
**PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A
PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR
DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Fabício Silvestre Mendonça



**Dissertação Apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos
e Bioquímicos para Obtenção do
Grau de Mestre em Ciências
(M.Sc.)**

**Orientador:
Nei Pereira Jr., Ph.D.**

**Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro**

2010

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Fabício Silvestre Mendonça

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para Obtenção do Grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Escola de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

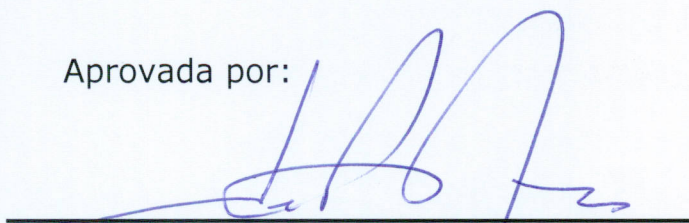
2010

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

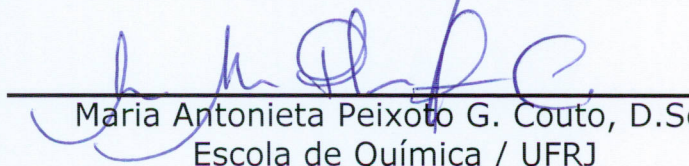
Fabício Silvestre Mendonça

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em ciências (M.Sc.).

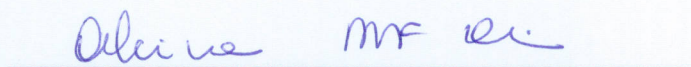
Aprovada por:



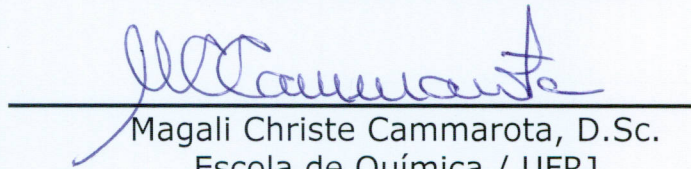
Nei Pereira Jr., Ph.D.
Escola de Química / UFRJ
Orientador (Presidente da Banca)



Maria Antonieta Peixoto G. Couto, D.Sc.
Escola de Química / UFRJ



Alcina Maria Fonseca Xavier, D.Sc.
Universidade Federal de Uberlândia



Magali Christe Cammarota, D.Sc.
Escola de Química / UFRJ

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Mendonça, Fabrício Silvestre.

Proposta de Rota Tecnológica para a Produção de 2,5-Dimetilfurano (DMF) a partir do Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar/Fabrício Silvestre Mendonça.
- Rio de Janeiro, 2010.

xviii, 122 f, 29,7 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2010.

Orientador: Nei Pereira Jr., Ph.D.

1. 2,5-Dimetilfurano (DMF)
2. Produção
3. Biocombustível
4. Bagaço de Cana-de-Açúcar

I. Pereira Jr., Nei (Orient.)

II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

III. Título.

“Não há dúvida que o futuro da humanidade depende, em grande parte, da liberdade que os investigadores tenham de explorar as suas próprias idéias. Embora não se possa considerar descabido os investigadores desejarem tornarem-se famosos, a verdade é que o homem que se dedicar à pesquisa com o objetivo de conseguir riqueza ou notoriedade escolheu mal a sua profissão!”

Alexander Fleming

*Dedico este trabalho à minha esposa Léia e ao meu filho Pedro Paulo,
que por amor a mim, nunca mediram esforços para me ajudar e
tornar-me o que sou hoje.*

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Carpinteiro do Universo agradeço a força interior e a disposição para levar adiante o sonho da realização do mestrado;

Aos meus pais e minha irmã, pessoas simples que souberam reconhecer e valorizar este projeto;

À Léia, minha esposa, ao Pedro Paulo, meu filho, pela compreensão para com os momentos de ausência e distanciamento, pela presença constante no momento mais delicado de minha vida em que faltava-me saúde, e também pelo amor incondicional dedicado a mim;

Ao professor PhD. Nei Pereira Jr., por me conceder a honra de ser seu orientado, pela orientação dedicada e competente a esta pesquisa, pela paciência, amizade e incentivo, acreditando em meu potencial e respeitando meus limites;

Às professoras Alcina Maria Fonseca Xavier e Jane de Fátima Silva Rodrigues pela paciência para com todos os alunos, dedicação, experiência e por todas as orientações concedidas no decorrer do curso;

Aos demais Professores do Programa Minter UNIMINAS/UFRJ que contribuíram para o enriquecimento de meus conhecimentos, e que, de alguma forma contribuíram para a consolidação deste trabalho;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo.

PROPOSTA DE ROTA TECNOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE 2,5-DIMETILFURANO (DMF) A PARTIR DO EXCEDENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Resumo da Dissertação de *M.Sc.* apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Brasil.

Fabício Silvestre Mendonça

Orientador: Nei Pereira Jr.

É muito importante o interesse científico no desenvolvimento de novas tecnologias para a conversão de recursos renováveis em energia sustentável, produtos químicos e biomateriais, já que envolve questões ambientais, políticas, e econômicas associadas à dependência que a sociedade tem no uso do petróleo como matéria-prima. Além de produzir a maioria de combustíveis utilizados no setor de transporte, o petróleo também serve como matéria-prima de aproximadamente 95% dos produtos químicos que contêm carbono usados em nossa sociedade. Em virtude disto, o interesse no estudo dos compostos furânicos é verificado acompanhando-se o aumento do número de depósitos de patentes acerca da preparação e aplicação dos mesmos. Nesta dissertação é apresentada uma rota híbrida (enzimática e química) da plataforma sucro-química, para a produção de 2,5-dimetilfurano a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar para uso como um combustível líquido de transporte. Comparado com etanol, o 2,5-dimetilfurano (DMF) tem uma densidade energética mais alta (cerca de 40%), um ponto de ebulição mais alto (20°C acima), e não é solúvel em água. A tecnologia desenvolvida cria uma nova rota para transformar recursos renováveis abundantes oriundos da biomassa num combustível líquido conveniente para o setor de transporte, podendo sim diminuir a necessidade em petróleo. Estima-se também a conversão de diferentes resíduos lignocelulósicos (bagaço de cana, palha de trigo, palha de arroz e resíduos do milho) em DMF, sendo o bagaço de cana o mais atraente com produção de 0,119 L de DMF/kg de bagaço seco. O Brasil apresenta potencial para a produção de 6,43 bilhões de litros de DMF no ano de 2013 a partir dos resíduos estudados, suprimindo 30% da demanda nacional de gasolina. Ainda, o estudo de caso da quantidade de DMF que poderia ser agregada a matriz energética da usina Bioenergética Aroeira Ltda na safra de 2012 estimada em 8,5 milhões de litros, utilizando como matéria-prima a sobra de bagaço de cana.

PROPOSAL OF TECHNOLOGICAL ROUTE FOR THE PRODUCTION OF 2,5-DIMETHYLFURAN (DMF) FROM SUGARCANE BAGASSE SURPLUS

Abstract of the *M.Sc.* Dissertation presented to the graduate program on Technology of Chemical and Biochemical Process of the Chemical High School of Federal University of Rio de Janeiro - Brazil.

Fabício Silvestre Mendonça

Supervisor: Nei Pereira Jr.

Major scientific interest exists in developing new technologies for the conversion of renewable resources into sustainable energy, chemical products and biomaterials, due to environmental, political, and economic concerns associated with our dependence on petroleum. In addition to producing most transportation fuels, petroleum is also the feedstock used for the production of over 95% of all the carbon-containing chemicals used in our society. Because of this, the interest in the study of the furan derivatives is verified accompanying the increase of the patents deposits numbers about the preparation and application of them. In this work is present a hybrid route (enzymatically and chemical) of platform sucro-chemical, for the production of 2,5-dimethylfuran (DMF) from the excess of sugarcane bagasse to be used as a liquid transportation fuel. Compared to ethanol, 2,5-dimethylfuran has a higher energy density (by 40%), a higher boiling point (by 20°C), and it is not soluble in water. The technology developed creates a new route for transforming abundant renewable biomass resources into a liquid fuel suitable for the transportation sector, and may diminish the reliance on petroleum. We also estimate the conversion of different lignocellulosic residues (sugarcane bagasse, wheat straw, rice straw and residues of corn) on DMF, being the sugarcane bagasse the most attractive one with output of 0,119 L DMF/kg dry bagasse. Brazil presents potential for the output of 6,43 billion liters of DMF in the year of 2013 from the residues studied, supplying 30% of the demands national of gasoline. In addition, the case study of the quantity of DMF that could be added to the energy matrix of the factory Bioenergética Aroeira Ltda in the harvest of 2012 estimated in 8,5 millions of liters, using the excess of sugarcane bagasse as raw material.

SUMÁRIO

	Página
Capítulo 1	
1. Apresentação do tema da dissertação	1
Capítulo 2	
2. Biomassas e energia	8
2.1. Energia	8
2.2. Biomassa	10
2.3. Resíduos agrícolas	15
2.4. Cana-de-açúcar	17
2.5. Composição de materiais lignocelulósicos	24
2.5.1. Fração celulósica	27
2.5.2. Fração hemicelulósica	27
2.5.3. Lignina	28
2.6. Separação dos componentes da biomassa lignocelulósica	29
2.7. Conceito de Biorrefinaria	32
2.8. Biocombustíveis	34
Capítulo 3	
3. O biocombustível alternativo Dimetil-furano	37
3.1. Derivados furânicos	37
3.2. Dimetil-furano (DMF)	39
3.3. Produção de DMF a partir de carboidratos	41
3.3.1. Produção de DMF via desidratação ácida direta da frutose	41
3.3.2. Produção de DMF via isomerização prévia da glicose	50
3.3.3. Produção de DMF via hidroximetilação prévia da xilose	52
Capítulo 4	
4. Metodologias para a Prospecção Tecnológica	54
4.1. Prospecção Tecnológica	54
4.1.1. Definições	55
4.2. Metodologias para prospectar	56
4.2.1. Monitoramento e sistemas de inteligência	57
4.2.1.1. Análise de patentes	58

4.2.2. Cenários	58
4.3. Metodologia para a análise estratégica de documentos de patente	60
4.4. Matéria-prima para a produção de DMF	63
4.5. Fracionamento do material lignocelulósico do bagaço de cana	64
4.5.1. Cálculo da quantidade de xilose resultante do pré-tratamento do bagaço	65
4.5.2. Cálculo da quantidade de glicose resultante do pré-tratamento do bagaço	65
4.6. Estimativas de conversão das reações envolvidas na produção de DMF	65
4.7. Cálculo da quantidade de furfural produzida mediante desidratação ácida de xilose	66
4.8. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante hidroximetilação do furfural	66
4.9. Cálculo da quantidade de frutose produzida mediante isomerização enzimática de glicose	67
4.10. Cálculo da quantidade de HMF produzida mediante desidratação ácida de frutose	67
4.11. Cálculo da quantidade de DMF produzida mediante hidrogenólise do HMF	68
4.12. Cálculo do volume de DMF produzido	68
4.13. Quantidade de palha de arroz, palha de trigo e resíduos de milho disponíveis para a produção de DMF	69
4.14. Cálculo da conversão de bagaço de cana em DMF	70
4.15. Estimativa do potencial do DMF, produzido em 2013, como substituto à gasolina	70
4.16. Estimativa de produção de DMF da Usina de Álcool Bioenergética Aroeira Ltda a partir da sobra de bagaço de cana	71
Capítulo 5	
5. Resultados e Discussão	75
5.1. Análise estratégica de documentos de patente	75
5.2. Bagaço de cana disponível para a produção de DMF no ano de 2013	78
5.3. Pré-tratamento/Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar	79
5.4. Quantidade de xilose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica de bagaço de cana	81
5.5. Quantidade de furfural produzido mediante desidratação ácida da xilose	82

5.6. Quantidade de HMF produzido mediante hidroximetilação do furfural	83
5.7. Quantidade de glicose disponível no hidrolisado da fração celulósica de bagaço de cana	83
5.8. Quantidade de frutose obtida mediante isomerização enzimática de glicose	84
5.9. Quantidade de HMF produzido mediante desidratação ácida de frutose	85
5.10. Quantidade de total de HMF produzido	87
5.11. Volume de DMF produzido por hidrogenólise do HMF	88
5.12. Diagrama de blocos que compõe a tecnologia de produção de DMF	89
5.13. Projeções da quantidade de DMF produzido a partir de outros resíduos agrícolas nacionais	90
5.14. Conversão de diferentes resíduos em DMF	92
5.15. Quantidade de DMF agregado ao balanço energético da usina Bioenergética Aroeira Ltda no ano de 2012	94
5.16. Considerações finais	94
Capítulo 6	
6. Conclusões e Sugestões	96
6.1. Conclusões	96
6.2. Sugestões	97
Capítulo 7	
7. Referências	99
APÊNDICE	
Resultado da busca de patentes conforme metodologia deste trabalho	118

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1.	Tecnologias para a Produção de Etanol de Biomassas 3
Figura 1.2.	Conversão da biomassa em biomaterias e bioenergia 4
Figura 1.3.	Utilização de resíduos lignocelulósicos dentro do contexto de Biorrefinaria 5
Figura 2.1.	Composição da Matriz Energética Mundial 9
Figura 2.2.	Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa 13
Figura 2.3.	Composição da Matriz Energética Brasileira 14
Figura 2.4.	Série histórica da produção mundial de alguns resíduos agroindustriais 15
Figura 2.5.	Evolução da Produção de Resíduos Agrícolas/Agroindustriais no Brasil 16
Figura 2.6.	Evolução da Produção de Resíduos dos Principais Cultivos Nacionais 17
Figura 2.7.	Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por país em 2005 18
Figura 2.8.	Distribuição percentual da produção de cana no Brasil por região em 2007 19
Figura 2.9.	Evolução da Produção Brasileira de Cana-de-Açúcar 20
Figura 2.10.	Excedente de Bagaço de Cana-de-Açúcar 21
Figura 2.11.	Excedente de Palha de Cana 22
Figura 2.12.	Estrutura da parede celular de biomassas lignocelulósicas 25
Figura 2.13.	Estrutura química da Celulose 27
Figura 2.14.	Estrutura da hemicelulose de uma gimnosperma α -4-O-Me-GlcA: Ácido α -4-O-metilglucurônico 28
Figura 2.15.	Precursores estruturais e resíduos polimerizados da lignina 29
Figura 2.16.	Separação dos componentes Lignocelulósicos 30
Figura 2.17.	Produtos obtidos a partir da lignina 33
Figura 2.18.	Produtos obtidos a partir da hemicelulose 33
Figura 2.19.	Produtos obtidos a partir da celulose 34
Figura 3.1.	Produção de DMF a partir da frutose 42
Figura 3.2.	Extração e evaporação de HMF pela fase orgânica 43

Figura 3.3.	Diagrama do processo de conversão de frutose à DMF	49
Figura 3.4.	Diagrama esquemático do processo de conversão de glicose em DMF	51
Figura 3.5.	Diagrama esquemático do processo de conversão de xilose em DMF	53
Figura 4.1.	Página inicial da plataforma <i>Derwent Innovation Index</i>	60
Figura 4.2.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros furânicos	61
Figura 4.3.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de combustíveis furânicos	62
Figura 4.4.	Metodologia para prospectar o depósito de patentes de polímeros e/ou combustíveis furânicos	62
Figura 4.5.	Produção nacional de cana-de-açúcar entre as safras de 2008/09 e 2012/2013	63
Figura 4.6.	Diagrama de blocos de co-geração de eletricidade, dados de produção e sobra de bagaço na safra 2012	73
Figura 5.1.	Evolução mundial do depósito de patentes de 1994 a 2009	76
Figura 5.2.	Número de patentes x país de depósito no período de 1994 a 2009	77
Figura 5.3.	Número de patentes depositadas por setor	77
Figura 5.4.	Diagrama de blocos que compõem a tecnologia de produção de DMF	91

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1. Informações técnicas da cultura da cana-de-açúcar	18
Tabela 2.2. Produção nacional de cana, bagaço, palha e pontas (milhões de ton)	20
Tabela 2.3. Constituintes básicos de alguns materiais lignocelulósicos	26
Tabela 2.4. Composição de alguns materiais lignocelulósicos	26
Tabela 3.1. Propriedades do 2,5-dimetilfurano (DMF)	40
Tabela 3.2. Resultados da desidratação ácida de soluções de frutose (30%) e glicose (10%)	45
Tabela 3.3. Rendimento da reação de hidrogenólise na fase vapor em reator de fluxo	47
Tabela 3.4. Eficiências da desidratação ácida de soluções de xilose (10%)	52
Tabela 4.1. Eficiências de hidrólise do material lignocelulósico	64
Tabela 4.2. Conversões reacionais envolvidas na produção de DMF	66
Tabela 4.3. Resumo da produção e disponibilidade de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013	69
Tabela 4.4. Densidade energética de alguns combustíveis	71
Tabela 5.1. Quantidade de bagaço de cana disponível à produção de DMF	79
Tabela 5.2. Quantidade de xilose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica	81
Tabela 5.3. Quantidade de furfural produzido via desidratação ácida de xilose	82
Tabela 5.4. Quantidade de HMF produzido via hidroximetilação de furfural	83
Tabela 5.5. Quantidade de glicose disponível no hidrolisado da fração hemicelulósica	84
Tabela 5.6. Quantidade de frutose obtida via reação de isomerização enzimática de glicose	85
Tabela 5.7. Quantidade de HMF produzido via desidratação ácida de frutose	86
Tabela 5.8. Quantidade total de HMF disponível	87

Tabela 5.9.	Volume de DMF produzido mediante hidrogenólise do HMF	89
Tabela 5.10.	Resumo dos resultados de produção de DMF a partir de alguns resíduos agrícolas para o ano de 2013	90
Tabela 5.11.	Conversão de diferentes resíduos lignocelulósicos em DMF	93

LISTA DE SIGLAS, UNIDADES E ABREVIATURAS

- AFEX:** *Ammonia Fiber Explosion*;
- ANEEL:** Agência Nacional de Energia Elétrica;
- BD:** Quantidade de bagaço seco disponível;
- BG:** Quantidade de bagaço seco gerado;
- BNDES:** Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social;
- CAPES:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
- CAS:** *Chemical Abstracts Service*;
- CDMF:** Conversão de diferentes resíduos em DMF (L/Kg de biomassa seca);
- CGEE:** Centro de Gestão e estudo Estratégicos;
- cm:** centímetro;
- CONAB:** Companhia Nacional de Abastecimento
- CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- CP:** Produção de cana-de-açúcar;
- DII:** *Derwent Innovation Index*;
- DMF:** 2,5-dimetilfurano;
- DMF:** Quantidade de DMF obtida via hidrogenólise em fase vapor do HMF;
- DMFR:** Quantidade de DMF obtido de resíduos disponíveis;
- EIA:** *Energy Information Administration*;
- FAOSTAT:** *Food and Agriculture Organization of the United Nations*;
- FRU:** Quantidade de frutose obtida via isomerização enzimática da glicose;
- FURF:** Quantidade de furfural obtida via desidratação da xilose;
- g:** grama;
- GLI:** Quantidade de glicose obtida via pré-tratamento do bagaço;
- ha:** hectare;
- HMF:** 5-hidroximetilfurfural;
- HMF₁:** Quantidade de HMF obtida via hidroximetilação do furfural;
- HMF₂:** Quantidade de HMF obtida da via desidratação ácida de frutose;
- http:** *Hyper Text Transfer Protocol*;
- K:** kelvin;
- kcal:** quilocaloria;
- kg:** quilograma;
- kJ:** quilojoule;
- L:** litro;
- LADEBIO:** Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (EQ-UFRJ);

- m/m:** Relação massa/massa;
- MAPA:** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;
- MIBC:** metilisobutilcetona;
- mL:** mililitro;
- MME:** Ministério de Minas e Energia;
- NAE:** Núcleo de Assuntos Estratégicos;
- PCT:** *Patent Cooperation Treaty*;
- pH:** potencial hidrogeniônico;
- PROINFA:** O Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica;
- psi:** *pound force per square inch*;
- RD:** Quantidade de resíduos disponíveis sem umidade;
- RON:** *Research Octane Number*;
- SUPRAM:** Superintendência Regional de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável;
- ton:** tonelada;
- UNICA:** União da Agroindústria Canavieira de São Paulo;
- v/v:** Relação volume/volume;
- V_{aq}:** Volume na fase aquosa;
- V_{DMF}:** Volume de DMF produzido;
- V_{GAS}:** Volume de gasolina potencialmente substituída pelo DMF;
- V_{org}:** Volume na fase orgânica;
- www:** *World Wide Web*;
- XIL:** Quantidade de xilose obtida via pré-tratamento do bagaço;