

CONVERSÃO DE BIOMASSA PROVENIENTE DA PALHA DE MILHO (*Zea Mays* L.) EM HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) – UMA ABORDAGEM TEÓRICA SOBRE O PROCESSO.

BIOMASS CONVERSION FROM CORN STRAW (*Zea Mays* L.) IN HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) – A THEORETICAL APPROACH TO THE PROCESS

Claudio Augusto da Costa Menezes¹; Elisangela Silvana Cardoso²;
Jeferson Santos Santana¹

RESUMO: A palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. O presente estudo propõe apresentar as principais rotas de síntese e separação do hidroximetilfurfural (HMF) focando da palha do milho (*Zea Mays* L.), (geralmente sendo considerado como resíduo agrícola). Paralelamente apresenta-se também o processo da separação e isolamento do HMF através de um processo a frio -30°C, e com o uso de solvente orgânico como o éter metil-terc-butílico (MTBE). Assim, pode-se obter o HMF no seu formato purificado podendo ser utilizado pela indústria para seus devidos fins.

PALAVRAS-CHAVE: hidrometilfurfural; palha de milho; síntese

ABSTRACT: Corn straw is an agricultural residue that is usually incinerated or used as a bed in poultry farms on Brazilian farms, being an abundant material, but little used in order to generate income, except when destined to the production of handicrafts. The present study proposes to present the main routes of synthesis and separation of hydroxymethylfurfural (HMF) focusing corn straw (*Zea Mays* L.), (generally being considered as agricultural residue). In parallel, the process of separation and isolation of HMF through a cold process -30°C and the use of organic solvent such as methyl tert-butyl ether (MTBE) is also presented. Thus, HMF can be obtained in its purified form and can be used by industry for its intended purposes.

KEYWORDS: hydrometilfurfural; corncorn; synthesis

¹ Centro Universitário FMU

² Escola Politécnica USP

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista energético a biomassa é toda matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia. A mesma sempre esteve presente como fonte de energia na história da civilização, inicialmente na forma de lenha ou carvão e, a partir de meados do século XX, outras formas de utilização da biomassa ganharam ênfase. A utilização da biomassa tem como grandes vantagens seu aproveitamento direto por meio da combustão em fornos e caldeiras e também a redução de impactos socioambientais. Como desvantagens, seu aproveitamento apresenta eficiência reduzida, contudo estão sendo pesquisados aperfeiçoamentos das tecnologias de conversão (CARDOSO, 2012).

Segundo VICENTE (2007) a denominação biomassa é inerente a diferentes conceitos, que mesmo interligados, podem variar de acordo com a perspectiva de aplicação (geração de energia ou ecológica) deles. Sob a perspectiva ecológica, biomassa é definida como a quantidade de matéria viva em forma de uma ou mais espécies de organismos, presente em determinado habitat. Entretanto, quando avaliada sob a ótica de geração de energia seu conceito se torna mais amplo, abrangendo qualquer recurso renovável proveniente de matéria orgânica. Sendo esta, constituída também de diversas fontes de biomassa como por exemplo: lenha, resíduos agrícolas, industriais ou de parques e jardins, plantações de florestas designadas a este fim.

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL (2002) embora grande parte do planeta esteja desprovida de florestas, a quantidade de biomassa existente na Terra é da ordem de dois trilhões de toneladas; o que significa cerca de 400 toneladas per capita. Em termos energéticos, isso corresponde a mais ou menos 3.000 EJ por ano, ou seja, oito vezes o consumo mundial de energia primária (da ordem de 400 EJ por ano). Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos, caldeiras etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise, também sendo comum a cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética.

As biomassas no Brasil são classificadas em quatro ramificações principais, a de origem florestal, agrícola, industrial e de resíduos urbanos, conforme relacionado na tabela 1 (BLEY JR, 2007).

TABELA 1: Fontes e tipos de biomassa no Brasil.

Tipo de Biomassa	Observações Gerais
Florestal	Lenha florestas cultivadas/nativas
Agrícola	Oriundas de Culturas (açúcar, milho, soja, trigo, girassol, amendoim, entre outras)
Industrial	Industria celulose, alimentícia, moveleira, etc.
Resíduos Urbanos	Esgoto (resíduo sólido); vidros; plásticos; matéria orgânica; etc.

Adaptado de (BLEY JR, 2007).

Na seleção e classificação de combustíveis da biomassa para a produção de bioenergia torna-se necessário a avaliação de características e propriedades que geralmente apresentam alguma relação entre si e com o poder calorífico, variável energética de alta relevância para o aproveitamento energético da biomassa residual, pois expressa a quantidade de energia térmica que é liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa ou de volume do combustível (PROTÁSIO, 2012).

De acordo com informações do Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006), levando-se em consideração o emprego da biomassa como fonte energética, de forma simplificada, três fatores podem ser considerados como determinantes da dinâmica do setor:

- ✓ Escassez de energia e a matriz energética nacional;
- ✓ Impactos ambientais e fontes renováveis de energia;
- ✓ Oportunidade de novos negócios.

Neste cenário, a agroenergia surge como oportunidade para impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico no país para o melhor aproveitamento da biomassa energética. Segundo MORAES (2017) tal fato está atrelado à:

- ✓ Crescente preocupação com as mudanças climáticas globais que, no futuro, convergirão para políticas globais de redução da poluição;
- ✓ Reconhecimento da importância da energia de biomassa para efetuar a transição para uma nova matriz energética e para substituir o petróleo como matéria-prima, em seu uso como combustível ou insumo para a indústria química; e
- ✓ Crescente demanda por energia e as altas taxas recentes de uso de biomassa energética.

As implicações totais desses desenvolvimentos tecnológicos no uso de recursos na agricultura são obviamente incertas no presente. No entanto, à medida que o progresso em biotecnologia fizer mais eficientes os métodos de conversão da biomassa, os custos relativos e as possibilidades de substituição entre materiais alternativos para a produção de alimentos, combustíveis e produtos químicos mudarão, talvez dramaticamente. Essas tendências prenunciam padrões de produção agrícolas e de comercialização de "materiais" de biomassa no meio rural, onde as considerações dominantes serão o conteúdo de amido, glucose e outros subprodutos da química de carboidratos, e a sua demanda derivada em produtos finais de alimentos reconstituídos (GOODMAN, 2008).

CONVERSÃO DA BIOMASSA

A biomassa tem vários caminhos de transformação e seu aproveitamento dependerá do seu uso final, no caso energético se realiza, principalmente, através das rotas tecnológicas de transformação termoquímicas, como combustão direta e carbonização. Mas têm-se rotas mais complexas para a produção de combustíveis líquidos e gasosos, como metanol, etanol, gases de síntese, licor negro e produtos industriais finos como o hidroximetilfurfural (HMF) (VAZ JUNIOR, 2013).

O desenvolvimento de rotas tecnológicas baseadas no uso de recursos naturais que permitem a substituição de matérias-primas oriundas do petróleo em vários

INOVAE - ISSN: 2357-7797, São Paulo, Vol.11, JAN-DEZ, 2023 - pág. 737-759

setores cresce exponencialmente, pois os recursos naturais provenientes da biomassa são renováveis e podem possuir algumas propriedades físicas e químicas específicas muito convenientes para as suas utilizações, além de usualmente serem biocompatíveis e biodegradáveis. Como o petróleo é a principal matéria-prima para produção de diversos materiais e geração de energia, a biomassa está ganhando mais espaço ao longo dos anos (SILVIO, 2013). Para a utilização industrial da biomassa é importante destacarmos que a refinaria de petróleo e a biorrefinaria são similares em termos de produtos e que a principal diferença está na utilização da biomassa como matéria prima, ao invés do petróleo que é submetido a um fracionamento, como é mostrado na Figura 1, sendo esta uma fonte renovável de carbono na manufatura produtos químicos valiosos e afins (MELO, 2016).

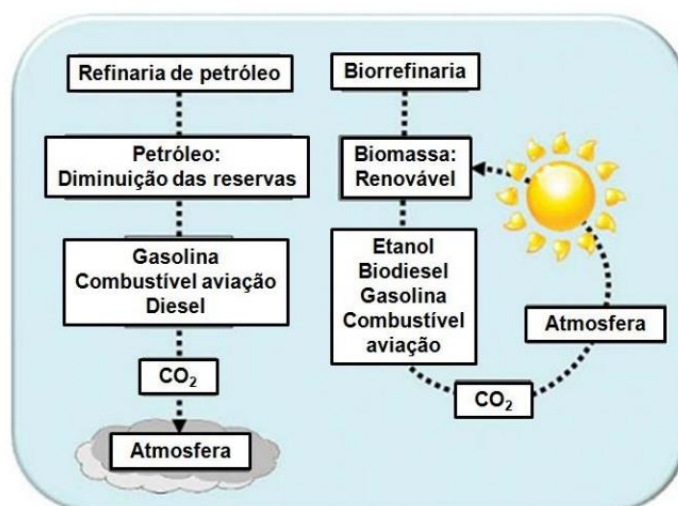


FIGURA 1: Ciclo CO₂ na refinaria e biorrefinaria. Adaptado de (ALONSO, 2010).

Segundo ALONSO (2010) a celulose é uma das alternativas para obtenção de monômeros de fontes renováveis. Dentre os geradores de biomassa no sistema agrícola destaca-se o milho, o qual gera vários tipos de resíduos orgânicos. Sendo este corretamente manuseado, reverte-se em fornecedor de nutrientes para a produção de alimentos e outros insumos de relevância industrial, entretanto, quando inadequadamente manuseados tornam-se fonte de contaminação e agressão ao meio ambiente.

PALHA DE MILHO E HIDROXIMETILFURFURAL

A palha de milho é um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. Esta parte anatômica da espiga do milho representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite a estimativa de produção global na safra de 2014/2015 equivalente à 99,94 milhões de toneladas de palha (DEAGRO/FIESP, 2015). No Brasil, este total produzido na mesma safra pode ser estimado em 8,1 milhões de toneladas de palha seca utilizando a mesma base de percentual da espiga. Estes dados mostram que a palha de milho é um material com enorme quantidade disponível, sendo também de fácil obtenção, uma vez que os plantios de milho estão espalhados pelo país. Desta forma a destinação dessa palha para outros fins é importante do ponto de vista ambiental e econômico (ROMAO, 2015)

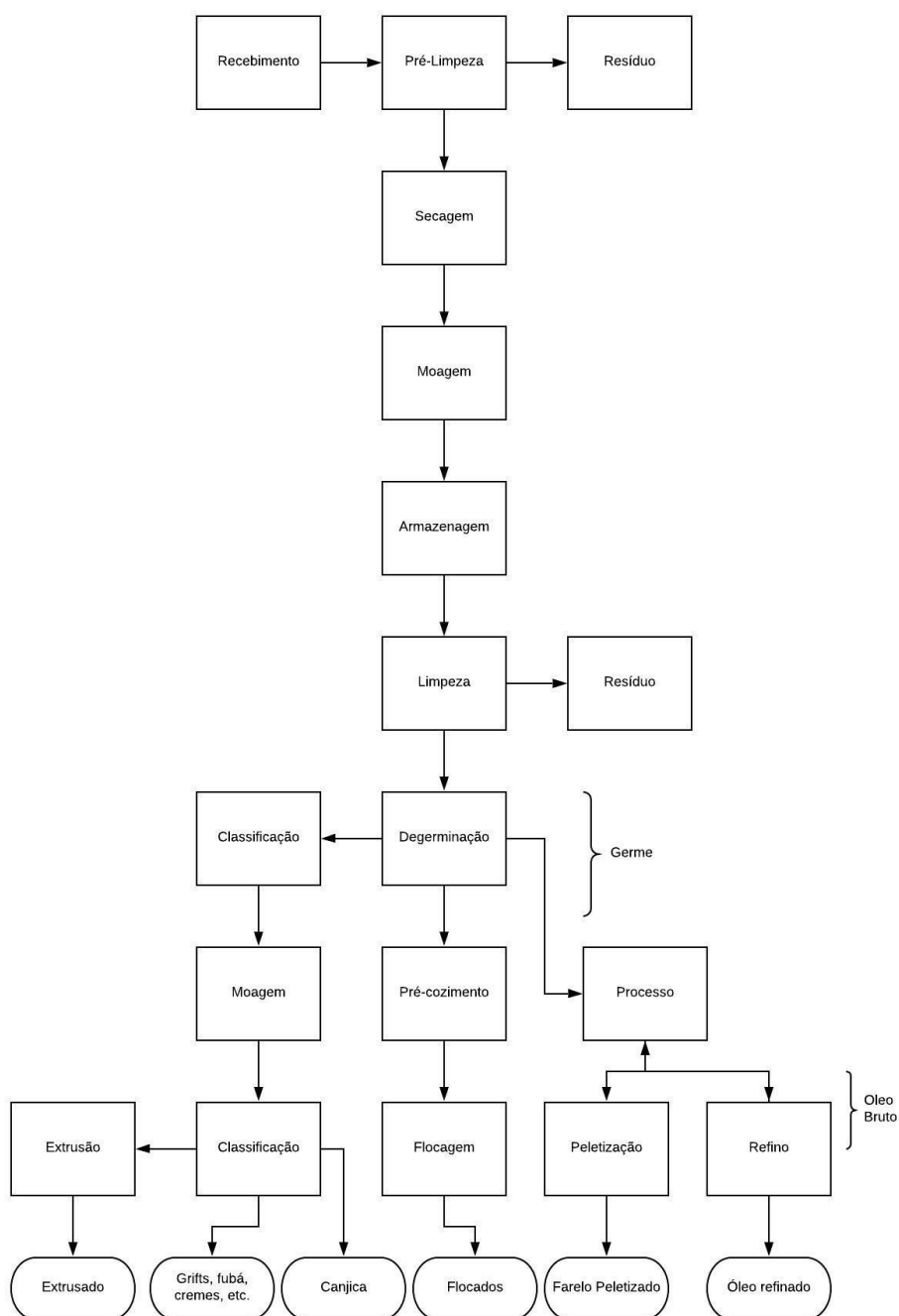


FIGURA 2 – Fluxograma de Processamento do Milho à seco (Fonte: EMBRAPA, 2018)

Durante o processamento do milho a seco (Figuras 2) ou úmido (Figura 3), geram-se muitos subprodutos como cascas, farelos e águas residuárias oriundas de tanques de maceração e etapas de separação de germe e palha.

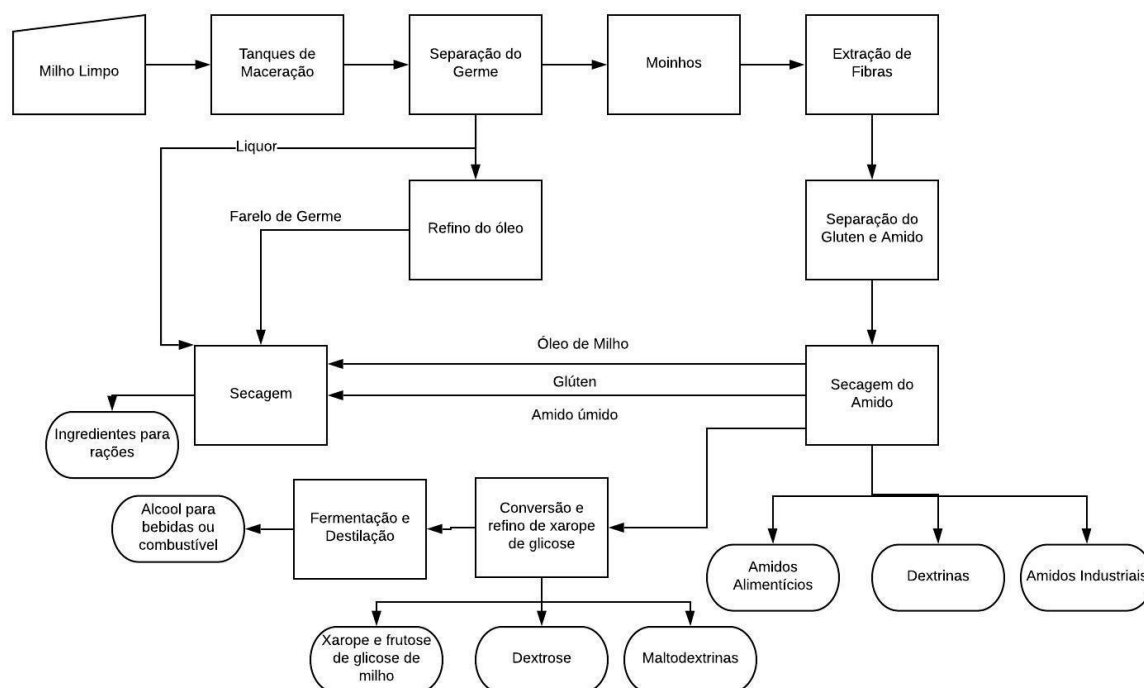


FIGURA 3 – Fluxograma de Processamento do Milho à úmido (Fonte: EMBRAPA, 2018)

Sendo a palha um dos materiais, que apesar de possuir potenciais aplicações, é em alguns casos descartado como resíduo. Entretanto, uma alternativa para o aproveitamento de tais resíduos consiste em resgatar-se seus respectivos sacarídeos, componentes da celulose, que são propensos à serem obtidos pela quebra de cadeias em meio ácido ou por hidrólise enzimática, tornando-os reutilizáveis para os processos, através de reações primárias ou de decomposição dos intermediários gerando-se, por exemplo, hidroxiacetaldeído, gliceraldeído, 5-hidroximetilfurfural e o furfural (SILVIO, 2013; ALONSO, 2010) (Figura 4)

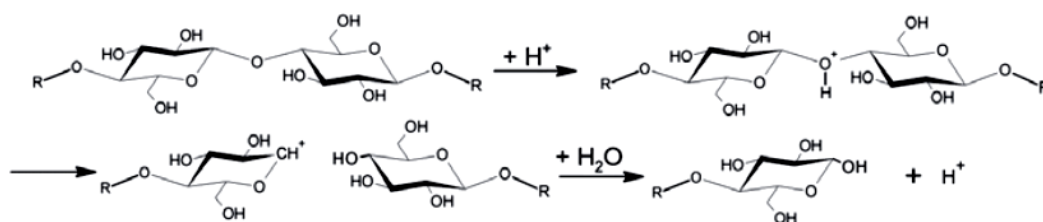


Figura 4 – Mecanismo proposto de hidrólise da Celulose (KUPIAINEN, 2012)

E estes compostos, oriundos da palha de milho, podem ser otimizados em sua produção, conhecendo-se a composição da palha e suas variações que dependem dos seus genótipos, conforme demonstra tabela 2, adaptada de (PAES, 2018).

TABELA 2: Médias do teor percentual de celulose, hemicelulose e lignina de palhas de diferentes genótipos de milho produzidas na safra 2006-2007, Sete Lagoas, MG (cálculo em base seca). (Fonte: Adaptado de PAES, 2018).

Genótipos	Lignina	Hemicelulose	Celulose
MG092 x HA	0,38	58,71	40,92
BR105	0,40	57,44	42,16
MS003 x HB	0,41	54,76	44,83
SC015	0,38	56,64	42,98
CS012 Cipot	0,40	55,93	43,67
MG075 x HA	0,42	54,35	45,23

Segundo SILVA et. al. (1998), existem estudos que evidenciam que uma grande variedade de polissacarídeos, tipificados como hemiceluloses nas espécies vegetais, denominados xilanas ou heteroxilanas são constituídos por unidades de D-xilose ligadas por pontes glicosídicas β -1 \rightarrow 4 na cadeia principal e carboidratos diferenciados, tais como ácidos urônicos e seus derivados, L-arabinose e oligossacarídeos em cadeias laterais, estão presentes em muitas espécies vegetais, como o milho (neste estudo a palha do mesmo), portanto estes fazem parte da composição das hemiceluloses, conforme Figura 5.

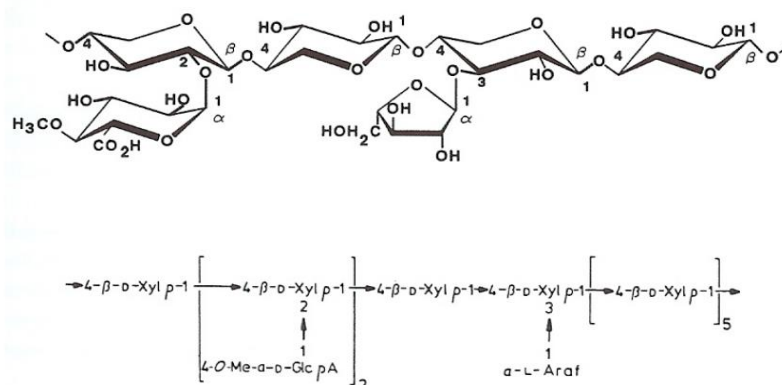


FIGURA 5: Estrutura química da arabinoglucoronoxilano. Adaptado de (Wang's D).

O hidroximetilfurfural (HMF) pode ser obtido a partir das substâncias provenientes da biomassa (açúcares), sendo este, um intermediário na produção de plásticos e biocombustíveis. O estudo do HMF em alimentos tem recebido atenção porque este composto e seus derivados, 5-clorometilfurfural e 5-sulfoximetilfurfural, têm apresentado atividade citotóxica, genotóxica, mutagênica e carcinogênica (SILVA, 2008).

O HMF foi relatado pela primeira vez no final do século 19, a partir da descrição da sua síntese por aquecimento da inulina com uma solução de ácido oxálico sob pressão e este produto foi primeiro revisado em 1951. Em temperaturas acima de 100°C os produtos de enolização que são formados durante o estágio intermediário da reação de Maillard, sofrem desidratação com fragmentação do açúcar e degradação de aminoácidos. A desidratação do açúcar neste caso, pode acontecer de duas formas dependentes do pH. Em condições ácidas com pH menor ou igual a 7 há formação desta hexose nomeada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de 5-(hidroximetil)furan-2-carbaldeído a mesma também é conhecida por 5-hidroximetilfurfural ou 5-hidroxi-2-metilfuraldeído ou hidroximetilfurfural ou 5-Hidroximetilfuraldeído (FRANCISQUINI, 2016).

PROPOSIÇÃO SINTÉTICA DE HMF

Diversos estudos têm sido realizados, com o intuito de redução de custos relacionados à rota tecnológica para a obtenção e isolamento do HMF (ALONSO, 2010).

Uma das vias de obtenção de HMF, é através da desidratação de carboidratos via catálise ácida, conforme relatado em um experimento em sabugos de milho por (SIMONE et al.,1998) e (SANTANA et al.,2017) o qual detalha que para obtenção do HMF, inicialmente deve-se efetuar a secagem do material em estufa por um período de 48 horas, realizando-se posteriormente a extração aquosa do material (30g do triturado para 1L de água) e mantendo-o sob agitação constante por um período de 24 horas. Após esta preparação prévia, direciona-o para a remoção dos lipídeos efetuada da extração aquosa de uma mistura azeotrópica de clorofórmio-etanol ($\text{CHCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$) na proporção estequiométrica de (1:1) por um período de 24 horas, seguido de acréscimo de ácido acético (CH_3COOH), na mesma proporção e período. Após a remoção e secagem do material, segue-o ao processo de deslignificação com a aplicação de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 3% (10g do produto para 1000ml de solução) e mantendo-o novamente sob agitação por um período de 4 horas. Subsequentemente, o material obtido foi filtrado e lavado com água destilada até se atingir $\text{pH} = 7$ e iniciou-se o processo de extração alcalina fazendo-se uso de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4% (10g de amostra para 2000 mL de solução), e manteve-se sob agitação por um período de 5 horas, efetuando posteriormente a lavagem do material até neutralização do meio e a filtragem. E finalmente para efetuar-se a conversão das xilanas em derivados hidrolisados com caráter furanosídico, como o HMF, efetuou-se a extração por arraste do material com HCl 50% (25g da fase sólida para 200 ml de solução), seguida de filtração do material e armazenamento do filtrado obtido (SIMONE, et al.1998; SANTANA, S. J.et al. 2017). A reação da Figura 6 apresenta este processo de conversão.

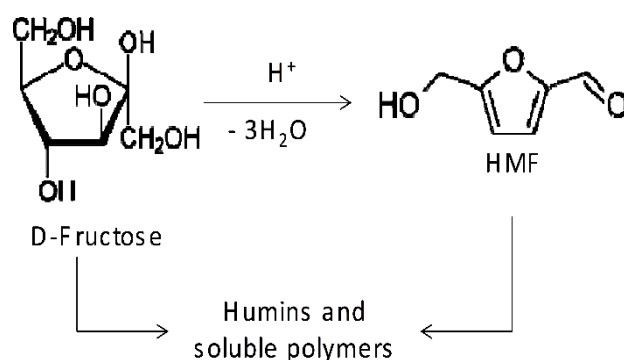


FIGURA 6: Conversão da Frutose à HMF. Fonte (GOMES, 2015).

As dificuldades encontradas para síntese seletiva do HMF em meio aquoso apresenta diversas metodologias complexas como a adoção de solventes orgânicos anidros, meios sub- ou supercríticos, meios bifásicos, fases aquosas reativas, extração por solventes em água, líquidos iônicos, etc. Isto é explicado devido a baixa seletividade do HMF (principalmente o 5-HMF) obtido nessas reações que são realizadas em água pura, devido processo de reidratação não controlada do HMF convertendo-o em ácidos fórmico e levulínico. Além disso, intermediários do HMF podem se autopolimerizar e produzir oligômeros, chamadas huminas que podem ser mais ou menos solúveis em água (SOUZA, 2012)

Segundo RIISAGER (2013) após a obtenção do HMF tem-se uma grande dificuldade em separá-lo do meio reacional, considerando que o baixo ponto de fusão do HMF e sua alta solubilidade na maioria dos solventes comuns torna a sua purificação particularmente difícil. Poucos trabalhos e documentos discutem a produção em escala industrial do HMF e menos ainda discutem o isolamento real do mesmo. Além disso, há surpreendentemente pouca informação sobre a sua purificação, outro aspecto vital da produção em larga escala. Alguns exemplos podem ser encontrados na literatura tais como purificação por destilação, cromatografia e cristalização. No entanto, esses métodos envolvem o uso de solventes ambientalmente questionáveis, como CH₂Cl₂ ou uso excessivo de solventes. Além disso, muitos dos métodos têm dados insuficientes sobre a pureza. A quantidade limitada de procedimentos de purificação publicados para o HMF pode ser devido ao seu baixo ponto de fusão. Há, portanto, a necessidade de desenvolver um

procedimento eficiente para purificar o HMF bruto. Em processos de separação e purificação do HMF, descobriu-se que o HMF puro pode ser obtido, precipitando-o na forma sólida em temperaturas abaixo de zero a partir de uma solução de HMF bruto (diluído em meio reacional) em um solvente orgânico ou mistura de solventes com ponto de congelamento de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou inferior, como éteres dialquílicos, em que R1 e R2 são selecionados individualmente de grupos alquil C1-C6 lineares, grupos alquil C3-C6 ramificados e grupos alquil C3-C6 cíclicos. No caso, aplicando-se o éter metil-terc-butílico (MTBE) ao meio reacional e diminuindo-se a temperatura a -30°C forma-se um precipitado branco de HMF. O precipitado gerado pode ser filtrado e lavado com MTBE, e, subsequentemente 1-pentano. O baixo ponto de ebulição do pentano permite a secagem eficiente do HMF sem fundir o produto.

Como forma de caracterização do teor de hidroximetilfurfural pode-se utilizar, alternativamente, a reação de Winkler, usada na determinação de furaldeídos totais. No entanto, esta reação não é específica e por isso, vários furaldeídos podem reagir se presentes, resultando numa coloração similar. Assim, pode-se fazer a determinação de furaldeídos totais, expressando-os como conteúdo de um furaldeído em particular, como por exemplo o hidroximetilfurfural (PINTO, 2006). Esta reação utiliza ácido p-aminobenzóico, ácido barbitúrico e ácido clorídrico além do HMF ou do Furfural (Figura 7)

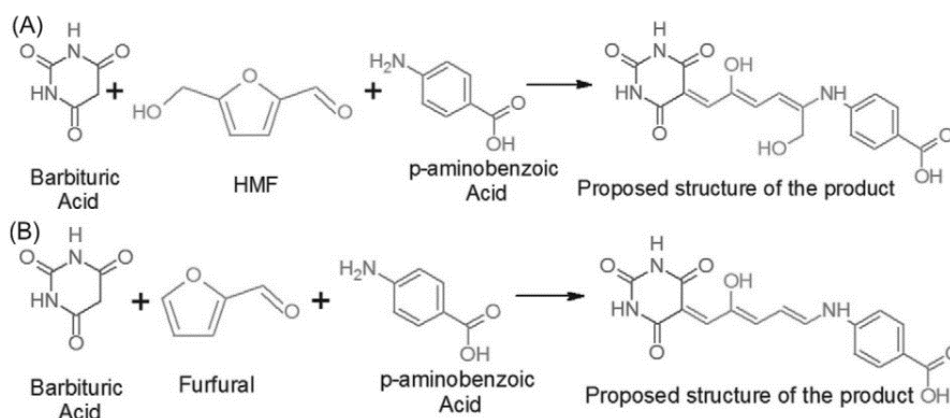


FIGURA 7: Estrutura possível do produto resultante da reação de HMF e Furfural pelo Método de Winkler (MILANI, 2017)

Diversos estudos têm sido publicados sobre a cinética de formação de HMF a partir de diferentes matérias-primas. Os estudos cinéticos são importantes para os cálculos de reatores e para determinar condições de processo que levem a maiores rendimentos.

O mecanismo considerado no estudo da formação do HMF é, em geral, a partir da glicose. Segundo PENIN et. al. (2017) o processo cinético é descrito iniciando pela desidratação da glicose em HMF de acordo com um coeficiente cinético denotado por k_G . Então, a glicose é consumida por reações não produtivas com rendimento de produtos indesejáveis de acordo com a reação predominante pelo coeficiente k_G' , assim, o HMF é consumido pela reação com coeficiente cinético k_{HMFG} e todos os coeficientes seguem uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura.

$$-dC_G/dt = k_G \cdot C_G + k_G' \cdot C_G^2 \quad (1)$$

$$dC_{HMF}/dt = k_G \cdot C_G - k_{HMFG} \cdot C_{HMF} \quad (2)$$

Com essa hipótese, a equação diferencial descreve o perfil de concentração da glicose e do HMF nas equações (1) e (2), onde t é o tempo de reação (min), e C_G e C_{HMF} são as concentrações molares de glicose e HMF (mmol/L), respectivamente.

GIRISUTA (2006) aborda que em diversos estudos, o efeito da concentração inicial de HMF não foi determinado e uma cinética de 1ª ordem é assumida. A Tabela 3 sumariza os resultados para estudos cinéticos prévios na reação de HMF à ácido levulínico catalisada por ácidos.

TABELA 3: Revisão da Literatura sobre a velocidade de reação para decomposição do HMF em catálise ácida. (Observações: Normalidade – N; Molaridade – M; α_H representa o fator de correção dado no artigo original sendo C_A expresso em normalidade) (Adaptado de GIRUSITA, 2006)

T (°C)	C _{ácida}	C _{HMF}	R _{HMF/mol L⁻¹min⁻¹}
100	C _{H2SO4} = 0,1 – 0,5 N C _{HCl} = 0,1 – 0,5 N	0,08 – 0,09 M	$R = 6,8 \times 10^{-3} C_{H^+} C_{HMF}$
100 – 140	C _{HCl} = 0,35 M	Não aplicado	$R = 1,1 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{96000}{RT}\right) C_{HMF}$
160 – 220	C _{H2SO4} = 0,025 – 0,4 N	0,061 – 0,139 M	$R = 2,4 \times 10^{11} \alpha_H C_A \exp\left(-\frac{96000}{RT}\right) C_{HMF}$
95	C _{HCl} = 0,5 – 2,0 N	0,25 – 1 M	$R = 0,001 (C_{H^+})^{1,2} C_{HMF}$
170 – 230	pH = 2 – 4	0,024 M	$R = (1300 + 4,1 \times 10^6 C_{H^+}) \exp\left(-\frac{55900}{RT}\right) C_{HMF}$

Com base nestes dados deve-se concluir que uma expressão cinética generalizada para uma ampla gama de temperaturas, catalisadores e concentração inicial de HMF está em falta. Adicionalmente todos os estudos anteriores focaram na decomposição do HMF sem discriminação entre as velocidades das reações principais para ácido levulínico, ácido fórmico e huminas (GIRISUTA, 2006). No mesmo estudo a energia de ativação calculada para a formação de HMF foi de 152,2 kJ.mol⁻¹, enquanto para a formação de huminas foi 164,7 kJ.mol⁻¹, indicando que altas

temperaturas devem favorecer a formação das últimas. Já a energia de ativação para a decomposição do HMF foi menor que as demais (110 kJ.mol^{-1}), sugerindo que baixas temperaturas favorecem a formação de ácido levulínico e ácido fórmico. As constantes de velocidade também foram determinadas, indicando a formação de HMF como a etapa lenta da reação (CARVALHO, 2016)

Assim como as condições de reação são diversas, principalmente em relação a solventes e catalisador, também os estudos cinéticos o são, gerando uma variedade de resultados diferentes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desvencilhando este processo vê-se que a produção de HMF a partir de biomassas lignocelulósicas adentra as questões agrícolas e sustentáveis utilizando-se resíduos como a palha de milho, cultivos energéticos, resíduos florestais e demais tipos de biomassa lignocelulósica o qual composição depende da fonte. Apesar do potencial energético oferecido por estas matérias-primas, ainda há grandes desafios para a sua utilização do ponto de vista da eficiência e da economia até os dias atuais, sendo que, apenas na última década estão surgindo alguns estudos sobre a transformação direta da biomassa lignocelulósica em HMF, fornecendo uma estratégia verde e eficiente para a utilização da biomassa bruta.

Uma grande variedade de matérias-primas e muitos sistemas de reação existem para a conversão de biomassa em HMF, mas pela sua característica de instabilidade em meio reacional, baixo ponto de fusão e sua alta solubilidade na maioria dos solventes o torna dificultoso para a sua obtenção pura. Este é um processo que necessita de melhoria no rendimento, o qual são necessárias estratégias efetivas que possam melhorar a eficiência do processo e alcançar altos rendimentos de produto.

Uma via possível para isso, apresentada neste trabalho, é a exploração de sua propriedade de baixo ponto de fusão, que facilitaria sua separação e purificação através de sua precipitação em formato sólido pelo uso de temperaturas abaixo de zero, com o acréscimo de um solvente orgânico com ponto de congelamento de -50°C . E este, é um processo que tem um consumo energético mais baixo do que os

comumente usados e um período curto de obtenção do HMF em formato cristalizado, não obstante ainda é necessário um melhor estudo dos mecanismos de interação química do HMF com o processo a baixas temperaturas, pois por ser um processo que é novo, ainda não se compreende bem o potencial de isolamento do HMF.

Pesquisas futuras devem abordar todas as questões com o objetivo de melhorar o processo para aplicações industriais com uma abordagem sustentável, o HMF e sua obtenção a frio, é uma promissora plataforma química para o futuro da indústria. No caso de indústrias da síntese de HMF, usando recursos naturais (ou não), bem como como sua derivatização para formar novas moléculas importantes, incluindo biocombustíveis. Estudos experimentais devem ser realizados para assegurar que tais processos não gerem resíduos tóxicos produtos. Estudos de biodegradabilidade de derivados de HMF ser realizada a fim de investigar quanto mais verde esta nova fonte de energia seria aplicada em larga escala. O uso lignoceluloses para a produção de biocombustíveis seria particularmente importância, já que esta é uma fonte natural barata e prontamente disponível. Fonte que diminuiria as quantidades de derivados de petróleo poluentes atmosféricos, contribuindo assim para um ambiente mais verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. *Biomassa*. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/biomassa.htm>>. 2002. Acesso em: 15/10/2018.

BIRLA, S. S.; Tiwari, V. V.; Gade, A. K.; Ingle, A. P.; Yadav, A. P. and Rai, M. K.. Fabrication of silver nanoparticles by *Phoma glomerata* and its combined effect against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *Lett. Appl. Microbiol.*, v.48, 2009.

BLEY JR., C.. *Agro energia da biomassa residual. Perspectivas econômicas, sociais, ambientais e energéticas*. Curitiba: Itaipu Binacional, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, 2007.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Agenda 21 Global*. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/agenda-21-global.html>>. Acesso em 08 de jan. 2019.

CARDOSO, M. B.. *Uso da biomassa como alternativa energética*. Projeto de Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CARVALHO, E. G. L.. *Avaliação da produção de 5-hidroximetilfurfural a partir de frutose catalisada por compostos de nióbio*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

DUPONT, J.. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. *Quím. Nova*, v.23, n.6, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. mOAGEM. Disponível

em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000fid5sgie02wyiv80z4s473y1hai57.html>. Acesso em 13 de Mar. 2019.

FERREIRA, V. F. ; da Rocha, D. R.; da Silva, F. C. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, v.6, n.1, 2013.

FIESP. *Informativo DEAGRO*. Safra mundial de milho 2015/16. 2015.

FRANCISQUINI, J. A.. *Caracterização e avaliação de indicadores físico-químicos tecnológicos e de tratamento térmico em doces de leite*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

GADE, A.; GAIKWAD, S.; TIWARI, V.; YADAV, A.; INGLE, A.; RAI, M.. Biofabrication of silver nanoparticles by *Opuntia fícus-indica*: in vitro antibacterial activity and study of the mechanism involved in the synthesis. *Curr. Nanosci.*, v.6, n.4, 2010.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J.. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green. Chem.*, v.8, 2006.

GOODMAN, D.; SORJ, B.; WILKINSON, J.. *Da lavoura às biotecnologias agricultura e indústria no sistema internacional*. Rio de Janeiro: Centro Edelstein de Pesquisas Sociais, 2008.

GOMES, F. N. D. C. et al . Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. *Braz. J. Chem. Eng.*, v.32, n.1, 2015.

KUPIAINEN, L.. *Dilute acid catalysed hydrolysis of cellulose extension to formic acid*. Dissertation (Doctoral Training). University of Oulu, Oulu, 2012.

LENARDAO, E. J. et al.. Green Chemistry: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quím. Nova*, v.26, n.1, 2003.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J.. *Biocombustíveis*. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

MACHADO, A. S. C.. *Química Verde – Uma Mudança Sistêmica da Química*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal. 2011. Disponível: <<http://www.abq.org.br/rqi/2011/730/RQI-730-pagina12-Quimica-Verde-Uma-Mudanca-Sistemica-da-Quimica.pdf>>. Acesso em 12 de mar. 2019.

MELO, F. C.. *Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos*. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MILANI, M. I.; ROSSINI, E. L.; CASTOLDI, K.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.. Paper platform for reflectometric determination of furfural and hydroxymethylfurfural in sugarcane liquor. *Microchem. J.*, v.133, 2017.

MORAES, S. L.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARAES, Y. B. T.. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *Revista IPT*, v.1, n.4, 2017.

MOTA, J. et al. *Trajatória da governança ambiental*. Brasília: instituto de pesquisa econômica aplicada, 2008.

PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S.. *Composição Química da Palha de Milho com Qualidade para Artesanato, Minas Gerais*. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/30082/1/Composicao-quimica.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2018.

PENIN, L.; PELETEIRO, S.; YANEZ, R.; PARAJO, J. C.; SANTOS, V.. Kinetics of 5-hydroxymethylfurfural production from monosaccharides in media containing an ionic liquid and a solid acid catalyst. *BioResources*, v.12, n.4, 2017.

PINTO, M.. *Estudo da vida de prateleira do suco de laranja concentrado e congelado*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Araraquara, 2006.

PRADO, A. G. S.. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Quím. Nova.*, v.26, n.5, 2003.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; JUNIOR, M. G.; CESAR, A. A. S.; TRUBILHO, P. F.. Classificação de combustíveis de biomassa vegetal para a produção de bioenergia. In: *III Encontro brasileiro em madeiras e estruturas de madeiras - BRAMEM*, 2012, Vitoria.

RIISAGER, A.; JENSEN, J. S.; STAHLBERG, T. J. B.; Woodley, J.. *IPC No. C07*, 2013.

ROMAO, D. R. *Potencial de Fibras de Resíduo Agrícola: Palha de Milho (Zea mays L.) Para a Produção de Celulose*. Monografia (Graduação), Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

ROSATELLA, A. A.; SIMEONOV, S. P.; FRADE, R. F. M.; AFONSO, C. A. M.. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem*, v.13, 2011.

SANTANA, S. J. et. al.. Estudo dos Impactos Ambientais e Propensões Remediativas a Ambientes Poluídos por Dioxinas e Furanos. *Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation*. v.5, n.2., 2017

SILVA, S. J. N.; SCHUCH, P. Z.; VAINSTEIN, M. H.; JABLONSKI, A.. Determinação do 5-hidroximetilfurfural em méis utilizando cromatografia eletrocínética capilar micelar. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, v.28 (Supl.), 2008.

SILVA, S. S., CARVALHO, R. R., FONSECA, J. L.; GARCIA, R. B.. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1998.

SOUZA, R. L.; YU, H.; RATABOUL, F.; ESSAYEM, N.. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, v.3, 2012.

TUNDO, P.; Rossi, R. H.; eds.; *Química Verde en Latino américa v.11*, Venice: Green Chemistry Series, 2004.

VAZ JUNIOR, SILVIO, 2013, Biomassa para a Química Verde. Curitiba. *Embrapa Agro energia*. Brasília – DF. 196 p. il color.

VICENTE, N. G. M.. Jornada Madeira Energética-Capim Elefante com Fonte de Energia no Brasil: Realidade Atual e Expectativas. IPT-BNDS - Rio d* VILELA, H., RODRIGUEZ, N. & DIAS TEIXEIRA, E. Produção de forragem de um híbrido hexaplóide (*Pennisetum glaucum* X *Pennisetum purpureum*) e seu valor nutritivo. In: Anais da XXXIV Reunião da SBZ, julho de 1997, Juiz de Fora/MG.

WANG'S, D. Structure and Properties of Hemicellulose – David Wang's Wood Chemistry Class. Disponível em:< <http://web.nchu.edu.tw/pweb/users/taiwanfir/lesson/10393.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2018.