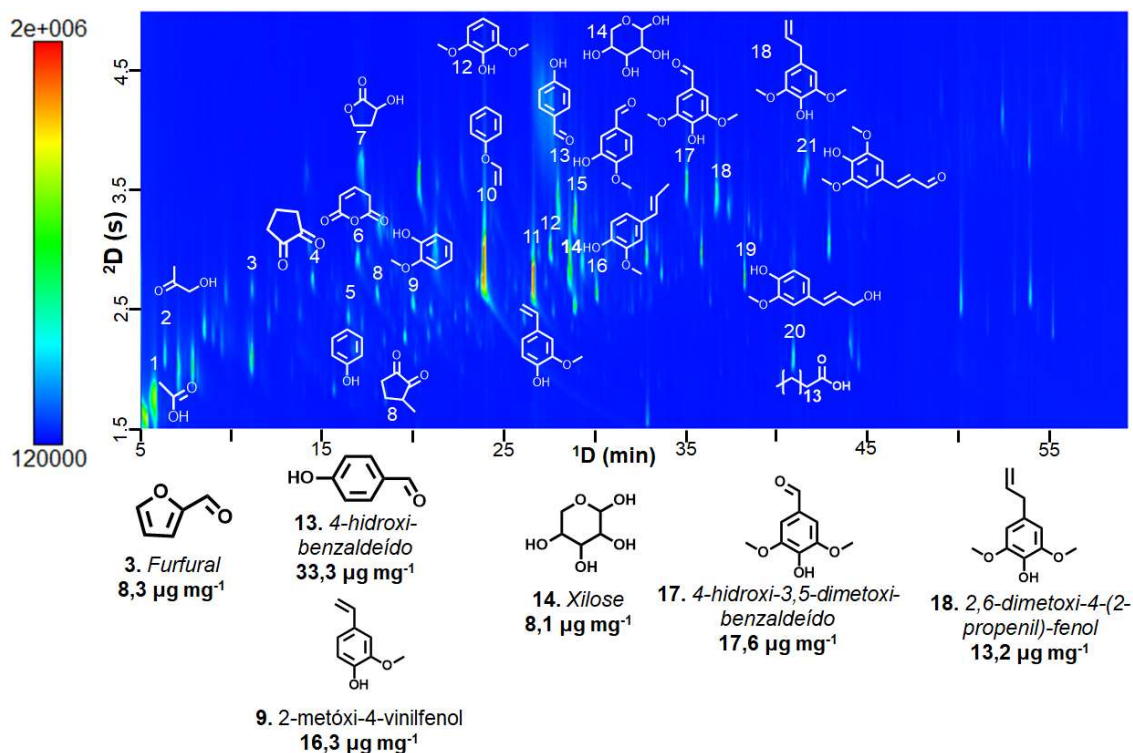


Figura 5.7. Cromatograma GCxGC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento *Organosolv* iPrOH catalisado por $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

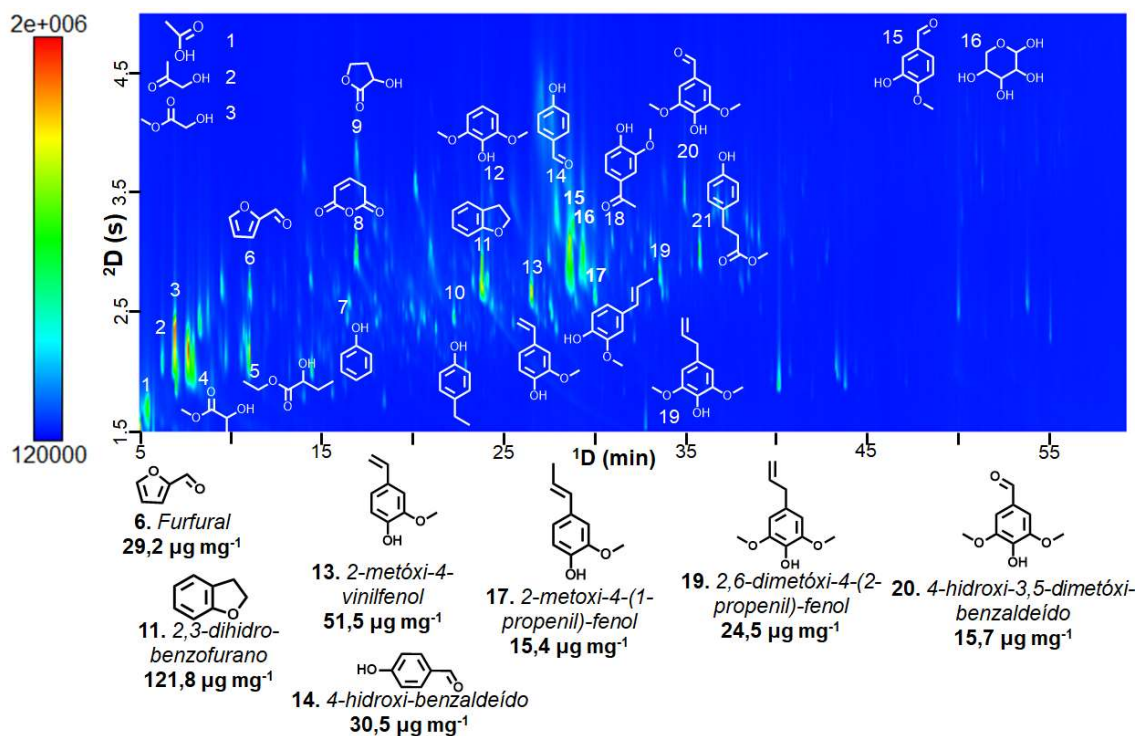


Figura 5.8. Cromatograma GCxGC-TOFMS da amostra de bio-óleo do tratamento *Organosolv* iPrOH catalisado por $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

Da mesma forma que foi observado no bio-óleo obtido com o catalisador Mo₂C mássico, o principal produto no bio-óleo Mo₂C/AC foi o 2,3-di-hidro-benzofurano (121,8 µg mg⁻¹). Além disso, houve formação significativa de 2-metoxi-4-vinilfenol (51,5 µg mg⁻¹, analito 13), 4-hidroxi-benzaldeído (30,5 µg mg⁻¹), furfural (29,2 µg mg⁻¹), 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol (24,5 µg mg⁻¹), 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (15,7 µg mg⁻¹) e 2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol (15,4 µg mg⁻¹). Considerando os compostos detectados por GC×GC-TOFMS, o bio-óleo Mo₂C/AC apresentou a maior concentração de aromáticos benzênicos que, em geral, são boas plataformas químicas na geração de produtos que melhoram a octanagem da gasolina.

Conforme sugerido por DEUSS *et al.* (2015), analitos pertencentes ao grupo dos aldeídos aromáticos são compostos instáveis e contribuem para a repolimerização/condensação e a reação com dióis. Todavia, a hidrogenação ou descarbonilação catalítica *in situ* destes aldeídos aromáticos gera altos rendimentos de compostos mais estáveis, com os aromáticos metílicos e etílicos. A formação desses produtos pode ser considerada um indicador de estabilização de intermediários instáveis de lignina, como foi observado principalmente no bio-óleo gerado da reação com Mo₂C/AC. Logo, o catalisador Mo₂C/AC associado ao tratamento *Organosolv* é bom candidato para a fragmentação da biomassa e obtenção de bio-óleos estáveis.

5.2.2 Hidrólise enzimática e caracterização do bagaço pré-tratado

O pré-tratamento é um dos processos com maior custo das tecnologias de segunda geração; no entanto, é crucial para garantir bons rendimentos finais de açúcares de ambos os polissacarídeos (HAYES, 2009). Inicialmente, essa operação foi considerada uma etapa simples, mas as usinas de etanol 2G em escala comercial apresentaram dificuldades nos processos de tratamento da biomassa lignocelulósica (HAYES, 2009). Abordar esta questão é fundamental para o sucesso da biorrefinaria, que permite o uso de todas as frações da biomassa lignocelulósica (CHEN *et al.*, 2016). Portanto, é importante que o bio-óleo formado e o bagaço pré-tratado apresentem alta qualidade. Nesse contexto, a hidrólise enzimática dos bagaços pré-tratados foi realizada usando celulasas para obter informações sobre seu potencial como matéria-prima para a produção de etanol celulósico.

A Figura 5.9 mostra o rendimento de glicose em função do tempo durante a hidrólise enzimática das amostras de bagaço não tratadas e pré-tratadas obtidas após os tratamentos com diferentes catalisadores. Como esperado, a hidrólise do bagaço não tratado resultou no menor rendimento de glicose (~ 5 %, 72 h), porque as paredes

celulares da planta permanecem intactas e a celulose não está prontamente disponível para o ataque das celulasas. Porém, a hidrólise do bagaço pré-tratado com os tratamentos iPrOH e Ni+iPrOH também alcançou baixos rendimentos de glicose de 12 e 16 %, respectivamente, sugerindo que a modificação da estrutura da parede celular nessas condições não melhorou a exposição da celulose ao ataque enzimático.

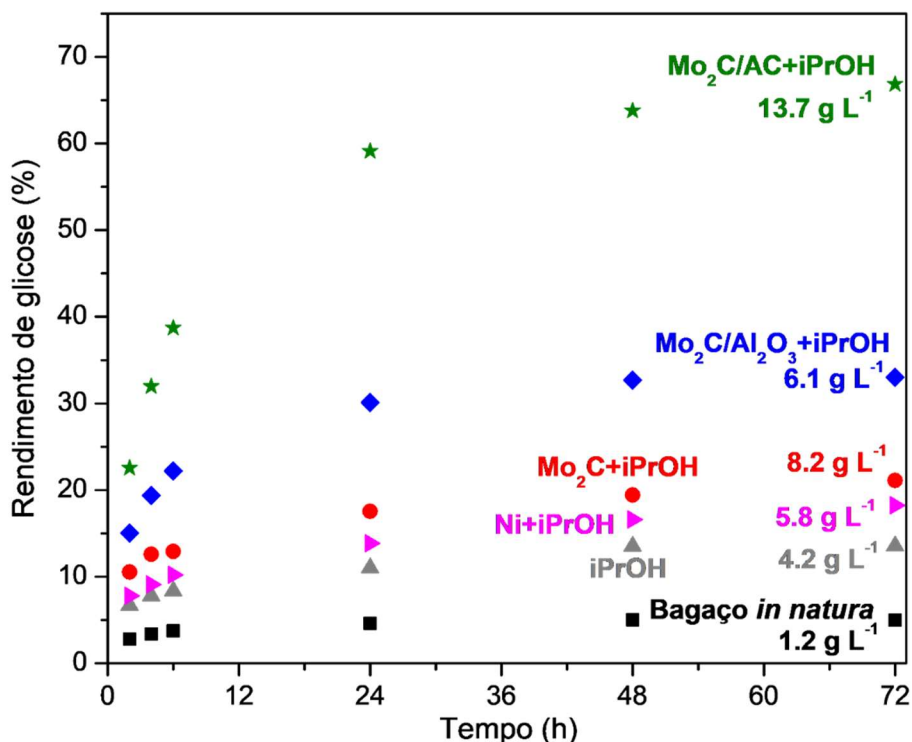


Figura 5.9. Rendimento de glicose obtido na hidrólise enzimática do bagaço de cana não tratado e pré-tratado após tratamento *Organosolv* usando solução aquosa de isopropanol (iPrOH) na ausência ou presença de diferentes catalisadores. Os valores em g L⁻¹ referem-se à concentração de glicose

No entanto, maiores rendimentos de glicose foram obtidos com a biomassa pré-tratada a partir de tratamentos com catalisadores à base de carbetos, correspondendo a aproximadamente 20 %, 67 % e 35 % para amostras tratadas com Mo₂C, Mo₂C/AC e Mo₂C/Al₂O₃, respectivamente. Considerando esses catalisadores, o maior grau de deslignificação foi obtido pelo tratamento com Mo₂C+iPrOH, mas o rendimento de glicose foi menor, mostrando que não houve correlação direta entre o grau de deslignificação e a exposição da celulose ao ataque enzimático. Isso pode ser um resultado razoável, pois a eficácia da hidrólise enzimática pode ser afetada por parâmetros diferentes do conteúdo de lignina, como o grau de polimerização da celulose, cristalinidade e teor de hemicelulose (GOMIDE *et al.*, 2019). No entanto, é importante destacar que foi difícil conseguir a separação dos catalisadores Mo₂C/AC e

Mo₂C/Al₂O₃ das amostras de bagaço tratado. Assim, em certa medida, a baixa deslignificação (14 %) pode ter sido camuflada por uma caracterização imprecisa do conteúdo de lignina e carboidratos nestas amostras, uma vez que o problema com a separação de catalisadores pode interferir no valor de quantificação da composição da biomassa, conforme relatado pelo protocolo de caracterização usado no presente estudo (SLUITER *et al.*, 2012).

Comparando o rendimento e a concentração de glicose obtidos na hidrólise do bagaço pré-tratado com Mo₂C com o do bagaço pré-tratado com Mo₂C/Al₂O₃, observa-se que a hidrólise do resíduo sólido obtido com o catalisador suportado em alumina resultou em maior rendimento, mas em menor concentração de glicose gerada. O maior rendimento ocorreu porque o resíduo Mo₂C/Al₂O₃ foi mais acessível à ação das celulasas, no entanto, observa-se que grande parte dos polissacarídeos foi removida durante o pré-tratamento (Tabela 5.1). Assim, no bagaço pré-tratado recuperado após o tratamento *Organosolv* com Mo₂C/Al₂O₃, estava disponível um menor teor de celulose no bagaço pré-tratado a ser convertido pelas enzimas, levando a um menor valor de concentração de glicose (6,1 g L⁻¹).

Portanto, os catalisadores podem ter impactado a estrutura da celulose. A Figura 5.10 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e as respectivas curvas derivadas (DTG) do bagaço pré-tratado, obtidas sob diferentes tratamentos.

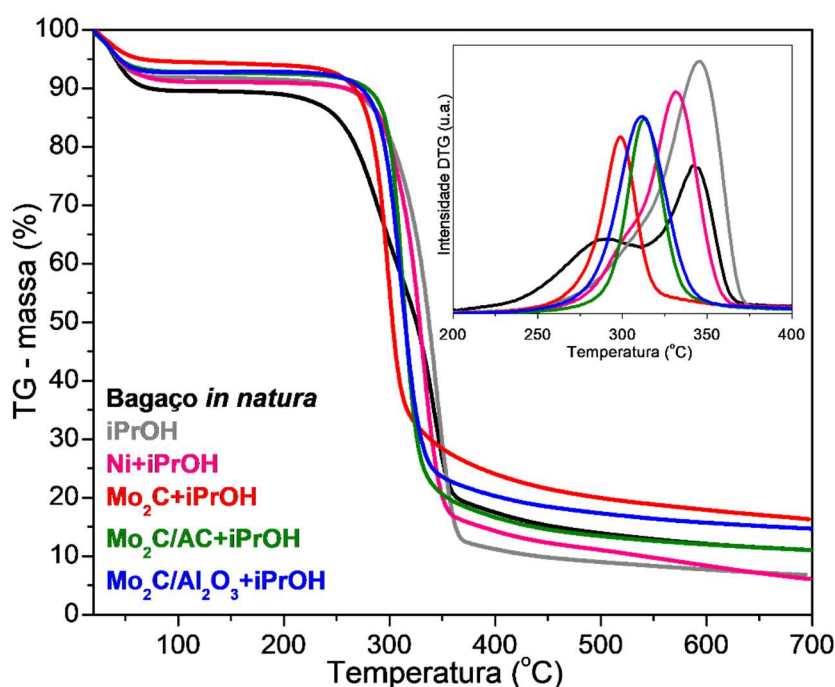


Figura 5.10. Perfis termogravimétricos dos resíduos sólidos

A degradação térmica da hemicelulose e celulose ocorre em temperaturas próximas a 330 °C nos resíduos não tratados (CHEN *et al.*, 2012, ZHANG *et al.*, 2008). A lignina e a hemicelulose iniciam a degradação em temperaturas mais baixas que a celulose. A lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, perto de 237-510 °C. A celulose, no entanto, degrada entre 374-425 °C e a hemicelulose entre 288-382 °C, o que pode ser observado como um pico no DTG do bagaço não tratado. Esse pico também é resultado de componentes de menor peso molecular, como extrativos (PERRONE *et al.*, 2016).

As curvas DTG revelaram que o impacto do tratamento na celulose foi maior nas amostras tratadas com catalisadores Mo₂C, uma vez que há uma variação considerável no pico máximo de temperatura. Os catalisadores do tipo Mo₂C apresentaram uma diminuição na temperatura máxima no DTG, o que pode estar relacionado a uma degradação facilitada da celulose devido a modificações estruturais que afetam sua estabilidade (ASMADI *et al.*, 2011, BREBU e VASILE, 2010), quando comparado ao tratamento com iPrOH na presença do catalisador Ni-Raney. Deve-se considerar, também, que a exposição da celulose favoreceu a ação enzimática e, conseqüentemente, o aumento no rendimento de glicose das amostras pré-tratadas, consistente com os resultados apresentados na Figura 5.9.

Com o objetivo de obter mais informações sobre a distribuição da lignina e a exposição da celulose nas amostras de bagaço pré-tratadas, foi realizada a análise de microscopia confocal (Figura 5.11). As imagens foram tratadas com o *software* ImageJ usando o modo *histogram stretching* para proporcionar maior contraste entre as estruturas. As imagens foram obtidas em diferentes regiões espectrais para observação da lignina e celulose. Portanto, a Figura 5.11 mostra a sobreposição de ambas as imagens. As imagens originais da microscopia sem o tratamento *histogram stretching* são fornecidas na Figura 5.12.

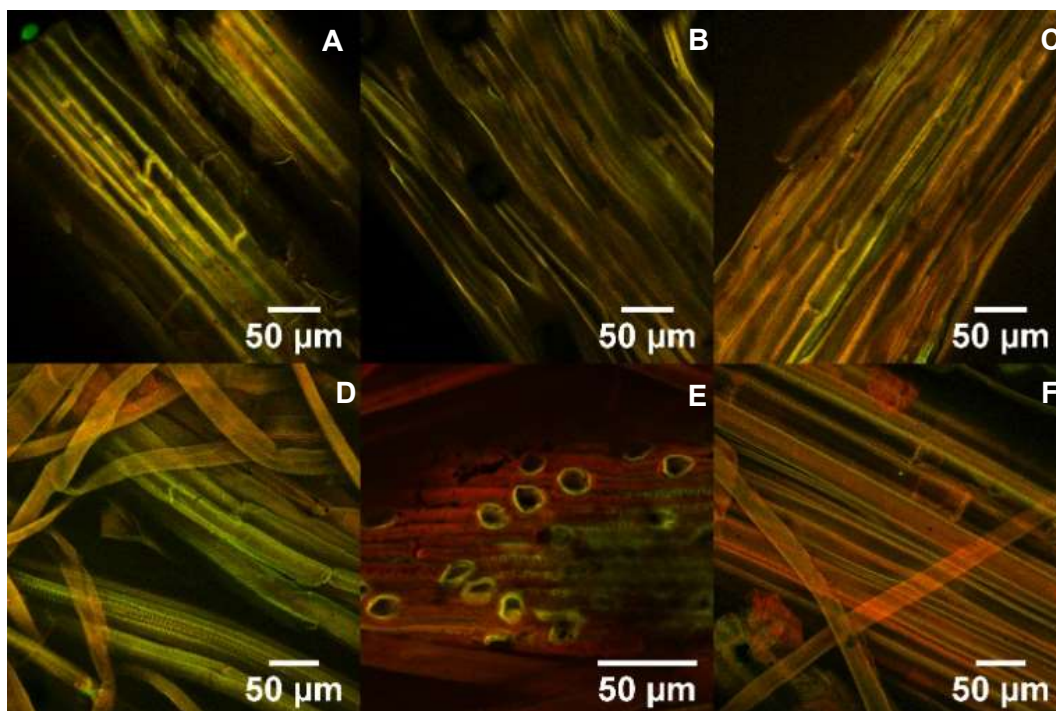


Figura 5.11. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço pré-tratadas processadas com o software no modo *histogram stretching*. Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) iPrOH, C) Ni+iPrOH, D) Mo₂C+iPrOH, E) Mo₂C/AC+iPrOH, F) Mo₂C/Al₂O₃+iPrOH

Pode-se observar que as estruturas da lignina (cor vermelha) e celulose (cor verde) estão praticamente intactas no bagaço não tratado, mostrando paredes celulares intactas. Após o tratamento, são observadas superfícies fibrosas e porosas, exceto o resíduo Ni+iPrOH, por apresentar uma superfície mais compacta. Além disso, as imagens não processadas (Figura 5.12) revelam que a superfície dos resíduos é coberta pela estrutura de lignina (vermelha), exceto pelo bagaço pré-tratado Mo₂C/AC+iPrOH que expõe a estrutura de celulose (verde). Na Figura 5.12 (E), é possível ver que esta é a única amostra em que a celulose está claramente exposta em sua superfície, correlacionando-se bem com os melhores rendimentos de hidrólise enzimática obtidos para este resíduo. Em particular, como mostra a Tabela 5.2, o tratamento com Mo₂C/AC+iPrOH resultou em um aumento na remoção de celulose e hemicelulose, mas os polissacarídeos restantes tornaram-se mais acessíveis à hidrólise.

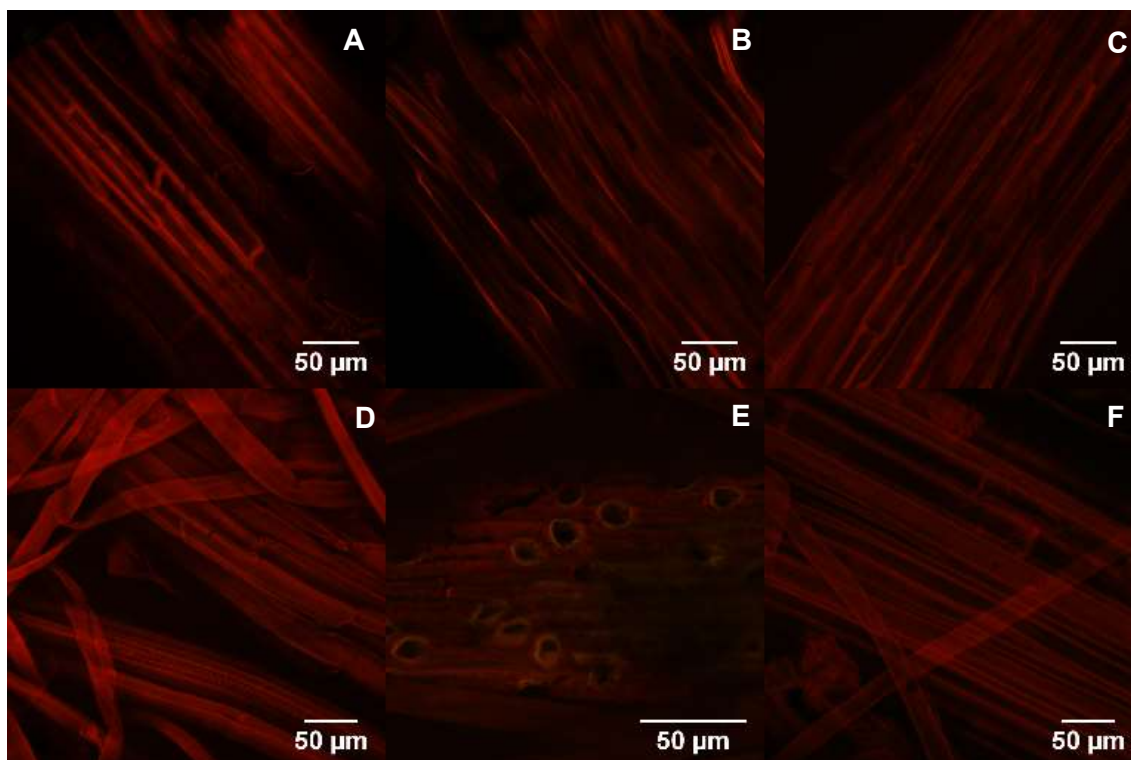


Figura 5.12. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço *in natura* e pré-tratadas. Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) iPrOH, C) Ni+iPrOH, D) Mo₂C+iPrOH, E) Mo₂C/AC+iPrOH, F) Mo₂C/Al₂O₃+iPrOH.

Além disso, correlacionando essas observações com os dados apresentados na Tabela 5.3, é possível concluir que as amostras derivadas de condições com alto teor de lignina apresentaram uma cor vermelha intensa (Figura 5.11, E e F). No entanto, nas condições que resultaram em baixo teor de lignina no resíduo de bagaço (Figura 5.11, C e D), também foi observada a predominância da cor vermelha em algumas áreas.

Essa observação também pode estar parcialmente relacionada a uma possível condensação e/ou repolimerização da lignina na superfície da celulose, tornando esse material menos suscetível ao ataque enzimático. Na reação, o solvente é o agente que separa a lignina da matriz lignocelulósica e quebra as ligações éter β -O-4, resultando na formação de intermediários fenólicos insaturados. O catalisador, por sua vez, é responsável pela hidrogenação das cadeias laterais insaturadas reativas dos intermediários de lignina que foram solubilizados, levando à formação de monômeros fenólicos estáveis e evitando reações indesejáveis de repolimerização (VAN DEN BOSCH, *et al.*, 2017). Ao correlacionar as imagens confocais e os resultados da

hidrólise enzimática, sugere-se que o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ possa ser um melhor agente de hidrogenação, evitando a repolimerização da lignina na superfície do bagaço pré-tratado e, conseqüentemente, favorecendo a hidrólise enzimática. Portanto, isso indica que não apenas o conteúdo, mas também a distribuição da lignina afeta a recalcitrância da parede celular com a despolimerização enzimática.

Resultado semelhante foi verificado por SANTO *et al.* (2018). Esses autores avaliaram as alterações composicionais e estruturais no bagaço da cana-de-açúcar causadas pelos tratamentos hidrotérmicos e/ou *Organosolv* (etanol). Eles descobriram que os tratamentos resultaram na degradação da lignina, rearranjo e deposição não homogênea de quantidades significativas de lignina na superfície do resíduo tratado.

Apesar da aparente baixa deslignificação, a hidrólise do bagaço tratado com $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ atingiu 67 % de rendimento de glicose ($13,7 \text{ g L}^{-1}$ de glicose). Esse é um resultado promissor, mostrando que a produção de bio-óleo a partir do bagaço pode estar associada à produção de etanol celulósico, dando um uso adequado a frações distintas da biomassa.

5.3 Beneficiamento (HDO) do bio-óleo – etapa 2

Conforme já discutido na primeira rota proposta (Seção 5.2), o bio-óleo obtido no tratamento *Organosolv* em presença do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ continha quantidades consideráveis de ácido, especialmente ácido acético, e o principal produto no bio-óleo obtido da reação $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ foi o 2,3-di-hidro-benzofurano ($121,8 \mu\text{g mg}^{-1}$, analito 11 - Figura 5.8). Esta substância pertence ao grupo dos aromáticos, e este grupo representou 71 % da concentração dos analitos detectados, conforme Tabela 5.6.

Os compostos aromáticos presentes nos bio-óleos são comumente atribuídos a produtos de lignina. Todavia, estes compostos contribuem para a carga de oxigênio no bio-óleo, e isto impede a sua utilização direta como combustíveis nos veículos de combustão interna. Logo, o bio-óleo deve ser beneficiado através da remoção do oxigênio por processos como a hidroxigenação, onde hidrogênio é adicionado em presença de um catalisador. Nesta parte da tese, serão apresentados os resultados da HDO do bio-óleo gerado no fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando o tratamento *Organosolv* catalítico em uma solução aquosa de isopropanol ($\text{iPrOH}:\text{H}_2\text{O}$, 70 %, v/v) e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ como catalisador a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. O catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ foi escolhido para as reações utilizando H_2 *ex situ* pois foi o que favoreceu produtos com melhores vantagens de uso, conforme já discutido anteriormente.

O cromatograma de íons totais (TIC) obtido por GC×GC-TOFMS do bio-óleo obtido após HDO, denominado Mo₂C/AC+iPrOH(2), é apresentada na Figura 5.13. Comparado ao bio-óleo precursor, o bio-óleo beneficiado com H₂ *ex situ* favoreceu a formação de álcoois, uma vez que a concentração desta classe de compostos aumentou de 23,3 para 81,8 µg mg⁻¹. Este efeito pode ser atribuído à hidrogenação de açúcares que produziu polióis (WANG *et al.*, 2016) como o propileno glicol (36,1 µg mg⁻¹, Tabela 5.7) e 1,2-pentanodiol (8,4 µg mg⁻¹, Tabela 5.7).

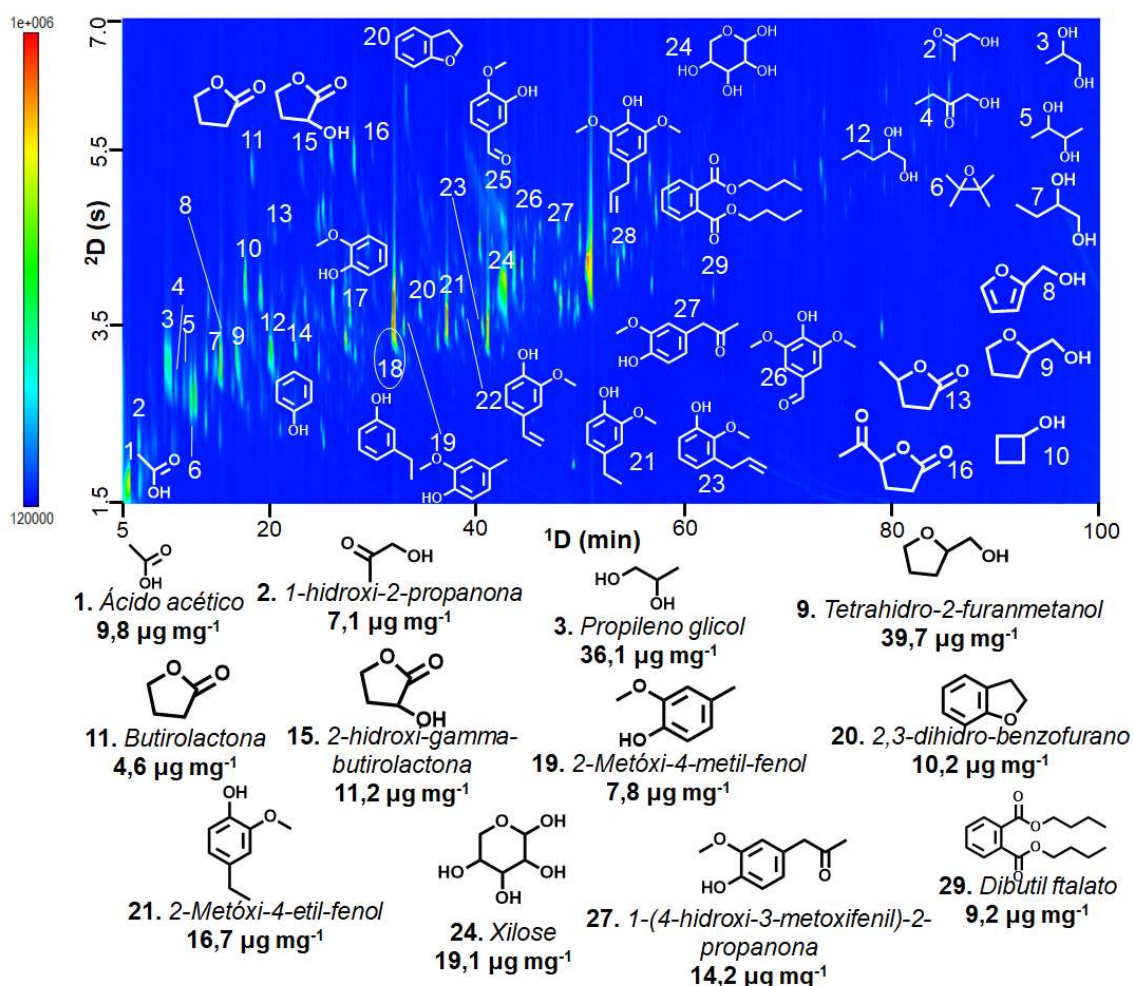


Figura 5.13. Cromatograma GC×GC-TOFMS da amostra do bio-óleo beneficiado (etapa 2), denominada Mo₂C/AC+iPrOH(2). As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

Apesar de álcoois terem sido produzidos pelo consumo de açúcares em presença de hidrogênio, não houve diminuição na concentração do açúcar xilose detectado no bio-óleo hidrotratado. Isto ocorreu possivelmente porque haviam açúcares polimerizados que impossibilitaram a detecção no bio-óleo precursor, porém, com o hidrotratamento, estas estruturas foram fragmentadas e, então, detectadas por

GC×GC-TOFMS no bio-óleo tratado. Na Tabela 5.7 foi observado também que o ácido acético, uma espécie altamente reativa, também diminuiu de 18,7 para 9,8 $\mu\text{g mg}^{-1}$ quando o bio-óleo foi hidrogenado e também contribuiu para a formação de álcoois. Por estas observações, já é possível notar que a hidrogenação catalítica favoreceu a remoção parcial de espécies reativas do bio-óleo.

A fim de facilitar a comparação dos resultados em uma única tabela, as Tabelas 5.6 e 5.7 representam os resultados do tratamento $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ e, também já são apresentados os resultados de todas reações de HDO realizadas neste trabalho.

Tabela 5.6. Concentração ($\mu\text{g mg}^{-1}$ bio-óleo-volatilizado⁻¹) das classes identificadas nas amostras de bio-óleos. Semiquantificação via GC×GC-TOFMS







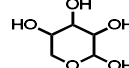
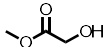
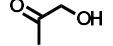
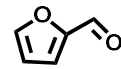


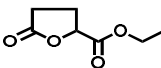
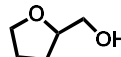


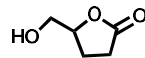

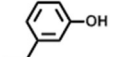

Grupo	Concentração ($\mu\text{g mg}^{-1}$ bio-óleo-volatilizado ⁻¹)* e (%)							
	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$		$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ (2)		$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ +H ₂ bagaço		$\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}$ +H ₂ palha	
	$\mu\text{g mg}^{-1}$	%	$\mu\text{g mg}^{-1}$	%	$\mu\text{g mg}^{-1}$	%	$\mu\text{g mg}^{-1}$	%
Ácidos	19,0	4	15,4	4	8,8	8	1,6	2
Álcoois e açúcares	23,3	5	81,8	22	23,4	22	31,6	30
Aldeídos	2,9	1	n.d.	0	n.d.	0	0,1	0
Cetonas	7,3	2	18,2	5	8,5	8	5,0	5
Éteres	0,4	0	7,4	2	1,0	1	0,3	0
Ésteres	26,2	5	1,1	0	0,4	0	1,0	1
Derivados furânicos	62,3	13	106,9	28	25,1	24	35,5	33
Aromáticos benzênicos	339,8	71	148,1	39	39,5	37	30,8	29
Hidrocarbonetos	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0	0,2	0
Total	481,3		378,8		106,7		106,3	
Fração volatilizada a 300 (°C)**	48		65		69		69	

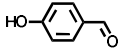
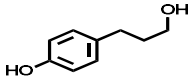
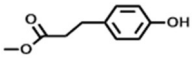
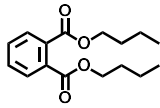
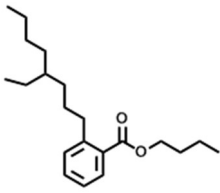

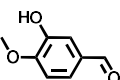
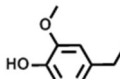
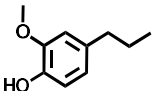
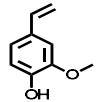
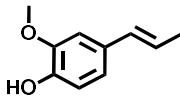
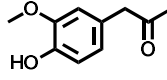
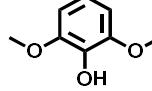
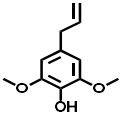
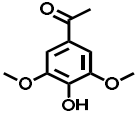
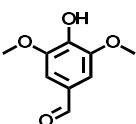
* Concentração: massa semi-quantificada do analito em relação à massa volatilizada de bio-óleo a 300 °C

** Análise termogravimétrica do bio-óleo

n.d. – não detectado

Tabela 5.7. Concentrações de alguns importantes analitos presentes nos bio-óleos (n.d. – não detectado)

Analito	Estrutura	Concentração do analito ($\mu\text{g mg}^{-1}$ bio-oil volatilizado)			
		Mo ₂ C/AC +iPrOH	Mo ₂ C/AC +iPrOH (2)	Mo ₂ C/AC +iPrOH+H ₂ bagaço	Mo ₂ C/AC +iPrOH+H ₂ palha
Ácidos					
Ácido acético		18,7	9,8	8,8	1,4
Álcoois e açúcares					
Propileno glicol		n.d.	36,1	8,3	20,7
2,3-Butanodiol		n.d.	5,6	3,2	0,7
1,2-Butanodiol		n.d.	2,5	2,2	3,6
1,2-Pentanodiol		n.d.	8,4	4,2	0,8
Amileno hidratado		3,4	n.d.	n.d.	n.d.
Xilose		18,2	19,1	0,1	0,4
Ésteres					
Hidroxi-metil ester-ácido acético		11,2	n.d.	n.d.	n.d.
Cetonas					
1-Hidroxi-2-propanona		1,7	7,1	3,1	n.d.
Derivados furânicos					
Furfural		29,2	n.d.	1,0	0,5
Furano		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2(5H)-furanona		7,7	3,2	0,3	0,4
Etil ester-5-oxotetrahydrofuran-2-ácido carboxílico		15,2	n.d.	n.d.	n.d.
Tetrahydro-2-furanmetanol		n.d.	39,7	n.d.	7,0
2,2-Dimetil-tetrahydrofurano		n.d.	n.d.	6,2	n.d.
2-Hidroxi-gama-butirolactona		n.d.	11,2	n.d.	n.d.
(S)-(+)-2',3'-Dideoxiribonolactona		n.d.	22,7	3,5	6,6
Aromáticos benzênicos					
Fenol		n.d.	6,8	0,5	1,1
3-Etilfenol		n.d.	7,9	n.d.	n.d.
2,3-Dihidro-benzofurano		121,8	10,2	n.d.	6,1

4-Hidroxi-benzaldeído		30,5	3,1	0,4	n.d.
3-(p-Hidroxifenil)-1-propanol		n.d.	n.d.	0,6	0,1
4-Hidroxi-metil ester-benzenopropanóico		1,6	7,2	n.d.	0,6
Dibutil fitalato		3,0	9,2	0,8	0,6
1,2-Benzenedicarboxílico ácido, mono(2-ethylhexil) ester		n.d.	8,4	0,4	0,9
2-Metoxi-fenol (Guaiacol)		5,0	8,2	1,9	1,7
3-Hidroxi-4-metoxi-benzaldeído		n.d.	3,0	1,2	0,7
4-Etil-2-metoxi-fenol		2,4	16,7	n.d.	0,1
2-Metoxi-4-propil-fenol		3,6	1,3	0,4	0,2
2-Metoxi-4-vinilfenol		51,5	4,2	0,3	n.d.
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol		15,4	1,0	1,9	0,5
2-Propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)		n.d.	14,2	n.d.	n.d.
2,6-Dimetoxi-fenol		10,3	n.d.	n.d.	2,0
2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol		24,5	17	4,2	1,0
1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona		13,8	1,4	0,4	0,2
4-Hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído		15,7	4,3	n.d.	1,9

Houve um aumento no conteúdo do grupo de derivados furânicos no bio-óleo tratado com hidrogênio ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}(2)$) quando comparado ao bio-óleo precursor, uma vez que o conteúdo desse grupo no bio-óleo aumentou de 13 para 28 % (Tabela 5.6). Possivelmente isto ocorreu devido à instabilidade dos analitos cetonas, aldeídos, ácidos, ésteres e álcoois ou condições reacionais que favoreceram a produção de compostos deste grupo dos furânicos (TALMADGE *et al.*, 2014). Além disso, possivelmente os analitos pertencentes a este grupo estavam altamente polimerizados no bio-óleo precursor e, portanto, não foram identificados.

Todavia, observa-se que o furfural presente no bio-óleo precursor ($29,2 \mu\text{g mg}^{-1}$, Tabela 5.7) não foi detectado no bio-óleo hidrogenado. Este composto provavelmente foi hidrogenado a tetrahydro-2-furanmetanol, por exemplo, encontrado em concentração considerável no bio-óleo tratado com H_2 ($39,7 \mu\text{g mg}^{-1}$, Tabela 5.7). A produção de tetrahydro-2-furanmetanol é vantajosa pois este é um solvente verde devido a degradabilidade, baixa toxicidade e favorável estabilidade quando comparado aos precursores compostos furânicos insaturados. Este solvente também pode ser usado para produzir di-hidropirano, piridina e tetra-hidrofurano, bem como 1,5-pentanodiol e 1,2-pentanodiol ($8,4 \mu\text{g mg}^{-1}$, Tabela 5.7), que são monômeros importantes na indústria de plásticos (CHUANG LI *et al.*, 2017).

Da Tabela 5.7 destaca-se a diminuição do produto 2,3-dihidro-benzofurano de $121,8$ para $10,2 \mu\text{g mg}^{-1}$ quando comparado ao bio-óleo precursor. Isto contribuiu consideravelmente para a forte redução na concentração do grupo classificado como aromáticos benzênicos (de 71 para 39 %) e, conseqüentemente, a redução da concentração total de analitos semi-quantificados. Além disso, não foram observados produtos da hidroxigenação total de aromáticos.

Em relação a estes resultados de hidrogenação parcial dos açúcares e a aparente não hidrogenação dos derivados de lignina, apontamos algumas possibilidades que dificultaram a hidroxigenação: reações de condensação térmica, tempo e seletividade do catalisador.

A formação de produtos de condensação térmica pode ter contribuído para a hidroxigenação incompleta do bio-óleo, especialmente dos compostos aromáticos. Reações de condensação térmica podem ocorrer em temperaturas inferiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e essas reações são favorecidas significativamente à medida que a temperatura da reação aumenta (WANG *et al.*, 2016), como no caso deste trabalho, que a reação foi conduzida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Aparentemente, a hidrogenação, mesmo que parcial, poderia suprimir as reações de condensação e, portanto, aumentar a estabilidade térmica do bio-óleo. Todavia, WANG *et al.* (2016) em um trabalho em que avaliaram a estabilização de um bio-óleo de pirólise de madeira com catalisador de

Ru/TiO₂ a 120-160 °C e atmosfera de H₂, concluíram que a celobiose quando não convertida totalmente em sorbitol, pode se tornar um problema a uma temperatura mais alta para o hidrotreatamento devido a condensação das espécies intermediárias. Logo, reações de hidrogenação catalítica estão em concorrência com as reações de polimerização (MERCADER e KOEHORST, 2011).

Ainda há o fator agravante do tempo, pois as reações de condensação ocorrem mais rapidamente (ordem de minutos) do que as reações de hidrotreatamento (ordem de dezenas de minutos) (VENDERBOCH *et al.*, 2010). Portanto, as possíveis reações paralelas de condensação/repolimerização não favoreceram a desoxigenação significativa do bio-óleo e produção de hidrocarbonetos durante as 3 h de reação. Provavelmente, um maior tempo de reação revelaria se as reações de hidrogenação poderiam sobressair sobre a reação de condensação.

Adicionalmente, o catalisador favoreceu a hidrogenação de derivados da holocelulose em detrimento da hidrogenação dos aromáticos derivados da lignina, uma vez que, como discutido anteriormente, houve produção de dióis a partir de açúcares em paralelo à despolimerização destes açúcares. Isto ocorreu possivelmente devido as diferenças estruturais que acarretaram em reatividade distinta do catalisador Mo₂C/AC na presença de H₂ *ex situ* frente à hidrodessoxigenação de cada fração lignocelulósica (KOHLLI *et al.*, 2019).

Uma observação semelhante foi relatada por DWIATMOKO *et al.* (2014) que avaliaram a ação dos derivados dos carboidratos sobre os derivados de lignina na HDO utilizando catalisadores de Ru (Ru/C e Ru/Al₂O₃). Guaiacol foi selecionado como um composto modelo representativo de derivados da lignina, enquanto furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), tetra-hidrofurano (THF), 2-metilfurano (2-MF), 2-furilmetilcetona (FMK), ácido acético, ácido propiônico, sorbitol e galactitol foram selecionados como possíveis compostos obtidos a partir de carboidratos. A HDO seguiu em uma autoclave de 100 mL e utilizaram 6,277 mmol de guaiacol na presença de 30 mL de água, 20 mg de catalisador, 40 bar H₂, 270-300 °C por 1 h a 800 rpm. A razão de furfural/guaiacol variou entre 0 e 1,54 (mol/mol) e os outros derivados de carboidratos em guaiacol foram de 1 (mol/mol).

Entre os muitos derivados possíveis de carboidratos, DWIATMOKO *et al.* (2014) observaram que o furfural e o 5-HMF inibiram a HDO do guaiacol fenólico derivado da lignina. Por exemplo, na reação de hidrodessoxigenação do guaiacol com Ru/C a 270 °C e ausência de furfural, a conversão de guaiacol foi de 98,1 % e os rendimentos de 0-O (compostos que não contêm átomo de oxigênio), 1-O (compostos com um átomo de oxigênio) e 2-O (com dois átomos de oxigênio) foram 49,8, 4,6 e 5,1 %, respectivamente. Quando furfural foi adicionado no valor de [furfural]/[guaiacol]

igual a 0,96 (mol/mol), a conversão de guaiacol e o rendimento dos 0-O caíram acentuadamente de 98 e 50 % para 28 e 14 %, respectivamente. Os rendimentos dos 1-O e 2-O aumentaram ligeiramente de 4,6 e 5,1 % para 13 e 5,9 %, respectivamente. Ao aumentar a concentração de furfural para [furfural]/[guaiacol] para 1,5 (mol/mol), a conversão de guaiacol diminuiu para 11 %, enquanto os rendimentos dos 0-O, 1-O e 2-O foram 6,6, 1,1, e 0,8 %, respectivamente. Nestes casos, a conversão do furfural foi de 100% e praticamente inalterada em todos os casos. Estes resultados confirmam que a reatividade do guaiacol foi suprimida pela presença de furfural na mistura de reação e que a reatividade do furfural não foi aparentemente afetada pelo guaiacol. Neste trabalho, os pesquisadores puderam concluir que a presença de furfural ou 5-HMF podem inibir o HDO de compostos derivados de lignina, uma vez que o efeito impeditivo do furfural ou do 5-HMF na reatividade do guaiacol pode contribuir para a adsorção preferencial desses derivados de carboidratos na superfície do rutênio. O mesmo pôde ter ocorrido no presente trabalho na reação de HDO usando o catalisador Mo₂C/AC.

5.4 Fracionamento do bagaço e palha de cana-de-açúcar pelo método *Organosolv* catalítico na presença de H₂ *ex situ* - HDO direta

5.4.1 Fracionamento e caracterização dos produtos de reação

Neste trabalho também foi realizado o fracionamento do bagaço da cana-de-açúcar pelo método *Organosolv* na presença do catalisador Mo₂C/AC simultaneamente ao HDO. Neste caso, além da fonte *in situ* de H₂ fornecida pelo solvente, 50 bar H₂ foram incorporados à reação de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar, amostra denominada Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ bagaço.

Dos analitos tentativamente identificados, o ácido acético (8,8 µg mg⁻¹) e propilenoglicol (8,3 µg mg⁻¹) são os analitos de maiores concentrações (Figura 5.14). Alta quantidade de dióis também foi observada no trabalho de CHANGZHI LI *et al.* (2012). Eles conduziram a conversão da madeira de bétula (1,0 g) com pressão inicial de 60 bar H₂, catalisador Ni-W₂C/AC (0,4 g) e água (100 mL) a 235 °C por 4 h. Com base na quantidade de holocelulose, os carboidratos foram convertidos em etileno glicol e outros dióis com um rendimento total de até 75,6 %.

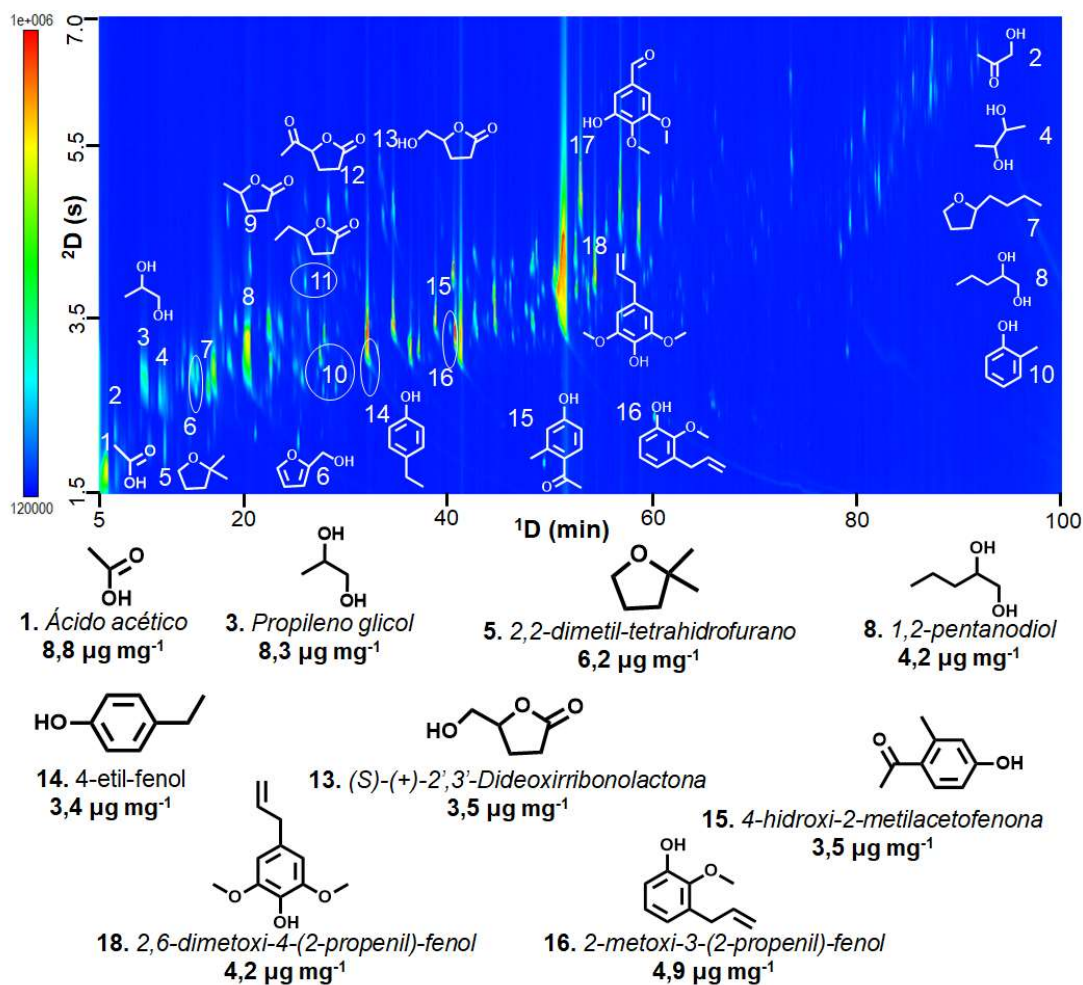


Figura 5.14. Cromatograma GC \times GC-TOFMS da amostra de bio-óleo obtida do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via processo *Organosolv* catalítico na presença de H_2 *ex situ*, denominada $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}+\text{H}_2$ bagaço. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

Nas Tabelas 5.8 e 5.9, observa-se que o H_2 molecular favoreceu a designificação, aumentando de 14 para 69 %. Além disso, não favoreceu a degradação dos açúcares, pois 75 % e 34 % da celulose e hemicelulose, respectivamente, permaneceram no bagaço pré-tratado, quantidade expressivamente maior do que no resíduo obtido do tratamento sem H_2 molecular (31 e 15 % de celulose e hemicelulose, respectivamente). Na Tabela 5.8 foi rerepresentado o resultado do tratamento *Organosolv* catalítico com $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$ na ausência de H_2 *ex situ* (da Tabela 5.2) para facilitar a comparação dos resultados. Visando o uso de todos os resíduos gerados em uma biorrefinaria onde a matéria-prima é a cana-de-açúcar, a fragmentação da palha também foi avaliada pela reação direta de HDO (amostra denominada $\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}+\text{iPrOH}+\text{H}_2$ palha). A designificação foi de 77 % e uma fração considerável de celulose foi retida na palha pré-tratada.

Tabela 5.8. Fração recuperada (%) após reação de *Organosolv* no bagaço com solução de isopropanol na presença do catalisador Mo₂C/AC (Mo₂C/AC+iPrOH bagaço) e na presença de H₂ *ex situ* (Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ bagaço), bem como o tratamento da palha na presença de H₂ *ex situ* (Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ palha)

	Mo ₂ C/AC+iPrOH*	Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂ bagaço	Mo ₂ C/AC+iPrOH+H ₂ palha
Fração bio-óleo (%)	34	23	22
Fração sólida (%)	36	50	48
Deslignificação (%)	14	69	77
Fração recuperada no resíduo sólido em comparação com a biomassa inicial* (% , m/m)			
Celulose	31	75	80
Hemicelulose	15	34	44

* Tratamento e resultado igualmente apresentado na Tabela 5.2

** Bagaço *in natura*: 39,9 % celulose, 25,7 % hemicelulose, 22,5 % lignina total (Tabela 5.3); Palha *in natura*: 31,5 % celulose, 23,7 % hemicelulose, 23,1 % lignina total (Tabela 5.9);

Os grupos identificados e quantificados no fracionamento da palha (Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ palha, Figura 5.15) foram semelhantes ao do bio-óleo obtido da reação com o bagaço. No entanto, a Tabela 5.7 mostra que a quantidade de propileno glicol aumentou de 8,3 para 20,7 µg mg⁻¹ e houve formação de tetrahydro-2-furanometanol (7,0 µg mg⁻¹) e 2,3-dihidro-benzofurano (6,1 µg mg⁻¹) que não foram detectados no bio-óleo da reação com bagaço.

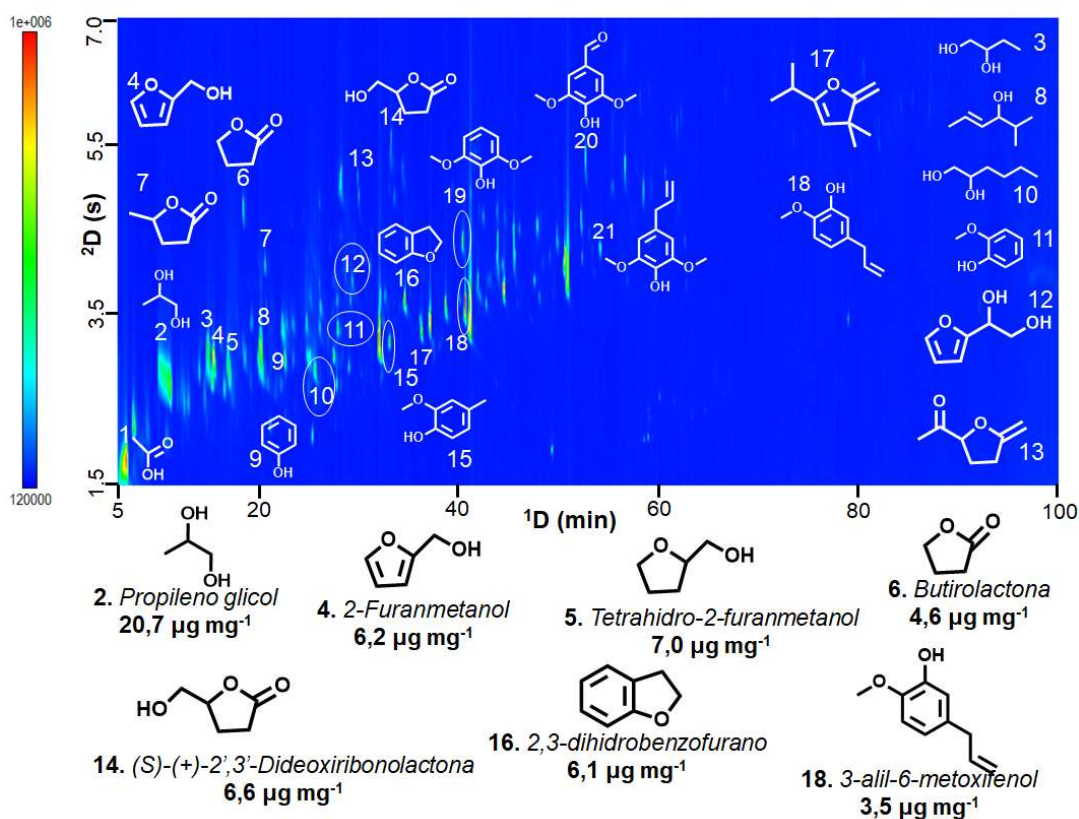


Figura 5.15. Cromatograma GCxGC-TOFMS da amostra de bio-óleo obtida do tratamento da palha de cana-de-açúcar via processo *Organosolv* catalítico na presença de H₂ *ex situ*, denominada Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ palha. As estruturas químicas dos principais analitos estão destacados no cromatograma

Tabela 5.9. Frações sólidas e bio-óleos formados nas reações, e composição das frações dos resíduos sólidos

	Bagaço <i>in natura</i>	Mo₂C/AC+iPrOH	Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ Bagaço	Palha <i>in natura</i>	Mo₂C/AC+iPrOH+H₂ palha
Fração bio-óleo (%)	-	34	23	-	22
Fração sólida (%)	-	36	50	-	48
Designificação* (%)	-	14	69	-	77
Composição da fração sólida (% m/m)					
Celulose	39,90 ± 1,29	35,08 ± 2,17	60,26 ± 0,16	31,46 ± 0,61	52,40 ± 0,08
Hemicelulose	25,69 ± 0,96	10,71 ± 0,04	17,54 ± 0,06	23,71 ± 1,05	21,92 ± 0,39
Xilose	22,68 ± 0,82	10,71 ± 0,04	15,84 ± 0,05	19,00 ± 0,27	19,58 ± 0,18
Galactose	1,15 ± 0,09	±	1,60 ± 0,01	1,53 ± 0,25	1,67 ± 0,16
Arabinose	1,86 ± 0,05	±	0,10 ± 0,00	3,32 ± 0,54	0,68 ± 0,06
Manose	-	-	-	-	-
Lignina total	22,54 ± 0,57	54,34 ± 7,35	14,10 ± 0,10	23,10 ± 0,47	10,94 ± 0,71
Lignina insolúvel em ácido	18,98 ± 0,45	54,34 ± 7,35	14,10 ± 0,10	19,60 ± 0,32	10,94 ± 0,71
Lignina solúvel em ácido	3,56 ± 0,12	-	-	3,50 ± 0,15	-
Extrativos	4,96 ± 0,48	-	-	14,36 ± 1,95	-
Cinzas totais	0,93 ± 0,05	0,17 ± 0,03	0,30 ± 0,03	8,47 ± 0,51	6,32 ± 0,01
Total	94,02 ± 3,35	100,29 ± 9,59	92,20 ± 0,34	101,10 ± 4,59	91,58 ± 1,19

* considerando lignina insolúvel em ácido (lignina Klason)

XIA *et al.* (2016) estudaram o fracionamento e a hidrodessoxigenação de sete tipos diferentes de serragem de madeira (*softwood* e *hardwood*) usando Pt/NbOPO₄ como catalisador e 50 bar H₂ a 190 °C e 20 h. Eles não quantificaram as frações lignocelulósicas na biomassa pré-tratada, mas relataram que recuperaram aproximadamente 30 % (m/m) do resíduo sólido nas reações feitas com madeiras do tipo *softwood* e aproximadamente 15 % nas reações com madeiras do tipo *hardwood*. Foi obtido cerca de 20 % de rendimento total de alcanos líquidos em todas as madeiras. Esses resultados diferiram do presente trabalho, pois aqui, nas reações que empregavam 50 bar H₂, foram recuperados cerca de 50 % da biomassa pré-tratada e a produção total de bio-óleo foi próxima de 20 %. Essas diferenças podem ser atribuídas ao tipo da biomassa, uma vez que a lignina nas gramíneas, como a cana-de-açúcar, é menos suscetível à reação que a lignina da madeira *hardwood* (BARBOSA *et al.*, 2008, JONGERIUS *et al.*, 2013).

Ao contrário do trabalho de XIA *et al.* (2016), o presente estudo não favoreceu a produção de hidrocarbonetos. As reações de HDO direta podem não ter sido favorecidas devido às reações de condensação, pois a baixa formação do analito 2,3-dihidro-benzofurano é uma indicação de que a polimerização de furano foi favorecida (HU *et al.*, 2016). Como discutido anteriormente nos resultados do bio-óleo Mo₂C/AC+iPrOH(2), as reações de polimerização podem ser favorecidas pela elevação da temperatura, bem como devido à formação de ácido em fase aquosa (WANG *et al.*, 2016, HU *et al.*, 2013, MERCADER e KOEHORST, 2011).

Para elucidar os papéis do ácido fórmico, acético e fenol nas reações de condensação, HU *et al.* (2013) realizaram testes catalíticos com levoglucosano na presença dos ácidos, catalisador comercial Amberlyst 70, metanol, e temperatura entre 90-190 °C, 30 min e 1 bar N₂. Os ácidos carboxílicos não reagiram diretamente com outros compostos para polimerizar. No entanto, eles foram os catalisadores das reações de condensação. O ácido fórmico e o ácido acético têm pKa (acidez) diferentes e foram vistos como apresentando capacidades bem diferentes de catalisar as reações de polimerização. O levoglucosano tendeu a sofrer hidrólise para formar glicose, enquanto a glicose continuou a sofrer reações de desidratação ou condensação (retro-aldol). Os derivados de açúcar apresentaram alta suscetibilidade a polimerização, especialmente na presença de ácido carboxílico ou mesmo fenólicos. Dentre eles, furano e furfural apresentaram as maiores tendências à polimerização, o que esteve intimamente relacionado às ligações π conjugadas, que são os alvos dos reagentes eletrofílicos. Os compostos fenólicos também foram reativos à polimerização e também contribuíram como catalisadores para as reações catalisadas por ácidos, embora não fossem tão eficientes quanto os ácidos carboxílicos para promover a

polimerização. Assim, alguns pré-tratamentos focados em certos grupos funcionais de compostos altamente reativos, como furfural e vanilina, são necessários para a estabilização do bio-óleo.

Adicionalmente, quando comparado o presente trabalho ao de XIA *et al.* (2016) apresentado anteriormente, o tempo de reação de 3 h do presente trabalho pôde não ter sido suficiente. De fato, há trabalhos que mostram a eficiência do catalisador Mo₂C/AC em reação de HDO em pequenos tempos de reação, como é o caso de HAN *et al.* (2011b) que trataram óleos vegetais (soja, milho, oliva, girassol) em hexano e alcançaram até 88 % de rendimento de hidrocarbonetos em 4 h de reação. Porém, o presente trabalho teve um fator agravante que foi a presença considerável de ácidos em meio aquoso e que possivelmente acarretaram a desativação do catalisador devido a lixiviação (SÁBADA *et al.*, 2015, ANDERSSON e BERGSTRÖM, 2000). Dos dois trabalhos que descreveram a desativação de catalisadores de carbeto por lixiviação (JI *et al.*, 2012, LI *et al.*, 2012), ambos usavam catalisadores suportados em carbono e água como solvente. Logo, o ácido na presença de água, seja como solvente ou das reações parciais de hidredesoxigenação, pode ter favorecido a lixiviação, uma vez que a interação entre a fase carbídica e o suporte de carbono não é garantida e, somado à combinação com o solvente polar, pode ser motivo para a lixiviação observada (MACEDO *et al.*, 2015).

Somado a estes fatores e como já discutido anteriormente, a presença de derivados dos açúcares pode ter inibido a HDO de derivados da lignina (DWIATMOKO *et al.*, 2014). Destes resultados de caracterização do bio-óleo, observa-se que a proposta de HDO direta não apresentou vantagem frente ao processo multi-etapas no âmbito de obter um bio-óleo desoxigenado. Todavia, há produtos que são plataformas químicas e agregam valor ao bio-óleo. Dentre eles, destacam-se os cumarans representados pelo 2,3-dihidrobenzofurano encontrado na maioria dos bio-óleos produzidos neste trabalho. Estes compostos heterocíclicos contendo oxigênio têm ampla variedade de aplicações farmacêuticas, industriais e médicas. Os cumarans têm atividade antituberculínica e anti-HIV. A estrutura de dihidrobenzofurano é parte da estrutura de compostos que são agentes anti-leucêmico (megapodiol), anticancerígenos (conocarpan) e antibióticos (furaquinocinas) (ILYA *et al.*, 2018).

5.4.2 Hidrólise enzimática e caracterização do bagaço pré-tratado

Na biomassa recuperada após o pré-tratamento, ainda existiram porções celulósicas que puderam ser hidrolisadas em glicose e subsequentemente

fermentadas em etanol (SANT'ANA DA SILVA *et al.*, 2016) ou convertidas em outros produtos de interesse. O uso total de matéria-prima na biorrefinaria agrega valor à produção. Por esse motivo, foi também proposta a avaliação da hidrólise enzimática do bagaço e palha pré-tratadas com celulases. A Figura 5.16 mostra os resultados do rendimento de glicose em função do tempo da hidrólise enzimática das amostras de bagaço e palha não tratadas e após os tratamentos.

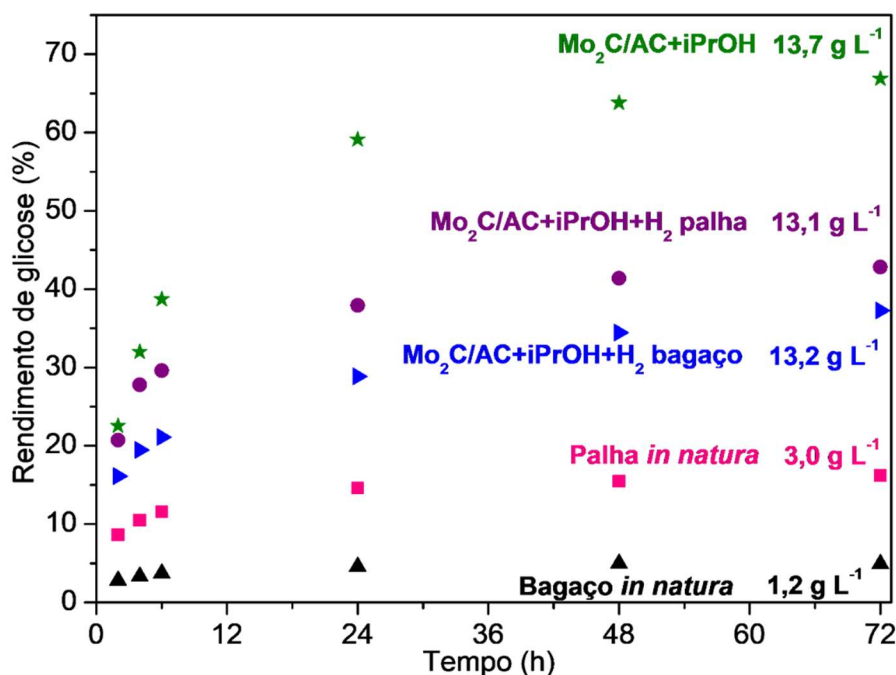


Figura 5.16. Rendimento de glicose obtido na hidrólise enzimática do bagaço e palha de cana-de-açúcar, não tratados e pré-tratados após tratamento *Organosolv* usando solução aquosa de isopropanol (iPrOH) na presença do catalisador Mo₂C/AC e H₂ *ex situ*. Os valores em g L⁻¹ referem-se à concentração de glicose

Como previsto, o bagaço e palha não tratados apresentaram baixo rendimento de glicose, ~ 5 e 15 % (72 h), respectivamente, devido à estrutura praticamente intacta da celulose. No entanto, a biomassa pré-tratada foi mais adequada para a hidrólise enzimática. Como já analisado, o bagaço pré-tratado da reação *Organosolv* catalítica sem adição de H₂ *ex situ* obteve o maior rendimento (~ 67 %) e concentração de glicose (13,7 g L⁻¹). No entanto, a concentração de glicose liberada na hidrólise proveniente da reação na presença de H₂ *ex situ* do bagaço (13,2 g L⁻¹) e da palha (13,1 g L⁻¹) é muito próxima daquela do resíduo da reação sem adição de H₂ *ex situ*, mesmo com baixos rendimentos de glicose (~ 37 e 43 %, respectivamente). Isso ocorre porque a maior parte da glicose foi removida na reação Mo₂C/AC+iPrOH, enquanto a reação na presença de H₂ *ex situ* reteve a glicose no resíduo sólido.

Todavia, o rendimento de glicose para o bagaço da Mo₂C/AC+iPrOH foi maior, possivelmente porque a superfície da glicose estava mais disponível.

Para observar o arranjo estrutural da lignina e celulose em amostras não tratadas e comparar com amostras pré-tratadas, foi realizada uma análise microscópica confocal. Imagens foram obtidas em diferentes regiões espectrais para lignina (cor vermelha) e celulose (cor verde) e a Figura 5.17 mostra a mesclagem entre esses espectros para cada amostra. As imagens foram tratadas com o *software* usando o *histogram stretching* para proporcionar maior contraste entre as estruturas.

Observa-se que as estruturas de lignina e celulose estão praticamente intactas no bagaço não tratado (Figura 5.17-A) e palha (Figura 5.17-D), sem aberturas nas paredes lignocelulósicas. Após o tratamento, são observadas superfícies fibrosas e porosas. A cor amarela representa a sobreposição das estruturas de celulose (verde) e lignina (vermelho), exceto o bagaço pré-tratado pela reação *Organosolv* catalítica (sem adição de H₂ *ex situ* – Mo₂C/AC+iPrOH) que expõe a estrutura da celulose (verde, Figura 5.17-B) mais separadamente da lignina.

Correlacionando essas imagens microscópicas confocais com os resultados da hidrólise enzimática, o bagaço pré-tratado da reação Mo₂C/AC+iPrOH (Figura 5.17-B) apresentou a maior intensidade de cor vermelha, porque foi o resíduo que perdeu mais açúcar no pré-tratamento. No entanto, apresenta a estrutura celulósica mais exposta e isso favoreceu o maior rendimento de glicose. Todavia, o bagaço e a palha pré-tratados com adição de H₂ *ex situ* (Figura 5.17-C e 5.17-E, respectivamente) apresentaram uma mistura das estruturas, sem isolar a celulose da lignina. Essa mistura resultou em uma cor mais amarela e apresentou maior dificuldade no processo de hidrólise enzimática em relação ao bagaço pré-tratado sem adição de H₂ *ex situ* (Figura 5.17-B).

Destes resultados de hidrólise enzimática, observa-se que os resíduos gerados das reações de HDO apresentaram concentração de glicose (g L⁻¹) próxima ao resíduo reação *Organosolv* catalítica sem adição de H₂ *ex situ*. Ou seja, na hidrólise enzimática, a reação de HDO direta nas condições propostas não apresentou vantagem frente à proposta multi-etapas.

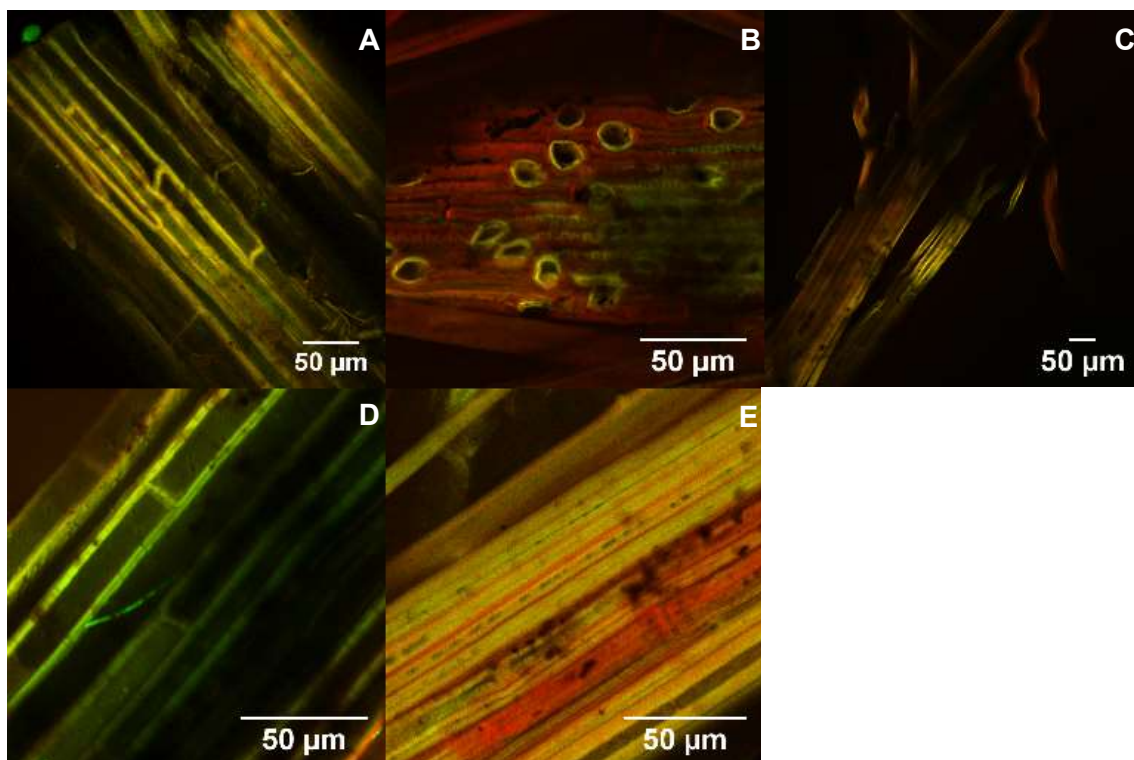


Figura 5.17. Micrografias confocais da distribuição de celulose e lignina em amostras de bagaço pré-tratadas processadas com o software no modo *histogram stretching*. Sinais fluorescentes vermelhos identificam a estrutura da lignina e sinal verde identifica a estrutura da celulose. Resíduos: A) bagaço não tratado, B) bagaço do tratamento Mo₂C/AC+iPrOH, C) bagaço do tratamento Mo₂C/AC+iPrOH+H₂, D) palha não tratada, E) palha do tratamento Mo₂C/AC+iPrOH+H₂

6 CONCLUSÃO

Nas reações sem adição de H₂ *ex situ*, é possível concluir que:

- 1) O tratamento do bagaço de cana-de-açúcar via processo *Organosolv* catalítico gerou produtos com características diferentes, dependendo do tipo de catalisador utilizado na reação;
- 2) O uso de álcool como solvente da reação favoreceu a produção principalmente de 2,3-dihidro-benzofurano, enquanto o emprego do catalisador Ni-Raney favoreceu a produção de ácidos, álcoois e principalmente furanos, furanonas e furfurais;
- 3) Quando os catalisadores de carbeto foram utilizados, foi obtida uma menor produção de ácido e álcool quando comparado ao catalisador comercial de Ni-Raney;
- 4) Particularmente, a fragmentação da biomassa empregando catalisador Mo₂C/AC favoreceu a produção de um bio-óleo rico em compostos fenólicos, além de outras moléculas importantes a serem aplicadas como plataformas químicas;
- 5) O tratamento com Mo₂C/AC gerou um bagaço pré-tratado que foi prontamente hidrolisado por celulasas em testes de hidrólise enzimática, produzindo rendimento e concentração de glicose de 67 % e 13,7 g L⁻¹, respectivamente;

Nas reações com adição de H₂ *ex situ*, é possível concluir que:

- 6) O uso de H₂ molecular nos tratamentos diminuiu a concentração de aromáticos e total de analitos detectados;
- 7) Possivelmente, o catalisador Mo₂C/AC é mais apto à hidrodesoxigenação de açúcares e derivados, do que estruturas fenólicas;
- 8) As condições reacionais de HDO não foram efetivas na formação de hidrocarbonetos;
- 9) Por fim, o catalisador Mo₂C/AC é promissor para a valorização de diferentes frações de biomassa, e produção de bio-óleo contendo importantes componentes de plataformas químicas.

7 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- 1) Avaliar a lixiviação do catalisador Mo₂C/AC em reações alimentadas com e sem água. Avaliar por espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP);
- 2) Verificar a polimerização do bio-óleo através da sua distribuição de massa molecular via cromatografia de permeação em gel (GPC) e espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e/ou carbono (¹H-NMR e/ou ¹³C-NMR);
- 3) Repetir reação de HDO de moléculas modelo derivadas da holocelulose e/ou lignina para avaliar se há inibição da reação de HDO da lignina na presença de derivados de açúcares;
- 4) Aumentar o tempo das reações de HDO (sugestão de 20 h), para avaliar se as reações de hidrogenação sobressaem às reações de condensação;
- 5) Assim como foi feita a especificação e semi-quantificação do bio-óleo, fazer também o mesmo para as fases gasosa e aquosa formadas;
- 6) Avaliar a eficiência da HDO por Análise Elementar;
- 7) Encontradas melhores condições reacionais, testar a reciclabilidade do catalisador.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A *cana-de-açúcar*. Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/Cana-de-Acucar>> Acesso em 21 jun. 2017, 16:01:23.
- ADNEY, B., BAKER, J., "Measurement of cellulose activities laboratory analytical procedure", **Technical Report NREL/TP-510-42628**, National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- AHO, A., SALMI, T., MURZIN, D. Y., "Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 5, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- ANDERSSON, K. M., BERGSTRÖM, L., "Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water", **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials** v. 18, pp. 121-129, 2000.
- ANNEE, J. H. J.; RUYTER, H. P. "Process for Producing Hydrocarbon contain Liquids from Biomass". **European patent** number 0204354, 1986.
- ANSANAY, Y., KOLAR, P., SHARMA-SHIVAPPA, R. R., *et al.*, "Niobium oxide catalyst for delignification of switchgrass for fermentable sugar production", **Industrial Crops and Products** v. 52, pp. 790-795, Nov. 2014.
- ARCHIBALD, F. S., BOURBONNAIS, R., JURASEK, L., *et al.*, "Kraft pulp bleaching and delignification by *Trametes versicolor*", **Journal of Biotechnology** v. 53, n. 2-3, pp. 215-236, Abr. 1997.
- ARGUN, H., ONARAN, G., "Delignification of vineyard pruning residues by alkaline peroxide treatment", **Industrial Crops and Products** v.74, pp. 697-702, Jun. 2015.
- ASMADI, M., KAWAMOTO, H., SAKA, S., "Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 92, n. 2, pp. 417-425, Ago. 2011.
- AZADI, P., INDERWILDI, O. R., FARNOOD, R., *et al.*, "Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review". **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 21, pp. 506-523, 2013.
- BAEZA, J., URIZAR, S., ERISMANN, N. M. *et al.*, "Organosolv pulping – V: Formic Acid delignification of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus grandis*", **Bioresource Technology** v. 37, n. 1, pp. 1-6, 1991.
- BAIN, R. L. **Biomass Gasification Overview**. In: NREL National Renewable Energy Laboratory, US DOE United State Department of Energy, pp. 48, 2004.
- BARBOSA, L. C. A., MALTHA, C. R. A., SILVA, V. L., "Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à

- cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM)", **Química Nova** v. 31, pp. 2035-2041, 2008.
- BARONETTI, G., BRIAND, L., SEDRAN, U., *et al.*, "Heteropolyacid-based catalysis. Dawson acid for MTBE synthesis in gas phase". **Applied Catalysis A: General** v. 172, pp. 265-272, 1998.
- BARROS, J. A. S., KRAUSE, M. C., LAZZARI, E., *et al.*, "Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the *Saccharum* Complex", **Microchemical Journal** v. 137, pp. 30-36, 2018.
- BAYERBACH, R., NGUYEN, V. D., SCHURR, U., *et al.*, "Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 77, n. 2, pp. 95-101, Abr. 2006.
- BEECK, B. O., DUSSELIER, M., GEBOERS, J., *et al.*, "Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes", *Energy & Environmental Science* v. 8, n. 1, pp. 230-240, 2015.
- BEN, H., RAGAUSKAS, A. J., "Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization", **Bioresource Technology** v. 147, pp. 577-584, Nov. 2013.
- BIANCHI, O., CASTEL, C. D., OLIVEIRA, R. V. B., "Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA", **Polímeros** v. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.
- BINDER, J. B., RAINES, R. T., "Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals", **Journal American Chemical Society** v. 131, n. 9, pp. 1979-1985, Jan. 2009.
- BOMTEMPO, J. V., SOARES, G. "Por que as primeiras plantas comerciais de etanol 2G são quase experimentais?" Disponível em <<https://infopetro.wordpress.com/2016/10/19/por-que-as-primeiras-plantas-comerciais-de-etanol-2g-sao-quase-experimentais/>> Acesso em 03 abr. 2018, 17:03:20.
- BOULLOSA-EIRAS, S., LØDENG, R., BERGEM, H., "Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts", **Catalysis Today** v. 223, pp. 44-53, 2014.
- BREBU, M., VASILE, C., "Thermal degradation of lignin – A Review", **Cellulose Chemistry and Technology** v. 44, n. 9, pp. 353-363, 2010.

- BREGADO, J. L., SECCHI, A. R., TAVARES, F. W., *et al.*; “Amorphous paracrystalline structures from native crystalline cellulose: A molecular dynamics protocol”, **Fluid Phase Equilibria** v. 491, pp. 56-76, Mar. 2019.
- BRIDGEMAN, T. G., DARVELL, L.I., JONES, J. M., *et al.*, “Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops”. **Fuel** v. 86, n. 1-2, pp. 60-72, Jan. 2007.
- BRIENZO, M., FIKIZOLO, S., BENJAMIN, Y., *et al.*, “Influence of pretreatment severity on structural changes, lignin content and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse samples”, **Renewable Energy** v. 104, pp. 271-280, Abr. 2017.
- CAI, C. M., NAGANE, N., KUMAR, R., *et al.*, “Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy” **Green Chemistry** v. 16, pp. 3819-3829, Jun. 2014.
- CARA, C., RUIZ, E., BALLESTEROS, I., *et al.*, “Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by steam explosion and alkaline peroxide delignification”, **Process Biochemistry** v. 41, n. 2, pp. 423-429, 2006.
- CASTRO, A. M., PEREIRA Jr., N., “Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais”, **Química Nova** v. 33, n. 1, pp. 181-188, 2010.
- CATTELAN, L., YUEN, A. K. L., LUI, M. Y., *et al.*, “Renewable aromatics from Kraft lignin with molybdenum-based catalysts”, **ChemCatChem** v. 9, n. 14, pp. 2717-2726, 2017.
- CHAKAR, F. S., RAGAUSKAS, A. J., *et al.*, “Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry”, **Industrial Crops and Products** v. 20, pp. 131-141, 2004.
- CHANDEL, A. K., ALBARELLI, J. Q., SANTOS, D. T., *et al.*, “Comparative analysis of key technologies for cellulosic ethanol production from Brazilian sugarcane bagasse at a commercial scale”, **Biofuels, Bioproducts & Biorefining** v. 13, pp. 994-1014, 2019.
- CHANDEL, A. K., GARLAPATI, V. K., SINGH, A. K., *et al.*, “The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization”, **Bioresource Technology** v. 164, pp. 370-381, Jun. 2018.
- CHEN, C. –J., LEE, W. –S., BHAN, A., “Mo₂C catalyzed vapor phase hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compound mixtures to aromatics under ambient pressure”, **Applied Catalysis A: General** v. 510, 42-48, 2016b.
- CHEN, C.L., CAPANEMA, E. A., GRACZ, H. S., “Comparative studies on the delignification of pine Kraft-Anthraquinone pulp with hydrogen peroxide by

- binucleus Mn(IV) complex catalysis”, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 51, n. 7, pp. 6223-6232, Fev. 2003a.
- CHEN, C.L., CAPANEMA, E. A., GRACZ, H. S., “Reaction mechanisms in delignification of pine Kraft-AQ pulp with hydrogen peroxide using Mn(IV)-Me₄DTNE as catalyst”, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 51, n. 7, pp. 1932-1941, Fev. 2003b.
- CHEN, L., KORÁNYI, T. I., HENSEN, E. J. M., “Transition metal (Ti, Mo, Nb, W) nitride catalysts for lignin depolymerisation”, **Chemical Communication** v. 52, pp. 9375-9378, 2016.
- CHEN, M., ZHAO, J., XIA, L., “Comparison of four different chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility”, **Biomass and Bioenergy** v. 33, n. 10, pp. 1381-1385, Jun. 2009.
- CHEN, W. H., YE, S. C., SHEEN, H. K., “Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment”, **Applied Energy** v. 93, pp. 237-244, 2012.
- CHEN, Z., LONG, J., “*Organosolv* liquefaction of sugarcane bagasse catalyzed by acidic ionic liquids”, **Bioresource Technology** v. 214, pp. 16-23, Abr. 2016.
- CHESI, C., CASTRO, I. B. D., CLOUGH, M. T., *et al.*, “The influence of hemicellulose sugars on product distribution of early-stage conversion of lignin oligomers catalysed by Raney Nickel”, **ChemCatChem** v. 8, pp. 2079-2088, 2016.
- CLIFTON-BROWN, J. C.; LEWANDOWSKI, L., “Screening *Miscanthus* genotypes in field trials to optimize biomass yield and quality in Southern Germany”, **European Journal of Agronomy**, v. 16, n. 2, pp. 97-110, Mar. 2002.
- Como é feito o processamento da cana-de-açúcar nas usinas.* Disponível em: <
<https://www.novacana.com/n/cana/safra/conab-dados-finais-2016-17-levantamento-safra-2017-18-cana-de-acucar-180417//>> Acesso em 29 nov. 2017, 17:43:00.
- CORMA, A., GARCIA, H., “Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems”, **Chemical Reviews** v. 102, pp. 3837-3892, 2002.
- CRESTINI, C., CRUCIANELLI, M., ORLANDI, M., *et al.*, “Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers”, **Catalysis Today** v. 156, pp. 8-22, Mai. 2010.

- CUNHA, F. M., KREKE, T., BADINO, A. C., *et al.*, “Liquefaction of sugarcane bagasse for enzyme production”, **Bioresource Technology** v. 172, pp. 249-252, Nov. 2014.
- DALLÜGE, J., BEENS, J., BRINKMAN, U. A. T., “Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool”, **Journal of Chromatography A** v. 1000, pp. 69-108, 2003.
- DAWANGE, M., GALKIN, M. V., SAMEC, J. S. M., “Selective aerobic benzylic alcohol oxidation of lignin model compounds: Route to aryl ketones”, **ChemCatChem** v. 7, pp. 401-404, 2015.
- DEUSS, P. J., SCOTT, M., TRAN, F., *et al.*, “Aromatic Monomers by in Situ Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin”, **Journal of the American Chemical Society** v. 137, n. 23, pp. 7456-7467, 2015.
- DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., *et al.*, “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts”, **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry** pp. 34, Apr. 2009.
- Developing standard laboratory analytical procedures (NREL LAPs)*. Disponível em: <http://www.nrel.gov/biomass/biomass_characterization.html> Acesso em: 04 jan. 2016, 20:31:27.
- DICKERSON, T., SORIA, J., “Catalytic Fast Pyrolysis: A Review”, **Energies** v. 6, n. 1, pp. 514-538, Jan. 2013.
- DIEP, N. Q., SAKANISHI, K., NAKAGOSHI, N. *et al.*, “Biorefinery: concepts, current status, and development trends” *International Journal of Biomass & Renewables*. Disponível em: <http://ijbr.utp.edu.my/uploads/19_111_mqdnx13-02-14.pdf> Acesso em: 03 abr. 2018, 14:00:00.
- Dilema do Etanol 2G: os desafios da matéria-prima celulósica*. Disponível em: <<https://www.novacana.com/busca/n/etanol/2-geracao-celulose/dilema-etanol-2g-desafios-materia-prima-celulosica-260117/>> Acesso em 03 abr. 201, 17:26:24.
- DJOKIC, M. R., DIJKMANS, T., YILDIZ, G., *et al.*, “Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography”, **Journal of Chromatography A** v. 1257, pp. 131-140, Jul. 2012.
- DOHERTY, W. O. S., MOUSAVIOUN, P., FELLOWS, C. M., “Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers”, **Industrial Crops and Products** v. 33, pp. 259-276, 2011.
- DUSSAN, K., GIRISUTA, B., HAVERTY, D., *et al.*, “The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid”, **Carbohydrate Polymers** v. 111, pp. 374-384, Abr. 2014.

- DUTTA, S., DE, S., ALAM, M. I., *et al.*, “Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts”, **Journal of Catalysis** v. 288, pp. 8-15, Feb. 2012.
- DWIATMOKO, A. A., LEE, S., HAM, H. C., *et al.*, “Effects of carbohydrates on the hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds”, **ACS Catalysis** v. 5, n. 1, pp. 433-437, Dez. 2014.
- ELKASABI, Y., MULLEN, C. A., PIGHINELLI, A. L. M. T., *et al.*, “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts”, **Fuel Processing Technology** v. 123, pp. 11-18, 2014.
- FERRINI, P., REZENDE, C. A., RINALDI, R., “Catalytic upstream biorefining through hydrogen transfer reactions: understanding the process from the pulp perspective”, **ChemSusChem** v. 9, n. 22, pp. 3171-3180, Nov. 2016.
- FERRINI, P., RINALDI, R., “Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions”, **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, n. 33, pp. 8634-8639, 2014.
- FOSTER, A. J., DO, P.T.M., LOBO, R. F. “The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol”, **Topics in Catalysis** v. 55, n. 3-4, pp. 118-128, Mar. 2012.
- GALKIN, M. V., DAHLSTRAND, C., SAMEC, J. S. M., “Mild and robust redox-neutral Pd/C-catalyzed lignin β -O-4' bond cleavage through a low-energy-barrier pathway”, **ChemSusChem** v. 8, n. 13, pp. 2187-2192, 2015.
- GALKIN, M. V., SAMEC, J. S. M., “Selective route to 2-propenyl aryls directly from wood by a tandem *Organosolv* and palladium-catalysed transfer hydrogenolysis”, **ChemSusChem** v. 7, n. 8, pp. 2154-2158, 2014.
- GALKIN, M. V., SAWADJOON, S., ROHDE, V., *et al.*, “Mild heterogeneous palladium-catalyzed cleavage of β -O-4'-ether linkages of lignin model compounds and native lignin in air”, **ChemCatChem** v. 6, pp. 179-184, 2014.
- GEBOERS, J. WANG, X., CARVALHO, A. B., *et al.*, “Densification of biorefinery schemes by H-transfers with Raney Ni and 2-propanol: A case study of a potential avenue for valorization of alkyl levulinates to alkyl γ -hydroxypentanoates and γ -valerolactone”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 388-389, pp. 106-115, 2014.
- GEDDES, C. C., PETERSON, J. J., ROSLANDER, C., *et al.*, “Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases”, **Bioresources Technology** v. 101, n. 6, pp. 1851-1857, 2010.
- GHOSE, T. K., “Measurement of cellulose activities”, **Pure and Applied Chemistry** v. 59, n. 2, pp. 257-268, 1987.

- GLISH, G. L., BURINSKY, D. J., "Hybrid mass spectrometers for Tandem Mass Spectrometry", **Journal of the American Society for Mass Spectrometry** v. 19, n. 2, pp. 161-172, Jan. 2008.
- GOMES, K. C. O., PAIVA, H. N., NEVES, J. C. L., *et al.*, "Crescimento de mudas de garapa em resposta à calagem e ao fósforo", **Revista Árvore (Brazilian Journal of Forest Science)** v. 32, n. 3, pp. 387-394, Mai. 2008.
- GOMIDE, F. T. F., SANT'ANA DA SILVA, A.; BON, E. P. S., *et al.*, "Modification of microcrystalline cellulose structural properties by ball-milling and ionic liquid treatments and their correlation to enzymatic hydrolysis rate and yield", **Cellulose** v. 26, pp. 7323-7335, 2019.
- GONZÁLEZ-VILA, F. J., ALMENDROS, G., DEL RIO, J. C., *et al.*, "Ease of delignification assessment of wood from different *Eucalyptus* species by pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS ¹³C-NMR spectrometry", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 49, pp. 295-305, **1999**.
- GOUDRIAAN, F., PEFEROEN, D. G. R., "Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process", **Chemical Engineering Science** v. 45, n. 8, pp. 2729-2734, 1990.
- GRILC, M., VERYASOV, G., LIKOZAR, B., *et al.*, "Hydrodeoxygenation of solvolysed lignocellulosic biomass by unsupported MoS₂, MoO₂, Mo₂C and WS₂ catalysts" **Applied Catalysis B: Environmental** v. 163, pp. 467-477, 2015.
- GUPTA, P., PAUL, S., "Solid acids: Green alternatives for acid catalysis", **Catalysis Today** v. 236, n. Part B, pp. 153-170, Mai. 2014.
- GÜRBÜZ, E. I., GALLO, J. M. R., ALONSO, D. M., *et al.*, "Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -valerolactone", **Angewandte Chemie International Edition** v. 52, pp. 1270-1274, 2013.
- GURBUZ, E., BOND, J. Q., DUMESIC, J. A., ROMAN-LESHKOV, Y., "Role of acid catalysis in the conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 8, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- GÜVENATAM, B., KURSUN, O., HEERES, E. H.J., *et al.*, "Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts", **Catalysis Today** v. 233, pp. 83-91, Set. 2014.
- HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., *et al.*, **Preparation of samples for compositional analysis**. In: National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-42620, 2008.

- HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., *et al.*, "Molybdenum carbide-catalyzed conversion of renewables oils into diesel-like hydrocarbons", **Advanced Synthesis & Catalysis** v. 353, pp. 2577-2583, Oct. 2011b.
- HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., *et al.*, "Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils", **Green Chemistry** v. 13, pp. 2561-2568, Jul. 2011.
- HAN, L., FENG, J., ZHANG, S., *et al.*, "Alkali pretreated of wheat straw and its enzymatic hydrolysis", **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, n. 1, pp. 53-61, Mar. 2012.
- HASEGAWA, I., INOUE, Y., MURANAKA, Y., *et al.*, "Selective production of organic acids and depolymerization of lignin by hydrothermal oxidation with hydrogen peroxide", **Energy Fuels** v. 25, n. 2, pp. 791-796, Jul. 2011.
- HASSAN, E. M., SHUKRY, N., "Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues", **Industrial Crops and Products** v. 27, n. 1, pp. 33-38, Jan. 2008.
- HAYES, D. J. M., "Biomass composition and its relevance to biorefining". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 2, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- HAYES, D. J., "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges", **Catalysis Today**, v. 145, n. 1-2, pp. 138-151, Jul. 2009.
- HE, J., ZHAO, C., LERCHER, J. A., "Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalyst", **Journal of Catalysis** v. 309, pp. 362-375, 2014.
- HIDAJAT, M. J., RIAZ, A., KIM, J., "A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source", **Chemical Engineering Journal** v. 348, pp. 799-810, 2018.
- HOFFMANN, E. STOOBANT, V., **Mass Spectrometry – Principles and applications**. 3rd Ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Bruxelles, Bélgica, 2007.
- HOLTZAPPLE, M. T. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**; Caballero, B.; Finglas, P.; Toldra, F., eds.; Academic Press: 2003, 3535.
- HORÁCEK, J., STÁVOVÁ, G., KELBICHOVÁ, V., *et al.*, "Zeolite-Beta-supported platinum catalysts for hydrogenation/hydrodeoxygenation of pyrolysis oil model compounds", **Catalysis Today** v. 204, pp. 38-45, 2013.

- HU, X., JIANG, S., KADARWATI, S., *et al.*, “Effects of water and alcohols on the polymerization of furan during its acid-catalyzed conversion into benzofuran”, **RSC Advances** v. 6, n. 46, pp. 40489-40501, Abr. 2016.
- HU, X., WANG, Y., MOURANT, D., *et al.*, “Polymerization on heating up of bio-oil: a model compound study”, **AIChE Journal** v. 59, n. 3, pp. 888-900, Mar. 2013.
- HUANG, X., ATAY, C., KORÁNYI, T. I., *et al.*, “Role of Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts in lignin depolymerization in supercritical ethanol”, **ACS Catalysis** v. 5, n. 12, pp. 7359-7370, Nov. 2015.
- HUBBELL, C. A., RAGAUSKAS, A. J., “Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization”, **Bioresource Technology** v. 101, n. 19, pp. 7410-7415, Mai. 2010.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering”, **Chemical Review** v. 106, n. 9, pp. 4044-4098, Jun. 2006.
- ILYA, E., KULIKOVA, L., VAN DER EYCKEN, E. V., *et al.*, “Recent advances in phthalan and coumaran chemistry”, **Chemistry Open** v. 7, pp. 914-929, 2018.
- IVAHNOV, A. D., BOGOLITSYN, K. G., SKREBETS, T. E., “The oxidative delignification of wood in supercritical carbon dioxide: the functionalization of coniferous lignin”, **Russian Journal of Physical Chemistry** v. 4, n. 7, pp. 1077-1084, 2010.
- JI, N., ZHANG, T., ZHENG, M., *et al.*, “Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts”, **Angewandte Chemie** v. 47, n. 44, pp. 8510-8513, Oct. 2008.
- JI, N., ZHENG, M., WANG, A., *et al.*, “Nickel-promoted tungsten carbide catalysts for cellulose conversion: effect of preparation methods”, **ChemSusChem** v. 5, pp. 939-944, Mar. 2012.
- JIANG, Z., ZHAO, P., HU, C., “Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining: A review”, **Bioresource Technology** v. 256, pp. 466–477, Fev. 2018.
- JIN, S., XIAO, Z., LI, C., *et al.*, “Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts”, **Catalysis Today** v. 234, pp. 125-132, Out. 2014.
- JOHANSSON, A., AALTONEN, O., YLINEN, P., “*Organosolv* pulping – methods and pulp properties”, **Biomass** v. 13, n. 1, pp. 45-65, 1987..
- JONGERIUS, A. L., BRUIJNINCX, P. C. A., WECKHUYSEN, B. M., “Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin”, **Green Chemistry** v. 15, n 11, pp. 3049-3056, Jul. 2013.

- JOSEPH, J., BAKER, C., JENSEN, B. L., *et al.*, “Chemical shifts and lifetimes for nuclear magnetic resonance (NMR) analysis of biofuels”, **Energy and Fuels** v. 24, n. 9, pp. 5153-5162, Set. 2010.
- JOSHI, N., LAWAL, A., “Hydrodeoxygenation of acetic acid in a microreactor”, **Chemical Engineering Science** v. 84, pp. 761-771, Dez. 2012.
- KÄRKÄS, M. D., MATSUURA, B. S., MONOS, T. M., *et al.*, “Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbón-neutral future”, **Organic & Biomolecular Chemistry** v. 14, n. 6, pp. 1853-1914, Dez. 2016.
- KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SOCCOL, V., *et al.*, “Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: A Review”, **Brazilian Archives of Biology and Technology** v. 56, n. 4, pp. 679-689, Jul/Ago. 2013.
- KESHWANI, D. R., CHENG, J. J., “Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review”, **Bioresource Technology** v. 100, n. 4, pp. 1515-1523, Out. 2009.
- KIM, T., -S., OH, S., KIM, J. -Y., *et al.*, “Study on the hydrodeoxygenative upgrading of crude bio-oil produced from woody biomass by fast pyrolysis”, **Energy** v. 68, pp. 437-443, 2014.
- KOHLI, K., PRAJAPATI, R., SHARMA, B. K., ‘Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries’, **Energies** v. 12, n. 2, 233-273.
- KONG, J., LI, B., ZHAO, C., “Tuning Ni nanoparticles and the acid sites of silica-alumina for liquefaction and hydrodeoxygenation of lignin to cyclic alkanes”, **RSC Advance** v.6, n. 76, pp. 71940-71951, Jul. 2016.
- KOYANO, G., UENO, K., MISONO, M., “Three types of acid catalysis in liquid phase of metal salts of 12-tungstophosphoric acid, $M_xn+H_3-nxPW_{12}O_{40}$ ”. **Applied Catalysis A: General** v. 181, n. 2, pp. 267-275, Mai. 1999.
- KRUGER, J. S., CLEVELAND, N. S., ZHANG, S., *et al.*, “Lignin depolymerization with nitrate-intercalated hydrotalcite catalysts”, **ACS Catalysis** v. 6, pp. 1316-1328, Jan. 2016.
- KULASINSKI, K., KETEN, S., “A comparative molecular dynamics study of crystalline, paracrystalline and amorphous states of cellulose”, **Cellulose** v. 21, n. 3, pp. 1103-1116, Mar. 2014.
- KUMAR, R., HU, F., HUBBELL, C. A., *et al.*, “Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physiochemical characteristics of cellulosic biomass”, **Bioresource Technology** v. 130, pp. pp. 372-381, Fev. 2013.
- KUMAR, R., HU, F., SANNIGRAHI, P., *et al.*, “Carbohydrate derived-pseudo-lignin can retard cellulose biological conversion”, **Biotechnology and Bioengineering** v. 110, n. 3, pp. 737-753, Mar. 2013.

- KUZNETSOV, B. N., CHESNOKOV, N. V., YATENKOVA, O. V. *et al.*, “New methods of heterogeneous catalysis for lignocellulosic biomass conversion to chemicals”, **Russian Chemical Bulletin, International Edition** v. 62, n. 7, pp. 1493-1502, Jul. 2013.
- KUZNETSOV, B. N., DANILOV, V. G., KUZNETSOVA, S. A., *et al.*, “Optimization of fir wood delignification by acetic acid in the presence of hydrogen peroxide and a TiO₂ catalyst”, **Theoretical Foundations of Chemical Engineering** v.43, n. 4, pp. 499-503, 2009.
- LACHENAL, D., CHOUDENS, C. D., MONZIE, P., “Hydrogen peroxide as a delignification agent”, **Tappi**, v. 63, pp. 119-122, 1980.
- LAPPAS, A. A., SAMOLADA, M. C., IATRIDIS, D. K., *et al.*, “Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals”, **Fuel** v. 81, n. 16, pp. 2087-2095, Jul. 2002.
- LAWOKO, M., HENRIKSSON, G., GELLERSTEDT, G., “Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps”, **Biomacromolecules** v. 6, n. 6, pp. 3467-3473, 2005.
- LÊ, H. Q., MA, Y., BORREGA, M., *et al.*, “Wood biorefinery based on γ-valerolactone/water fractionation”, **Green Chemistry** v. 18, pp. 5466-5476, 2016.
- LEAL, G. F., MOYA, S. F., MEIRA, D. M., *et al.*, “Promotion effects of Pd on tungsten carbide catalysts: physiochemical properties and cellulose conversion performance”, **RSC Advances** v. 6, pp. 87756-87766, Set. 2016.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., “Molybdenum carbide catalysts”, **Journal of Catalysis** v. 106, pp. 125-133, 1987.
- LEE, J. S., YEOM, M. H., PARK, K. Y., *et al.*, “Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts”, **Journal of Catalysis** v. 128, n. 1, pp. 126-136, 1991.
- LEE, J., KIM, Y. T., HUBER, G. W., “Aqueous-phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates with bimetallic catalysts”, **Green Chemistry** v. 16, pp. 708-718, 2014.
- LEWANDOWSKI, L., HEINZ, A., “Delayed harvest of miscanthus – influences on biomass quantity and quality and environmental impacts of energy production”, **European Journal of Agronomy** v. 19, n.1, pp. 45-63, 2003.
- LI, C., XU, G., LIU, X., *et al.*, “Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Hydroxyapatite-Supported Pd Catalyst under Mild Conditions”, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v. 56, n. 31, pp. 8843-8849, 2017a.

- LI, C., ZHENG, M., WANG, A., *et al.*, "One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin", **Energy Environmental Science** v. 5, n. 4, pp. 6383-6390, 2012.
- LI, M., WANG, J., YANG, Y., *et al.*, "Alkali-based pretreatments distinctively extract lignin and pectin for enhancing saccharification by altering cellulose features in sugar-rich Jerusalem artichoke stem", **Bioresource Technology** v. 208, pp. 31-41, 2016.
- LI, S-X., LI, M-F., YU, P., *et al.*, "Valorization of bamboo by γ -valerolactone/acid/water to produce digestible cellulose, degraded sugars and lignin", **Bioresource Technology** v. 230, pp. 90-96, Abr. 2017b.
- LI, Y., HUANG, X., ZHANG, Q., *et al.*, "Hydrogenation and hydrodeoxygenation of difurfurylidene acetone to liquid alkanes over Raney Ni and the supported Pt catalysts", **Applied Energy** v. 160, pp. 990-998, Mar. 2015.
- LIANG, F., SONG, Y., HUANG, C., *et al.*, "Preparation and performance evaluation of a lignin-based solid acid from acid hydrolysis lignin", **Catalysis Communications** v. 40, pp. 93-97, 2013.
- LØDENG, R., HANNEVOLD, L., BERGEM, H., STOCKER, M., "Catalytic hydrotreatment of bio-oils for high-quality fuel production". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 11, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- LONG, J., LI, X., GUO, B., *et al.*, "Catalytic delignification of sugarcane bagasse in the presence of acidic ionic liquids", **Catalysis Today** v. 200, n. 1, pp. 99-105, 2013.
- LONG, J., ZHANG, Q., WANG, T., *et al.* "An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran", **Bioresource Technology** v. 154, pp. 10-17, 2014.
- LUCAS, M., HANSON, S. K., WAGNER, G. L., *et al.*, "Evidence for room temperature delignification of wood using hydrogen peroxide and manganese acetate as a catalyst", **Bioresource Technology** v. 119, pp. 174-180, Mai. 2012
- LUNDQVIST, J., JACOBS, A., PALM, M., *et al.*, "Characterization of galactoglucomannan extracted from spruce (*Picea abies*) by heat-fractionation at different conditions", **Carbohydrate Polymers** v. 51, pp. 203-211, 2003.
- LUPOI, J. S., SINGH, S., PARTHASARATHI, R., *et al.*, "Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin", **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 49, pp. 871-906, 2015.

- LUTERBACHER, J. S., RAND, J. M., ALONSO, D. M., *et al.*, "Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ -valerolactone", **Science** v. 343, n. 6168, pp. 277-280, Jan. 2014.
- LYND, L. R., "The grand challenge of cellulosic biofuels", **Nature Biotechnology** v. 35, pp. 912-915, Oct. 2017.
- LYND, L. R., LIANG, X., BIDDY, M. J., *et al.*, "Cellulosic ethanol: status and innovation", **Current Opinion in Biotechnology** v. 45, pp. 202-211, Jun. 2017.
- LYON, D. K., MILLER, W. K., NOVET, T., *et al.*, "Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analog polyoxometalate oxidation catalysts. 1. The synthesis and characterization of aqueous-soluble potassium salts of α -2-P2W17O61(Mn⁺.cntdot.OH2)(n-10) and organic solvent soluble tetra-n-butylammonium salts of α -2-P2W17O61(Mn⁺.cntdot.Br)(n-11) (M = Mn³⁺,Fe³⁺,Co²⁺,Ni²⁺,Cu²⁺)", **Journal of the American Chemical Society** v. 113, n. 19, pp. 7209-7221, Set. 1991.
- MA, R., HAO, W., MA, X., *et al.*, "Catalytic ethanolysis of Kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α -molybdenum carbide catalyst", **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, n. 28, pp. 7310-7315, Jul. 2014.
- MACEDO, L. S., STELLWAGEN, D. R., SILVA, V. T., *et al.*, "Stability of transition-metal carbides in liquid phase reactions relevant for biomass-based conversion", **ChemCatChem** v. 7, pp. 2816-2823, 2015.
- MACHADO, M. A., HE, S., DAVIES, T. E., *et al.*, "Renewable fuel production from hydrolysis of residual biomass using molybdenum carbide-based catalysts: An analytical Py-GC/MS investigation", **Catalysis Today** v. 302, pp. 161-168, 2018.
- MAEDA, R. N., SERPA, V. I., ROCHA, V. A. L., *et al.* "Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases", **Process Biochemistry**, v. 46, n. 5, pp.1196-1201, Mai 2011.
- MAHMOOD, N., YUAN, Z., SCHMIDT, J. *et al.*, "Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents", **Bioresource Technology** v. 190, pp. 416-419, Abr. 2015.
- MAI, E. F., MACHADO, M. A., DAVIES, T. E., *et al.*, "Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for γ -valerolactone production *via* levulinic acid hydrogenation", **Green Chemistry** v. 16, pp. 4092-4097, Jul. 2014.

- MANCERA, A., FIERRO, V., PIZZI, A., *et al.*, "Physicochemical characterisation of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide", **Polymer Degradation and Stability** v. 95, n. 4, pp. 470-476, 2010.
- MATKOVIC, S. R., COLLINS, S. E., BONIVARDI, A. L. *et al.*, "Molecular structure and thermal stability of the oxide-supported phosphotungstic Wells-Dawson heteropolyacid", **Physical Chemistry Chemical Physics – Royal Society of Chemistry** v. 17, pp. 8097-8105, Fev. 2015.
- MATSON, T. D., BARTA, K., IRETSKII, A. V., *et al.*, "One-Pot catalytic of cellulose and of woody biomass solids to liquid fuels", **Journal of the American Chemical Society** v. 133, pp. 14090-14097, 2011.
- McINTOSH, S., VANCOV, T., "Enhanced enzyme saccharification of *Sorghum bicolor* straw using dilute alkali pretreatment", **Bioresource Technology** v. 101, n. 17, pp. 6718-6727, Abr. 2010.
- McINTOSH, S., VANCOV, T., "Optimisation of dilute alkaline pretreatment for enzymatic saccharification of wheat straw", **Biomass and Bioenergy** v. 35, n. 7, pp. 3094-3103, Mai. 2011.
- MELLIGAN, F., HAYES, M. H. B., KWAPINSKI, W., *et al.*, "Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41", **Energy Fuels** v. 26, n. 10, pp. 6080-6090, Set. 2012.
- MELLMER, M. A., SENER, C., GALLO, J. M. R., *et al.*, "Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions", **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, pp. 11872-11875, 2014b.
- MELLMER, M.A., ALONSO, D. M., LUTERBACHER, J. S., *et al.*, "Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides", **Green Chemistry** v. 16, pp. 4659-4662, Sep. 2014a.
- MERCADER, F. M., KOEHORST, J. J., "Competition between hydrotreating and polymerization reactions during pyrolysis oil hydrodeoxygenation", **AIChE Journal** v. 57, n. 11, pp 3160-3170 , Nov. 2011.
- MESA, L., LÓPEZ, N., CARA, C., *et al.*, "Techno-economic evaluation of strategies based on two steps *Organosolv* pretreatment and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse for ethanol production", **Renewable Energy** v. 86, pp. 270-279, 2016.
- MOHAN, D., PITTMAN, C. U. Jr., STEELE, P., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", **Energy & Fuels** v. 20, n. 3, pp. 848-889, Mai. 2006.
- MOLINA, M. J. C., MARISCAL, R., OJEDA, M., *et al.* "Cyclopentyl methyl ether: A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural", **Bioresource Technology** v. 126, 321-327, Dez. 2012.

- MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., *et al.*, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites", **Chemical Society Reviews** v. 40, n. 7, pp. 3941-3994, Mai. 2011.
- MORTENSEN, P. M., DE CARVALHO, H. W. P., GRUNWALDT, P.A., *et al.*, "Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol", **Journal of Catalysis** v. 328, pp. 208-215, 2015.
- MORTENSEN, P. M., GRUNWALDT, J.-L., JENSEN, P. A., *et al.*, "Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil", **American Chemical Society** v. 3, n. 8, pp. 1774-1785, Jul. 2013.
- MOTHÉ, C. G., MIRANDA, I. C., "Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** v. 97, n. 2, pp. 661-665, 2009.
- MOUBARIK, A., GRIMI, N., BOUSSETTA, N., "Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse cellulose fibers and their applications as a reinforcing agent in low density polyethylene", **Composites: Part B** v. 52, pp. 233-238, 2013.
- MULLEN, C. A., STRAHAN, G. D., BOATENG, A. A., "Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy", **Energy and Fuels** v. 23, n. 5, pp. 2707-2718, Mai. 2009.
- NAIK, S. N., GOUD, V. V., ROUT, P. K., *et al.*, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 14, n. 2, pp. 578-597, 2010.
- NEUMANN, J., JÄGER, N., APFELBACHER, A., *et al.*, "Upgraded biofuel from residue biomass by Thermo-Catalytic Reforming and hydrodeoxygenation", **Biomass and Bioenergy** v. 89, pp. 91-97, 2016.
- NEWMAN, C., ZHOU, X., GOUNDIE, B., *et al.*, "Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts", **Applied Catalysis A: General** v. 477, pp. 64-74, Fev. 2014.
- NICHOLS, J. M., BISHOP, L. M., BERGMAN, R. G., *et al.*, "Catalytic C-O bond cleavage of 2-aryloxy-1-arylethanol and its application to the depolymerization of lignin-related polymers", **Journal of American Chemical Society** v. 132, pp. 12554-12555, Ago. 2010.
- NITSOS, C. K., MIHAILOF, C. M., MATIS, K. A., *et al.*, "The role of catalytic pretreatment in biomass valorization toward fuels and chemicals". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production**

- of **bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 7, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- NORGREN, M., EDLUND, H., "Lignin: Recent advances and emerging applications", **Current Opinion in Colloid & Interface Science** v. 19, pp. 409-416, 2014.
- Norgren, M., Edlund, H.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 409.
- NORONHA, L. L., FONSECA, C. R.; SILVA, C. C., *et al.*, "Utilização de diferentes tipos de policloreto de alumínio para purificação de hidrolisado de bagaço de cana através da técnica de coagulação e floculação", **Química Nova** v. 33, n. 8, pp. 1698-1702, Ago. 2010.
- NOVO, L. P., GURGEL, L. V. A., MARABEZI, K., *et al.*, "Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification", **Bioresource Technolog** v. 102, pp. 10040-10046, Ago. 2011.
- NOWAKOWSKI, D. J., BRIDGWATER, A. V., ELLIOTT, D. C., *et al.*, "Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaborations", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 88, n. 1, pp. 53-72, Mar. 2010.
- O'CONNOR, P., "A general introduction to biomass utilization possibilities". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 1, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- O'SULLIVAN, A. C., "Cellulose: the structure slowly unravels", **Cellulose** v. 4, pp. 173-207, 1997.
- ODERMATT, J., KORDSACHIA, O., PATT, R., *et al.*, "A manganese-based catalysts for alkaline peroxide bleaching". In: Argyropoulos, D. S., ed., **Oxidative Delignification Chemistry - Fundamentals and Catalysis**, 1 ed., chapter 14, v. 785, pp. 234-254, Washington, ACS Symposium Series American Chemical Society, 2001.
- OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S., "Hidrólise enzimática de biomassa", **Química Nova** v. 33, n. 33, pp. 1549-1558, Jul. 2010.
- OHTA, H., FENG, B., KOBAYASHI, H., *et al.*, "Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into n-propylbenzene in water by Pt-Re/ZrO₂ catalysts", **Catalysis Today** v. 234, pp. 139-144, Out. 2014.
- ONDA, A., OCHI, T., YANAGISAWA, K. "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts", **Green Chemistry** v. 10, pp. 1033-1037, Ago., 2008.
- ORMSBY, R., KASTNER, J. R., MILLER, J., "Hemicellulose hydrolysis using solid acid catalysts generated from biochar", **Catalysis Today** v. 190, n. 1, pp. 89-97, Ago. 2012.

- OYAMA, S. T., "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides", **Catalysis Today** v. 15, pp. 179-200, 1992.
- PANG, J., WANG, A., ZHENG, M. *et al.*, "Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures", **Chemical Communications** v. 46, n. 37, pp. 6935-6937, Ago. 2010.
- PAPATHEOFANOUS, M. G, BILLA, E., KOULLAS, D. P., *et al.*, "Two-stage acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures", **Bioresources Technology** v. 54, n. 3, pp. 305-310, 1995.
- PARK, J., RIAZ, A., INSYANI, R., *et al.*, "Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin", **Fuel** v. 217, pp. 202-210, 2018.
- PARSELL. T., YOHE, S., DEGENSTEIN, J., *et al.*, "A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass", **Green Chemistry** v. 17, n. 3, pp. 1492-1499, 2015.
- PATEL, M.A., BALDANZA, M. A. S., SILVA, V. T., *et al.*, "In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide", **Applied Catalysis A: General** v. 458, pp. 48-54, 2013.
- PENJUMRAS, P., RAHMAN, R. B. A., TALIB, R. A., *et al.*, "Extraction and Characterization of Cellulose from Durian Rind", **Agriculture and Agricultural Science Procedia** v. 2, pp. 237-243, 2014..
- PERRONE, O. M., COLOMBARI, F. M., ROSSI, J. S., *et al.*, "Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: Effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate", **Bioresource Technology** v. 218, pp. 69-76, 2016.
- PHAM, T. N., SHI, D., RESASCO, D. E., "Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase", **Applied Catalysis B: Environmental** v. 145, pp. 10-23, Fev. 2014.
- PHILIPPINI, R. R. **Variedades hídricas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas**, p.82. Dissertação – Universidade de São Paulo. 2012.
- POLETTO, M., ZATTERA, A. J., SANTANA, R. M. C., "Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis", **Journal of Applied Polymer Science** v. 126, pp. E337-E344, Oct. 2012.
- PRADO, R., BRANDT, A., ERDOCIA, X., *et al.*, "Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids", **Green Chemistry** v. 18, n. C, pp. 834-841, 2016.

- PUCHER, H., SCHWAIGER, N., FEINER, R., *et al.*, “ Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process”, **Green Chemistry** v. 17, pp. 1291-1298, 2015.
- QI, L., HORVÁTH, I. T., “Catalytic conversion of fructose to γ -valerolactona in γ -valerolactona”, **American Chemical Society** v. 2, pp. 2247-2249, Sep. 2012.
- QI, Z., JIE, C., TIEJUN, W., *et al.*, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, **Energy Conversion and Management** v. 48, n. 1, pp. 87-92, Jan. 2007.
- QUESTELL-SANTIAGO, Y. M., LUTERBACHER, J. S., “Introduction to high pressure CO₂ and H₂O technologies in sustainable biomass processing”. In: Lukasik, R .M., **High Pressure Technologies in Biomass Conversion**, Green Chemistry Series No. 48, chapter 2, The Royal Society of Chemistry, Mar. 2017.
- QUIROZ, J., MAI, E. F., DA SILVA, V. T., “Synthesis of nanostructured molybdenum carbide as catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone”, **Topics in Catalysis** v. 59, pp. 148-158, 2016.
- RABELO, S. C., FILHO, R. M., COSTA, A. C., “Comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for etanol production”, **Applied Biochemistry Biotechnology** v. 148, pp. 45-58, 2008.
- RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., *et al.*, “Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery”, **Science** v. 344, pp. 1246843-1 – 1246843-10, 2014.
- RAJAK, R. C., BANERJEE, R., “Enzymatic delignification: an attempt for lignin degradation from lignocellulosic feedstock”, **RSC Advances** v. 5, n. 92, pp. 75281-75291, Ago. 2015.
- RAMIREZ-CORREDORES, M. M., “Pathways and mechanisms of fast pyrolysis: Impact on catalyst research”. In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 6, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- RASMUSSEN, H., SØRENSEN, H. R., MEYER, A. S., “Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms”, **Carbohydrate Research** v. 385, pp. 45-57, Fev. 2014.
- REN, H., YU, W., SALCICCIOLI, M., “Selective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to unsaturated hydrocarbons using molybdenum carbide catalysts”, **ChemSusChem** v. 6, n. 5, pp. 798-801, 2013.
- RENDERS, T., SCHUTYSER, W., VAN DEN BOSH, S., *et al.*, “Influence of Acidic (H₃PO₄) and Alkaline (NaOH) additives on the catalytic reductive fractionation of lignocellulose”, **ACS Catalysis** v. 6, pp. 2055-2066, 2016.

- RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.-F., *et al.*, "Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies", **Energy & Environmental Science** v.10, pp. 1551-1557, Jun. 2017.
- RINALDI, R., "Plant biomass fractionation meets catalysis", **Angewandte Chemie International Edition** v. 53, n. 33, pp. 2-4, 2014.
- RINALDI, R., JASTRZEBSKI, R., CLOUGH, M. T., *et al.*, "Paving the way for lignin valorization: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis", **Angewandte Chemie International Review** v. 55, pp. 8164-8215, 2016.
- RINALDI, R., PALKOVITS, R., SCHÜTH, F., "Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids", **Angewandte Chemie International Edition** v. 47, pp. 8047-8050, 2008.
- RINALDI, R., SCHÜTH, F., "Design of solid catalysts for the conversion of biomass", **Energy & Environmental Science** v. 2, n. 6, pp. 610-626, Abr. 2009.
- ROCHA, A. S., SOUZA, L. A., OLIVEIRA JR., R. R., *et al.*, "Hydrodeoxygenation of acrylic acid using $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ", **Applied Catalysis A: General** v. 531, pp. 69-78, 2017.
- ROCHA, G. J. M., GONÇALVES, A. R., OLIVEIRA, B. R., *et al.*, "Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production", **Industrial Crops and Products** v. 35, n. 1, pp. 274-279, 2012.
- ROCHA, G. J. M., NASCIMENTO, V. M., GOLÇALVES, A. R., *et al.*, "Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition", **Industrial Crops and Products** v. 64, pp. 52-58, 2015.
- ROCHA, G. J. M., NASCIMENTO, V. M., GONÇALVES, A. R., *et al.*, "Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical-chemical composition", **Industrial Crops and Products** v. 64, pp. 52-58, 2015.
- SÁDABA, I., GRANADOS, M. L., RIISAGER, A., *et al.*, "Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions", **Green Chemistry** v. 17, pp. 4133-4145, 2015.
- SANT'ANA DA SILVA, A., INOUE, H., ENDO, T., *et al.*, "Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation", **Bioresource Technology** v. 101, pp. 7402-7409, 2010.
- SANT'ANA DA SILVA, A., SOUZA, M. F., BALLESTEROS, I., *et al.*, "High-solids content enzymatic hydrolysis of hydrothermally pretreated sugarcane bagasse using a laboratory-made enzyme blend and commercial preparations", **Process Biochemistry** v. 51, pp. 1561-1567, 2016.

- S. VAN DEN BOSCH, T. RENDERS, S. KENNIS, S.-F. KOELEWIJN, G. VAN DEN BOSSCHE, T. VANGEEL, A. DENEYER, D. DEPUYDT, C.M. COURTIN, J.M. THEVELEIN, W. SCHUTYSER, B.F. SELS, "Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al₂O₃ catalyst pellets during *lignin-first* fractionation", **Green Chemistry** v. 19, pp. 3313-3326, Jun. 2017.
- SAIDI, M., SAMIMI, F., KARIMIPOURFARD, D., *et al.*, "Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation", **Energy & Environmental Science** v. 7, pp. 103-129, 2014.
- SAMBETH, J. E., ROMANELLI, G., AUTINO, J. C., THOMAS, H. J., BARONETTI, G. T., "A theoretical-experimental study of Wells-Dawson phosphor-tungstic heteropolyacid: An explanation of the pseudoliquid or surface-type behavior". **Applied Catalysis A: General** v. 378, n. 1, pp. 114-118, Abr. 2010.
- SANNIGRAHI, P., MILLER, S. J., RAGAUSKAS, A. J., "Effects of *Organosolv* pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine", **Carbohydrate Research** v. 345, pp., 965-970, 2010.
- SANTILLAN-JIMENEZ, E., PERDU, M., PACE, R., *et al.*, "Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol", **Catalysts** v. 5, n. 1, pp. 424-441, 2015.
- SANTO, M. E., REZENDE, C. A., BERNARDINELLI, O. D., *et al.*, "Structural and compositional changes in sugarcane bagasse subjected to hydrothermal and *Organosolv* pretreatments and their impacts on enzymatic hydrolysis", **Industrial Crops and Products** v. 113, pp. 64-74, Mar. 2018.
- SANTOS, R. B., HART, P. W., JAMEEL, H., *et al.*, **Bioresources** v. 8, n. 1, pp. 1456-1477, 2013.
- SARKAR, N., GHOSH, S. K., BANNERJEE, S., *et al.*, "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview", **Renewable Energy** v. 37, n. 1, pp. 19-27, Jan. 2012.
- SHELLER, H. V., ULVSKOV, P., "Hemicelluloses", **Annual Review of Plant Biology** v. 61, n. 1, pp. 263-289, 2010.
- SCHOLZE, B., HANSER, C., MEIER, D., "Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 58-59, pp. 387-400, 2001.
- SCHOLZE, B., MEIER, D., "Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups" **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 60, pp. 41-54, 2001.

- SCHUTYSER, W., VAN DEN BOSCH, S.; RENDERS, T., *et al.*, "Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood" **Green Chemistry** v. 17, pp. 5035-5045, 2015.
- SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSSCHE, G., *et al.*, *Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries: The Case of Lignin Conversion*. Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development and Environment Protection, First Edition. Edited by Bert Sels and Marcel Vande Voorde. 2017, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- SEEMALA, B., HARITOS, V., TANKSALE, A., "Levulinic Acid as a catalyst for the production of 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural from Lignocellulose biomass", **ChemCatChem** v. 8, pp. 640-647, 2016.
- SFETSAS, T., MICHAILOF, C., LAPPAS, A., *et al.*, "Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry", **Journal of Chromatography A** v. 1218, pp. 3317-3325, 2011.
- SHAO, Y., XIA, Q., LIU, X., *et al.*, "Pd/Nb₂O₅/SiO₂ catalyst for the direct hydrogenation of biomass-related compounds to liquid alkanes under mild conditions", **ChemSusChem** v. 8, pp. 1761-1767, 2015.
- SHEN, S., WANG, C., CAI, B., *et al.*, "Heterogeneous hydrolysis of cellulose into glucose over phenolic residue-derived solid acid", **Fuel** v. 113, pp. 644-649, Jul. 2013.
- SHU, R., LONG, J., YUAN, Z., *et al.*, "Efficient and product-controlled depolymerization of lignin oriented by metal chloride cooperated with Pd/C", **Bioresource Technology** v. 179, 84-90, 2015.
- SHUAI, L., AMIRI, M. T., QUESTELL-SANTIAGO, Y. M., "Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization", **Science** v. 354, pp. 329-333, 2016a.
- SHUAI, L., LUTERBACHER, J. S., "Organic solvents effects in biomass conversion reactions", **ChemSusChem** v. 9, n. 2, pp. 133-155, 2016.
- SHUAI, L., QUESTELL-SANTIAGO, Y. M., LUTERBACHER, J. S., "A mild biomass pretreatment using γ -valerolactone for concentrated sugar production", **Green Chemistry** v. 18, pp. 937-943, 2016.
- SILVA, A. S. A., LEE, S. H., ENDO, T., BON, E. P. S., "Major improvement in the rate and yield of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse via pretreatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim] [Ac])", **Bioresource Technology** v. 102, pp. 10505-10509, 2011.

- SILVA, A. S. A., SOUZA, M. F., BALLESTEROS, I., *et al.*, “High-solids content enzymatic hydrolysis of hydrothermally pretreated sugarcane bagasse using a laboratory-made enzyme blend and commercial preparations”, **Process Biochemistry** v. 51, pp. 1561-1567, 2016.
- SILVA, R. V. S., CASILLI, A., SAMPAIO, A. L., *et al.*, “The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time flight mass spectrometry”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 106, pp. 152-159, 2014.
- SILVA, R. V. S., TESSAROLO, N. S., PEREIRA, V. B., *et al.*, “Quantification of real thermal, catalytic, and hydrodeoxygenated bio-oils via comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry”, **Talanta** v. 164, pp. 626-635, Mar. 2017.
- SIMÃO, L., HOTZA, D., RAUPP-PEREIRA, F., *et al.*, “Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives”, **Cerâmica** v. 64, pp. 443-453, 2018.
- SINGH, R., SHUKLA, A., TIWARI, S., *et al.*, “A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 32, pp. 713-728, 2014.
- SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A., “Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications”, **Polymers** v. 2, n. 4, pp. 728-765, Dez. 2010.
- SIXTA, H. In *Handbook of Pulp*, cap. 1, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2006.
- SLUITER, A., HAMES, B., HYMAN, D. *et al.* **Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples**. In: NREL/TP-510-42621, National Renewable Energy Laboratory, 2008a.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., *et al.* **Determination of Ash in biomass**. In: NREL/TP-510-42622, National Renewable Energy Laboratory, 2008b.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., *et al.* **Determination of structural carbohydrates and lignina in biomass**. In: NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory, 2011.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., *et al.* **Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples**. In: NREL/TP-510-42623, National Renewable Energy Laboratory, 2008c.
- SLUITER, A., HYMAN, D., PAYNE, C., *et al.* **Determination of insoluble solids in pretreated biomass material**. In: NREL/TP-510-42627, National Renewable Energy Laboratory, 2008d.

- SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., *et al.* **Determination of extratives in biomass.** In: NREL/TP-510-42619, National Renewable Energy Laboratory, 2008e.
- SLUITER, J., SLUITER, A. **Laboratory Analytical Procedure (LAP) Review and Integration: Pretreated Slurries.** In: NREL/TP-510-48825, National Renewable Energy Laboratory, 2011.
- SLUITER, J., SLUITER, A. **Summative Mass Closure.** In: NREL/TP-510-48087, National Renewable Energy Laboratory, 2011.
- SONG, Q., WANG, F., CAI, J., *et al.*, "Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts *via* a fragmentation-hydrogenolysis process", **Energy & Environmental Science** v. 6, n. 3, pp. 994-1007, Jan. 2013.
- SOUZA, L. A., **Hidrotratamento de óleo de girasol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- SPADARO, L., PALELLA, A., FRUSTERI, F., *et al.*, "Valorization of crude bio-oil to sustainable energy vector for applications in cars powering and *on-board* reformers *via* catalytic hydrogenation", **International Journal of Hydrogen Energy** v. 40, n. 42, pp. 14507-14518, 2015.
- SRINIVAS, K., OLIVEIRA, F. C., TELLER, P. J., *et al.*, "Oxidative degradation of biorefinery lignin obtained after pretreatment of forest residues of Douglas Fir", **Bioresource Technology** v. 221, pp. 394-404, 2016.
- STYLES, D., THORNE, F., JONES, M. B. **Energy crops in Ireland: An economic comparison of willow and *Miscanthus* production with conventional farming systems.** *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 5, pp. 407-421, Mai. 2008.
- SU, Y., BROWN, H. M., HUANG, X., *et al.*, "Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical", **Applied Catalysis A: General** v. 361, n. 1-2, pp. 117-122, Jun. 2009.
- SUN, R.C., TOMKINSON, J., WANG, S.Q., *et al.*, "Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment", **Polymer Degradation and Stability** v. 67, n. 1, pp. 101-109, 2000.
- SUN, Y., CHENG, J., "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review", **Bioresource Technology** v. 83, n. 1, pp. 1-11, Mai. 2002.
- SZCZERBOWSKI, D., PITARELO, A. P., FILHO, A. Z., *et al.*, "Sugarcane biomass for biorefineries: Comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw", **Carbohydrate Polymers** v. 114, pp. 95-101, 2014.

- TANG, X., CHEN, H., HU, L., *et al.*, "Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides", **Applied Catalysis B: Environmental** v. 147, pp. 827-834, Apr. 2014.
- TALMADGE, M. S., BALDWIN, R. M., BIDDY, M. J., *et al.*, "A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil", **Green Chemistry** v. 16, pp. 407-453, 2014.
- TEIXEIRA, R. S. S., SILVA A. S. A., KIM, H.W., *et al.*, "Use of cellobiohydrolase-free cellulase blends for the hydrolysis of microcrystalline cellulose and sugarcane bagasse pretreated by either ball milling or ionic liquid [Emim][Ac]", **Bioresource Technology** v. 149, pp. 551-555, 2013.
- TESSAROLO, N. S. **Caracterização química de bio-óleos de pirólise convencional e catalítica utilizando técnicas analíticas de alta resolução**. 2015. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- THIELEMANS, W., WARBEY, C. R., WALSH, D. A. "Permselective nanostructured membranes based on cellulose nanowhiskers", **Green Chemistry** v. 11, n. 4, pp. 531-537, Fev. 2009.
- THRING, R. W., KATIKANENI, S. P. R., BAKHSHI, N. N., "The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell[®] lignin using HZSM-5 catalyst", **Fuel Processing Technology** v. 62, n. 1, pp. 17-30, Jan. 2000.
- TOLEDANO, A., SERRANO, L., LABIDI, J., "Improving base catalyzed lignina depolymerization by avoiding lignin repolymerization", **Fuel** v. 116, pp. 617-624, 2014.
- TRIANAFYLLIDIS, K., LAPPAS, A., STÖCKER, M. **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**. 1 ed. Amsterdam, Elsevier, 2013.
- VAN DE VYVER, S., PENG, L., GEBOERS, J. *et al.*, "Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose", **Green Chemistry** v. 12, n. 9, pp. 1560-1563, Ago. 2010.
- VAN DEN BOSCH, S., RENDERS, T., KENNIS, S., *et al.*, "Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al₂O₃ pellets during *lignin-first* fractionation", **Green Chemistry** v. 19, pp. 3313-3326, Jun. 2017.
- VAN DEN BOSCH, S., SCHUTYSER, W., KOELEWIJN, S.-F., *et al.*, "Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood", **Chemical Communications** v. 51, n. 67, pp. 13158-13161, Jun. 2015b.

- VAN DEN BOSH, S., SCHUTYSER, W., VANHOLME, R., *et al.*, "Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps", **Energy & Environmental Science** v. 8, n. 6, pp. 1748-1763, Abr. 2015a.
- VANHOLME, R., DEMEDTS, B., MORREEL, K., *et al.*, "Lignin biosynthesis and structure", **Plant Physiology** v. 153, n. 3, pp. 895-905, Jul. 2010.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., GONZÁLEZ, J. "Kinetics of acids-catalysed delignification of *Eucalyptus globulus* wood by acetic acid", **Wood Science and Technology** v. 29, n. 1, pp. 267-275, 1995.
- VENDERBOSCH, R. H., ARDIYANTI, A. R., WILDSCHUT, J., *et al.*, "Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils", **Journal of Chemical Technology & Biotechnology** v. 85, 674-686, Mar. 2010.
- WAN, H., CHAUDHARI, R. V., SUBRAMANIAM, B., "Catalytic hydroprocessing of *p*-cresol: metal, solvent and mass-transfer effects", **Topics in Catalysis** v. 55, pp. 129-139, 2012.
- WANG, G. -H., CAO, Z., GU, D., *et al.*, "Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon supported bimetallic PtCo nanoparticles for upgrading of biophenolics", **Angewandte Chemie International Edition** v. 55, pp. 8850-8855, 2016.
- WANG, H., LEE, S-J., OLARTE, M. V., *et al.*, "Bio-oil stabilization by hydrogenation over reduced metal catalysts at low temperatures", **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** v. 4, pp. 5533-5545, Ago. 2016.
- WANG, H., MALE, J., WANG, Y., "Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds", **American Chemical Society Catalysis** v. 3, pp. 1047-1070, 2013.
- WANG, H., RUAN, H., PEI, H., *et al.*, "Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation", **Green Chemistry** v. 17, n. 12, pp. 5131-5134, Set. 2015.
- WANG, H., PU, Y., RAGAUSKAS, A., *et al.*, "From lignin to valuable products-strategies, challenges, and prospects", **Bioresource Technology** v. 217, pp. 449-461, Jan. 2019.
- WANG, X., RINALDI, R., "A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic Tandem Reactions", **Angewandte Chemie International Edition** v. 52, n. 44, pp. 11499-11503, 2013.
- WANG, X., RINALDI, R., "Bifunctional Ni catalysts for the one-pot conversion of *Organosolv* lignin cycloalkanes", **Catalysis Today** v. 296, pp. 48-55, Jan. 2016.

- WANG, X., RINALDI, R., "Exploiting H-transfer with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions', **Energy & Environmental Science** v. 5, pp. 8244-8260, Mai. 2012.
- WANG, Y., PAN, X., YE, Y., *et al.*, "Process optimization of biomass liquefaction in isopropanol/water with Raney nickel and sodium hydroxide as combined catalysts", **Biomass Bioenergy** v. 122, pp. 305-312, Jan. 2019.
- WETTSTEIN, S. G., ALONSO, D. M., CHONG, Y., *et al.*, "Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems", **Energy & Environmental Science** v. 5, pp. 8199-8203, 2012.
- WISELOGEL, A. E., AGBLEVOR, F. A., JOHNSON, D. K., *et al.*, "Compositional changes during storage of large round switchgrass bales", **Bioresource Technology** v. 56, n. 1, pp. 103-109, Abr. 1996.
- WU, M., YAN, Z. Y., ZHANG, X. M., *et al.*, "Integration of mild acid hydrolysis in γ -valerolactone/water system for enhancement of enzymatic saccharification from cotton stalk", **Bioresource Technology** v. 200, pp. 23-28, Oct. 2016.
- WYMAN, C. E., "What is (and is not) vital to advancing cellulosic ethanol", **Trends in Biotechnology** v. 25, n. 4, pp. 153-157, 2007.
- XIA, Q., CHEN, Z., SHAO, Y., *et al.*, "Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes", **Nature Communications** v. 7, pp. 11162-11171, Mar. 2016.
- XIAO, L. -P., WANG, S., HELONG, L., *et al.*, "Catalytic Hydrogenolysis of Lignins into Phenolic Compounds over Carbon Nanotube Supported Molybdenum Oxide", **ACS Catalysis** v. 7, n. 11, pp. 7535-7542, Set. 2017.
- XU, C., ARANCON, R. A. D., LABIDI, J., *et al.*, "Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels", **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 22, pp. 7485-7500, 2014.
- XU, Z., LI, W., DU, V., *et al.*, "Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous strong acid catalyst in γ -valerolactone", **Bioresource Technology** v. 198, pp. 764-771, Set. 2015.
- YABUSHITA, M., KOBAYASHI, H., FUKUOKA, A., "Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals", **Applied Catalysis B: Environmental** v. 145, pp. 1-9, 2014.
- YAN, K., CHEN, A., "Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst Kai", **Fuel** v. 115, pp. 101-108, 2014.
- YANG, X., FENG, M., CHOI, J. -S., *et al.*, "Depolymerization of corn stover lignin bulk molybdenum carbide catalysts", **Fuel** v. 244, pp. 528-535, 2019.

- YIIN, C. L., QUITAIN, A. T., YUSUP, S., "Characterization of natural low transition temperature mixtures (LTTMs): Green solvents for biomass delignification", **Bioresource Technology** v. 199, pp. 258-264, Jan. 2016.
- YUE, Y., HAN, J., HAN, G., *et al.*, "Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: Morphology, crystallinity and percentage estimation", **Carbohydrate Polymers** v. 133, pp. 438-447, Nov. 2015.
- ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C. A., JONGERIUS, A. L., *et al.*, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals", **Chemical Reviews** v. 110, n. 6, pp. 3552-3599, Oct. 2010.
- ZANUTTINI, M. S., DALLA COSTA, B. O., QUERINI, C. A., *et al.*, "Hydrodeoxygenation of m-cresol with Pt supported over mild acid materials", **Applied Catalysis A: General** v. 482, pp. 352-361, Jul. 2014.
- ZENG, C., ZHENG H., LV, J., *et al.*, "Liquefaction of fir sawdust in supercritical ethanol with dissolved phosphotungstic acid", **BioResources** v.10, pp. 7738-7751, 2015.
- ZENG, J., TONG, Z., WANG, L., *et al.*, "Isolation and structural characterization of sugarcane bagasse lignin after dilute phosphoric acid plus steam explosion pretreatment and its effect on cellulose hydrolysis", **Bioresource Technology** v. 154, pp. 274-281, Feb. 2014.
- ZHANG, C., XING, J., SONG, L., *et al.*, "Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol: Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances", **Catalysis Today** v. 234, pp. 145-152, Oct. 2014.
- ZHANG, D., CHAI, X.-S., PU, Y., *et al.*, "Lignocellulosic fiber charge enhancement by catalytic oxidation during oxygen delignification", **Journal of Colloid and Interface Science** v. 306, n. 2, pp. 248-254, Feb. 2007.
- ZHANG, H., SHUBIN, W., "Subcritical CO₂ pretreatment of sugarcane bagasse and its enzymatic hydrolysis for sugar production", **Bioresource Technology**, v. 149, pp. 546-550, Dec. 2013.
- ZHANG, H., WU, S., "Efficient sugars release by acetic acid ethanol-based *Organosolv* pretreatment and enzymatic saccharification", **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 62, pp. 11681-11687, 2014.
- ZHANG, L., LI, D., WANG, L., "Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw", **Bioresource Technology** v. 99, n. 17, pp. 8512-8515, 2008.
- ZHANG, L., LI, D., WANG, L., *et al.*, "Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw", **Bioresource Technology** v. 99, pp. 8512-8515, 2008.

- ZHANG, L., XI, G., ZHANG, J., *et al.*, "Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural", **Bioresource Technology** v. 224, pp. 656-661, 2017.
- ZHANG, L., YU, H., WANG, P., *et al.*, "Production of furfural from xylose, xylan and corncob in gamma-valerolactone using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as catalyst", **Bioresource Technology** v. 151, pp. 355-360, 2014.
- ZHANG, T., LI, W., XU, Z., *et al.*, "Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone", **Bioresource Technology** v. 209, pp. 108-114, Mar. 2016.
- ZHANG, X., WANG, T., MA, L., *et al.*, "Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO₂-SiO₂ catalysts", **Applied Energy** v. 112, pp. 533-538, Mai. 2013.
- ZHANG, Y., WANG, J., REN, J., *et al.*, "Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water", **Catalysis Science & Technology** v. 2, pp. 2485-2491, Jul. 2012.
- ZHANG, Z., O'HARA, I. M., DOHERTY, W. O.S., "Pretreatment of sugarcane bagasse acid-catalysed process in aqueous ionic liquid solutions", **Bioresource Technology** v. 120, pp. 149-156, Ago. 2012.
- ZHAO, C., CAMAIONI, D. M., LERCHER, J. A. "Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes", **Journal of Catalysis** v. 288, pp. 92-103, Fev. 2012
- ZHAO, C., KOU, Y., LEMONIDOU, A. A., *et al.*, "Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes", **Angewandte Chemie International Edition** v. 48, pp. 3987-3990, 2009.
- ZHAO, C., LERCHER, J. A., "Biomass composition and its relevance to biorefining". In: Triantafyllidis, K., Lappas, A., Stocker, M., **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**, 1 ed., chapter 9, Amsterdam, Netherland, Elsevier B.V, 2013.
- ZHAO, X., CHENG, K., LIU, D., "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis", **Applied Microbiology and Biotechnology** v. 82, pp. 815-827, 2009.
- ZHAO, Y., XU, Q., PAN, T., *et al.*, "Depolymerization fo lignin by catalytic oxidation with aqueous polyoxometalates", **Applied Catalysis A: General** v. 467, pp. 504-508, Ago. 2013b.
- ZHOU, C., ZHU, X., QIAN, F., *et al.*, "Catalytic hydrothermal liquefaction of rice straw in water/ethanol mixtures for high yields of monomeric phenols using reductive CuZnAl catalyst", **Fuel Processing Technology** v. 154, pp. 1-6, Dez. 2016.

ZHU, J. Y., PAN, X. J., "Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation", **Bioresource Technology** v. 101, n. 13, pp. 4992-5002, Jul. 2010.

ZINOVYEV, G. *The influence of delignification methods on the overall yield and quality of cellulose: a review*. Disponível em: < <http://boku.academia.edu/GrigoryZinovyev> > Acesso em: 08 set. 2015, 06:28:57.