



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Karoline Kaiser Ferreira



PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE
FRUTOSE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO
COM ÁCIDO FOSFÓRICO

RIO DE JANEIRO

2020

Karoline Kaiser Ferreira

**PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE
FRUTOSE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, Escola de Química, da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como requisitos parciais à obtenção do
título de Mestre em Ciências

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza (EQ-UFRJ)

Filipe Nery Dutra Cabral Gomes (IFRJ)

Rio de Janeiro

2020

Ferreira, Karoline Kaiser. Produção de 5-hidroximetilfurfural a partir de Frutose Utilizando Carvão Ativado Funcionalizado com Ácido Fosfórico

Karoline Kaiser Ferreira. – Rio de Janeiro, 2020. 93 f.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.

Coorientador: Filipe Nery Dutra Cabral Gomes. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2020.

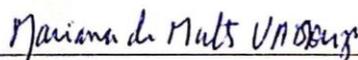
1. 5-hidroximetilfurfural 2. frutose 3. carvão ativado 3. I. Souza, Mariana M. V. M., orient.
II. Gomes, Filipe N. D. C., coorient.

Karoline Kaiser Ferreira

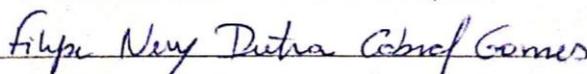
PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE
FRUTOSE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO
COM ÁCIDO FOSFÓRICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parciais à obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia Química)

Orientada por:

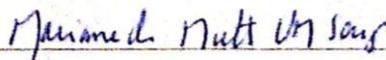


Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

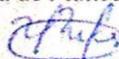


Filipe Nery Dutra Cabral Gomes, D.Sc. IFRJ

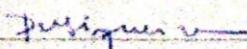
Aprovada por:



Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.



Yordanka Reyes, D.Sc., UFRJ



Priscila Marques Siqueira, D.Sc., IFRJ

“A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais Marly e Antonio, por sempre acreditarem em mim, me dando amor, carinho e muito suporte. Sem vocês eu não teria chegado até aqui.

Agradeço a minha família, que mesmo longe, sempre torceu por mim. Um agradecimento especial à minha avó Laura e ao meu tio Rodrigo que eu diria que são meus grandes fãs.

Ao meu irmão pelo carinho e por vibrar com as minhas conquistas. Somos irmãos e grandes amigos na vida! Agradeço também ao carinho dos meus sobrinhos Clara e Davi. Vocês são muito importantes para mim.

Agradeço aos meus orientadores, Mariana e Filipe, pela compreensão, paciência, conversas e ajuda para que esse trabalho fosse concluído. Foi um período de muitos desafios, que não teria conseguido enfrentar sem o suporte de vocês. Em especial ao Filipe, por me ajudar nos perrengues no laboratório e pelas palavras de conforto “vai dar certo!”.

Aos meus companheiros de LabtecH pela força, conversas, risadas e ajudas. Em especial ao Victor que me ajudou muito com os meus experimentos, e ao Lincoln que sempre acreditou em mim e me deu muito apoio. Eu não podia esquecer das minhas amigas Vanessa, Taynara, Chaline e Isabella. Obrigada por alegrarem meus dias dentro e fora do laboratório. Vocês são incríveis e espero levá-las comigo para sempre.

Agradeço imensamente à minha amiga Fernanda Arruda, que está comigo desde 2010. Minha eterna orientadora e amiga. Te admiro muito e sou eternamente grata a todas as oportunidades de crescimento profissional e pessoal que você me proporcionou.

Não podia esquecer de tantos outros amigos da minha infância, do ensino médio, da graduação e do meu tecido acrobático. São muitos nomes para citar, mas com vocês essa jornada foi muito mais leve. Muito obrigada pelo carinho e suporte de todos vocês!

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro durante o mestrado, ao Laboratório de Tecnologias Verdes GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises de BET, ao NQTR pela análise de ICP-OES, ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons pelo XPS e ao CETEM pelo MEV.

Finalmente, agradeço à banca pela disponibilidade de comparecer à minha dissertação e avaliar esse trabalho.

RESUMO

FERREIRA, Karoline Kaiser. **Produção de 5-hidroxiacetilfurfural a partir de frutose utilizando carvão ativado funcionalizado com ácido fosfórico**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) é um derivado furânico de origem renovável promissor para a aplicação em biorrefinarias, podendo ser convertido em outros compostos como polímeros, solventes, biocombustíveis, dentre outros. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisadores a base de carvão ativado funcionalizado com H_3PO_4 e aplicação desse material na produção de HMF a partir de frutose. Após a funcionalização, não foi notada nenhuma mudança significativa nas propriedades morfológica e texturais dos catalisadores. Contudo, foi observado o rearranjo nos grupos oxigenados, com a formação de fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos e a introdução de grupos fosfatados e metafosfatados. Devido a acidez moderada do catalisador 40% H_3PO_4 /CA, este demonstrou o melhor desempenho catalítico para a reação a 140 °C, com concentração de frutose de 25 g.L⁻¹, agitação de 400 rpm, proporção cat:sub de 1:5 por 2 h de reação. A conversão total de frutose ocorreu após 40 min, obtendo-se rendimento máximo em HMF de 76%. Após a otimização do sistema catalítico utilizando o 40% H_3PO_4 /CA, o rendimento de HMF aumentou para 90% a 180 °C, proporção cat:sub de 1:10, concentração de frutose de 25 g.L⁻¹, agitação de 400 rpm durante 40 min de reação. Os ensaios de reciclo mostraram uma queda de rendimento de 90% para 80% da primeira para a segunda corrida, permanecendo estável até a quarta corrida.

Palavras-chave: 5-hidroxiacetilfurfural, frutose, carvão ativado

ABSTRACT

FERREIRA, Karoline Kaiser. **5-hydroxymethylfurfural production from fructose using activated carbon functionalized with phosphoric acid**. Dissertação (Academic Master in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a promising biobased furan derivate for the application in biorefineries. This molecule can be converted into others compounds as polymers, solvents, biofuels, among others. Thus, this work aimed the develop of activated carbon-based catalysts, functionalized with H_3PO_4 , and the catalytic performance assessment of this material in the HMF production from fructose. After functionalization, no significant change was noted in the morphological and textural catalysts properties. However, a rearrangement was observed in the oxygenated groups, with the formation of phenols, alcohols, carboxylic acids and the introduction of phosphate and metaphosphate groups. Due to the moderate acidity of the catalyst 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$, it demonstrated the best catalytic performance for the reaction at 140 °C, with fructose concentration of 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, stirring at 400 rpm, cat:sub ratio of 1:5 during 2 h. The total conversion of fructose occurred after 40 min, obtaining a maximum yield in HMF of 76%. After optimizing the catalytic system using 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$, the HMF yield increased to 90% at 180 °C, 1:10 cat:sub ratio, 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fructose concentration, stirring at 400 rpm for 40 min. The recycling tests showed a slightly decreased in the yield from 90% to 80% from the first to the second run, remaining stable until the fourth run.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural, fructose, activated carbon

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	14
1.1 Objetivos	16
1.2 Estrutura da Dissertação	16
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	17
2.1 Biomassa e Química Verde.....	17
2.2 Derivados Furânicos	21
2.3 5-Hidroximetilfurfural (HMF)	23
2.3.1 Síntese.....	25
2.3.2 Mecanismo.....	38
2.4 Carvão Ativado	40
2.4.1 Caracterização de Catalisadores a Base de Carvão Ativado.....	42
2.4.1.1 Composição Química	42
2.4.1.2 Características Estruturais.....	43
2.4.1.3 Características Texturais	47
2.4.1.4 Acidez	47
Capítulo 3. Metodologia	49
3.1 Preparo dos Catalisadores	49
3.2 Caracterização dos Catalisadores.....	50
3.2.1 Composição Química.....	50
3.2.2 Análise Textural e Morfológica.....	51
3.2.3 Análise estrutural	52
3.2.3.1 Difração de raios X	52
3.2.3.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	52
3.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	52
3.2.4 Acidez	53
3.3 Ensaios Catalíticos de Desidratação da Frutose a HMF	53
3.3.1 Screening de Catalisadores	53
3.3.2 Otimização das Condições Reacionais	55
3.3.3 Ensaios de Reciclo	55
3.4 Metodologia Analítica	55
3.5 Tratamento de Dados	58

Capítulo 4. Resultados e Discussão	59
4.1 Caracterização dos Catalisadores	59
4.1.1 Composição Química.....	59
4.1.2 Análise Textural e Morfológica.....	61
4.1.3 Estrutura Química	64
4.1.3.1 Difração de Raios X.....	64
4.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	64
4.1.3.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	66
4.1.3.4 Acidez	71
4.2 Ensaio Catalítico de Desidratação de Frutose a HMF	71
4.2.1 Screening de Catalisadores	71
4.2.2 Otimização das Condições Reacionais	76
4.2.3 Ensaio de Reciclo	80
4.2.4 Estudo Cinético da Desidratação de Frutose em DMSO.....	80
Capítulo 5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	84
5.1 Conclusões	84
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	85
Capítulo 6. Referências Bibliográficas	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Anel Furânico.....	21
Figura 2.2	Produção de HMF e Furfural a partir de biomassa.....	22
Figura 2.3	HMF como precursor de diferentes produtos comerciais.....	24
Figura 2.4	Número de publicações sobre HMF nos últimos 61 anos.....	25
Figura 2.5	Reação de desidratação da frutose gerando HMF e reações paralelas.....	26
Figura 2.6	Átomos envolvidos na desidratação de frutose e formação de subprodutos...	30
Figura 2.7	Desidratação da frutose em diferentes solventes.....	31
Figura 2.8	Produção de HMF em reator batelada em meio bifásico.....	32
Figura 2.9	Diferentes vias de desidratação ácida de hexoses.....	38
Figura 2.10	Mecanismo proposto para a desidratação das formas de furanose α -f e β -p da D-frutose em DMSO a 150 °C.....	39
Figura 2.11	Alguns grupos funcionais oxigenados encontrados na superfície de carvões ativados.....	40
Figura 2.12	Espectros de FTIR dos carvões ativados com ácido fosfórico.....	44
Figura 2.13	Espectros XPS da zona P2p dos carbonos fosfóricos obtidos em diferentes temperaturas de ativação.....	45
Figura 2.14	Perfis de TPD para esferas de carbono sulfonadas.....	46
Figura 3.1	Esquema reacional da desidratação da frutose a HMF em DMSO.....	53
Figura 3.2	Equipamento de HPLC.....	56
Figura 3.3	Cromatogramas representativos de um dos pontos da curva de calibração dos compostos envolvidos na reação de desidratação de frutose.....	57
Figura 4.1	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	62
Figura 4.2	Micrografias dos carvões.....	63
Figura 4.3	Difratogramas dos catalisadores preparados.....	64
Figura 4.4	Espectros de FTIR do CA e dos CAs funcionalizados.....	65
Figura 4.5	Espectro de XPS do C _{1s} para os carvões.....	68

Figura 4.6	Espectro de XPS do O_{1s} para os carvões.....	69
Figura 4.7	Espectro de XPS do P_{2p} para os carvões.....	70
Figura 4.8	Testes difusionais (Ensaio 1-3)	72
Figura 4.9	Desidratação da frutose a HMF em DMSO (Ensaio 4 - 8) na presença dos catalisadores a base de carvão ativado.....	74
Figura 4.10	Desidratação da frutose a HMF em DMSO (Ensaio 8 - 10) na presença dos catalisadores a base de carvão ativado.....	75
Figura 4.11	Efeito de temperatura na desidratação da frutose a HMF (Ensaio 11-14)	77
Figura 4.12	Efeito da razão mássica catalisador:substrato na desidratação da frutose a HMF (Ensaio 14 - 16)	78
Figura 4.13	Ensaio de reciclo em DMSO na presença do catalisador 40% H_3PO_4/CA	80
Figura 4.14	Logaritmo natural de $(1-X_F)$ em função do tempo de reação.....	82
Figura 4.15	Equação de Arrhenius linearizada	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físico-químicas do HMF.....	23
Tabela 2.2	Comparação da conversão de frutose e rendimento em HMF de distintos sistemas água/solvente orgânico em diferentes proporções.....	34
Tabela 2.3	Comparação da conversão de frutose e rendimento em HMF de distintos sistemas água/solvente orgânico em diferentes proporções na presença de NaCl.....	35
Tabela 2.4	Resumo dos principais artigos sobre a síntese de HMF a partir de hexoses.....	37
Tabela 2.5	Teor de C, H, O e P nos carvões ativados.....	43
Tabela 2.6	Concentração relativa de grupos funcionais.....	46
Tabela 2.7	Resultados de acidez total para carvões ativados com diferentes ácidos.....	48
Tabela 3.1	Catalisadores e seus respectivos métodos de preparo.....	50
Tabela 3.2	Condições dos ensaios difusionais utilizando o 40% H ₃ PO ₄ /CA.....	54
Tabela 3.3	Condições reacionais dos ensaios em DMSO.....	54
Tabela 3.4	Condições dos ensaios de otimização da desidratação de frutose.....	55
Tabela 3.5	Condições operacionais do HPLC.....	56
Tabela 4.1	Análise elementar por EDS do CA e dos CAs funcionalizados (% mássica)	59
Tabela 4.2	Análise do teor de P (% mássica) por ICP-OES do CA e dos CAs funcionalizados.....	60
Tabela 4.3	Análise textural dos carvões puro e funcionalizados.....	61
Tabela 4.4	Número de onda das bandas características dos carvões e grupos funcionais correspondentes.....	66
Tabela 4.5	Densidade de sítios ácidos dos catalisadores.....	71
Tabela 4.6	Taxa de reação dos catalisadores na desidratação de frutose em DMSO.....	76
Tabela 4.7	Resultados de conversão e rendimento obtidos neste estudo em comparação com outros autores.....	79

Capítulo 1. Introdução

A busca pela diminuição da dependência por combustíveis e produtos químicos advindos de fontes fósseis é um dos maiores desafios atuais da sociedade. O cenário global para as próximas décadas é preocupante, principalmente em relação a questões ambientais, como as crescentes emissões de gases de efeito estufa que agravam o aquecimento global. Dessa forma, é necessário procurar fontes alternativas renováveis e processos de transformação sustentáveis dessas matérias-primas de forma a garantir as demandas de futuras gerações sem comprometer os recursos naturais do planeta.

A química verde desempenha um importante papel nesse contexto, uma vez que esse conceito foi criado com o objetivo de desenhar, desenvolver e implementar produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente (LENARDÃO et al., 2003). Sendo assim, a indústria química junto aos centros de pesquisa e às universidades vêm trabalhando para o estudo e aplicação de novas tecnologias que englobem os fundamentos da química verde visando o desenvolvimento sustentável.

A biomassa – principalmente de origem vegetal – vem ganhando cada vez mais espaço em cadeias produtivas semelhantes às de petróleo. Constituída principalmente de celulose e hemicelulose (65-85%), lignina (10-25%) e pequenas concentrações de outros compostos (proteínas, ácidos, sais) tem grande potencial de substituir os recursos fósseis uma vez que se apresenta como uma fonte sustentável de carbono orgânico para produção de insumos químicos (CROCKER e ANDREWS, 2010; GALAVERNA e PASTRE, 2016; VAZ JUNIOR, 2017).

A constituição da biomassa permite que ela seja dividida em três principais plataformas químicas: gás de síntese, óleo de pirólise e carboidratos, lignina e proteínas. A partir dessas plataformas, compostos essenciais para a indústria química podem ser obtidos por transformações químicas ou biológicas. Em destaque, os carboidratos vêm sendo o foco de pesquisas nos últimos anos por serem a matéria-prima para a obtenção de açúcares C5 e C6 que, ao passarem por outros processos químicos, dão origem a diversos outros insumos como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, dentre outros (GALAVERNA e PASTRE, 2016).

Nesse contexto, os derivados furânicos são compostos obtidos a partir de biomassa os quais apresentam em sua estrutura química um anel furânico, estrutura de elevada reatividade química. O furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF) são moléculas que se destacam dentro desse grupo, sendo produzidos a partir da desidratação de açúcares C5 e C6, respectivamente. A partir dessas moléculas são produzidos diversos outros produtos químicos que se assemelham estruturalmente aos derivados de petróleo, como combustíveis, fármacos, polímeros e solventes (CARMO, 2012; PEREZ et al., 2018).

O HMF tem ganhado destaque dentro da comunidade científica nas últimas décadas devido ao seu grande potencial como intermediário químico. A partir dessa molécula diferentes rotas químicas podem ser tomadas produzindo importantes insumos de origem renovável para a indústria química, como o 2,5- ácido dicarboxílico furânico (monômero para polímero), o ácido levulínico (ácido orgânico), o 5- etoximetilfurfural (biocombustível), dentre outros (ESEYIN e STEELE, 2015; PEREIRA et al., 2019).

A principal rota de obtenção de HMF é pela desidratação de hexoses (principalmente frutose) em meio ácido. No entanto, sua síntese é dificultada devido à elevada instabilidade dessa molécula. Dependendo das condições reacionais, pode haver o aumento de reações paralelas, como a reidratação do HMF, gerando os ácidos fórmico e levulínico. Além disso, o HMF pode se auto polimerizar ou polimerizar com a frutose, formando polímeros solúveis e huminas. Essas são as principais causas de perda de rendimento de HMF que necessitam ser minimizadas (KAMM, 2010).

A literatura científica possui uma gama de estudos abordando a desidratação de frutose em HMF. No entanto, ainda são poucos os trabalhos que apresentam condições aplicáveis em escala industrial. Diversos estudos avaliaram catalisadores, meios reacionais e condições que facilitaram um melhor entendimento dessa reação. O uso de catalisadores a base de carvão ativado ainda foi pouco abordado, e é de suma importância, uma vez que esse material é obtido a partir de biomassa. Adicionalmente, os carvões possuem características únicas como elevada área específica e possibilidade de modificação de sua estrutura química, as quais são vantajosas para a reação de produção de HMF (PEREIRO, 2016; AGARWAL et al., 2018).

1.1 Objetivos

Dentro do panorama de obtenção de derivados furânicos a partir de biomassa, o objetivo central deste trabalho é a produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de frutose utilizando catalisadores a base de carvão ativado. Será realizada a avaliação dos fenômenos envolvidos na síntese dos catalisadores e na reação de produção de HMF a fim de desenvolver rotas reacionais, estudando as condições de processo (temperatura, tempo reacional, proporção catalisador/substrato, etc.) que possibilitem a obtenção de máximo rendimento do composto em questão. Para tal, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Desenvolvimento de catalisadores a base de carvão ativado funcionalizados com H_3PO_4 em diferentes proporções ácido/carvão;
- Caracterização das propriedades químicas, morfológicas e estruturais dos catalisadores preparados, através das técnicas de fisissorção de N_2 , difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, titulação ácido-base, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente,
- Avaliação da síntese de HMF a partir da desidratação de frutose, com o estudo dos catalisadores desenvolvidos e das condições reacionais.

1.2 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação se inicia com uma revisão da bibliografia (Capítulo 2) contendo os principais estudos dentro da temática do assunto abordado, bem como a motivação da escolha do tema e as condições reacionais que serviram de base para a metodologia experimental realizada. No Capítulo 3 será apresentada a metodologia científica utilizada na síntese e caracterização dos catalisadores, nos testes catalíticos bem como a quantificação dos compostos obtidos na reação. No Capítulo 4 serão discutidos os resultados das caracterizações e dos ensaios catalíticos. Por fim, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros serão apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos relacionados à química verde e utilização de biomassa para a produção de produtos químicos sustentáveis, destacando a importância do papel dos derivados furânicos. Serão vistos de forma mais aprofundada os seguintes temas: síntese de 5-hidroximetilfurfural e aplicação de carvões ativados como catalisadores e suas características.

2.1 Biomassa e Química Verde

A relação entre o meio ambiente, a industrialização e a sociedade vêm se tornando cada vez mais conflitante com o passar dos anos. Há uma grande preocupação com oferta de recursos renováveis e as consequências ambientais dessa exploração. Desde 1970, o “Dia de Sobrecarga da Terra” é calculado e indica o quanto o Planeta Terra atingiu o nível de máximo de consumo dos recursos que poderiam ser renovados sem ônus ao meio ambiente. Em 2019, essa sobrecarga foi atingida no dia 29 de julho, mais cedo do que toda a série histórica já registrada. De acordo com a *Global Footprint Network* (2019), estaríamos consumindo 1,75 Terras para suprir esse déficit, cenário esse que se tornaria utópico para um futuro próximo.

Dentro desse contexto, a indústria química desempenha um importante papel como agente contribuidor. Não só pela exploração contínua de fontes não renováveis, mas também, pelo aumento das emissões de poluentes e gases de efeito estufa na atmosfera, contribuindo continuamente para as questões de mudanças climáticas no planeta.

Atualmente, cerca de 86% dos combustíveis e 96% dos produtos químicos no mundo são derivados de fontes não renováveis (HU et al., 2017). Ademais, projeções apontam um aumento de 37% na demanda energética mundial para 2040 (AGARWAL et al., 2018). Desse modo, é imprescindível que se busque fontes alternativas renováveis para suprir as necessidades energéticas e de consumo da população mundial nas próximas décadas sem detrimento do meio ambiente.

Nos últimos anos, houve um maior interesse por parte da indústria química para produzir uma série de biocombustíveis e uma infinidade de bioprodutos a partir da biomassa. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. As tecnologias de processamento de biomassa são análogas às refinarias integradas de petróleo e às indústrias petroquímicas, conhecidas como biorrefinarias (MAITY, 2014; EPE, 2018).

Atualmente, a energia da biomassa contribui com aproximadamente 10% do fornecimento global de energia, sendo que dois terços dessa bioenergia são gerados nos países em desenvolvimento – como o Brasil – e, o restante, nos países desenvolvidos. A enorme extensão territorial brasileira, praticamente toda localizada em regiões tropicais e chuvosas, permite que diversas fontes de biomassa prosperem de forma abrangente e competitiva (ANEEL, Sem Ano; EPE, 2018). Sendo assim, é necessário mais investimento de grandes recursos financeiros e pesquisas científicas para um maior e melhor aproveitamento dessa matéria-prima tão abundante.

Por definição, biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica disponível de origem animal ou vegetal, resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos (OLIVEIRA, 2016). Segundo Maity (2014), sua classificação é dividida em três categorias, de acordo com a sua natureza química:

- i. triglicéridica – óleos vegetais, resíduo de óleo de cozinha, gordura animal.
- ii. a) sacarídea – cana-de-açúcar, sorgo, beterraba.
b) amilácea – milho, trigo, mandioca, batata.
- iii. lignocelulósica – madeira, palha, bagaço de cana.

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima promissora para as biorrefinarias devido ao seu elevado potencial energético e químico, pois é rica em polímeros estruturais como a celulose e a hemicelulose (65-85%), e a lignina (10-25%). Outros componentes também estão presentes em menor quantidade como os lipídeos (triglicéridos, esteróis, alcaloides, ceras) e os materiais inorgânicos (por exemplo, SiO₂ – sílica) (CROCKER e ANDREWS, 2010; SANTANA e DURÃES, 2013). Os carboidratos citados são

essenciais para a produção de polímeros, açúcares, compostos fenólicos diversos, ácidos orgânicos, álcoois, furfurais, hidrocarbonetos e hidrogênio (VAZ JUNIOR, 2017).

Em geral, as matérias primas sacarídeas e amiláceas são as mais utilizadas na indústria química por serem facilmente decompostas – por meio de uma hidrólise enzimática – em seus monômeros constituintes (glicose e frutose). Entretanto, apesar do potencial energético desses carboidratos, eles competem com o mercado de alimentos. Sendo assim, a longo prazo, será primordial basear-se em uma produção de bioprodutos a partir de resíduos lignocelulósicos, ainda que esses sejam matérias primas mais complexas e de difícil processamento (CROCKER e ANDREWS, 2010).

É importante perceber as oportunidades de aplicabilidade dos diferentes tipos biomassa dentro da Química Verde. Esse termo eclodiu no início dos anos 90, principalmente nos Estados Unidos – pela EPA (*Environmental Protection Agency*) –, na Inglaterra e na Itália, introduzindo conceitos e valores inéditos para a indústria química. A proposta rapidamente se estendeu e foi incorporada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e pela OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), estabelecendo diretrizes para o seu desenvolvimento em nível mundial (SEIDL, 2013).

Segundo Anastas e Warner (1998), química verde ou química sustentável, pode ser definida como a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Diferentemente do propósito de remediação, a química verde vem com o intuito de reduzir as espécies poluentes na fonte, minimizando ou eliminando os riscos de matérias primas, reagentes, solventes e produtos químicos nocivos.

Sendo assim, essa ciência tornou-se uma ferramenta essencial para o alcance do desenvolvimento sustentável difundida na área da química, não só a nível industrial, mas também de ensino e pesquisa. Há no total 12 princípios que devem ser seguidos ao se aplicar a química verde (MEIRELLES, 2009). De acordo com Seidl (2013) esses tópicos se baseiam no propósito de que os processos químicos com potencial de impactar negativamente o meio ambiente podem ser substituídos por outros menos ou não poluentes. São eles:

1. Prevenção: é preferível a busca pela prevenção a fim de reduzir a geração de rejeitos, evitando ao máximo remediar áreas poluídas;
2. Eficiência atômica: deve-se desenvolver metodologias sintéticas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final;
3. Síntese segura: desenvolvimento de metodologias sintéticas que visem a utilização e a geração de substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade a saúde humana e ao ambiente;
4. Desenvolvimento de produtos seguros: complementar ao conceito anterior, deve-se buscar o desenvolvimento de produtos de forma tal que após realizarem a função desejada, não sejam nocivos ao ambiente;
5. Uso de solventes e substâncias auxiliares seguros: a aplicação de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes deve ser evitada ao máximo. Quando não for possível tal prática, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas;
6. Busca pela eficiência energética: busca pelo desenvolvimento de processos a temperatura e pressão ambientes, minimizando o consumo de energia;
7. Uso de matérias primas renováveis: como já visto, o uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizado no desenvolvimento de novas tecnologias e processos;
8. Evitar a formação de derivados: no geral, deve-se evitar sínteses que envolvam a formação de intermediários, ou qualquer modificação temporária da molécula por processos físicos ou químicos;
9. Catálise: o uso e desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos e eficientes em reações complexas. A catálise heterogênea deve ser priorizada pois permite a possibilidade de reciclagem e reutilização do catalisador de maneira fácil e econômica;
10. Produtos degradáveis: desenvolvimento produtos químicos que após cumprirem sua função sejam degradados a produtos inócuos ao ambiente;
11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: monitoramento e controle do processo em tempo real, além da detecção de formação de substâncias tóxicas antes mesmo de sua geração;
12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: busca pela minimização dos riscos de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões, escolhendo substâncias adequadas.

Por fim, analisando a atual conjuntura da indústria química, com as perspectivas de oferta e demanda de matérias-primas a médio/longo prazo, é notável que a química verde é um instrumento base fundamental para o desenvolvimento sustentável da atual e das futuras gerações. Apesar desse conceito ter surgido em décadas passadas, ainda caminha vagarosamente, devido as inúmeras barreiras, como a viabilidade econômica de processos verdes quando comparados aos já existentes, e a complexidade de fontes renováveis, em especial, como já citado, a biomassa (MEIRELLES, 2009).

2.2 Derivados furânicos

Os derivados furânicos são moléculas aromáticas heterocíclicas caracterizada por um anel de cinco membros, que consiste em quatro grupos CH e um átomo de oxigênio (Figura 2.1) (Gomes, 2011). Essas substâncias se encontram presentes em muitos alimentos e bebidas que passaram por processos de aquecimento, sendo estabelecido na década de 1960 como produtos ou intermediários da reação de Maillard (CONDURSO et al., 2018).

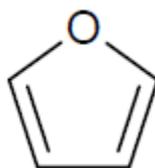


Figura 2.1: Anel furânico

Esses compostos possuem particularidades químicas específicas, nas quais se destacam o caráter aromático-diênico do anel furânico. A elevada natureza diênica dessa molécula, permite que os furânicos sejam substratos ideais em reações de Diels-Alder. Já o baixo caráter aromático, garante a estabilidade dos derivados, que são propensos a perder a sua estrutura original através da abertura do anel ou dando origem a anéis correspondentes (GOMES, 2011; CARMO, 2012).

Os compostos de primeira geração dessa classe de químicos foram o furfural e o 5- hidroximetilfurfural (HMF), os quais são obtidos a partir da desidratação em meio ácido de pentoses e hexoses, respectivamente. Devido à presença do anel furânico em suas estruturas, são passíveis de serem convertidos em uma vasta gama de monômeros e,

consequentemente, em muitas estruturas macromoleculares associadas a substâncias que possuem propriedades e aplicações diferentes (CARMO, 2012).

Apesar da excelente reatividade química desses compostos, somente o furfural é produzido em escala industrial. Essa *commodity* é produzida a partir de pentoses, gerada pela hidrólise ácida da hemicelulose existente na biomassa lignocelulósica, advindas de resíduos que variam da agricultura aos florestais. De acordo com Kumar (2015), espera-se que o mercado global de furfural atinja US\$ 1.200,9 milhões até 2020. A Figura 2.2 ilustra os derivados obtidos a partir de biomassa, consequentemente, levando a síntese do furfural e seus intermediários (xilose e arabinose), e do HMF (GANDINI, 2011; ESEYIN e STEELE, 2015).

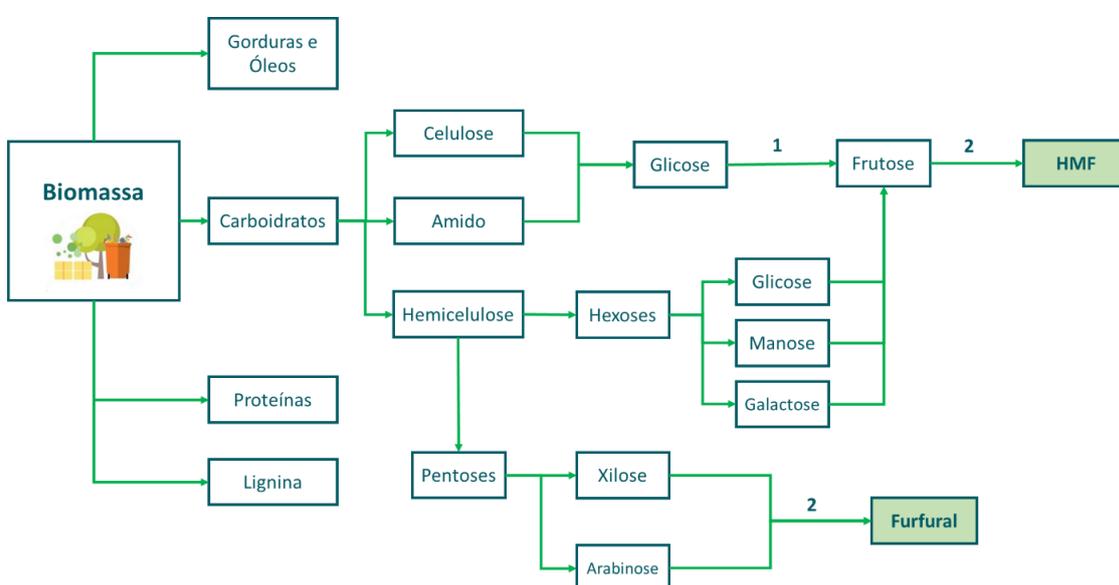


Figura 2.2: Produção de HMF e Furfural a partir de biomassa; (1) – Isomerização; (2) – Desidratação (Adaptado de KAMM, 2010).

Sabe-se que o furfural e seus derivados têm amplas aplicações em muitas indústrias, como a de polímeros, de fármacos, de solventes, dentre outras. Atualmente, a maior parte do furfural é convertida em álcool furfurílico (AF), amplamente empregado como precursor de uma variedade de resinas para aplicações na indústria automobilística e aeroespacial e na construção civil (GANDINI, 2011; ESEYIN e STEELE, 2015).

Dentre outros furânicos de segunda geração, pode-se citar o tetrahydrofurano (THF) – um importante solvente comercial usado como substrato de partida para a produção de nylon e politetrahydrofurano –, e ainda o 2,5- ácido dicarboxílico furânico (FDCA). Esta molécula é precursora de outras substâncias com aplicações em fármacos,

polímeros, entre outras. Um exemplo de aplicação do próprio FDCA é na substituição do ácido tereftálico na produção de tereftalato de polietileno (PET) (WERPY e PETERSEN, 2004; ESEYIN e STEELE, 2015).

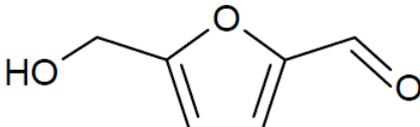
É importante avaliar que embora o furfural possua um mercado consolidado, o HMF ainda é um químico produzido, em sua maioria, em escala piloto. Tecnologias de produção obsoletas afetam seu rendimento e aumentam o custo total de sua produção. Segundo Agarwal et al. (2018), o consumo global de HMF é de cerca de 100 t por ano e, dessa forma, há uma grande expectativa que o HMF seja uma importante matéria-prima, tendo em vista as suas possíveis aplicações.

2.3 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

O 5- hidroximetilfurfural é um derivado furânico de primeira geração, com uma estrutura química composta por um anel furânico acoplado aos grupos funcionais característicos de aldeído e álcool primário. A Tabela 2.1 apresenta a estrutura do HMF com suas respectivas propriedades físico-químicas.

O HMF é conhecido desde que a humanidade começou a aquecer alimentos, pois essa molécula é formada durante a decomposição térmica de carboidratos, principalmente como intermediário de reações de caramelização e de Maillard. Atualmente, o HMF é um indicador reconhecido de escurecimento não enzimático e é frequentemente usado como um índice de alterações deteriorativas que ocorrem durante o aquecimento excessivo ou o armazenamento prolongado de alimentos (VAN PUTTEN et al., 2013).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do HMF

	
5-hidroximetil 2-furfuraldeído (IUPAC)	
Estado Físico	Sólido Amarelo
Fórmula Molecular	C ₆ H ₆ O ₃
Massa Molar	126,11 g.mol ⁻¹
Densidade	1,29 g.cm ⁻³
Ponto de Fusão	32-35 °C
Ponto de Ebulição	114-116 °C

Além de ter um importante papel como indicador de qualidade de alimentos, essa substância serve como bloco de construção (termo proveniente do inglês *building block*) para outros compostos químicos estratégicos. Isso ocorre devido à sua elevada reatividade química a qual é justificada pela sua característica funcional. O grupo hidroxila pode sofrer reações de esterificação, desidratação, oxidação e halogenação, enquanto o grupo aldeído pode sofrer reações como redução, descarbonilação e aminação redutora. Além disso, a estrutura do anel é favorável para reações como halogenação, nitração, sulfonação, alquilação ou acilação de Friedel-Crafts e cicloadição de Diels-Alder. A Figura 2.3 ilustra a variedade de produtos químicos que podem ser produzidos usando o HMF como ponto de partida. Muitos desses compostos podem substituir derivados de petróleo como o ácido adípico e o FDCA na produção de polímeros, enquanto outros apresentam potencial para aplicações em mercados que variam de solventes a biocombustíveis (PEREZ et al., 2018).

Em 2004, o *U.S Department of Energy* (DOE) identificou o HMF como um dos produtos químicos de plataforma do "Top 10 +4" – os 10 compostos mais importantes que podem ser obtidos a partir de biomassa –, destacando algumas adversidades, como os baixos volumes de produção e seu baixo desempenho em escala industrial. O desenvolvimento de um sistema de produção HMF eficiente e sustentável seria um marco importante, pois poderia torná-lo um composto essencial nas indústrias emergentes de biorrefinaria (VAN PUTTEN et al., 2013; AGARWAL et al., 2018; PEREZ et al., 2018).

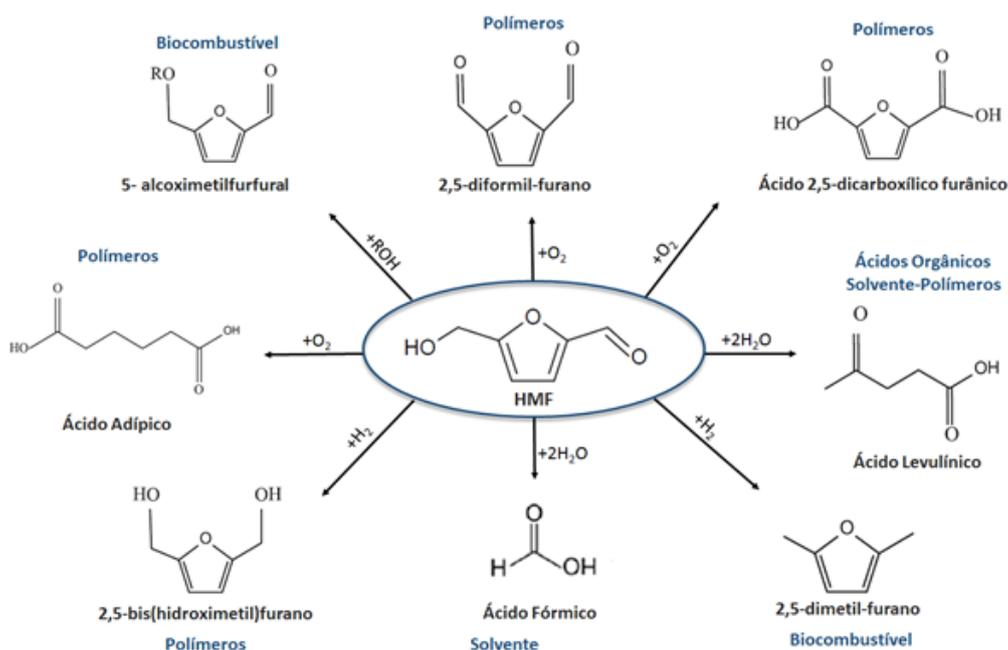


Figura 2.3: HMF como precursor de diferentes produtos comerciais

De fato, nos últimos anos houve um aumento nos números de publicações científicas com palavras chaves *hydroxymethylfurfural* ou HMF (Figura 2.4). É de extrema necessidade e importância a busca por solventes, condições ótimas de síntese e catalisadores seletivos para baratear o custo de produção do HMF a fim de torná-lo uma *commodity* industrial.

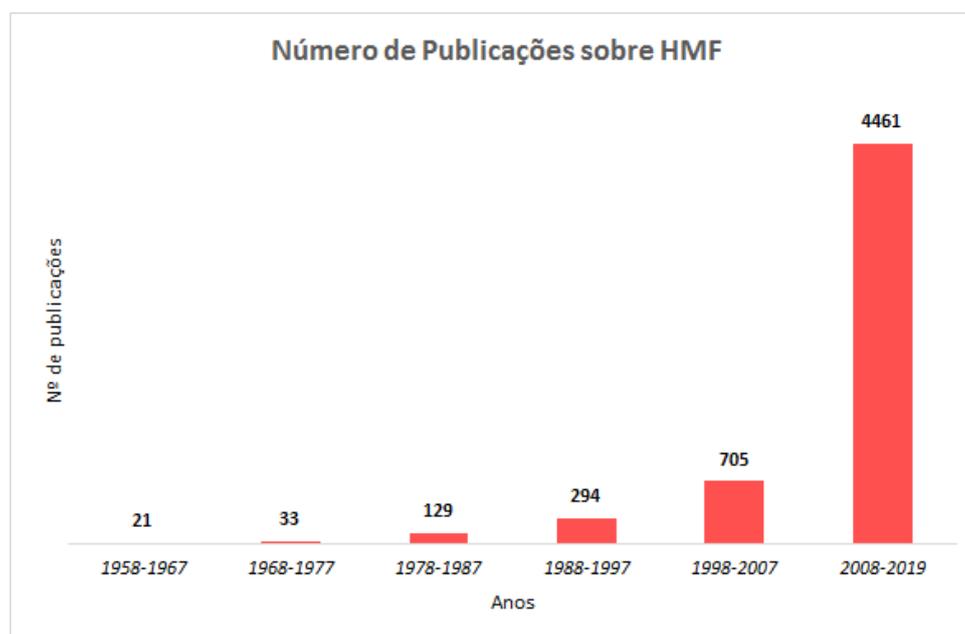


Figura 2.4: Número de publicações sobre HMF nos últimos 61 anos. Fonte: Scopus

2.3.1 Síntese

O início dos estudos da síntese de HMF ocorreu no século XIX, mas somente na metade do século XX houve uma participação mais ativa por parte da comunidade científica em buscar metodologias mais eficientes para a produção deste furano (GALAVERNA e PASTRE, 2016).

Atualmente, a rota mais promissora para a obtenção de HMF é pela desidratação de hexoses em meio ácido, conforme exemplificado na Figura 2.5. No entanto, sua síntese é dificultada devido à elevada instabilidade dessa molécula. Dependendo das condições reacionais, pode haver o aumento de reações paralelas, como a reidratação do HMF, gerando os ácidos fórmico e levulínico. Ademais, o HMF pode se auto polimerizar ou

polimerizar com a frutose, formando polímeros solúveis e huminas. Essas são as principais causas de perda de rendimento de HMF que necessitam ser minimizadas.

A partir da década de 1980, as pesquisas no desenvolvimento por métodos mais eficientes de produção de HMF, aumentaram significativamente. A busca por catalisadores homogêneos e heterogêneos foi crucial para aprimorar a reação de síntese, sendo possível resultados satisfatórios de rendimento e seletividade em HMF. Adicionalmente, as condições de síntese são imprescindíveis para a otimização da reação em questão. A seguir serão descritos alguns estudos de síntese de HMF utilizando catalisadores em diferentes meios reacionais, para entender como e quais parâmetros influenciam na obtenção desse derivado furânico.

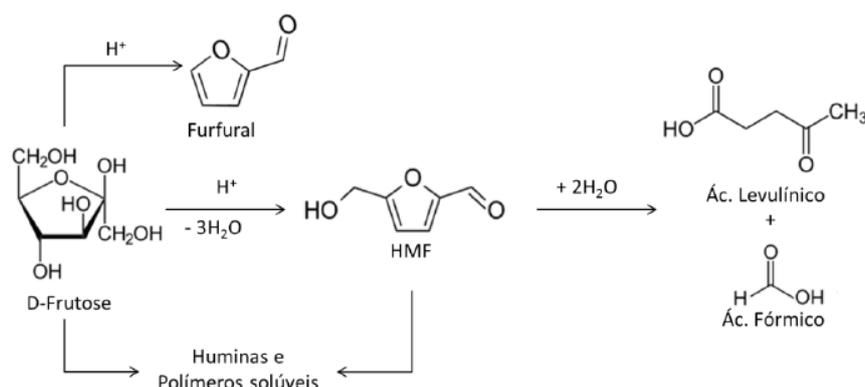


Figura 2.5: Reação de desidratação da frutose gerando HMF e reações paralelas (GOMES et al., 2017)

Os trabalhos pioneiros nessa área investigaram a desidratação de frutose em meio aquoso. Do ponto de vista industrial e ambiental, a água é um solvente vantajoso por seu baixo custo e por ser sustentável. No entanto, os rendimentos de HMF são muito baixos sob condições drásticas (alta temperatura e baixo valor de pH), favorecendo as reações paralelas, como a hidrólise e polimerização do HMF, causando uma queda excessiva de rendimento (KAMM et al., 2010).

Inicialmente, os catalisadores empregados na desidratação de hexoses em sistemas aquosos homogêneos foram os ácidos minerais. Kuster e Van de Baan (1977), estudaram a desidratação de frutose a 95 °C em um sistema contínuo, utilizando como catalisador HCl (0,25 – 2 mol.L⁻¹). Os autores obtiveram resultados de rendimento em HMF em torno de 30%, e seletividade de 60%. A elevada concentração de HCl em

combinação com a temperatura relativamente baixa favoreceu a formação de ácido levulínico, explicando os baixos valores de rendimento/seletividade para HMF.

Anos depois, Takeuchi et al. (2007) investigaram o desempenho catalítico de diferentes ácidos inorgânicos em meio aquoso para a desidratação de glicose em HMF em um reator batelada, operando a temperatura de 250 °C, variando a concentração de HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄ (1,5 – 2,5 mol.L⁻¹) e o tempo reacional (1 – 10 min). Os autores concluíram que a formação de HMF é desfavorecida em pH acima de 2,5, beneficiando a sua reidratação a ácido levulínico. Desse modo, a ordem de atividade para a produção de HMF foi: H₃PO₄ > H₂SO₄ > HCl. Os resultados foram explicados com base na força ácida dos catalisadores. Quanto maior a acidez, como a do HCl, a desprotonação de hidroxilas presentes na glicose é mais favorecida, levando esse composto a ácido levulínico. Nas condições experimentais usadas, o rendimento máximo de HMF foi cerca de 50% a pH 2,0 por 5 min de reação utilizando H₃PO₄ como catalisador ácido.

Baseado no estudo anterior, Mendes (2012) investigou a desidratação de frutose a HMF em um sistema batelada a pressão ambiente utilizando o catalisador homogêneo H₃PO₄ em meio aquoso. Para tal, um planejamento de experimentos fracionado com três réplicas no ponto central foi realizado variando a temperatura (120, 150 e 180 °C), a concentração de catalisador (1,0, 1,5 e 2% m/m), a concentração de frutose (5, 15 e 25% m/m) e o tempo reacional (10, 20 e 30 min). As melhores condições de síntese de acordo com os resultados do planejamento experimental foram: 25% m/m de frutose, 1% m/m de H₃PO₄ a 180 °C durante 10 minutos, com valores de conversão de frutose, rendimento e seletividade para HMF de 99, 32 e 33%, respectivamente. Nessas condições, ficou evidenciado que maiores concentrações de frutose favorecem a formação de HMF. No entanto, menores tempos de reação poderiam ter sido avaliados para verificar se ainda haveria alta formação de ácido levulínico e fórmico.

Ranoux e colaboradores (2013) propuseram um estudo de desidratação de frutose em meio aquoso sem a adição de catalisadores utilizando uma concentração de substrato de 30% m/m, em 190 °C para 40 min de reação. Os autores obtiveram 43 e 61% de rendimento e seletividade para HMF, respectivamente, e 70% de conversão de frutose. Os resultados indicaram que a produção de HMF em elevadas temperaturas é auto catalítica, devido a formação *in situ* de ácido levulínico e fórmico, que agem como catalisadores para essa reação. Os autores constataram que a formação desses ácidos orgânicos aumenta com a elevação do tempo e da temperatura reacional, e que ao final

das reações estudadas o pH se encontrava em uma faixa ácida, mesmo partindo inicialmente de um meio neutro.

Diversos catalisadores heterogêneos em meio aquoso também são citados na literatura, como os haletos de metais (AlCl_3), os óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5), os fosfatados ($\text{Zr}_x\text{P}_y\text{O}_z$, $\text{Nb}_x\text{P}_y\text{O}_z$) e as zeólitas (ZSM-5, mordenita, H-Beta) (DORNATH e FAN, 2014; DE et al., 2011; NAKAJIMA et al., 2011; MENDES, 2012; BENVENUTI et al., 1999). Em geral, resultados insatisfatórios de rendimento e seletividade para HMF foram alcançados. Utilizando catalisadores de vanadil fosfato modificado com Fe (FeVOP) em meio aquoso, Carlini et al. (2004) atingiram valores promissores de 60% de rendimento e 84% de seletividade para HMF a partir de 30% m/m de frutose a 80 °C e 1 h de reação.

Ainda que a água seja considerada um solvente verde, o meio orgânico é um dos mais propícios para essa reação, pois evita a reidratação do HMF. Contudo, esses solventes oferecem não só vantagens, mas também desvantagens para a conversão de hexoses em HMF. Dentre os pontos positivos, os solventes orgânicos contribuem para uma menor formação de ácido levulínico e fórmico. Além disso, muitos desses solventes apresentam baixo ponto de ebulição, o que diminui o gasto energético na etapa de purificação do HMF. Já nas desvantagens, pode-se citar a baixa solubilidade dos açúcares nesse meio, ocasionando em menores conversões dos carboidratos levando assim a formação de subprodutos indesejáveis (KAMM, 2010; GALAVERNA e PASTRE, 2016).

Os solventes orgânicos mais estudados para uma produção mais seletiva de HMF são a acetona, o N,N – dimetilformamida (DMF), o N,N – dimetilacetamida (DMA), o THF, o metil isobutil cetona (MIBK), álcoois (etanol, propanol e butanol) e o dimetilsulfóxido (DMSO) (AGARWAL et al., 2018). Dentre eles, o DMSO desempenha um papel de grande destaque na transformação de açúcares em HMF, devido à alta solubilidade de hexoses nesse solvente, atribuída à sua elevada constante dielétrica (45) (MERCK INDEX, 2001; GALAVERNA e PASTRE, 2016). Entretanto, essa propriedade também facilita a solubilidade de outros compostos, dificultando a separação de produtos do meio reacional (KAMM, 2010).

Outra vantagem do uso de DMSO é o efeito de proteção para o HMF por solvatação. Mushrif et al. (2012) publicaram um estudo relatando o efeito de solvatação

desse solvente para o HMF em um sistema DMSO/água utilizando dinâmica molecular. Os autores demonstraram que o HMF apresenta uma coordenação preferencial com as moléculas de DMSO, oferecendo uma blindagem e evitando a reidratação do derivado furânico a ácidos orgânicos. A quebra da ligação dos átomos C1-C2 é responsável pela formação dos ácidos levulínico e fórmico (Figura 2.6 A). Na modelagem descrita (Figura 2.6 B), há uma maior região de coordenação do DMSO em torno do carbono C1 do HMF, ao passo que para a água, esse fenômeno ocorre no C6. Essa coordenação preferencial do DMSO protege o HMF recém-formado no meio reacional evitando sua reidratação. Adicionalmente, esse efeito evita a formação de huminas, uma vez que protege a carbonila do aldeído de adições aldólicas (MUSHRIF et al., 2012).

Os rendimentos para de HMF em sínteses que utilizaram somente o DMSO, se encontram em torno de 90%. Em seu estudo, Musau e Munavu (1987) demonstraram que a proporção frutose:DMSO é um fator importante. Utilizando a razão molar 1:8 (frutose:DMSO) sem a presença de catalisador, os pesquisadores obtiveram 92% de rendimento em HMF em 2 h de reação a 150 °C. Anos depois, Shimizu et al. (2009) investigaram a síntese de HMF utilizando uma solução de 50% m/m de frutose em DMSO a 120 °C por 2 h. Para tal, os autores utilizaram diferentes catalisadores sólidos (zeólitas, heteropoliácidos, resinas ácidas), obtendo conversões de 100% e rendimento em HMF na faixa de 90-100%. Cabe ressaltar que esses valores foram alcançados fazendo uma remoção contínua da água de desidratação do meio reacional usando uma bomba à vácuo ($P=0,97.10^5$ Pa), a fim de evitar a reidratação do HMF.

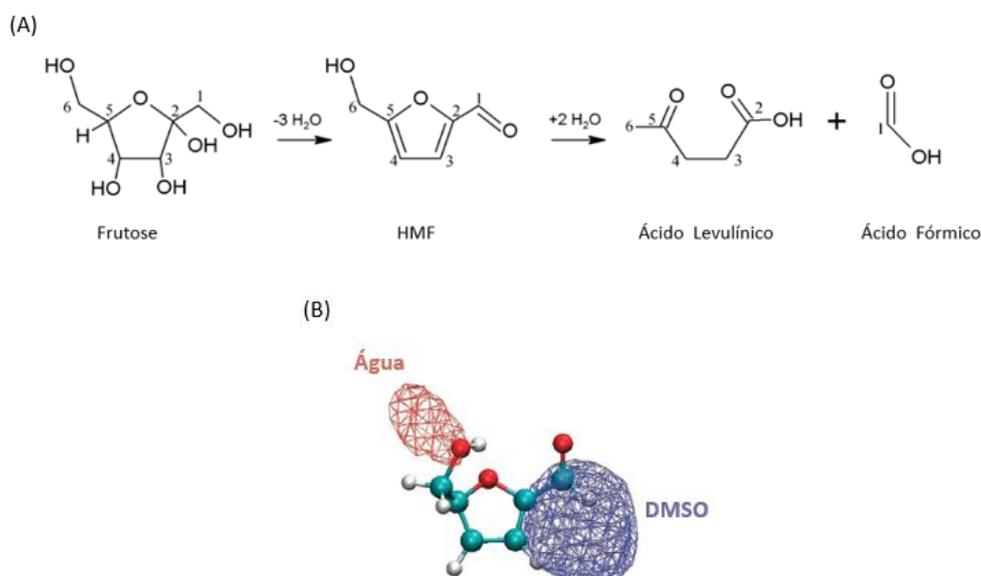


Figura 2.6: Átomos envolvidos na desidratação de frutose e formação de subprodutos (A); Mapa volumétrico dos átomos de oxigênio na água e DMSO em torno de uma molécula de HMF na simulação (B) (Adaptado de MUSHRIF et al., 2012)

Utilizando ZrO_2 mesoporosas sulfatadas, Joo et al. (2013), obtiveram 64% de rendimento em HMF a partir de frutose em DMSO. Para tal, os autores utilizaram 15 mg de catalisador, a $120\text{ }^\circ\text{C}$ em 1 h de reação. Já Wang et al. (2014) também utilizaram catalisadores a base de ZrO_2 sulfatada para a síntese de HMF a partir de frutose em DMSO a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$, obtendo rendimento de 75%. No entanto, o tempo reacional ótimo foi de 2,5 h, utilizando 100 g/L de substrato e 0,1 g de catalisador.

Lucas et al. (2013) estudaram a conversão de frutose em HMF empregando DMSO como solvente obtendo após 2 h de reação 96% de conversão e 77% de seletividade. A concentração de frutose foi de 25 g/L, a temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 0,075 g de SBA-15 modificada com Al como catalisador.

Em seu estudo, Zhao et al. (2016) avaliaram o desempenho de catalítico de esferas de carbono sulfonadas para a síntese de HMF a partir da frutose. Para tal, primeiramente foi estudado o efeito de cinco solventes (tolueno, 1-butanol, etileno glicol, DMF e DMSO), usando a temperatura em $140\text{ }^\circ\text{C}$, 500 mg de frutose, 10 mL de cada solvente, 100 mg de catalisador, durante 2 h. Os resultados estão ilustrados na Figura 2.7. Pode-se observar que o meio contendo DMSO apresentou os melhores resultados, com conversão de 100% e rendimento de aproximadamente 80%, mais uma vez demonstrando a superioridade desse solvente frente aos demais.

Mais recentemente, Sezgin et al. (2019) utilizaram zeólitas Cr-USY para a conversão de glicose em HMF. Para isto, os autores utilizaram uma solução de glicose em DMSO na concentração de 10 g/L, 100 mg de catalisador, temperatura de 160 °C e 90 min de reação. O rendimento em HMF obtido ao final da reação foi de 35% em HMF. Os autores também empregaram como celulose como substrato, mas não observaram formação de HMF nas condições utilizadas.

Os álcoois são solventes alternativos empregados a fim de se obter condições mais brandas de reação, devido aos seus baixos pontos de ebulição. Em 2010, Benoit e seus colaboradores propuseram a síntese de HMF de alta pureza (95%) a partir de frutose utilizando glicerol como co-solvente e líquidos iônicos como solvente. Lai e Zhang (2011) exploraram também o uso de álcoois (metanol, etanol, butanol, i-propanol, entre outros) como solvente na desidratação de frutose em HMF. Os melhores resultados de rendimento para HMF foram obtidos utilizando HCl como catalisador em i-propanol (87%) a 120 °C por 4 h. Os autores reproduziram as mesmas condições utilizando a resina ácida Amberlyst-15, mas devido à alta acidez desse catalisador somados ao efeito do solvente, a produção de éteres de HMF como subproduto foi favorecida.

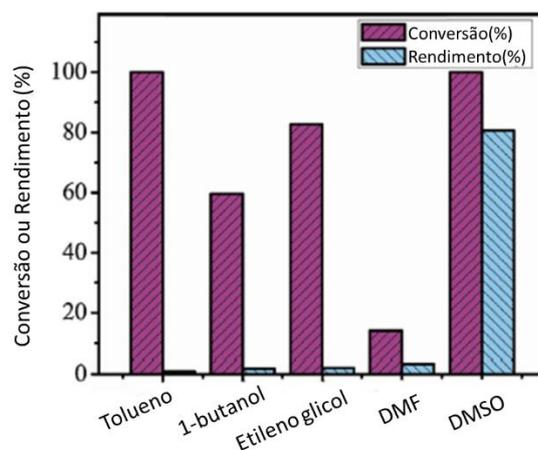


Figura 2.7: Desidratação da frutose em diferentes solventes. Condições reacionais: frutose (500 mg), catalisador (100 mg), solvente (10 mL), 140 °C por 2 h (ZHAO et al., 2016)

Yang et al. (2018) sintetizaram carbonos fosfóricos – preparados a partir de glicose e ativados com H_3PO_4 – para investigar o desempenho na produção de HMF no meio água/butanol em um reator batelada com agitação magnética de 800 rpm. Foi obtido 96,5% de conversão e 80% de rendimento em HMF nas seguintes condições: 60 g.L⁻¹ de

frutose, temperatura de 170 °C, 3 h de reação, 100 mg de catalisador e proporção água:butanol de 2:3. A nível de comparação, os autores também estudaram a atividade catalítica do melhor carbono fosfórico sintetizado no meio contendo DMSO. Entretanto, as condições escolhidas diferem um pouco das utilizadas anteriormente, com relação a concentração de substrato (50 g.L⁻¹) e temperatura (160 °C). Mesmo esses parâmetros sendo menores, a conversão total de frutose foi alcançada, com rendimento em HMF de 93,7%.

Dado as desvantagens do uso de solventes orgânicos como fase única, algumas pesquisas vêm sendo direcionadas ao uso de um sistema bifásico (água/solvente orgânico) para a produção de HMF. A fase aquosa auxilia na dissolução de carboidratos, enquanto a fase orgânica atua na extração contínua do HMF formado do meio aquoso no sistema bifásico. Dessa forma há um deslocamento do equilíbrio químico favorecendo a formação de HMF, impedindo a formação de produtos indesejáveis. Ademais, além de ter um menor custo, essa metodologia permite a fácil separação de produtos do meio e o reuso das fases contendo o catalisador, conforme ilustrado na Figura 2.8 (KAMM, 2010; GALAVERNA e PASTRE 2016).

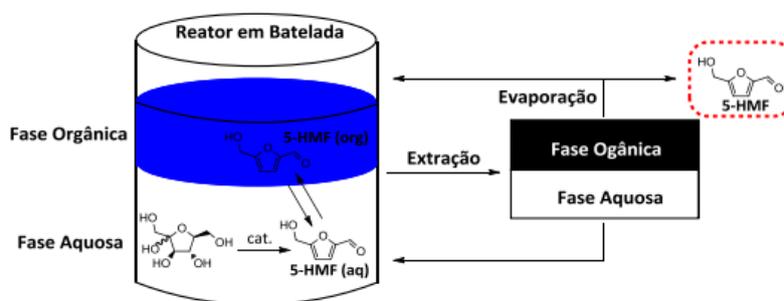


Figura 2.8: Produção de HMF em reator batelada em meio bifásico (GALAVERNA e PASTRE, 2016)

Kuster e Van der Steen (1977) realizaram a conversão de frutose em HMF em um reator de mistura perfeita (CSTR) no meio MIBK/água. Os autores avaliaram os efeitos de temperatura, concentração de frutose, tempo de residência, concentração de catalisador (H₃PO₄) e razão MIBK/água. Foi relatado que o aumento da temperatura e da concentração do ácido leva a um aumento na taxa de reação. Tempos de residência maiores e o aumento da razão MIBK/água elevam o desempenho catalítico. Os melhores

resultados de rendimento e conversão foram 69% e 94%, respectivamente, alcançados nas seguintes condições: concentração de substrato 1 mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹ de H₃PO₄, 190 °C, razão MIBK/água de 7,5 e tempo de residência de 5 min.

Um parâmetro importante a ser estudado nesse tipo de sistema é o coeficiente de partição, que indica a relação entre o HMF presente na fase orgânica e na fase aquosa. O uso de sais inorgânicos juntamente com a escolha do solvente adequado são fatores que afetam o aumento de tal parâmetro. Roman-Leshkov e Dumesic (2009) avaliaram o desempenho de álcoois primários e secundários, cetonas e éteres cíclicos como solventes extratores em uma solução saturada de NaCl (técnica conhecida como *salting-out*). Os autores reportaram um aumento no coeficiente de partição (R), na seletividade e no rendimento em HMF nos sistemas nos quais foram adicionados o sal na fase aquosa. Adicionalmente, os solventes com quatro carbonos em sua estrutura, apresentaram maior seletividade, com destaque para o THF que apresentou a maior seletividade (83%), com R igual a 7,1, resultado já esperado, uma vez que o mesmo apresenta grande semelhança estrutural com o HMF.

Como demonstrado, o efeito do *salting-out* promove o aumento do coeficiente de partição. Isso ocorre, pois os eletrólitos presentes na fase aquosa alteram as interações intermoleculares entre os componentes líquidos, diminuindo assim a solubilidade da fase orgânica no sistema aquoso (GALAVERNA e PASTRE, 2016). Gomes et al. (2015) utilizaram a técnica do *salting-out* com NaCl na reação de desidratação de frutose usando o H₃PO₄ como catalisador homogêneo, em um sistema orgânico/água com diferentes solventes (acetona, 2-butanol e éter etílico). Em comparação, os autores também relataram os resultados sem a adição de sal, como demonstrados na Tabela 2.2. Os resultados mostraram que a conversão em todos os sistemas bifásicos fora superior a 96%, além de o rendimento aumentar com a diminuição do teor de água, com exceção do sistema água/éter (1:2). Os autores constataram então que o uso de co-solventes com baixo ponto de ebulição é desfavorável para esta reação, uma vez que eles estarão preferencialmente na fase vapor, desfavorecendo a extração do HMF da fase orgânica. Dessa forma, o sistema água/acetona, na proporção volumétrica de 1:1, apresentou os melhores resultados (98% de conversão e 55% de rendimento), nas seguintes condições reacionais: 125 g.L⁻¹ de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, por 10 min.

Tabela 2.2: Comparação da conversão de frutose e rendimento em HMF de distintos sistemas água/solvente orgânico em diferentes proporções (GOMES et al., 2015)

Meio Reacional	Proporção Volumétrica	Conversão (%)	Rendimento (%)
Água	-	100	34
Água/Acetona	1:1	98	55
	1:2	96	59
Água/2-butanol	1:1	98	50
	1:2	100	53
Água/Éter dietílico	1:1	100	50
	1:2	100	27

Condições reacionais: 125 g.L⁻¹ de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, por 10 min

No mesmo estudo, os autores concluíram que o rendimento para HMF diminuiu com o aumento da concentração de frutose e de catalisador (H₃PO₄) devido ao favorecimento das reações paralelas, sendo estas favorecidas pelo aumento da temperatura (na faixa de 120 a 200 °C) e pelo aumento do teor de água do sistema reacional.

Os mesmos sistemas água/solvente orgânico foram avaliados nas mesmas condições, porém utilizando a técnica de *salting-out*. Os resultados estão sumarizados na Tabela 2.3. De uma maneira geral, o uso de sal para os sistemas na proporção volumétrica de água/solvente de 1:1, não proporcionou os resultados esperados. Os autores concluíram que o NaCl atuou como um promotor reacional, beneficiando a desidratação da frutose e as reações paralelas e, conseqüentemente, reduzindo o rendimento para HMF. Ademais, o efeito de *salting-out* provocou a separação de fases no sistema e uma redução no tempo reacional para se chegar no mesmo valor de rendimento. O aumento da proporção de solvente combinado com a técnica de *salting out* trouxe uma maior extração de HMF para a fase orgânica no sistema bifásico, elevando o rendimento para HMF de 55 para 80% no sistema água/acetona (1:2) com adição de NaCl.

Tabela 2.3: Comparação da conversão de frutose e rendimento em HMF de distintos sistemas água/solvente orgânico em diferentes proporções na presença de NaCl (GOMES et al., 2015)

Meio Reacional	Proporção Volumétrica	Conversão (%)	Rendimento (%)	Coefficiente de Partição
Água	-	100	34	-
Água/Acetona	1:1	99	59	4,4
	1:2	99	80	3,4
Água/2-butanol	1:1	100	60	4,1
	1:2	99	63	4,4
Água/Éter dietílico	1:1	100	18	0,6
	1:2	100	46	1,4

Condições reacionais: 125 g L⁻¹ de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, 300 g.L⁻¹ de NaCl, por 10 min.

Utilizando um planejamento de experimentos do tipo DCC (delineamento do composto central), MENDONÇA et al. (2015) investigaram a reação de desidratação de glicose a HMF em meio bifásico água/acetona (razão molar de 1:2), também utilizando a técnica de *salting out*, na presença de H₃PO₄ como catalisador. A análise estatística dos dados revelou que a temperatura é o principal fator que influencia o rendimento para HMF, em comparação com o tempo reacional e a concentração de catalisador.

Outros meios de reação reportados na literatura interessantes para a desidratação da frutose são iônicos líquidos, principalmente por serem solventes verdes. Moreau et al. (2006) verificaram que na desidratação de frutose em 1-H-3-cloreto de metil imidazólio (HMIM⁺Cl⁻), esse líquido iônico atuou tanto como solvente quanto como catalisador. Os autores obtiveram 92% de rendimento em HMF a temperatura de 90 °C em 45 min de reação. Outro ponto é que o HMF gerado é completamente estável no líquido iônico, não havendo reações de degradação a ácido levulínico e ácido fórmico.

Xiao e seus colaboradores (2014) estudaram a reação desidratação de frutose utilizando diferentes heteropoliácidos como catalisador sólido na presença de cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio ([BMIM][Cl]) como solvente. Os resultados se mostraram bem satisfatórios, com 100% de conversão de frutose e 99% de rendimento de HMF utilizando as seguintes condições: 80 °C, 5 min de reação, 0,5 g de frutose, 0,1 mmol de catalisador e 0,6 g de [BMIM][Cl]. Para a reciclagem do líquido iônico e do catalisador, foi utilizado 3 mL de água e 8 mL de acetato de etila, extraíndo a fase orgânica da mistura. Após esse procedimento, o líquido iônico juntamente com o catalisador foi reciclado dez vezes.

Apesar desse solvente apresentar diversas vantagens frente aos outros solventes descritos na literatura, os líquidos iônicos apresentam elevado custo, encarecendo o processo de obtenção de HMF (KAMM, 2010).

A síntese do HMF foi demonstrada através de várias abordagens nas últimas décadas, não apenas usando diferentes substratos e também uma combinação mais eficaz de vários solventes e novos catalisadores. No entanto, a produção em escala industrial do HMF é quase inexistente, e as tecnologias em escala piloto existentes produzem HMF por cerca de 1,00 US\$/Kg - valor da mesma ordem de grandeza das matérias primas petroquímicas (PEREZ et al., 2018; AGARWAL et al., 2018).

A Tabela 2.4 apresenta o resumo dos últimos estudos da desidratação de frutose a HMF.

Tabela 2.4: Resumo dos principais artigos sobre a síntese de HMF a partir de hexoses

Autores	Substrato	Catalisador	Condição Reacional	Solvente	Conversão (%)	Rendimento (%)
Takeuchi et al., 2007	Glicose	H ₃ PO ₄	250 °C 5 min	Água	Não informado	50
Mendes, 2012	Frutose	H ₃ PO ₄	180 °C 10 min	Água	99	32
Shimizu et al., 2009	Frutose	Amberlyst-15 FePW ₁₂ O ₄₀ H-BEA	120 °C 2 h	DMSO ^a	100 100 100	100 97 97
Zhao et al., 2016	Frutose	Esferas de carbono sulfonadas	140 °C 2 h	DMSO	100	80
Lai e Zhang, 2011	Frutose	HCl	120 °C 4 h	i-propanol	Não informado	87
Cantrick et al., 2017	Glicose	NbO:NbP (1:1)	152 °C 2 h	Água	55	56
Yang et al., 2018	Frutose	Carbono fosfórico	170 °C, 3 h 160 °C, 3 h	Água:butanol DMSO	96,5 100	80 93,7
Rao et al., 2017	Glicose	SnP	175 °C 1 h	Água:THF (1:3) ^b	98	61
Gomes et al., 2015	Frutose	H ₃ PO ₄	180 °C 10 min	Água:acetona (1:1) Água:acetona (1:2) ^b	98 99	55 80
Shen et al., 2016	Frutose	Carvão Ativado Sulfonado	140 °C 1 h	THF:DMSO (3:7)	Não informado	92
Jing et al., 2018	Celulose	ZrO ₂ e TiO ₂	200 °C 3 h	Água:THF (1:4) ^{b,c}	Não informado	48
Xia et al., 2018	Glicose	Zeólita Fe/β	120 °C 90 min	Água:THF (1:3) ^b	95	61
Shaik et al., 2018	Frutose	Óxido de grafeno	120 °C 5 h	Sem solvente	91	85
Sezgin et al., 2019	Glicose	Cr-USY	160 °C 90 min	DMSO	Não informado	35
Xiao et al., 2014	Frutose	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	80 °C 5 min	[BMIM][Cl]	100	99

^a Reação submetida a uma remoção contínua da água de desidratação do meio reacional usando uma bomba à vácuo (P=0,97.10⁵ Pa)

^b Adição de NaCl

^c Adição de CO₂

2.3.2 Mecanismo

Com base nos dados experimentais dos estudos sobre síntese de HMF, diferentes rotas para a formação desse derivado furânico e de outros subprodutos foram propostas, embora nenhum modelo de cinética de desidratação esteja bem estabelecido (VAN PUTTEN et al., 2013).

Os trabalhos da literatura reportam frequentemente o uso de frutose e glicose como substrato. Vale ressaltar que os rendimentos em HMF quando a glicose é utilizada tende a diminuir – uma vez que essa molécula é primeiramente isomerizada a frutose para só depois sofrer desidratação. Outras matérias-primas também são utilizadas, mas em menor quantidade, como hexoses, trioses, açúcares ácidos, dissacarídeos e polissacarídeos (VAN PUTTEN et al., 2013; PEREZ et al., 2018).

De maneira geral, a desidratação ácida de hexoses ocorre pela perda de três moléculas de água. Para isso, o mecanismo proposto pode ocorrer por duas rotas. A primeira inclui a transformação de estruturas em anel, enquanto a segunda é baseada em compostos acíclicos (Figura 2.9). Em geral, a produção de HMF a partir de hexoses é composta pelas seguintes reações: isomerização, desidratação, fragmentação, reversão e condensação (TONG et al., 2010).

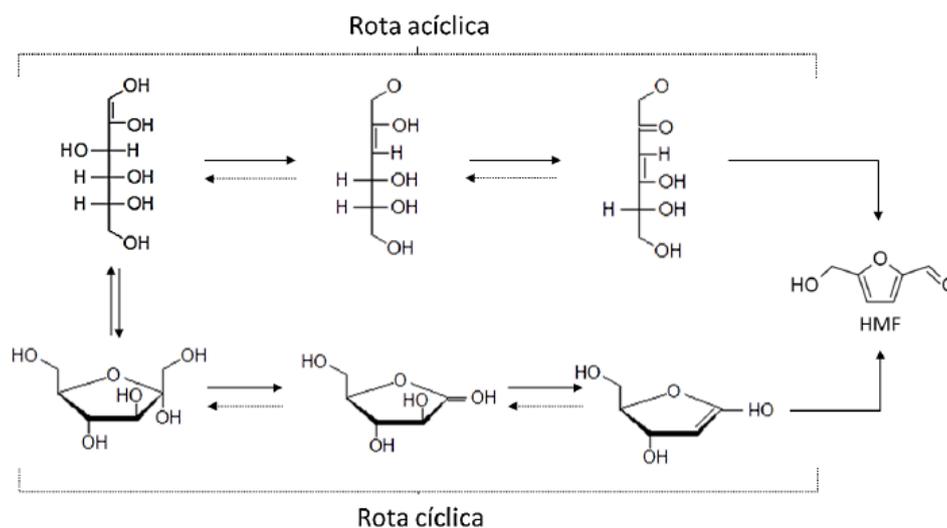


Figura 2.9: Diferentes vias de desidratação ácida de hexoses (GOMES, 2017)

Alguns trabalhos sugerem que a formação de HMF ocorre através do mecanismo de 1,2-enediol de cadeia aberta ou através de um intermediário frutofuranosil (TONG et al., 2010). No entanto, Antal et al. (1990) propuseram a formação de HMF a partir de frutose através de intermediários cíclicos, se baseando nas seguintes evidências:

- (1) conversão fácil de 2,5-anidro-d-manose (um enol intermediário no mecanismo cíclico) para HMF;
- (2) fácil formação de HMF a partir de frutose, mas difícil a partir da glicose,
- (3) falta de formação de ligações carbono-deutério no HMF devido ao tautomerismo do cetoenol na rota acíclica quando a reação foi realizada em D₂O.

Amaseraka et al. (2008) estudaram os intermediários formados durante a desidratação de frutose em DMSO, verificando, especificamente, a composição anomérica desse substrato (Figura 2.10). Ao aquecer o sistema da temperatura ambiente até 150 °C, acontece um pequeno aumento do intermediário α -furanose (α -f), a partir do tautômero β -piranose (β -p). Além disso, uma pequena quantidade da forma α -piranose também foi observada a 150 °C. Os autores também constataram que o DMSO atua como o catalisador e identificaram um intermediário chave (composto 4 da Figura 2.10) na reação estabelecido como (4R,5R)-4-hidroxi-5-hidroximetil-4,5-dihidrofurano-2-carbaldeído, utilizando os espectros de RMN do ¹H e ¹³C.

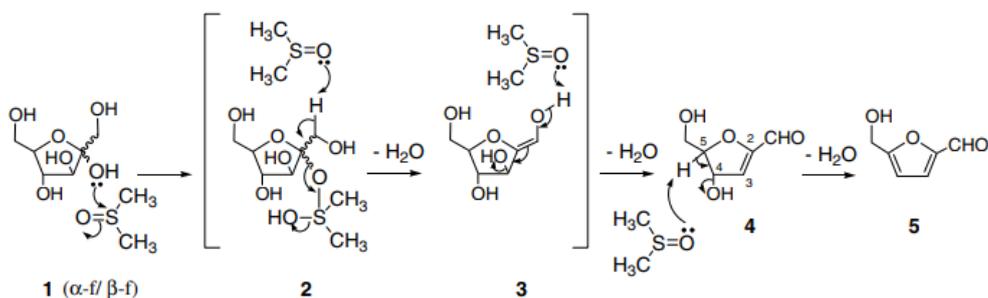


Figura 2.10: Mecanismo proposto para a desidratação das formas de furanose α -f e β -p (1) da D-frutose em DMSO a 150 °C (AMASERAKA et al., 2008)

2.4 Carvão Ativado

Em uma ampla definição, carvões ativados são materiais amorfos, ou com uma estrutura microcristalina, sintetizados a partir de uma matéria-prima carbonácea. Nesse contexto, o emprego de biomassa, principalmente a de origem lignocelulósica, é um ponto promissor para o vasto uso desses materiais.

A síntese desses sólidos envolve duas principais etapas: a carbonização, onde o material a base de carbono é queimado em temperaturas abaixo de 800 °C em atmosfera inerte, e a ativação física ou química do produto carbonizado. Essas etapas permitem que o carvão possua propriedades texturais vantajosas, como elevada porosidade e área específica, atrativas para a aplicação na indústria química em processos de adsorção e também em catálise (BANSAL e GOYAL, 2005).

A composição elementar típica de um carvão ativado é de 88% de C, 0,5% de H e, dependendo do tipo de ativação, 0,5% de N, 1,0% de S e de 6 a 7% de O. O percentual restante representa o teor de matéria inorgânica presente, que dependerá da matéria-prima e do processo utilizado na síntese do carvão (BANSAL e GOYAL, 2005).

Os grupos oxigenados presentes em sua estrutura (Figura 2.11) são de longe o que mais influencia nas características superficiais do carvão, como molhabilidade, polaridade e acidez. Podem ser encontrados grupos funcionais referentes a ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, éteres, quinonas, entre outros. Consequentemente, a natureza e a concentração dos grupos presentes influenciam nas propriedades tais como catalíticas, elétricas e na reatividade química desses materiais (REINOSO, 1998).

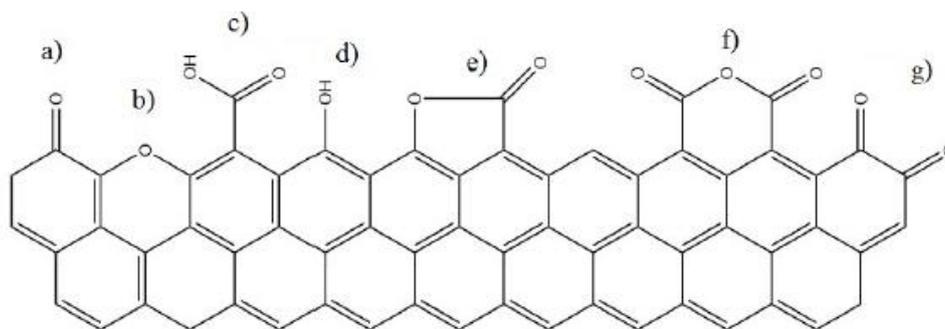


Figura 2.11: Alguns grupos funcionais oxigenados encontrados na superfície de carvões ativados: a) Carbonila; b) Éter; c) Ácido Carboxílico; d) Fenol; e) Lactona; f) Anidrido Carboxílico; g) Quinona (PEREIRO, 2016)

Na catálise, o uso de carvões ativados é usualmente utilizado não só como em suportes para uma fase ativa, mas como o próprio catalisador. O sucesso da aplicação desses sólidos é resultado das propriedades específicas citadas, possibilitando a adaptação tanto da estrutura dos poros da química da superfície para atender às demandas da reação catalítica. A natureza e concentração dos grupos funcionais na superfície é particularmente relevante, pois esses grupos podem atuar como pontos de ancoragem para as fases ativas, na preparação de catalisadores suportados, ou podem ser os sítios ativos para reações catalíticas específicas. Adicionalmente, a concentração e o tipo de tais grupos podem ser modificados por tratamentos térmicos e pela introdução de heteroátomos (por exemplo, P, S e N) em sua estrutura (FIGUEIREDO et al., 2007).

A funcionalização de carvões ativados é uma alternativa barata para se introduzir grupos funcionais específicos via impregnação na superfície desses materiais. Malaika et al. (2018) impregnaram com H_3PO_4 a superfície de um carvão previamente ativado, introduzindo grupos fosfatados na superfície dos catalisadores para o emprego em reações de dimerização de isobutano. Os autores observaram também que o uso desse ácido promoveu o aumento de mesoporos na estrutura dos carvões. Massias et al., (2015) funcionalizaram um carvão comercial com H_2SO_4 , incluindo grupos sulfônicos na superfície dos sólidos para a adsorção de paracetamol. Já Oliveira (2017), modificou a superfície de um carvão ativado introduzindo grupos nitrogenados em sua superfície com NH_3 (g) a 700 e 800 °C, conferindo características básicas propícias para a adsorção de CO_2 .

O emprego de carvão ativado funcionalizado é vasto para a aplicação em adsorção. Contudo, nos últimos anos o emprego desses materiais vem aumentando em trabalhos de catálise voltado para reações dentro do campo da química verde. São poucos os trabalhos com o uso de carvão ativado para a síntese de HMF.

Cao et al. (2018) estudaram a produção de HMF e glicose a partir de fontes indiretas de amido como resíduos de comida (pão, arroz e espaguete). Para tal, os autores sintetizaram carvões ativados quimicamente com H_3PO_4 a partir de serragem de pinho, utilizando como solvente uma mistura de DMSO/água deionizada (3:1) por 20 min a temperatura de 180 °C a pressão de 0,15 MPa. No entanto o rendimento máximo de HMF foi de 30%, devido a difícil conversão de amido em glicose, para a sua posterior isomerização em frutose.

Yang et al. (2018) sintetizaram carbonos-fosfóricos a partir de glicose, utilizando H_3PO_4 como agente químico ativante. O uso desse ácido conferiu uma maior acidez aos catalisadores, aumentando a atividade catalítica dos sólidos. O rendimento máximo de HMF (80%) foi alcançado a 170 °C em meio água:butanol, mas somente após 3 h de reação e utilizando uma concentração elevada de frutose (60 g.L⁻¹).

Zhao et al. (2016) utilizaram esferas de carbono sulfonadas como catalisadores para a obtenção de HMF a partir de frutose. O estudo foi realizado avaliando o efeito de cinco solventes (tolueno, 1-butanol, etilenoglicol, DMF e DMSO), usando a temperatura em 140 °C, 500 mg de frutose, 10 mL de cada solvente, 100 mg de catalisador, durante 2 h. O meio contendo DMSO apresentou os melhores resultados, com conversão de 100% e rendimento de aproximadamente 80%, mais uma vez demonstrando a superioridade desse solvente frente aos demais. Após a otimização da reação, a temperatura ótima utilizada foi de 160 °C por 1,5 h, alcançando 90% de rendimento em HMF. No entanto, os autores afirmaram que a ligeira queda de rendimento e seletividade em HMF foram resultado da elevada acidez dos catalisadores, favorecendo reações paralelas.

2.4.1 Caracterização de catalisadores a base de carvão ativado

A caracterização física e química dos catalisadores é essencial para o entendimento do desempenho desses sólidos a fim de fundamentar os resultados experimentais. Além disso, as técnicas de caracterização são necessárias para verificar se a síntese dos catalisadores foi realizada de forma correta. As principais características avaliadas para carvão ativado que foram abordadas nesse trabalho são as seguintes: composição química, características estruturais, texturais e acidez.

2.4.1.1 Composição Química

A principal técnica para avaliar a composição química elementar (C, H, O, S e N) de um carvão ativado é por combustão em elevadas temperaturas (geralmente 1200 °C), na presença de uma corrente de oxigênio. Outro método é o de ICP-OES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), uma análise quantitativa onde é possível verificar os dopantes presentes na estrutura do carvão, como por exemplo, o P.

Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação dos carvões ativados com H_3PO_4 , Yang et al. (2018) utilizaram a análise elementar e o ICP-OES (Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Teor de C, H, O e P nos carvões ativados (Adaptado de YANG et al., 2018)

Catalisador	C:H:O:P (%)
PC-2-200	46:40:14:0,03
PC-2-300	46:35,6:16:2,5
PC-2-400	56,4:28,8:13,7:1,1

Outra técnica possível para a quantificação do teor dos elementos presentes seria a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). No entanto, como essa técnica é apenas semiquantitativa, o valor real dos elementos é uma estimativa.

2.4.1.2 Características Estruturais

Como citado anteriormente, o carvão ativado possui grupos funcionais oxigenados em sua superfície, que confere a esses sólidos características peculiares. Uma das principais técnicas para a verificação de grupos funcionais é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). No entanto, não é fácil obter bons espectros, pois os carvões são sólidos pretos que absorvem quase toda a radiação no espectro visível. Dessa forma, as bandas obtidas são geralmente uma soma das interações de diferentes tipos de grupos (FIGUEIREDO et al, 2007).

Pereiro (2016) caracterizou por FTIR carvões ativados com H_3PO_4 em diferentes concentrações (Figura 2.12). As bandas referentes a $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas ao estiramento O-H de ácidos carboxílicos ou de água adsorvida; em $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ às vibrações das ligações C-H; em $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ à vibração de alongamento da ligação de C=O, podendo representar a presença de quinonas, cetonas, aldeídos, latonas ou grupos carboxílicos; em 1460 cm^{-1} referente à ligação C-H; em 1385 cm^{-1} e em 1560 cm^{-1} referentes às ligações C=C de anéis aromáticos. A autora afirma ainda que o ombro/alargamento na região entre $1200\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$, pode corresponder à vibração de alongamento da ligação de hidrogênio ligado a P=O, a vibração de alongamento da ligação das vibrações de O-C nas ligações P-O-C (grupo aromático) e ao grupo P=OOH,

características de grupos contendo fósforo e carbono, que são compostos presentes em carvões ativados com ácido fosfórico.

No entanto, é difícil notar características significativas na superfície com a modificação do teor de ácido utilizado para a ativação.

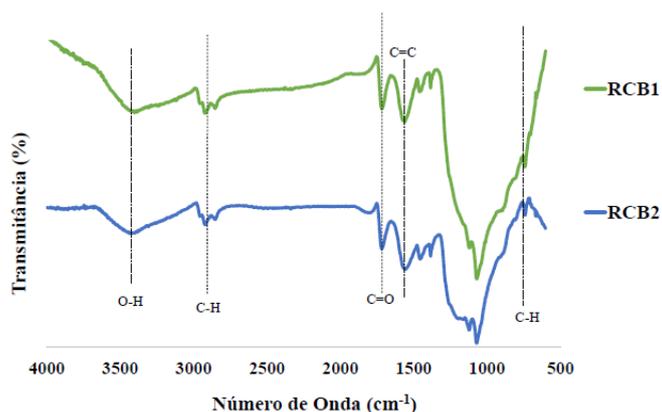


Figura 2.12: Espectros de FTIR dos carvões ativados com ácido fosfórico (PEREIRO, 2016)

Outra técnica utilizada para uma análise mais precisa da superfície química de carvões ativados é a espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS). Cao et al. (2018) utilizaram o XPS para uma avaliação da introdução de grupos fosfóricos na estrutura da superfície de carbonos fosfatados calcinados em diferentes temperaturas (Figura 2.13). As principais energias de ligação variam de 134,0 para 133,1 eV. O pico de 134,0 eV foi atribuído a grupos de fósforo ligado ao carbono através de um átomo de oxigênio, como $(\text{C-O})_3\text{PO}$ e C-O-PO_3 . O pico de 133,1 eV representa a ligação característica C-P como nos grupos C_2PO_2 e C-PO_3 . Picos de menor intensidade podem ser atribuídos aos grupos fosfóricos C_3PO (132,0 eV) e C_3P (131,0 eV). As bandas P2p mudaram para energias de ligação mais baixas à medida que a temperatura de ativação aumentou, indicando que a quantidade relativa de grupos fosfóricos em áreas mais oxidadas diminuiu enquanto os grupos C_3PO e C_3P aumentam.

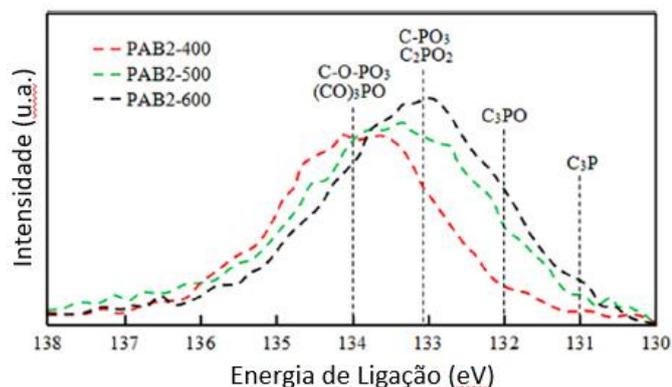


Figura 2.13: Espectros XPS da zona P2p dos carbonos fosfóricos obtidos em diferentes temperaturas de ativação (Adaptado de CAO et al., 2018)

A dessorção a temperatura programada (TPD) é um método onde os grupos de superfície são decompostos termicamente liberando CO e/ou CO₂ e, em alguns casos, H₂O e H₂, a diferentes temperaturas. A natureza dos grupos pode ser avaliada pela temperatura de decomposição e o tipo de gás liberado e suas respectivas quantidades pelas áreas dos picos. Nesta técnica, todo o oxigênio presente é liberado e determinado como CO, CO₂ e H₂O, o que pode ser confirmado comparando o oxigênio obtido pelo TPD e por análise elementar. O principal problema é a dificuldade em identificar cada grupo de superfície individualmente, porque os espectros de TPD mostram picos compostos de CO e CO₂ (FIGUEIREDO et al., 2007).

A Figura 2.14 mostra os perfis de dessorção de CO e CO₂ apresentados por Zhao et al. (2016) para catalisadores a base de carvões sulfonados (CS). A sequência de temperaturas para decomposição dos grupos oxigenados para produzir CO₂ e CO após aquecimento é carboxila<anidrido<éster e anidrido<fenol<carbonila/quinona, respectivamente.

Na Tabela 2.6 são apresentadas as concentrações relativas de diferentes grupos funcionais estimadas por meio de deconvolução dos picos sobrepostos. Os autores observaram que para o catalisador após a sulfonação (CS), as concentrações relativas dos grupos carboxila, éster e fenol aumentaram, enquanto as do anidrido e da carbonila/quinona diminuíram. Após a reação, as concentrações dos grupos carbonila/quinona e carboxila aumentaram devido à hidrólise de grupos éster e perda de grupos fenol.

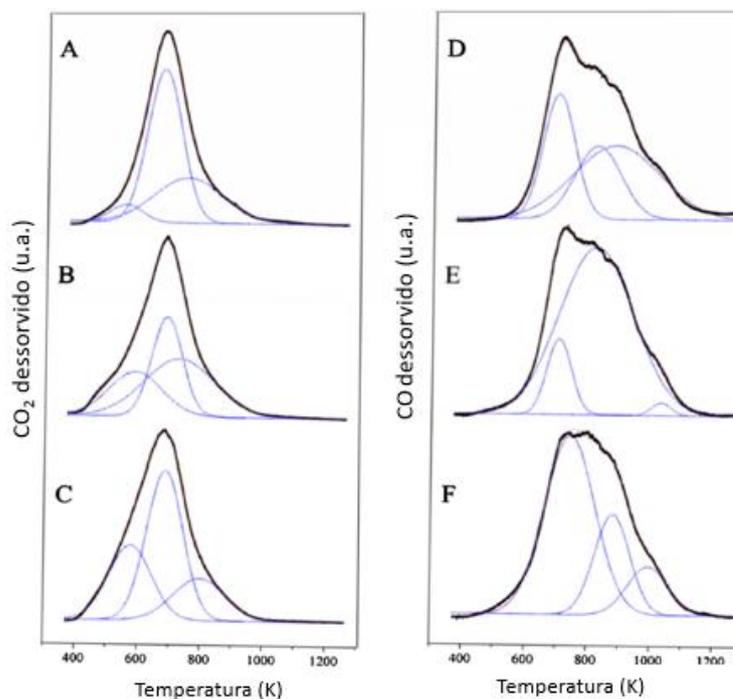


Figura 2.14: Perfis de TPD para esferas de carbono sulfonadas. Perfis de dessorção de CO₂ A-C, perfis de dessorção de CO D-F. A e D são esferas de carbono antes da sulfonação, B e E são esferas de carbono após a sulfonação, C e F são esferas de carbono sulfonadas recicladas após a reação de desidratação (Adaptado de ZHAO et al., 2016)

Tabela 2.6: Concentração relativa de grupos funcionais (Adaptado de ZHAO et al., 2016)

Grupo Funcional	Carbono (Branco)	CS	CS após a reação
Dessorção de CO ₂			
Carboxila	17	73	100
Anidrido	97	56	100
Éster	77	100	53
Dessorção de CO			
Anidrido	45	18	100
Fenol	32	100	34
Carbonila/Quinona	100	3	30

Estimado a partir dos picos de CO e CO₂ desorvidos nos espectros de TPD, a concentração do pico mais forte para cada grupo funcional entre as três amostras foi normalizada para 100.

A técnica de difração de raios X (DRX) também é utilizada para caracterizar carvões ativados, mas não costuma ser muito comum. Devido à sua estrutura amorfa, os difratogramas costumam ser típicos de materiais amorfos, com um ombro em 23 e 46° (LOPES et al., 2013).

2.4.1.3 Características Texturais

A caracterização textural de um catalisador é crucial para o entendimento do comportamento cinético deste material e exige a determinação de alguns parâmetros, como a área específica e a distribuição de tamanhos de poros.

Como mencionado, os carvões ativados possuem elevada área específica e o tamanho de poros pode ser modificado de acordo com o tipo de ativação, funcionalização e/ou tratamento térmico empregado. Sendo assim, uma forma de verificar esses parâmetros é através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pois o mesmo é capaz de fornecer a área específica de sólidos.

Lopes et al. (2013) sintetizaram carvões a partir de sabugo de milho utilizando $ZnCl_2$ como agente ativante. As áreas específicas foram de 1602 e 1300 $m^2 \cdot g^{-1}$ para as temperaturas de ativação de 450 e 550 °C, respectivamente. Em comparação, a área específica de um carvão ativado comercial foi de 678 $m^2 \cdot g^{-1}$, valor inferior comparado ao sintetizado pelos autores.

Yang et al. (2018) ao aumentaram a proporção de H_3PO_4 nos carvões, notaram uma diminuição da área específica dos catalisadores (de 352 para 152 $m^2 \cdot g^{-1}$), acompanhada por um aumento da acidez dos mesmos. Os autores atribuíram esse fato a introdução de grupos fosfatados no interior dos poros dos catalisadores.

2.4.1.4 Acidez

A acidez dos catalisadores para a desidratação de frutose em HMF é de extrema importância para entender sua atividade catalítica. Para isso, a principal técnica utilizada em carvões ativados para se determinar o teor de acidez total é por titulação ácido-base. No entanto, a quantificação dos sítios ácidos por essa técnica é difícil e ainda não há uma metodologia uniforme para a titulação.

Geralmente, uma pequena amostra do catalisador é deixada em constante agitação com uma solução saturada de NaCl por 24 h ou mais. Esse fato promove a troca de Na^+

com o H^+ presente nos grupos ácidos do catalisador, que ficam no sobrenadante da solução, para posteriormente ser titulado, geralmente com uma solução de NaOH.

A Tabela 2.7 apresenta os valores de acidez total obtidos por Malaika et al. (2018) para os carvões funcionalizados com H_3PO_4 (AC-PO4) e com H_2SO_4 (AC-SO3). Apesar dessa técnica ser simples e barata, não há como saber a força dos sítios ácidos presentes no catalisador, somente os sítios ácidos totais.

Tabela 2.7: Resultados de acidez total para carvões ativados com diferentes ácidos (Adaptado de MALAIKA et al., 2018)

Catalisador	Acidez total (mmol H^+ /g cat)
AC	0,29
AC-PO4	1,48
AC-SO3	1,10

A dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) é um método muito comum para a determinação de acidez de catalisadores. Neste tipo de análise, geralmente, os sítios ácidos são classificados quanto a sua força como fracos (150-300 °C), moderados (300-500 °C) e fortes (500-650 °C). Rusamen et al. (2019) determinaram a acidez de carvões ativados com H_2SO_4 (ACB) e com $ZnCl_2$ (ACL), observando picos em 700 e 750 °C para o ACB e ACL, respectivamente. Os picos em alta temperatura foram atribuídos à dessorção de NH_3 de sítios ácidos fortes de Brønsted e de um pico largo entre 500 e 700°C aos sítios ácidos fortes de Lewis. Os autores ainda determinaram a acidez total de 1,32 mmol de $NH_3 \cdot g^{-1}$ para o ACB e de 0,72 mmol de $NH_3 \cdot g^{-1}$ para o ACL, mostrando que o tratamento com ácido foi mais eficiente para a aumentar a acidez do catalisador.

Capítulo 3. Metodologia

Este capítulo apresentará detalhadamente a metodologia utilizada na preparação dos catalisadores, nas caracterizações e nos ensaios catalíticos realizados.

3.1 Preparo dos Catalisadores

Neste estudo, o carvão ativado (CA) comercial da Alphacarbo (LA 810) com granulometria de 44 μm (MURANETTO, 2011) foi pré-tratado de acordo com a metodologia de Chimietti et al. (2001), lavando-o com NaOH (0,1 mol.L⁻¹) e HCl (0,1 mol.L⁻¹) por 30 min cada, seguido de lavagem com água destilada até pH neutro. A lavagem teve como objetivo a retirada de impurezas contidas no carvão comercial.

Após a lavagem, a funcionalização do CA foi realizada colocando o sólido em contato com uma solução de H₃PO₄ (Vetec) em um béquer, nas proporções de 20 e 40% em massa (20% H₃PO₄/CA e 40% H₃PO₄/CA) sob constante agitação, durante 24 h, a temperatura ambiente. Após esta etapa, os sólidos obtidos foram lavados com água destilada até pH neutro e secos a 110 °C, por 12 h. Por fim, o material foi calcinado a 400 °C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e vazão de N₂ de 60 mL.min⁻¹.

A fim de verificar outras modificações na superfície do CA, a síntese do catalisador com proporção de 40% m/m de H₃PO₄/CA foi realizada de duas formas diferentes. A primeira seguindo o mesmo procedimento mencionado acima, mas modificando a temperatura de calcinação para 500 °C (40%_500H₃PO₄/CA). Já na segunda, o sólido foi sintetizado pelo método de fosforilação descrito por Malaika et al. (2018). Para tal, o CA lavado foi misturado com a solução de H₃PO₄ e transferido para um balão de um evaporador rotativo, onde permaneceu em rotação por 24 h para perfeita homogeneização da mistura. Após este tempo, a mistura foi aquecida até 80 °C, sob vácuo, para a evaporação da água. Após o processo de secagem, o resíduo foi levado para aquecimento em estufa a 110 °C por 12 h. Por fim, o sólido foi calcinado a 400 °C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e vazão de N₂ igual a 60 mL min⁻¹, obtendo o catalisador denominado Fosforilado.

Tabela 3.1: Catalisadores e seus respectivos métodos de preparo

Catalisador	Método de Preparo	Temperatura de Calcinação
20% H₃PO₄/CA	Impregnação com uma solução de 2 g.L ⁻¹ de H ₃ PO ₄ por 24 h, seguido de lavagem com água deionizada e calcinação em N ₂ .	400 °C
40% H₃PO₄/CA	Impregnação com uma solução de 4 g.L ⁻¹ de H ₃ PO ₄ por 24 h, seguido de lavagem com água deionizada e de calcinação em N ₂ .	400 °C
40%_500 H₃PO₄/CA	Impregnação com uma solução de 4 g.L ⁻¹ de H ₃ PO ₄ por 24 h, seguido de lavagem com água deionizada e de calcinação em N ₂ .	500 °C
Fosforilado	Impregnação com uma solução de 4 g.L ⁻¹ de H ₃ PO ₄ por 24 h, e calcinação em N ₂ .	400 °C

3.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 Composição química

A composição química dos catalisadores foi verificada pela técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para a realização das análises de ICP-OES foi necessária uma digestão ácida dos carvões pelo método EPA 3050B. Para este fim, utilizou-se 100 mg de cada carvão preparado e 1 mL de HNO₃ concentrado, acrescentando-se, após 15 minutos de aquecimento em chapa (90 ± 5 °C) mais 500 µL de HNO₃ concentrado. A seguir esta mistura foi aquecida em refluxo por mais 2 h. Após essa etapa, foram adicionados 200 µL de água deionizada juntamente com 300 µL de H₂O₂ 30% (v/v). O sistema seguiu um

novo ciclo de aquecimento (2 h a temperatura de 90 ± 5 °C) com subsequente adição de 100 μ L de H₂O₂, visando a oxidação de toda matéria orgânica. Por fim, foi acrescentado 100 μ L HCl (15 min a temperatura de 90 ± 5 °C) à mistura para auxiliar na solubilização dos metais. Após o resfriamento do material, o sobrenadante foi filtrado e avolumado em balões de 10 mL com água ultrapura. O teor de P das amostras foi quantificado no espectrômetro de emissão ótica com plasma da marca PerkinElmer, modelo Optima 7000 DV, do Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real - NQTR (IQ/UFRJ).

Os ensaios de EDS foram realizados por microanálise em equipamento da Hitachi modelo TM-1000 munido de detector de energia dispersiva de raios X (EDS) para a análise de C e O. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra, onde foram realizadas três medidas em cada amostra. O resultado da composição foi obtido pela média das medições.

3.2.2 Análise Textural e Morfológica

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N₂. As análises foram realizadas num equipamento da Micromeritics, modelo TriStar 3000, do Laboratório de Tecnologias Verdes – GREENTEC. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico de poros e o diâmetro médio de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 150 °C, sob vácuo de 5×10^{-3} torr, por um período de 24 h. Em seguida, as amostras foram pesadas e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, em diferentes pressões parciais de N₂.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Hitachi modelo TM-3030, utilizando detector de emissão do elétron secundário. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu no recobrimento com Ag, realizado no Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM/CTIC, seguido pela deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 500 e 2500 vezes.

3.2.3 Análise Estrutural

3.2.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi aplicada neste estudo a fim de determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA). A faixa de análise foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.2.3.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram obtidos com o propósito de analisar as modificações na superfície após o tratamento com o ácido fosfórico nos carvões. Para tal, a análise foi realizada usando o espectrômetro Thermo Scientific Escalab 250Xi, do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons (IQ/UFRJ). A pressão dentro da câmara de vácuo foi mantida abaixo de 5×10^{-9} mbar. A radiação monocromática $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) foi usada como fonte de raios X e operada a 216 W. A energia de passagem do espectrômetro foi de 100 eV e 25 eV para pesquisa de XPS e dos espectros de nível de núcleo, respectivamente. A energia de ligação do C1s (284,8 eV) foi usada para calibração do equipamento. A aquisição de dados e ajuste dos picos foram realizados usando o software Thermo Advantage®.

3.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com o propósito de corroborar as demais análises estruturais e assim verificar as alterações na estrutura dos carvões funcionalizados.

Um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo PRESTIGE-21, foi usado para obter os espectros de FTIR utilizando o acessório de refletância difusa (DRS 8000A). As amostras foram preparadas a partir da diluição de 3% (m/m) sólido em KBr (agente dispersante), e as análises obtidas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.4 Acidez

Para a determinação da acidez total dos catalisadores, foi realizado o método de titulação ácido-base (CAO et al., 2018; MALAIKA et al., 2018; YANG et al., 2018). A análise consistiu na agitação vigorosa por 24 h de ~100 mg de catalisador com 50 mL de uma solução de NaCl 0,2 mol.L⁻¹. Após essa etapa, o sobrenadante foi filtrado e titulado com uma solução padrão de 0,0001 mol.L⁻¹ de NaOH utilizando fenolftaleína como indicador ácido-base. De acordo com Pupo et al. (2011), durante o tempo de contato da solução saturada de NaCl com o sólido ocorre uma troca de íons H⁺ da superfície do catalisador e o Na⁺ da solução saturada.

3.3 Ensaios catalíticos de desidratação da frutose a HMF

3.3.1 *Screening* de catalisadores

A desidratação da frutose foi realizada em dimetilsulfóxido (DMSO) com o intuito de avaliar o desempenho dos carvões funcionalizados e selecionar aquele com a maior atividade para os ensaios de otimização. Os ensaios reacionais foram realizados em reator de vidro (100 mL), equipado com um condensador de refluxo, banho de óleo com um controle termostático de temperatura e um sistema de agitação magnética, de acordo com a Figura 3.1.

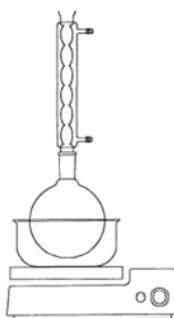


Figura 3.1: Esquema reacional da desidratação da frutose a HMF em DMSO

Primeiramente, foram fixados a concentração de frutose, volume de solvente, agitação, o tempo reacional, a temperatura e a proporção mássica catalisador:substrato em 25 g.L⁻¹, 20 mL, 400 rpm, 120 min, 140 °C e 1:5, respectivamente. A rotação foi escolhida com base nos ensaios difusionais (Tabela 3.2) a fim de verificar se o sistema está em regime cinético e usá-la nos ensaios seguintes. Assim, variou-se apenas a agitação

mecânica do sistema (200, 400 e 600 rpm). As demais condições reacionais deste grupo de reações estão descritas na Tabela 3.3. Durante o tempo reacional, alíquotas foram coletadas em tempos variados.

Tabela 3.2: Condições dos ensaios difusionais utilizando o 40% H₃PO₄/CA

Ensaio	Temperatura (°C)	Cat:Sub (m/m)	Frutose (g.L ⁻¹)	Rotação (rpm)
1	140	1:5	25	200
2	140	1:5	25	400
3	140	1:5	25	600

Tabela 3.3: Condições reacionais dos ensaios em DMSO

Ensaio	Catalisador	Cat:Sub (m/m)	Frutose (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)
4	- ^a	-	25	140
5	H ₃ PO ₄ ^b	1:5	25	140
6	CA	1:5	25	140
7	20% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	140
8	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	140
9	40%_500 H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	140
10	Fosforilado	1:5	25	140

^a Branco – ensaio sem catalisador

^b Ensaio em meio homogêneo - H₃PO₄ P.A. 85%

As taxas iniciais de reação foram calculadas com base nas curvas de concentração de HMF em função do tempo considerando até onde não houve mais variação de HMF. Foi então realizado um ajuste linear, onde a taxa de reação foi determinada pelo coeficiente angular da reta.

3.3.2 Otimização das condições reacionais

O catalisador com o melhor desempenho catalítico nos ensaios do item 3.3.1 foi utilizado para ensaios de otimização do sistema catalítico a fim de aumentar os valores de rendimento em HMF. Para isso, buscou-se avaliar como as variáveis temperatura e razão mássica de catalisador:substrato atuam sobre a conversão da frutose e o rendimento para HMF. A concentração de frutose, volume de solvente, agitação e tempo reacional foram fixados em 25 g.L⁻¹, 20 mL, 400 rpm e 120 min, respectivamente. Os ensaios estão sumarizados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições dos ensaios de otimização da desidratação de frutose

Ensaio	Catalisador	Cat:Sub (m/m)	Frutose (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)
11	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	120
12	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	140
13	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	160
14	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:5	25	180
15	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:10	25	180
16	40% H ₃ PO ₄ /CA	1:3	25	180

3.3.3 Ensaios de reciclo

Com a finalidade de verificar a estabilidade do catalisador com o melhor desempenho catalítico, foram realizados ensaios de reciclo com as condições reacionais otimizadas na etapa anterior (3.3.2). Dessa forma, as alíquotas foram retiradas no ponto inicial (t=0) e no ponto final, escolhido de acordo com o tempo de maior rendimento em HMF. Ao final de cada reação, o catalisador foi filtrado, lavado com água destilada e levado para aquecimento em estufa a 110 °C por 12 h. Os reciclos foram realizados até verificar uma queda significativa de rendimento em HMF.

3.4 Metodologia analítica

A literatura apresenta vários métodos analíticos para a identificação e quantificação de açúcares e dos compostos presentes nas reações de desidratação abordadas neste trabalho, sendo a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a técnica mais indicada para tal análise.

Estudos anteriores reportaram a presença dos ácidos fórmico e levulínico, além do HMF, como produtos quantificáveis da desidratação de hexoses a HMF. As huminas também são obtidas em quantidades significativas neste processo, porém ainda não há na literatura um método eficiente para quantificá-las.

A metodologia analítica foi estabelecida com base nos estudos de ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC (2009) e MOREAU et al. (1996). Após a realização dos ensaios as alíquotas foram diluídas (50 vezes) e filtradas (filtro Millex - 0,22 μm) e, em seguida, analisadas em HPLC Shimadzu Prominence (Figura 3.2), com coluna Aminex HPX-87H, acoplado a detectores de índice de refração (RID) e de arranjo de fotodiodo (DAD). As condições operacionais utilizadas para as análises são especificadas na Tabela 3.5.



Figura 3.2: Equipamento de HPLC (Shimadzu)

Tabela 3.5: Condições operacionais do HPLC

Variável	Valor
Fase móvel	0,01 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Vazão da fase móvel	1,0 mL.min ⁻¹
Tempo de Análise	30 min
Temperatura da coluna	50 °C

A determinação quantitativa da concentração dos principais compostos presentes no meio reacional foi obtida a partir da curva de calibração estabelecida para os compostos: frutose, ácido fórmico, ácido levulínico e HMF. A frutose foi quantificada através do RID e os demais compostos pelo DAD em diferentes comprimentos de onda

(ácido fórmico - 208 nm; ácido levulínico - 190 nm; HMF - 268 nm), uma vez que a região de máxima absorção varia de acordo com a natureza dos compostos. Cromatogramas representativos de um dos pontos da curva de calibração são apresentados na Figura 3.3.

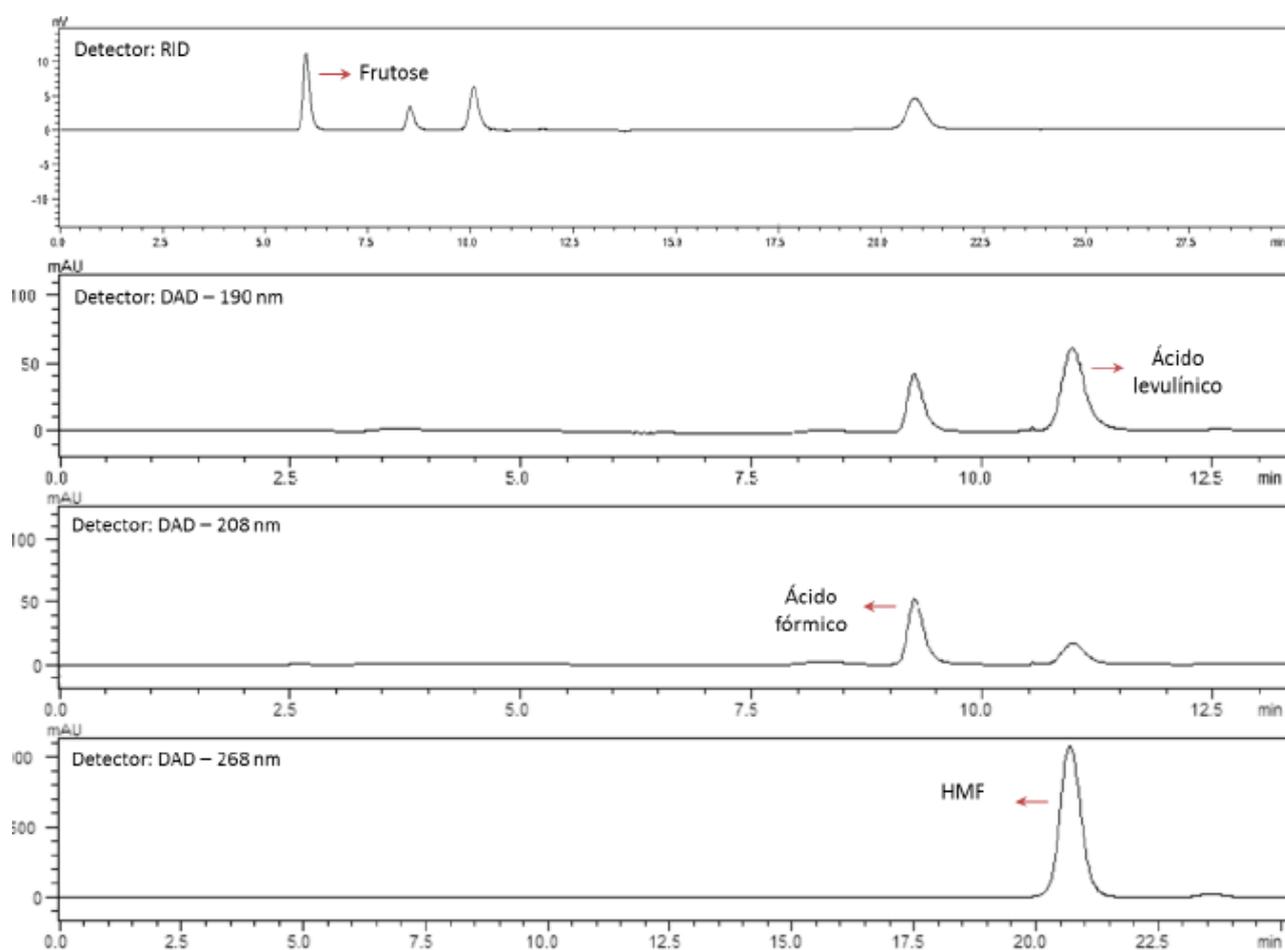


Figura 3.3: Cromatogramas representativos de um dos pontos da curva de calibração dos compostos envolvidos na reação de desidratação de frutose

3.5 Tratamento de dados

As concentrações dos compostos presentes no sistema reacional utilizadas no tratamento de dados foram calculadas a partir dos resultados das análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A conversão da frutose (C_F), para reações em meio aquoso e meio orgânico, foi calculada através da Equação 3.1.

$$C_F = \frac{\text{Mols de frutose reagidos}}{\text{Mols de frutose iniciais}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

O rendimento (R_{HMF}) para o HMF foi calculado conforme a equações 3.2.

$$R_{HMF} = \frac{\text{Mols de HMF produzidos}}{\text{Mols de frutose iniciais}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Capítulo 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos sintetizados durante a realização deste estudo, bem como, os resultados dos ensaios de desidratação da frutose utilizando os carvões funcionalizados.

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Composição Química

A determinação da composição química dos carvões puro e funcionalizados pela técnica de EDS está apresentada na Tabela 4.1. Não foi possível determinar o teor de H dos carvões pois a técnica utilizada não permite a quantificação desse elemento. O teor de C e O para o CA foi de 88,3% e 9,8%, respectivamente, o que está dentro da composição típica de um carvão ativado – 88% de C e 8% de O (BANSAL e GOYAL, 2005). Há uma pequena concentração de Si (cerca de 1,3%) nos carvões. Percebe-se que houve um pequeno aumento no teor de C nos carvões funcionalizados em comparação ao CA, mas que o teor entre eles não varia. Yagmur et al. (2018) observaram o mesmo fenômeno após a ativação de carvão com H_3PO_4 , atribuindo esse aumento à desoxigenação dos grupos oxigenados na superfície do carvão após a calcinação.

Tabela 4.1: Análise elementar por EDS do CA e dos CAs funcionalizados (% mássica)

Catalisador	C (%)	O (%)	P (%)	Si (%)
CA	88,3	9,8	0,1	1,9
20% H_3PO_4 /CA	90,2	8,4	0,1	1,3
40% H_3PO_4 /CA	90,9	7,6	0,2	1,3
40%_500 H_3PO_4 /CA	90,7	7,6	0,2	1,5
Fosforilado	84,7	12,9	1,1	1,3

De fato, há uma ligeira diminuição no teor de O do 20% H_3PO_4 /CA, 40% H_3PO_4 /CA e do 40%_500 H_3PO_4 /CA. No entanto, o mesmo efeito não foi observado para o carvão Fosforilado. O processo de fosforilação permitiu a introdução de mais P na estrutura, aumentando o teor de O. Esse aumento pode estar relacionado não somente aos possíveis grupos fosfatados na superfície do carvão, mas também a uma maior interação de grupos oxigenados com o P no processo de síntese (MALAIKA et al., 2018; PUZIY, 2007).

Embora a análise da composição química por EDS dê informações dos teores dos elementos presentes na amostra, essa técnica não é representação do todo. Assim como mencionado no item 3.2.1, os valores foram obtidos pela média de três pontos, dando somente uma estimativa dos valores reais. Dessa forma, a análise elementar por via seca de C, O e ainda H é uma técnica que determina esses elementos com exatidão. Já a análise elementar por ICP-OES é uma técnica quantitativa mais precisa, e foi utilizada para determinar o teor de P nos catalisadores. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Análise do teor de P (% mássica) por ICP-OES do CA e dos CAs funcionalizados

Catalisador	P (%)
CA	0,1
20%H_3PO_4/CA	1,4
40%H_3PO_4/CA	3,6
40%_500 H_3PO_4/CA	0,8
Fosforilado	5,7

Os valores estão acima dos encontrados no EDS, uma vez que essa técnica avalia a superfície, não quantifica o P no volume total do carvão. Sendo assim, mostram que a funcionalização permitiu a introdução de P na estrutura dos carvões e que o percentual referente a este elemento aumenta com o aumento da proporção H_3PO_4 :CA (assim como observado no EDS). Nota-se que o CA fosforilado possui o maior teor de P, confirmando que o método de funcionalização proposto por Malaika et al. (2018) – impregnação seguida de calcinação – permite uma maior introdução de fósforo no esqueleto de carbono do carvão. Entretanto, o catalisador 40%_500 H_3PO_4 /CA possui teor de P muito abaixo do 40% H_3PO_4 /CA, indicando que a temperatura de calcinação a 500 °C pode ter

contribuído para a decomposição do H_3PO_4 . Yang et al. (2018) também compararam temperatura de calcinação e verificaram que ao aumentar o valor dessa variável, o teor de P na estrutura de seus carvões ativados com H_3PO_4 diminuía.

4.1.2. Análise textural e morfológica

A análise textural dos catalisadores foi realizada através da técnica de fisissorção de N_2 , visando à quantificação da área específica, volume e diâmetro médio de poro. A área específica foi determinada através da metodologia de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume e diâmetro médio de poros pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Análise textural dos carvões puro e funcionalizados

Catalisador	Área Específica ($m^2.g^{-1}$)	Volume de Poros ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de Poros (nm)
CA	633	0,15	5,1
20% H_3PO_4 /CA	683	0,16	5,1
40% H_3PO_4 /CA	707	0,17	5,1
Fosforilado	559	0,14	5,1
40%_500 H_3PO_4 /CA	686	0,16	5,1

De acordo com os resultados a funcionalização dos carvões não promoveu uma mudança significativa nas características texturais dos catalisadores comparadas ao precursor CA.

A relativa diminuição da área específica ($559 m^2.g^{-1}$) do carvão preparado por fosforilação (Fosforilado) mostra que esse tipo de tratamento permite uma maior introdução de grupos fosfatados na superfície do CA. Essa diminuição de área específica também foi relatada por Rechnia-Goracy et al. (2018) e por Yang et al. (2018), pois existe uma interação maior do ácido impregnado na superfície com a estrutura do carvão, permitindo uma formação maior de grupos oxigenados e fosfatados.

Os perfis das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 4.1) mostram que os carvões possuem isotermas do tipo IV, com a presença de histerese. Este fenômeno se caracteriza pela diferença de caminho entre as curvas de adsorção e dessorção e está

associado ao fenômeno de condensação capilar, característica de sólidos mesoporosos (PEREIRO, 2016).

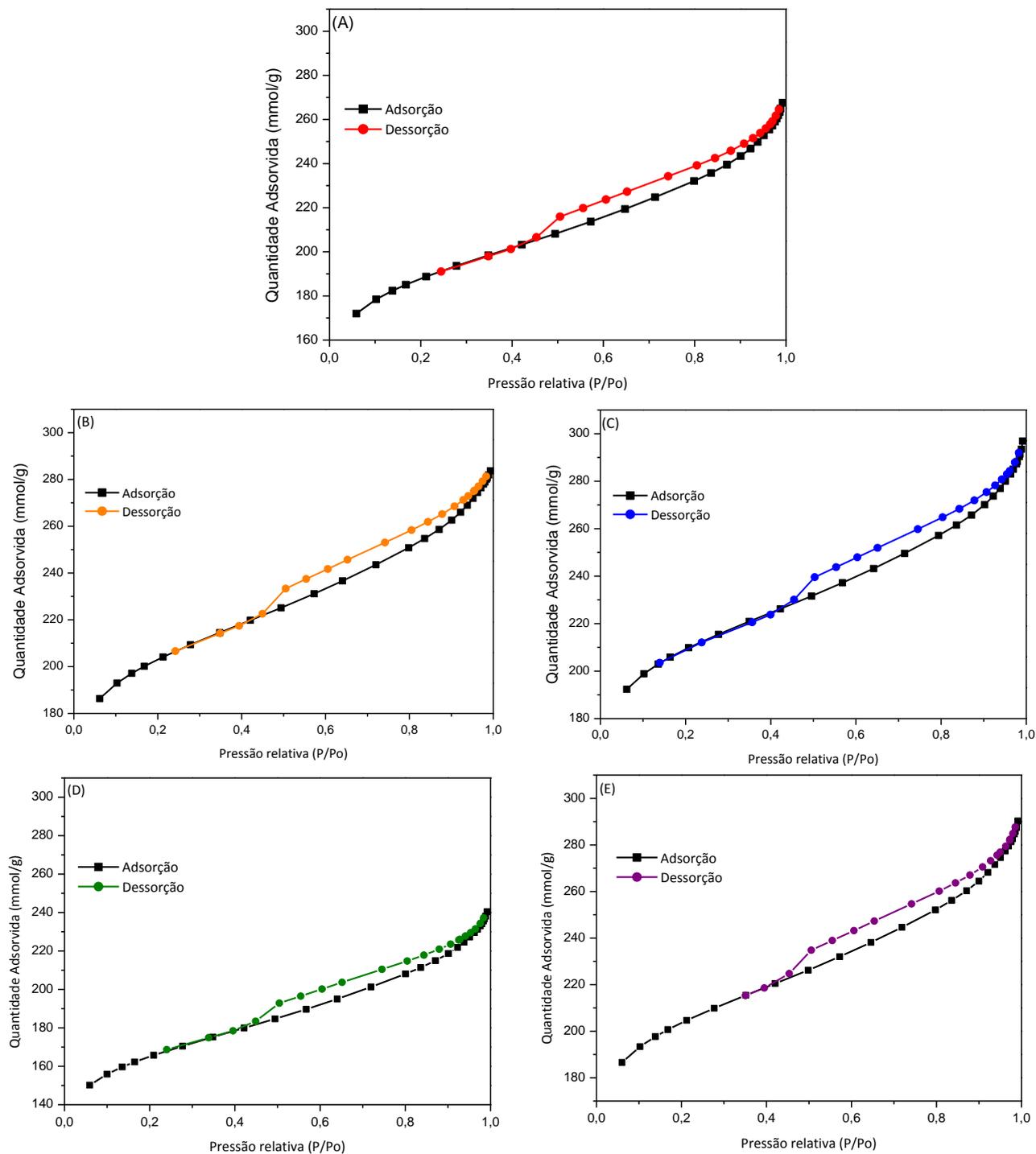


Figura 4.1: Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 : (A) CA; (B) 20% H_3PO_4/CA ; (C) 40% H_3PO_4/CA ; (D) Fosforilado; (E) 40%_500 H_3PO_4/CA

A Figura 4.2 apresenta as micrografias do CA, do 20% H_3PO_4 /CA e do 40% H_3PO_4 /CA. Através dessas imagens, é possível ver que as partículas dos carvões possuem forma de lascas, assim como os carvões ativados com H_3PO_4 no estudo de Rechinia-Goracy et al. (2018). Observa-se que não houve mudanças significativas na morfologia das partículas após a funcionalização.

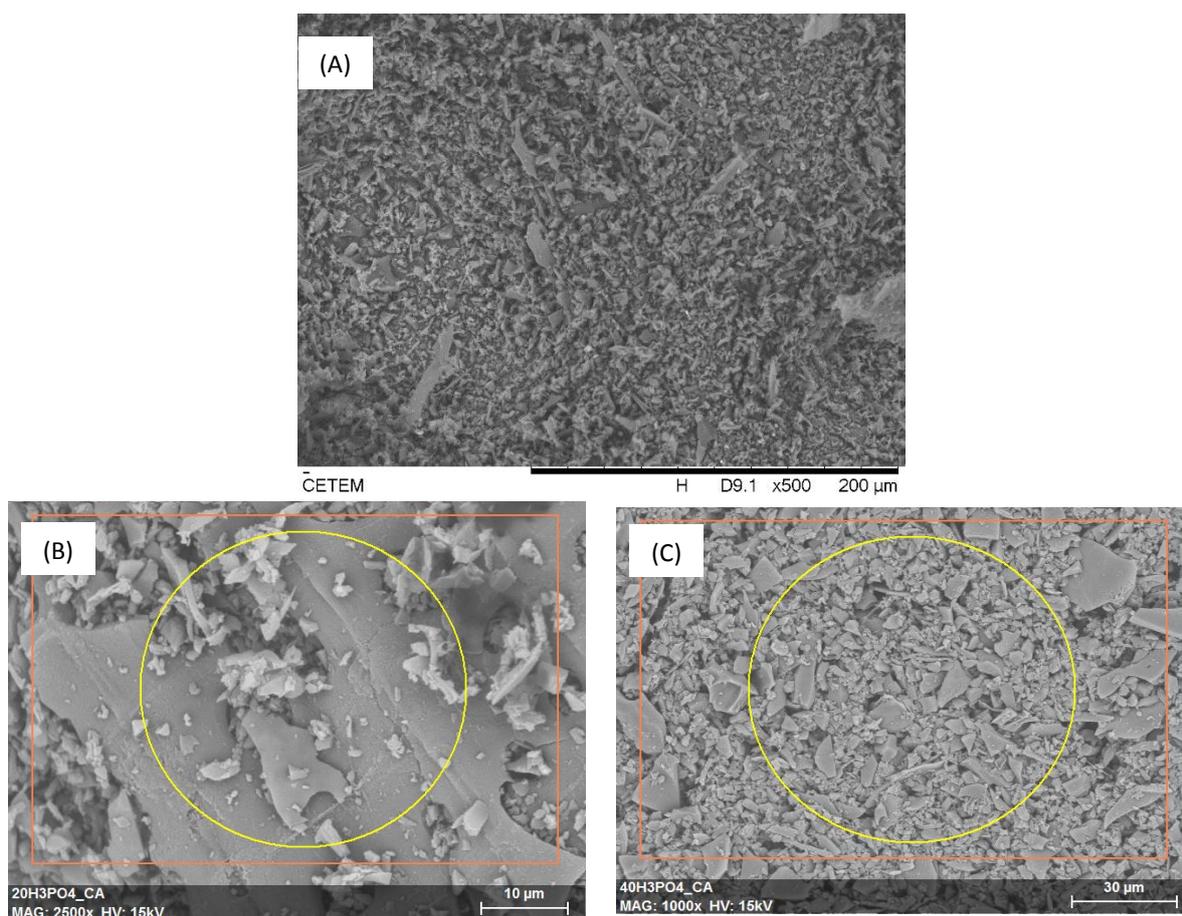


Figura 4.2: Micrografias dos carvões: (A) CA; (B) 20% H_3PO_4 /CA; (C) 40% H_3PO_4 /CA

4.1.3 Estrutura Química

4.1.3.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X dos catalisadores estão apresentadas na Figura 4.3. Pode-se observar que os difratogramas de todos os catalisadores possuem perfis semelhantes, característicos de materiais amorfos, com picos largos em 23 e 42°. O pico em 26° é atribuído à estrutura cristalina do quartzo (SiO_2), mineral comumente presente em carvões ativados advindos de biomassa lignocelulósica (PRAHAS et al., 2008; LOPES et al., 2013). Deste modo, é possível identificar a origem do Si presente nos resultados de composição química.

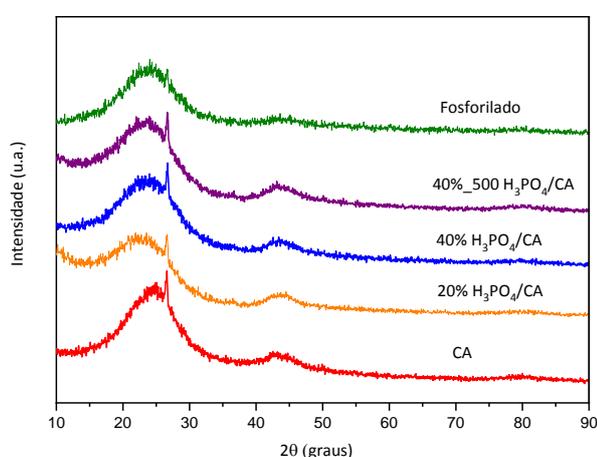


Figura 4.3: Difratogramas dos catalisadores preparados

4.1.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 4.4 mostra os espectros de FTIR dos catalisadores deste estudo. As bandas de absorção referem-se às vibrações dos grupos funcionais presentes nos diferentes compostos oxigenados na superfície do catalisador, conferindo-os características ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis. Já as funções como piranos, éter e álcoois e são responsáveis pelas propriedades básicas da superfície do carvão (FLORIDO, 2011).

Todos os espectros apresentam uma banda larga de absorção em 3460 cm^{-1} referente ao estiramento $-\text{OH}$ dos grupos hidroxila, carboxila e fenólicos. Observa-se também a inexistência de bandas em 2760 e em 2400 cm^{-1} nos carvões funcionalizados, referentes ao estiramento C-H . Isso ocorre uma vez que a funcionalização com H_3PO_4

promove a transformação de compostos alifáticos em compostos aromáticos (CAO et al., 2018). O aumento das bandas em 1673 cm^{-1} da ligação C=O de ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, ésteres e quinonas, indica que o tratamento com o H_3PO_4 promoveu a oxidação da superfície do carvão, aumentando a quantidade de grupos oxigenados (FLORIDO, 2011; PEREIRO, 2016).

A banda intensa em 1385 cm^{-1} é característica de ligações C=C, sendo descrita como modos de substituição em anéis aromáticos (PEREIRO, 2016). A possível diminuição de sua intensidade nos carvões funcionalizados pode ser atribuída a uma sobreposição com a banda que aparece em 1340 cm^{-1} , referente ao alongamento da vibração da ligação C-O em fenóis (BANSAL e GOYAL, 2005). As bandas entre 840 e 520 cm^{-1} estão relacionadas a deformação fora do plano da ligação C-H. Há um pequeno deslocamento da banda em 825 cm^{-1} para um número de onda menor (efeito hipsocrômico) devido a efeitos de substituição em anéis aromáticos (PANTOJA, 2016; PEREIRO, 2016; YAKOUT e EL-DEEN, 2016).

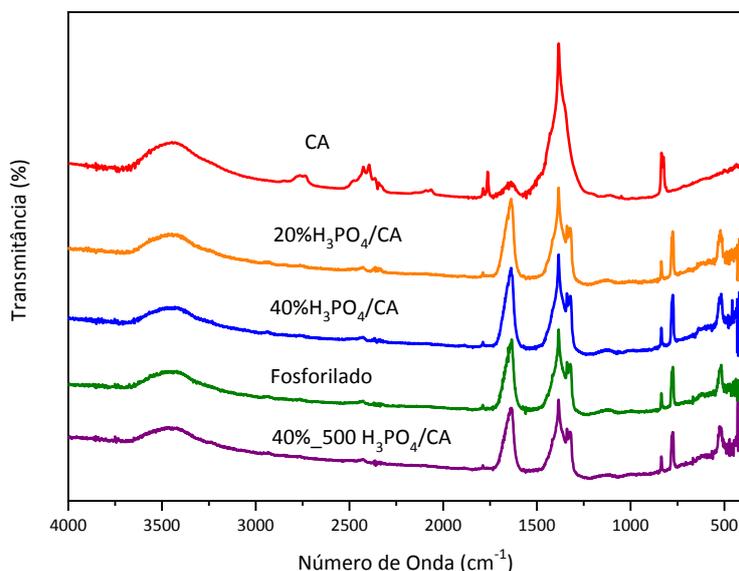


Figura 4.4: Espectros de FTIR do CA e dos CAs funcionalizados

As mesmas bandas no espectro foram obtidas para as modificações nos carvões funcionalizados com 40% de H_3PO_4 . Com base nos estudos da literatura, não foi possível ver diferenças significativas entre os carvões funcionalizados, somente que houve uma modificação na estrutura em comparação ao precursor (CA). A Tabela 4.4 apresenta as

vibrações dos grupos funcionais identificados no FTIR e seus respectivos números de onda.

O aumento de grupos oxigenados nos CAs funcionalizados indica um aumento na acidez total desses sólidos, como por exemplo, o aparecimento de bandas relativas a fenóis e ácidos carboxílicos. No entanto, também não foi possível ver a inserção de grupos fosfatados na estrutura dos carvões pelo FTIR. De acordo com Figueiredo et al. (2007), é difícil a caracterização de carvão ativado pela técnica de FTIR, pois esses materiais são pretos e absorvem quase toda a radiação no espectro visível. As bandas obtidas são geralmente uma soma de interações de diferentes tipos de grupos funcionais.

Tabela 4.4: Número de onda das bandas características dos carvões e grupos funcionais correspondentes (BANSAL e GOYAL, 2005; FLORIDO, 2011; PANTOJA, 2016; PEREIRO, 2016; YAKOUT e EL-DEEN, 2016)

Banda Característica (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3460	Ligação -OH (hidroxila, carboxila, fenólico)
2760-2400	Ligações C-H
1637	Ligação C=O (ácido carboxílicos, anidridos, quinonas, cetonas, éster, lactonas)
1385	Ligação C=C (substituição no anel aromático)
1340	C-O (fenol)
840-520	Deformação C-H fora do plano

4.1.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A técnica de XPS foi realizada com o intuito de verificar com mais exatidão os grupos funcionais na superfície dos catalisadores, além de observar o P na estrutura dos mesmos. Para tal foram analisados os espectros do C_{1s}, do O_{1s} e do P_{2p}.

A Figura 4.5 ilustra os espectros do C_{1s} para o CA e os demais carvões funcionalizados. Pelos resultados obtidos, verifica-se que os catalisadores possuem os mesmos grupos funcionais na superfície. O sinal em 284,7 eV é atribuído a ligação C=C de grupos grafiticos. Há uma diminuição do sinal dessa ligação a medida em que se aumenta a proporção H₃PO₄:CA, indicando uma modificação na estrutura de carbono dos

CAs. O sinal em 286 eV é referente a ligação C-O de fenóis e álcoois (GONÇALVES, 2018). Após a funcionalização houve o aparecimento de um sinal em 286,9 eV, referente a ligação C-O de fenóis, álcoois ou éter, corroborando assim com os resultados obtidos no FTIR (BANSAL e GOYAL, 2005; GONÇALVES, 2018). Yagmur et al. (2018) atribuíram essa energia de ligação a complexos de P formados após a ativação de carvão com H_3PO_4 .

O sinal em 287,3-287,7 eV é atribuído a ligação C=O de quinonas e cetonas, e em 288,6 eV as ligações COOH de ácidos carboxílicos, anidridos, éster e lactonas (GONÇALVES, 2018; YAGMUR et al., 2018; WU et al., 2018). Os picos satélites (*shake up*) entre 289 e 293 eV correspondem às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em anéis aromáticos (RIBEIRO et al., 2013; YAGMUR et al., 2018; WU et al., 2018). Pode-se perceber que não houve mudança significativa nos sinais referentes a essas ligações.

De acordo com a Figura 4.6, o espectro do O_{1s} dos carvões é composto por 4 principais picos: em 530,5 e 531,6 eV correspondendo a ligação C=O de quinonas, aldeídos, cetonas ou ésteres; em 533 eV referente a ligação C-O de álcool, fenol ou éter; e em 534,1 eV correspondendo a ligação de COOH de ácidos carboxílicos (GONÇALVES, 2018; RECHNIA-GORACY et al., 2018). Nota-se uma intensidade maior nos sinais referentes a ligação COOH e C-O do Fosforilado. A diminuição da área específica desse catalisador nas análises de fisissorção de N_2 pode estar atribuída a uma maior introdução desses grupos oxigenados, principalmente pelo fato de serem grupos funcionais maiores.

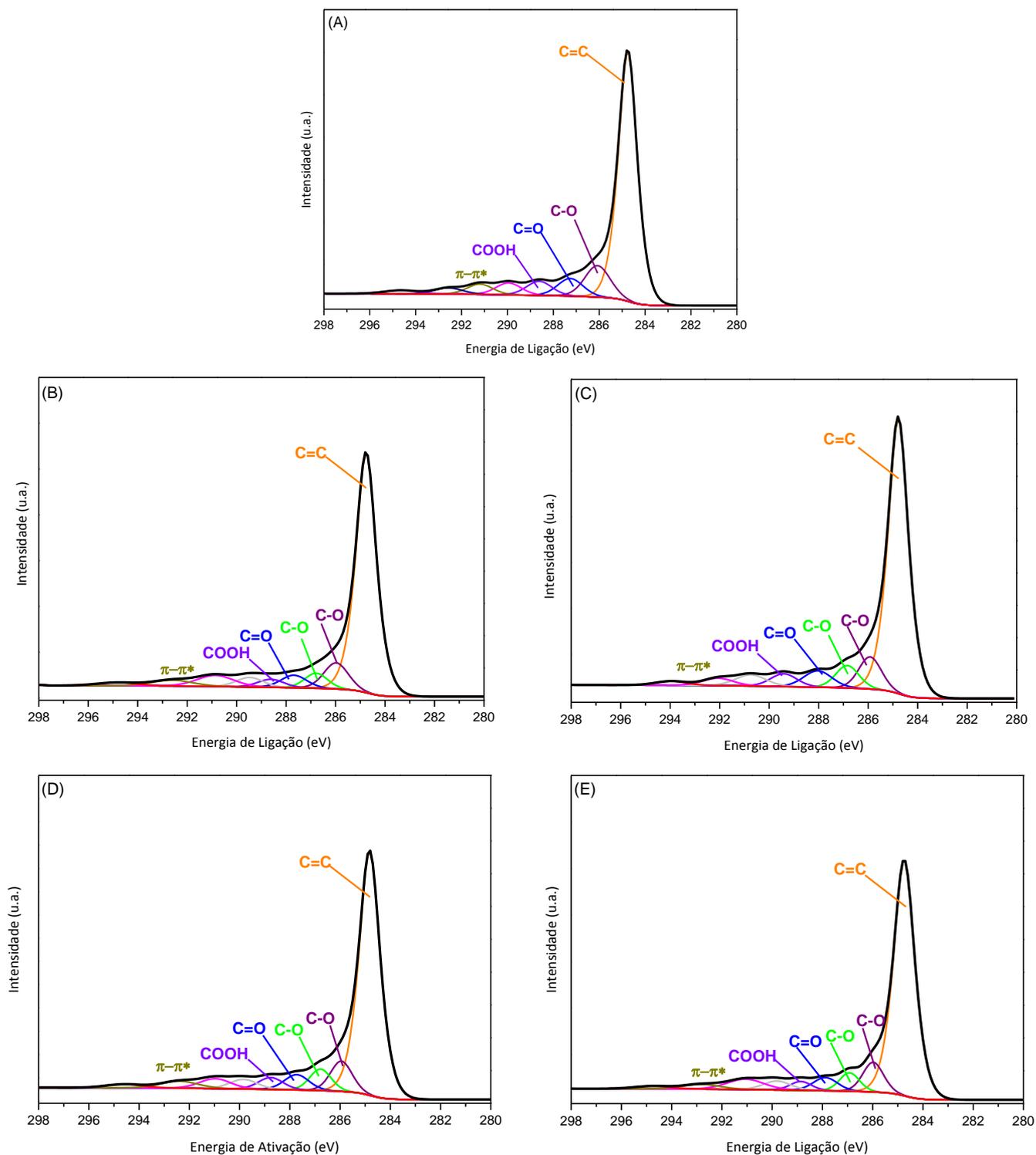


Figura 4.5: Espectro de XPS do C_{1s} para os carvões: (A) CA; (B) 20% H₃PO₄/CA; (C) 40% H₃PO₄/CA; (D) Fosforilado; (E) 40%_500H₃PO₄/CA

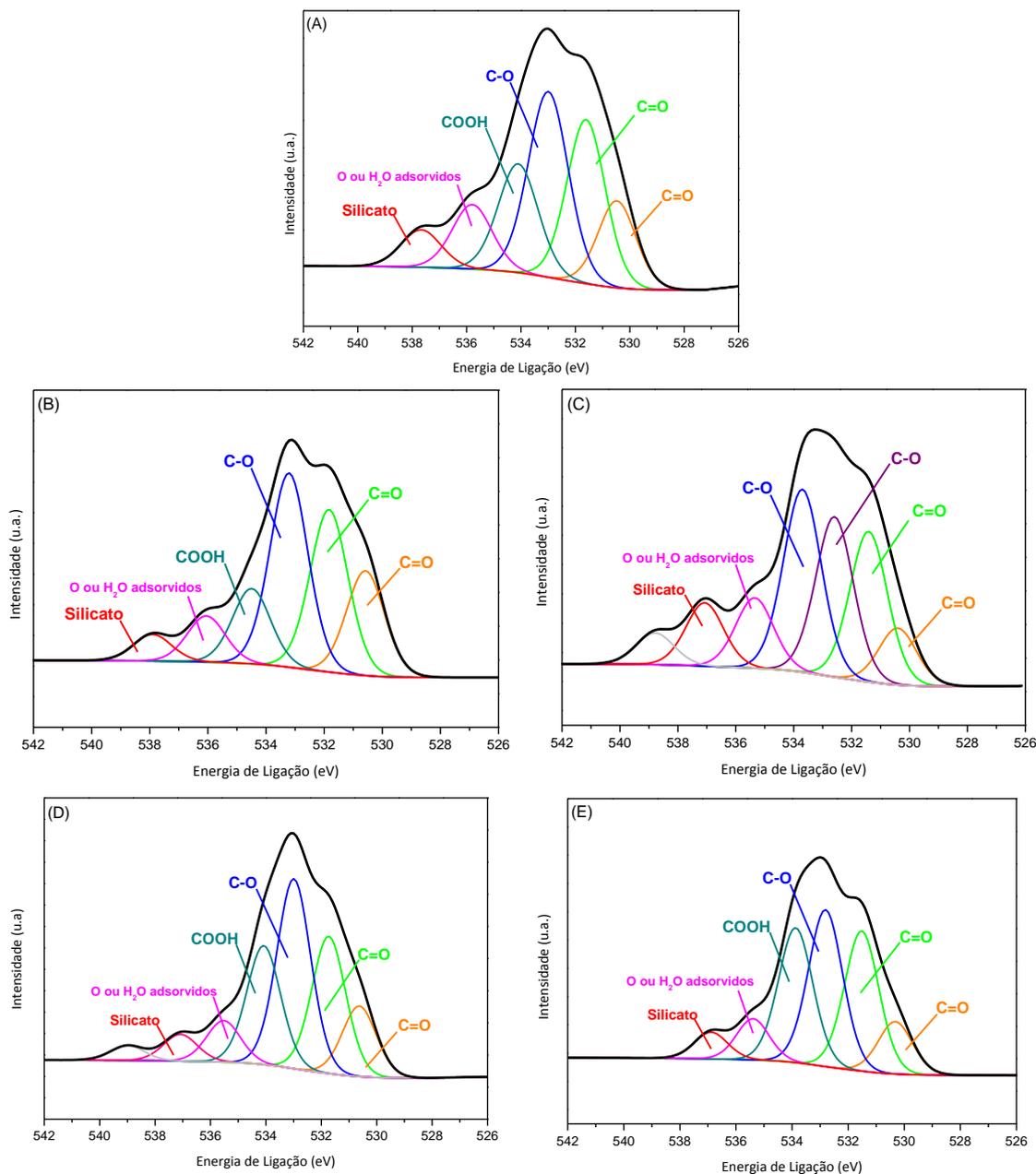


Figura 4.6: Espectro de XPS do O_{1s} para os carvões: (A) CA; (B) 20% H₃PO₄/CA; (C) 40% H₃PO₄/CA; (D) Fosforilado; (E) 40%_500H₃PO₄/CA

A Figura 4.7 apresenta os espectros de XPS do P_{2p} para os carvões funcionalizados. Não foi observado a presença de P na estrutura carbônica do CA por essa técnica. A intensidade do sinal aumenta à medida que a razão H₃PO₄:CA aumenta nas amostras, corroborando com os resultados de ICP-OES. O sinal em 134 eV corresponde aos grupos fosfatos, onde o P está ligado ao átomo de C pelo O como (C-O)₃PO e C-O-PO₃ (CAO et al., 2018). A energia de ligação em 135 eV sugere a presença

de metafosfato ($M[PO_3]_n$, $n = 2-8$) e $(PhO)_3PO$ (onde Ph é o radical fenil, $-C_6H_5$). A ausência de sinal em 131 eV confirma que não há P ligado diretamente ao átomo de C.

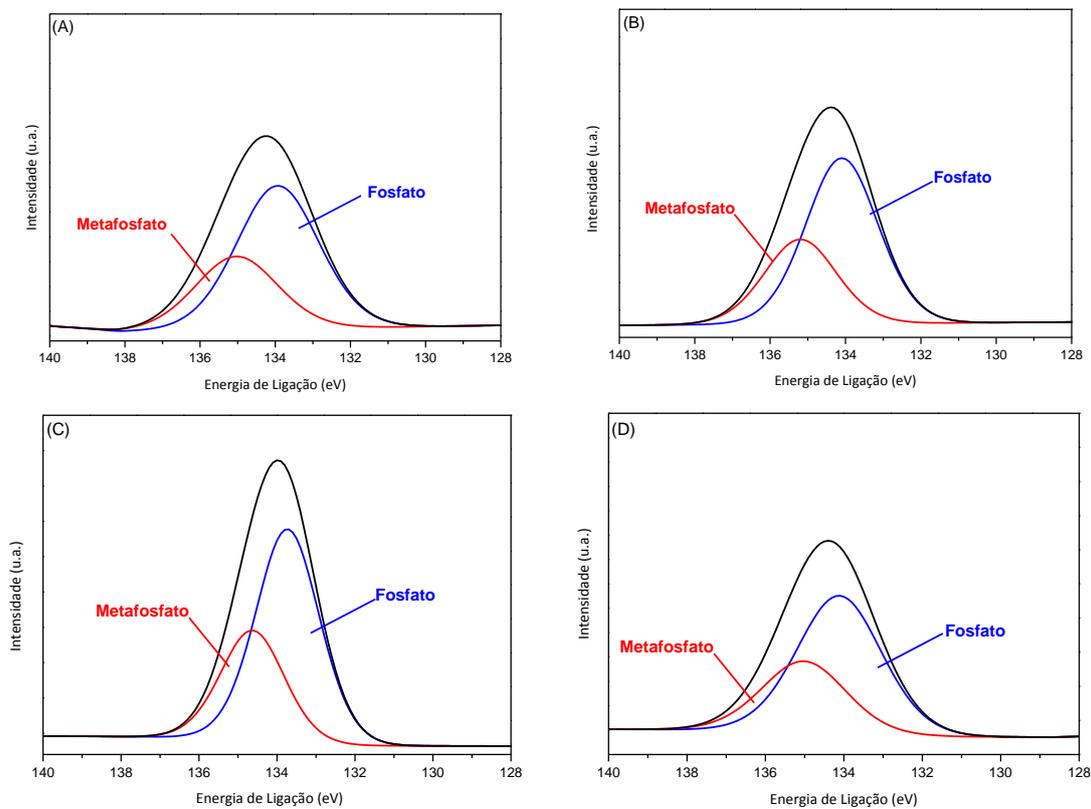


Figura 4.7: Espectro de XPS do P_{2p} para os carvões: (A) 20% H_3PO_4/CA ; (B) 40% H_3PO_4/CA ; (C) Fosforilado; (D) 40%_500 H_3PO_4/CA

4.1.3 Acidez

Os resultados de acidez total em estão apresentados na Tabela 4.5. Pode-se perceber que o próprio CA puro já possui acidez de $41 \mu\text{mol.g}^{-1}$ devido aos grupos funcionais ácidos, como fenol e ácido carboxílico, identificados nas análises de FTIR e XPS. A acidez total aumenta à medida que o teor de H_3PO_4 utilizado na funcionalização também aumenta. Nota-se que a acidez do 40%_500 H_3PO_4/CA é próxima ao do 20% H_3PO_4/CA , assim como os percentuais de P quantificados no ICP-OES de 0,8 e 1,4%, respectivamente. Yang et al. (2018) também notaram uma relação entre a acidez e o teor de fósforo em carvões ativados, comparando com a temperatura de calcinação. Na mesma proporção de $H_3PO_4:CA$, o catalisador calcinado a 200°C obteve densidade ácida total de $0,27 \text{ mmol.g}^{-1}$ e teor de P de 0,3%. Já os catalisadores calcinados a 300 e 400°C obtiveram acidez de $0,81$ e $0,77 \text{ mmol.g}^{-1}$ com teor de P de 2,5 e 1,1%, respectivamente.

Por fim, nota-se que o catalisador Fosforilado obteve a maior densidade de sítios ácidos, com $353 \mu\text{mol.gcat}^{-1}$, devido ao maior teor de P na estrutura do CA.

Tabela 4.5: Densidade de sítios ácidos dos catalisadores

Catalisador	Acidez ($\mu\text{mol H}^+.\text{gcat}^{-1}$)
CA	41
20% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$	65
40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$	76
40%_500 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$	63
Fosforilado	353

4.2 Ensaios Catalíticos de Desidratação de Frutose a HMF

4.2.1. *Screening* de Catalisadores

Como exposto anteriormente, a frutose é o substrato mais propício para a formação de HMF, devido a sua conformação furanose ser mais reativa que a estrutura cíclica formada pela glicose. Deste modo, optou-se por avaliar a atividade catalítica dos CAs funcionalizados na síntese de HMF a partir da frutose utilizando o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. O DMSO é um dos melhores solventes para a reação de desidratação de hexoses, devido a um efeito de blindagem na molécula de HMF recém-formada, evitando reações secundárias indesejadas. Além disso, o DMSO favorece a conformação de α -furanose da frutose, que é mais reativa comparando as outras conformações dessa hexose (AMASAREKA et al., 2008).

Primeiramente foi verificado se o sistema está em regime cinético ou se há limitações de transferência de massa do reagente à superfície dos sítios ativos dos catalisadores. Para tal, o teste difusional descrito na Tabela 3.2 foi realizado usando as rotações de 200, 400 e 600 rpm, 25 g.L^{-1} de frutose em DMSO, utilizando o 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$ na razão mássica catalisador:substrato de 1:5, a 140°C . Os resultados estão apresentados na Figura 4.8.

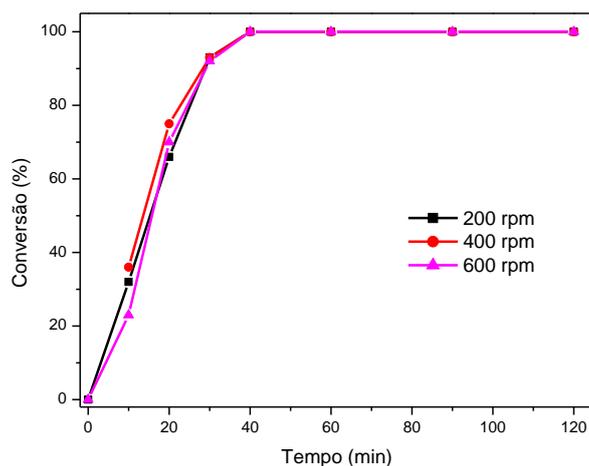


Figura 4.8: Testes difusionais (Ensaio 1-3) utilizando 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$, como catalisador. Condições reacionais: 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:5 e 140°C

De acordo com os resultados, não foram verificados efeitos de difusão significativos. No entanto, a curva referente à agitação de 200 rpm encontra-se ligeiramente abaixo das demais. Para este fim, a agitação de 400 rpm foi escolhida para conduzir os ensaios de avaliação dos catalisadores sintetizados.

Após os testes difusionais, o desempenho catalítico dos catalisadores a base de carvão ativado foi avaliado. Os resultados do ensaio sem a presença de qualquer catalisador (teste em branco) e a avaliação catalítica da desidratação de frutose em DMSO a 140 °C (ensaio 4 a 8 da Tabela 3.3) são apresentados na Figura 4.9. Observou-se que o DMSO possui atividade catalítica para a conversão de frutose em HMF, assim como relatado em diversos estudos na literatura. A frutose é totalmente convertida após 60 min de reação obtendo rendimento máximo de 75 % em HMF também em 60 min.

A elevada atividade catalítica do DMSO se deve não somente a capacidade desse solvente de estabilizar intermediários reacionais do HMF, mas também pelo fato de que em temperaturas moderadas (>80 °C) e na presença de ar, o DMSO se degrada em espécies ácidas, como o H_2SO_4 (DESPAX et al., 2014; GOMES et al., 2017).

A utilização dos CAs funcionalizados com 20 e 40% de H_3PO_4 proporcionou um aumento na conversão de frutose e no rendimento em HMF em menos tempo em relação ao teste branco. A introdução de grupos fosfatados e metafosfatados na estrutura do carvão proporcionou um aumento dessa atividade catalítica. Além disso, o rearranjo da estrutura com a formação de grupos fenólicos (de acordo com os resultados de FTIR e

XPS) pode ter contribuído também para o aumento do desempenho catalítico. Como era esperado, o catalisador 40% H_3PO_4 /CA apresentou o melhor desempenho catalítico, com conversão total de frutose em 40 min e rendimento máximo de HMF (76 %) em 40 min. O 20% H_3PO_4 /CA obteve a menor atividade catalítica, uma vez que a sua acidez foi menor em relação ao 40% H_3PO_4 /CA. Estes resultados podem ser comparados aos obtidos por Zhao et al. (2016), onde os autores obtiveram 80% de rendimento em HMF a partir de frutose a 140 °C em DMSO (Tabela 2.4). No entanto, este valor só foi obtido após 2 h de reação.

É importante ressaltar que o H_3PO_4 (meio homogêneo) apresentou desempenho semelhante ao 40% H_3PO_4 /CA, o que nem sempre é verificado. Contudo, há uma grande dificuldade na separação do H_3PO_4 do meio reacional e também questões relacionadas a corrosão dos equipamentos industriais com uso do ácido, não se tornando interessante do ponto de vista econômico. Dessa forma, este estudo conseguiu o desenvolvimento de um sólido tão ativo quanto o ácido inorgânico.

Nota-se que o CA obteve desempenho inferior até mesmo ao teste em branco, apesar desse sólido apresentar sítios ativos ácidos. Este resultado sugere uma forte adsorção da frutose nos poros do carvão, devido a interação desse substrato com os grupos oxigenados ácidos contidos na superfície do sólido (ácido carboxílicos, lactonas, anidridos) e a elevada área específica, retardando a reação de desidratação. Gomes et al. (2017) também relataram baixa conversão de frutose ao verificar a atividade catalítica do suporte utilizado no estudo (MCM-41), em comparação ao DMSO puro, admitindo a alta interação da frutose nos poros do material devido a elevada área específica e ligações silanóis.

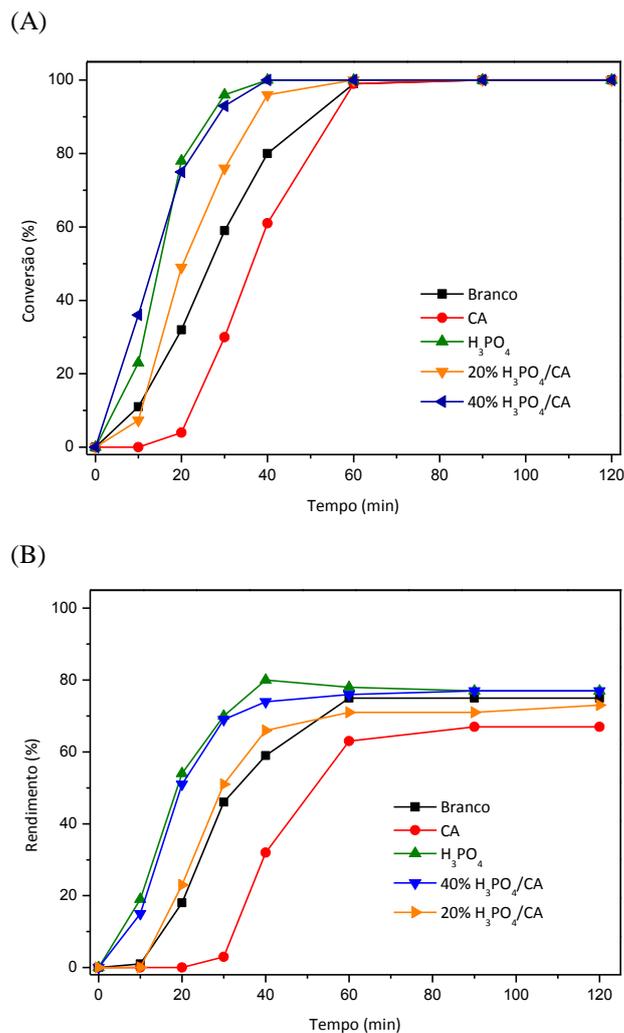


Figura 4.9: Desidratação da frutose a HMF em DMSO (Ensaio 4 - 8) na presença dos catalisadores a base de carvão ativado. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:5, 400 rpm e 140°C

A Figura 4.10 mostra os resultados de conversão de frutose e rendimento em HMF para os catalisadores 40%_500 H₃PO₄/CA e fosforilado descritos na Tabela 3.3, comparados aos resultados do 40% H₃PO₄/CA (Ensaio 8 – 10).

Os resultados mostram que a conversão de frutose foi similar entre os catalisadores, entretanto, os resultados de rendimento demonstram que o desempenho do 40% H₃PO₄/CA esteve um pouco acima dos demais. A acidez mais elevada do carvão Fosforilado e a maior presença de grupos fosfato e metafosfato podem ter contribuído para a ocorrência de reações paralelas como a formação de ácido levulínico e fórmico (detectados no HPLC) e huminas. Zhao et al. (2016) atribuíram também a ligeira queda de rendimento em HMF e conversão de frutose de catalisadores a base carvão sulfonado devido ao aumento dos grupos sulfonados, favorecendo reações paralelas.

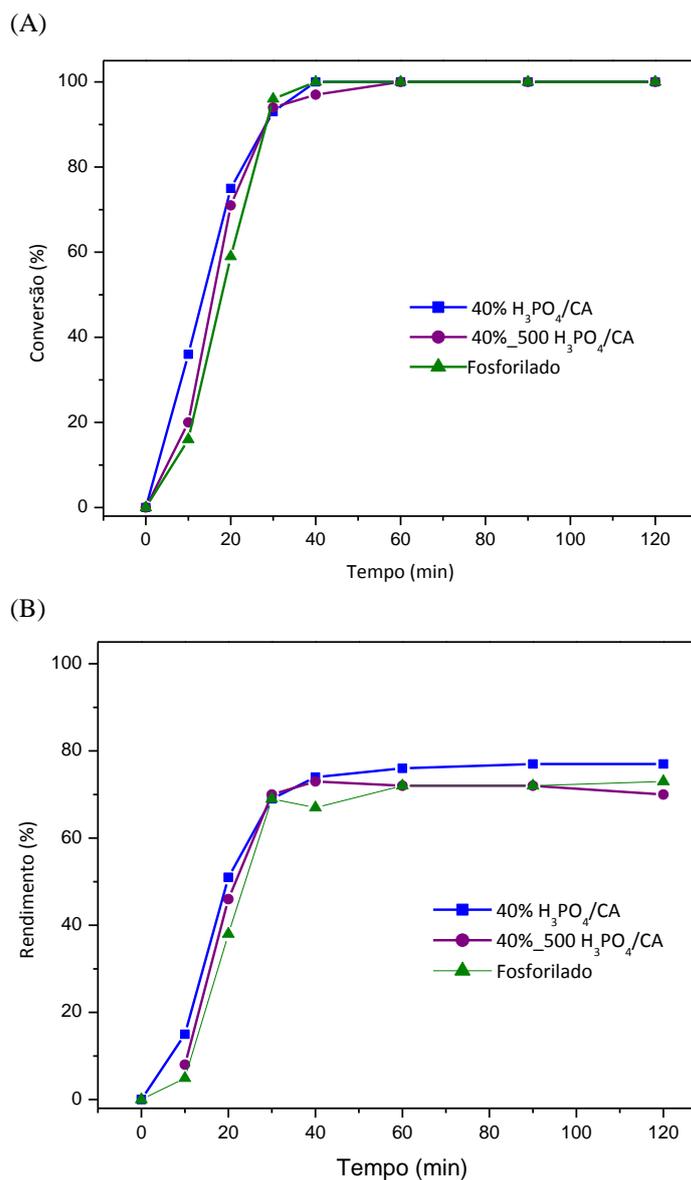


Figura 4.10: Desidratação da frutose a HMF em DMSO (Ensaio 8 - 10) na presença dos catalisadores a base de carvão ativado. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:5, 400 rpm e 140°C

As taxas iniciais surgimento de HMF foram calculadas com base nas curvas de concentração de HMF em função do tempo. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Taxa de reação dos catalisadores na desidratação de frutose em DMSO

Catalisador	Taxa de Reação (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)
CA	0,022
20% H₃PO₄/CA	0,033
40% H₃PO₄/CA	0,045
H₃PO₄	0,047
40%_500 H₃PO₄/CA	0,039
Fosforilado	0,038

Estes valores mostram que o 20%**H₃PO₄/CA** é o catalisador menos ativo para a desidratação da frutose para HMF, e o 40%**H₃PO₄/CA** é a melhor escolha para os ensaios de otimização devido a sua maior atividade e heterogeneidade nos meios de reação. Observa-se que as taxas se comparam a outros estudos, como o de Shimizu et al. (2009) que obtiveram taxas na ordem de 0,05 a 0,2 mol.h⁻¹.g⁻¹ para Amberlyst-15, WO₃/ZrO₂ e H-BEA em DMSO a 120 °C após 2 h de reação. Moreau et al. (1996) obtiveram taxa de 0,03 mol.h⁻¹.g⁻¹ utilizando H-MOR como catalisador para a desidratação da frutose, em um sistema bifásico composto por MIBK e água, a 165 °C.

4.2.2 Otimização das condições reacionais

Com o intuito de melhorar os resultados de rendimento em HMF, foram realizados ensaios visando a otimização dos ensaios catalíticos. Para tal, a temperatura e a razão mássica catalisador:substrato foram investigadas mais a fundo.

O efeito da temperatura foi avaliado (Ensaio 11-14) com o catalisador 40%**H₃PO₄/CA**, conforme mostra a Figura 4.11. De acordo com os resultados obtidos, é possível perceber que a temperatura influencia tanto na conversão como no rendimento da reação. A 180 °C a conversão foi de 96 % em somente 10 min. Para as outras temperaturas, nesse mesmo tempo, foram obtidos valores de conversão de 11, 36 e 68 % para 120, 140 e 160 °C, respectivamente. Os resultados observados confirmam o que consta na literatura, na qual a temperatura aumenta a conversão de frutose (XIAO et al., 2014; YANG et al., 2018; GOMES et al., 2018).

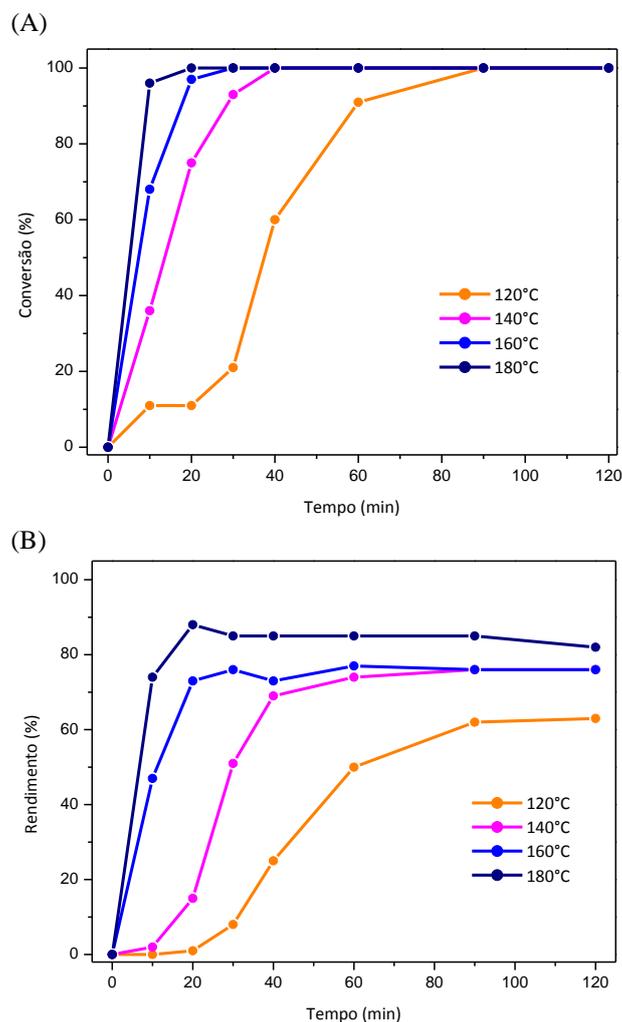


Figura 4.11: Efeito de temperatura na desidratação da frutose a HMF (Ensaio 11-14) em DMSO na presença do catalisador 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$. Condições reacionais: 25 g.L^{-1} de frutose em DMSO, cat:sub de 1:5 e 400 rpm

Analisando o rendimento (Figura 4.11 B) foi verificado que o rendimento em HMF possui o mesmo padrão que a conversão. De acordo com Amaseraka et al (2008), a taxa de formação de HMF é aumentada em temperaturas mais altas, devido a uma maior taxa de enolização dos intermediários reacionais, assim como uma maior proporção da forma α -furanose da frutose. O rendimento máximo de HMF obtido foi de 85 % na temperatura de 180 °C. Alguns estudos relatam a queda de rendimento com o aumento de temperatura (a partir de 170 °C) devido a ocorrência de reações secundárias de degradação da frutose e do HMF, o que não foi verificado nesse estudo (GOMES et al., 2015; YANG et al., 2018;).

Foi também realizada a avaliação do efeito da razão mássica catalisador:substrato (Figura 4.12) conforme descritos na Tabela 3.4 (Ensaio 14 – 16). Para este conjunto de ensaios a temperatura foi fixada em 180 °C, com concentração de frutose de 25g.L⁻¹, variando a massa de catalisador.

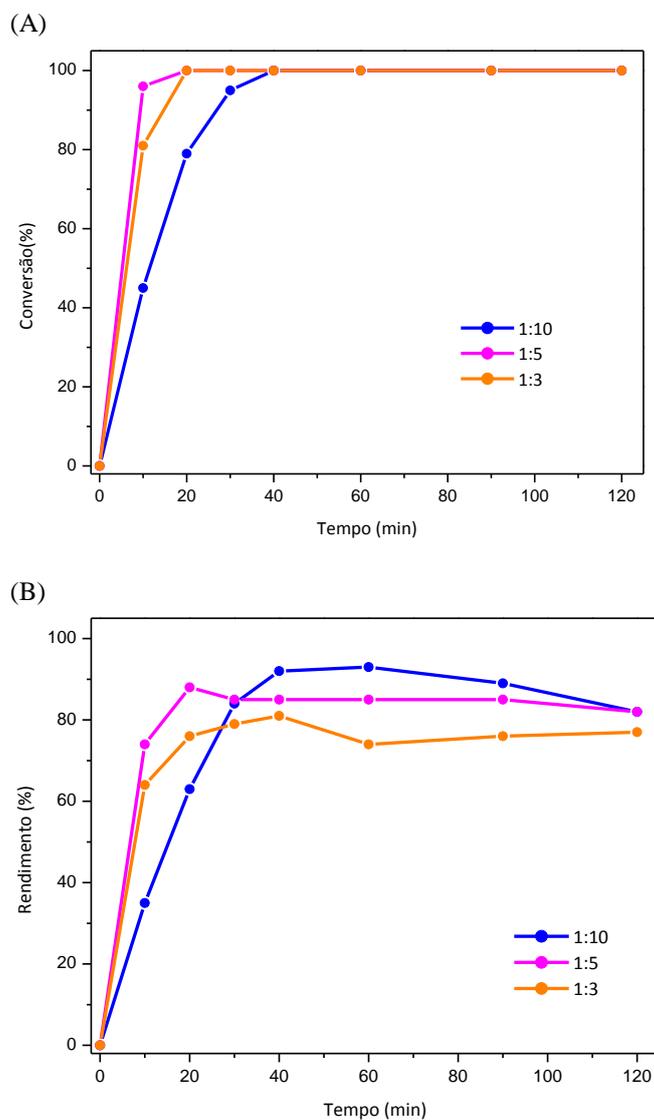


Figura 4.12: Efeito da razão mássica catalisador:substrato na desidratação da frutose a HMF (Ensaio 14 – 16) em DMSO na presença do catalisador 40% H₃PO₄/CA. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, 180 °C e 400 rpm

Nota-se que o maior rendimento (90 %) foi obtido com a razão 1:10 (cat:sub) em 40 min. No entanto, a diminuição na razão de massa para 1:5 ou 1:3 diminuiu o rendimento de HMF para 85 e 80 %, respectivamente. Este resultado pode estar relacionado a uma maior interação da frutose com os sítios catalíticos (em maior quantidade) levando a uma maior formação de subprodutos, tais como ácidos levulínico e fórmico. Dessa forma, a proporção mássica ótima de catalisador:substrato foi de 1:10.

A Tabela 4.7 faz uma comparação deste estudo com trabalhos já realizados para a reação de conversão de frutose em HMF em DMSO. Outros autores obtiveram valores de conversão e rendimento acima de 96 e 80 %, respectivamente, no entanto em um tempo maior que o encontrado neste trabalho. Vale ressaltar que Cao et al. (2018), obtiveram rendimento máximo de 30% em apenas 20 min, porém partindo de glicose como substrato, molécula mais complexa de ser convertida em HMF. Sendo assim, os resultados encontrados neste estudo foram promissores quando comparados com os da literatura.

Tabela 4.7 Resultados de conversão e rendimento obtidos neste estudo em comparação com outros autores

Autores	Substrato	Catalisador	Condição Reacional	Solvente	Conversão (%)	Rendimento (%)
Este estudo	Frutose	Carvão funcionalizado com H ₃ PO ₄	180 °C 40 min	DMSO	100	90
Zhao et al., 2016	Frutose	Esferas de carbono sulfonadas	140 °C 2 h	DMSO	100	80
Shimizu et al., 2009	Frutose	Amberlyst-15 FePW ₁₂ O ₄₀ H-BEA	120 °C 2 h	DMSO ^a	100 100 100	100 97 97
Yang et al., 2018	Frutose	Carbão fosfórico	160 °C 3 h	DMSO	100	93,7
Shen et al., 2016	Frutose	Carvão Ativado Sulfonado	140 °C 1 h	THF:DMSO (3:7)	Não informado	92
Cao et al., 2018	Glicose	Carvão ativado com H ₃ PO ₄	180 °C 20 min	DMSO:Água (3:1)	Não informado	30
Sezgin et al., 2019	Glicose	Cr-USY	160 °C 90 min	DMSO	Não informado	35
Wang et al., 2014	Frutose	SnO ₂ -ZrO ₂ sulfatada	120 °C	DMSO	Não informado	75

4.2.3 Ensaios de Reciclo

Com a finalidade de verificar a estabilidade do catalisador 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$, foram realizados ensaios de reciclo com as condições reacionais otimizadas na etapa anterior. Para tal, a reação foi conduzida a 180 °C com razão mássica cat:sub de 1:10, com 25g.L⁻¹ de frutose durante 40 min de reação. Os resultados são mostrados na Figura 4.13.

Pode-se perceber que houve uma queda de atividade catalítica (de 90 % para 80 %) no segundo ciclo, a qual se manteve estável até a quarta corrida. Essa queda observada no rendimento pode ser atribuída a lixiviação dos sítios contendo os grupos fosfatados no carvão, assim como observado por Yang et al. (2018). No entanto, uma análise de ICP-OES para a quantificação de P seria necessária para avaliar esse efeito.

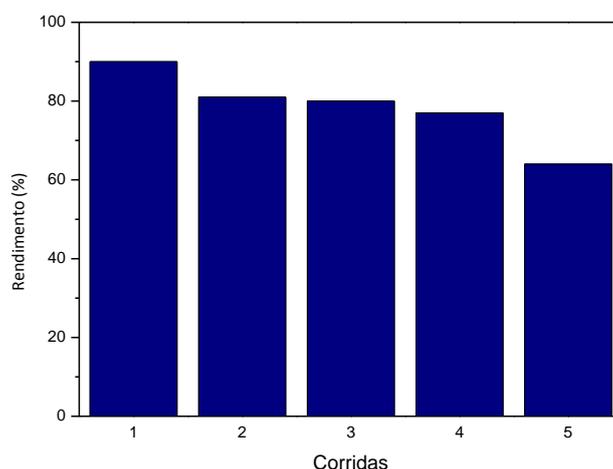


Figura 4.13: Ensaios de reciclo em DMSO na presença do catalisador 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:10, 180 °C, 400 rpm e 40 min de reação

4.2.4 Estudo cinético da desidratação de frutose em DMSO

Com base nos resultados experimentais da desidratação da frutose a HMF em DMSO, utilizando o 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$ como catalisador, buscou-se obter um modelo cinético que representasse a taxa dessa reação. A desidratação da frutose a HMF pode ser modelada como uma reação irreversível de primeira ordem, onde a etapa limitante é a reação de desidratação da frutose para o enol correspondente (VAN PUTTEN et al, 2013; XIAO et al., 2014). Sendo assim, para estimar os parâmetros cinéticos, admitiu-se que a

desidratação da frutose em reator batelada é uma reação de primeira ordem irreversível, a volume constante e sistema homogêneo.

A reação de desidratação da frutose é representada pela Equação 4.1. Como esse substrato pode ser convertido em diferentes produtos, como HMF, huminas e ácidos orgânicos, a taxa dessa reação pode ser expressa pela variação da concentração de frutose (C_F) em função do tempo. Sendo assim, a taxa de reação de primeira ordem pode ser representada de acordo com a Equação 4.2 (SCHMAL, 2009), onde C_F , t e k representam, respectivamente, a concentração de frutose, o tempo e a constante cinética.



$$\frac{dC_F}{dt} = -kC_F \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Integrando a Eq. 4.2, tem-se a conversão de frutose (X_F):

$$\int \frac{-1}{C_F} dC_F = -k \int dt \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$\ln(1 - X_F) = -kt + \text{Constante} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

A partir da Eq. 4.4, foi determinada a constante cinética k para a conversão de frutose a HMF em diferentes temperaturas. Utilizando os dados de desidratação em 120, 140 e 160 °C, referentes aos ensaios 11, 12 e 13 (Tabela 3.4), pode-se construir o gráfico de $\ln(1 - X_F)$ vs. tempo (Figura 4.14) e determinou-se a constante cinética k através do coeficiente angular da reta formada. Cabe ressaltar que para a construção deste gráfico foi utilizada apenas a faixa linear dos dados de conversão da frutose.

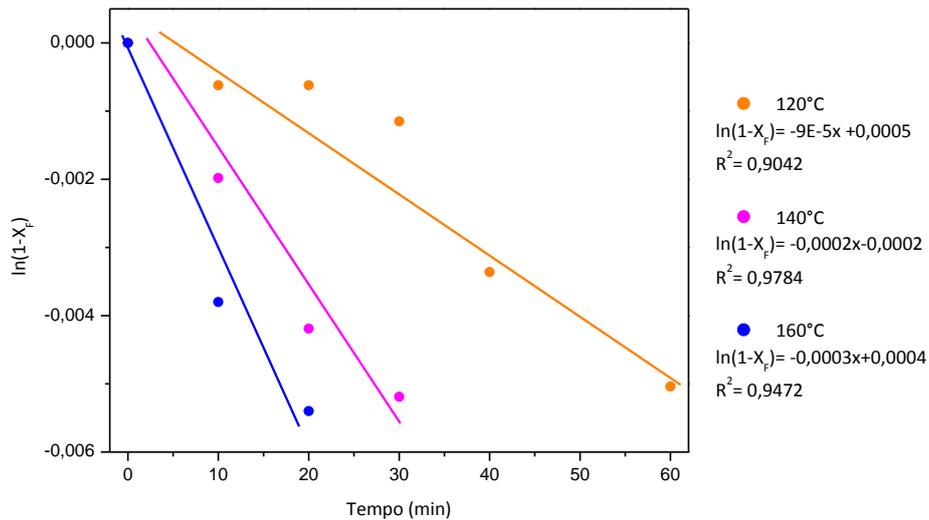


Figura 4.14: Logaritmo natural de $(1-X_F)$ em função do tempo de reação

Os resultados mostram que os dados experimentais se adequam ao modelo admitido. Sendo assim, o modelo cinético de primeira ordem considerado neste trabalho pode ser utilizado para reproduzir o processo de desidratação da frutose a HMF. Os coeficientes de determinação (R^2) se encontram acima de 0,90, confirmando o ajuste dos dados ao modelo proposto.

Por fim, a energia de ativação pode ser calculada utilizando a equação de Arrhenius (SCHMAL, 2009), de acordo com a Equação 4.5:

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad (Eq. 4.5)$$

Onde A representa a constante de Arrhenius ou fator pré-exponencial, Ea a energia de ativação em ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Com a forma linearizada da equação de Arrhenius (Eq.4.6), foi possível determinar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial para a reação estudada, obtendo $A = 46,01 \text{ min}^{-1}$ e $Ea = 42,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figura 4.15).

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \cdot \frac{1}{T} \quad (Eq. 4.6)$$

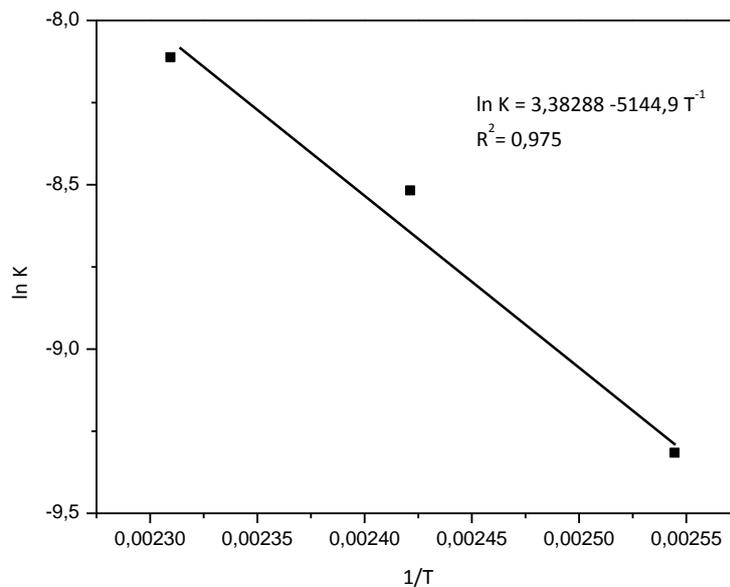


Figura 4.15: Equação de Arrhenius linearizada

De acordo com Van Putten et al. (2013), a energia de ativação para sistemas heterogêneos utilizando solvente bifásicos e monofásico (orgânico) está na faixa de 60-140 KJ.mol^{-1} , bem acima dos resultados obtidos nesse estudo. Moreau et al. (1996) encontraram energia de ativação de 141 kJ.mol^{-1} utilizando zeólitas em MIBK e água. Entretanto, Xiao et al. (2014) obtiveram energia de ativação de 31,88 kJ.mol^{-1} utilizando HPW em líquidos iônicos, demonstrando um sistema catalítico mais favorável a produção de HMF.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O uso de carvões funcionalizados com H_3PO_4 foi eficiente na reação de desidratação de frutose a HMF. Apesar de suas propriedades morfológicas e texturais não terem sofrido mudanças significativas, foi possível verificar mudanças na estrutura do esqueleto de carbono dos catalisadores, modificando a acidez dos mesmos e modificando os grupos funcionais oxigenados presentes. Essas características influenciaram na síntese do HMF.

A funcionalização provocou o aparecimento de grupos fenóis na superfície dos carvões, assim como a inserção de grupos fosfatados e metafosfatados, onde o P está ligado ao átomo de C pelo O. Isso provou um ligeiro aumento na acidez dos catalisadores. Entretanto, o catalisador 40%_500 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$ possui o menor teor de P e acidez mais baixa. Provavelmente a temperatura de calcinação provocou a decomposição dos grupos contendo P. Já o Fosforilado, apresentou maior acidez e teor de P em sua estrutura, quando comparados aos demais catalisadores.

Em relação ao desempenho catalítico, o 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$ se destacou frente aos demais catalisadores, devido a sua acidez moderada. Apesar de o Fosforilado possuir a maior acidez, esse fato pode ter contribuído para o favorecimento de reações paralelas de reidratação do HMF a ácidos orgânicos ou da degradação da frutose e do próprio HMF em huminas. O 20% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$ possui menor acidez, conseqüentemente uma atividade catalítica mais baixa com relação aos outros catalisadores.

Cabe ressaltar que o perfil de conversão de frutose e rendimento de HMF foi semelhante para o catalisador homogêneo (H_3PO_4) e para o heterogêneo 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$. Esses resultados se mostram bastante satisfatórios, uma vez que os catalisadores sólidos possuem diversas vantagens frente aos homogêneos, como maior facilidade de separação do meio reacional, diminuindo custos no processo, e ainda, evitar a corrosão de equipamentos industriais.

Após a otimização das condições reacionais, foi obtido rendimento máximo de HMF de 90 % em 40 min com conversão total de frutose, utilizando o 40% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CA}$

como catalisador, a 180 °C, razão mássica catalisador:substrato de 1:10, com rotação de 400 rpm, e concentração de frutose 25 g.L⁻¹.

Os resultados obtidos nesse estudo se encontram comparáveis com os da literatura, principalmente em relação aos catalisadores a base de carvão ativado, contribuindo para o estudo da desidratação de frutose a um derivado furânico de extrema importância para o futuro de uma indústria química mais sustentável. A otimização das condições reacionais e o uso de um catalisador eficiente e seletivo está de acordo com um dos princípios da química verde, tratando da eficiência energética, da redução da formação de intermediários e da catálise. Adicionalmente, a contribuição desta pesquisa também é crucial para outros estudos que utilizam carvão ativado como catalisador para a síntese de HMF, que ainda são poucos na literatura.

5.2 Sugestões para Trabalhos futuros

Diante do estudo realizado no desenvolvimento deste projeto de pesquisa, como trabalhos futuros são sugeridos alguns pontos, tais quais:

- A otimização da síntese de catalisadores a base de carvão ativado, como por exemplo, a calcinação em uma temperatura menor para avaliar de maneira mais aprofundada o efeito desse parâmetro no teor de P e na acidez
- A análise elementar de C, H e O para uma maior exatidão dos resultados da composição química
- Avaliação dos ensaios catalíticos em vácuo, com o intuito de evitar a degradação do DMSO em espécies ácidas ao reagir com o O₂ do ambiente em temperaturas moderadas
- Testar concentrações maiores de frutose
- A separação do HMF produzido do meio reacional e, conseqüentemente, a recuperação do DMSO utilizado
- Avaliação econômica do processo visando um aumento de escala

6. Referências Bibliográficas

AGARWAL, B; KAILASAM, K; SANGWAN, R. S.; ELUMALA, S. Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. **Renewable and Sustainable Energy Rev.**, v.82, p. 2408–2425, 2018.

AMARASEKARA, A.; WILLIAMS, L. D.; EBEDE, C. C. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 3012-3024, 2008.

Aneel. Biomassa – Atlas de Energia Elétrica no Brasil, Sem ano. Disponível em <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. **Carb. Res.**, v.1, p. 91-109, 1990.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Editora: Taylor and Francis, New York, 2005.

BENOIT, M.; BRISSONNET, Y.; GU, E.; VIGIER, K. O.; BARRAULT, J.; JÉRÔME, F. Acid-Catalyzed Dehydration of Fructose and Inulin with Glycerol or Glycerol Carbonate as Renewably Sourced Co-Solvent. **ChemSusChem**, p. 1304-1309, 2010.

BENVENUTI, F.; CARLINI, C.; PATRONO, P.; GALLETI, A. M. R.; SBRANA, G.; MASSUCCI, M. A.; GALLI, P. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates. **Applied Catalysis A: General**, v.193, p.147–153, 1999.

CANTRICK, M. N.; RIBEIRO, E. S.; MONTEIRO, R. S. RIBAS, R. M.; BARBOSA, M. H. P.; TEÓFILO, R. F. Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using a mixture of niobic acid and niobium phosphate as a solid acid catalyst. **Fuel**, v.210, p. 67-74, 2017.

CAO, L.; YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, S.; OK, Y. S.; KWON, E. E.; SONG, H.; POON, C. S. Phosphoric acid-activated wood biochar for catalytic conversion of starch-rich food waste into glucose and 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, v.267, p. 242-248, 2018.

CARLINI, C.; PATRONO, P.; GALLETI, A. M. R.; SBRANA, G. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5- hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 275, p. 111-118, 2004.

CARMO, C. B. **Mapeamento Tecnológico de Polímeros Furânicos a partir de Biomassa**. Dissertação – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CHIMIETI, ME, PIZZIO, LR, CÁCERES, CV, BLANCO, MN. Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. **App. Cat. A**, v. 208, p. 7-19, 2001.

CONDURSO, C.; CINCOTTA, F. VERZERA, A. Determination of furan and furan derivatives in baby food. **Food Chemistry**, v.250, p.155–161, 2018.

CROCKER, M., ANDREWS, R. The Rationale for Biofuels. **RSC Energy and Environment Series** , v. 1 p. 1-25, 2010.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. **Green Chem.**, v.13, p. 2859–2868, 2011.

DESPAX. S.; MAURER, C.; ESTRINE, B.; LE BRAS, J.; HOFFMANN, N.; MARINKOVIC, S.; MUZART, J. Fast and efficient DMSO-mediated dehydration of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural. **Cat. Communications**, v.51, p. 5–9, 2014.

DORNATH, P; FAN, W. Dehydration of Fructose into Furans over Zeolite Catalyst using Carbon Black as Adsorbent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 10-17, 2014.

Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Anuário Estatístico de Energia Elétrica. Rio de Janeiro, 2018.

ESEYIN, A.; STEELE, P. H. An overview of the applications of furfural and its derivatives. **International Journal of Advanced Chemistry**, v.3, p. 42-47, 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 4110- 4115, 2007.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de Efluentes de Refinaria pelo Processo combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas**. Tese – COPPE/PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos. **Rev. Virtual Quim.**, v.9, p. 248-273, 2016.

GANDINI, A. Biocatalysis in Polymer Chemistry. **Wiley-VCH**, v. 1, p.1-34, 2011

Global Footprint Network, 2019. Disponível em <<https://www.footprintnetwork.org/>>

GOMES, F. N. D. C.; MENDES, F. M. T.; SOUZA, M. M. V. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid. **Catalysis Today**, v. 270, p. 296–304, 2017.

GOMES, F. N. D. C.; PEREIRA, L. R.; SOUSA, Y. T.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 32, p. 119-126, 2015.

GONÇALVEZ, M. **Preparação de Carvão Ativado e Impregnação com Ferro ou Cromo para Aplicações em Processos de Descontaminação Ambiental**. Tese – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2008.

HU, L.; LINC, L; WU, Z; ZHOUA, S.; LIU, S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. **Ren. and Sus. Energy Rev.**, v.74, p. 230-257, 2017.

JOO, J. B.; VU, A.; ZHANG, Q.; DAHL, M.; GU, M.; ZAERA, F.; YIN, Y. A Sulfated ZrO₂Hollow Nanostructure as an Acid Catalyst in the Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 6, p. 2001-2008, 2013.

KAMM, B.; GERHARDT, M; LEIB, S. Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. **RSC Publishing**, v. 1, p. 49-56, 2010.

KUMMAR, S. Furfural Market Size, Growth To 2020. **Grand View Research**, 2015. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/275800434_Furfural_Market_Size_Growth_To_2020

KUSTER, B. F. M.; VAN DER BANN, H. The influence of the Initial and Catalyst Concentrations on the Dehydration of d-fructose. **Carbohydrate Research**, v. 54, p. 165-176, 1977.

KUSTER, M.; VAN DER STEEN, C. Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural: Part 1. Dehydration of Fructose in a Continuous Stirred Tank Reactor. **Starch**, v.29, p. 99-103, 1977.

LAI, L.; ZHANG, Y. The Production of 5-Hydroxymethylfurfural from fructose in Isopropyl Alcohol: A Green and Efficient System. **ChemSusChem**, p. 1745-1748, 2011.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "GREEN CHEMISTRY" – OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE E SUA INSERÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA. **Quim. Nova**, v.26, p. 123-129, 2003.

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R.; PENHA, F. G. Síntese e Caracterização de Carvões Ativados Derivados do Sabugo de Milho. **Perspectiva**, Erechim. v.37, p.27-35, 2013.

LUCAS, N.; KOKATE, G.; NAGPURE, A.; CHILUKURI, S. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered AISBA-15 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 38–46, 2013.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends, and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, p. 1– 19, 2014.

MALAIKA, A.; RECHNIA-GORACY, P.; KOT, M.; KOZTOWSKI, M. Selective and efficient dimerization of isobutene over H₃PO₄/activated carbon catalysts. **Catalysis Today**, v.301, p. 266-273, 2018.

MASSIAS, B. A.; LIMA, H. H. C.; FERREIRA, R. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Funcionalização Ácida de Carvão Ativado de Dendê na Remoção de Paracetamol. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos, 2015. **Anais do 37º ENEMP**, São Carlos, 2015.

MEIRELLES, S. L. **Química Verde: a indústria química e seus impactos na indústria da construção**. Dissertação - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MENDES, L. V. P. **Produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) por desidratação da frutose através de catálise heterogênea e homogênea**. 2012. Dissertação-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MENDONÇA, A. D. M.; SIQUEIRA, P. M.; SOUZA, M. M. V. M.; PEREIRA JR., N.; optimization of production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in a water: acetone biphasic system. **Braz. J. of Chem. Engin.**, v. 32, p. 501-508, 2015.

MOREAU, C.; DURAND, R.; RAZIGADE, S.; DUHAMET, J.; FAUGERAS, P.; RIVALIER, P.; ROS, P.; AVIGNON, G. Dehydration of fructose to 5-HMF over hmordenites. **App. Catal.**, v. 145, p. 211-224, 1996.

MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L.; Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. **J. Mol. Catal. A.**, v. 253, p.165-169, 2006.

MURANETTO, C. B. Dissertação - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2011.

MUSAU, R. M.; MUNAVU, R. M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO. **Biomass**, v. 13, p. 67-74, 1987.

MUSHRIF, S. H.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G. Understanding solvent effects in the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethyl-furfural: a molecular dynamics investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.14, p. 2637–2644, 2012.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅.nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 4224-4227, 2011.

OLIVEIRA, B. C. **Complexidade em Biorrefinarias**. 2016. Dissertação – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

PANTOJA, J. G. N. **Estudo do uso do carvão funcionalizado, obtido do bagaço de cana, na retenção de alumínio livre: Uma contribuição no que se refere a sua aplicabilidade no condicionamento de solos**. Dissertação – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e Materiais, Rio de Janeiro, 2016.

PEREIRA, L. G.; SOUZA, M. M. V. M.; GOMES, F. N. D. C. Otimização da produção de 5-etoximetilfurfural (EMF) na presença do ácido fosfotungstico suportado em MCM-41. In: Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, 2019. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise**, São Paulo, 2019.

PEREIRO, R. J. S. **Carvões ativados como catalisadores em reações de produção de aromas**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade de Nova Lisboa, 2016.

PEREZ, G. P.; gneev MUKHERJEE, G.; DUMONT, M. J. Insights into HMF Catalysis. **J. of Ind. and Eng. Chem.**, v. 20, p. 1-34, 2018.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p.32–42, 2008.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; GAWDZIK, B.; SOBIESIAK, M.; TSYBA, M.M. Functionalization of Carbon and Silica Gel by Phosphoric Acid. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, p. 531-542, 2007.

RANOUX, A.; DJANASHVILI, K.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U. 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Hexoses Is Autocatalytic. **ACS Catal.**, v.3. p.760-763, 2013.

RAO, K. T. V.; SOUZANCHI, S.; YUAN, Z.; RAY, M. B.; XU, C. C. Simple and green route for preparation of tin phosphate catalysts by solid-state grinding for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **RSC Adv.**, v. 7, p. 48501-48511.

RECHNIA-GORACY, P.; MALAIKA, A.; KOZTOWSKI, M. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. **Diamond & Related Materials**, v. 87 p. 124–133, 2018.

ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. **Top Catal.**, v. 52, p. 297-303, 2009.

RUSANEN, A.; LAHTI, R.; LAPPALAINEN, K.; KÄRKKÄINEN, J.; HU, T.; ROMAR, H.; LASSI, U. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass based activated carbon catalyst. **Catalysis Today**, p. xx-xx, 2019.

SANTANA, C. A. M.; DURÃES, F. O. M. Oferta e Distribuição de Biomassa no Brasil. In: VAZ JUNIOR, S. (ed). **Biomassa para Química Verde**, Brasília: Empraba, 2013. Cap.2, p. 17-45.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores, Aplicação na Engenharia Química**, 2a ed. Rio de Janeiro: Editora Synergia. 2009.

SEILD, P. R. Biomassa e Química Verde. In: VAZ JUNIOR, S. (ed.). **Biomassa para a Química Verde**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, cap. 1, p. 5-14, 2013.

SEZGIN, E.; ESEN KEÇEÇI, M.; AKMAZ, S.; KOC, S. N. Sezgin, E., Esen Keçeci, M., Akmaz, S., & Koc, S. N. (2019). Heterogeneous Cr-zeolites (USY and Beta) for the conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **Cellulose**, v. 26, p. 9035-9043, 2019.

SHAIKH, M.; SINGH, S. K.; KHILARI, S.; SAHU, M.; RANGANATH, K. V. S. Graphene oxide as a sustainable metal and solvent free catalyst for dehydration of fructose to 5-HMF: A new and green protocol. **Cat. Communications**, v. 106, p. 64-67, 2018,

SHEN, Z.; YU, X.; CHEN, J. Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by sulfonated bamboo-derived carbon prepared by simultaneous carbonization and sulfonation. **BioResources**, v. 11, p. 3094-3109, 2016.

SHIMIZU, K.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catal. Comm.** v. 10, p. 1849-1853, 2009.

SHIMIZU, K.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catal. Comm.** v. 10, p. 1849-1853, 2009.

TAKEUCHI, Y.; JIN, F.; TOHJI, K.; ENOMOTO, H. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. **J. Mat. Scien.**, p. 2472–2475, 2007.

The Merck Index, ed., p. 433, 2001

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic Processes. **App. Catal. A**, v. 385, p. 1-13, 2010.

VAN PUTTEN, R.; VAN DER WAAL, J. C.; JING, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; VRIES, J. G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chem. Rev.**, v. 113, p. 1499-1597, 2013.

VAZ JR., S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Rev. Virtual de Química**, v.9 p. 238-247, 2017.

WANG, Y.; TONG, X.; YAN, Y.; XUE, S.; ZHANG, Y. Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin–zirconium-containing heterogeneous catalysts. **Catalysis Communications**, v. 50, p. 38-43, 2014.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Departamento de Energia dos Estados Unidos, 2004. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>

WU, L.; WAN, W.; SHANG, Z.; GAO, X.; KOBAYASHI, N. LUO, G.; LI, Z. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using nonthermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 156–169, 2018.

XIA, H.; HU, H.; XIAO, K.; ZUO, S. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Fe/ β zeolites with extra-framework isolated Fe species in a biphasic reaction system. **Biomass and Bioenergy**, v.108, p. 426-432, 2018.

XIAO, Y.; SONG, Y. Efficient catalytic conversion of the fructose into 5-hydroxymethylfurfural by heteropolyacids in the ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *App. Catal. A.*, v. 484, p. 74-78, 2014.

YAGMUR, E.; INAL, I.I.G.; GOKCE, Y. GHOBADI, T. G. U.; AKTAR, T.; AKTAS, Z. Examination of gas and solid products during the preparation of activated carbon using phosphoric acid. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 328–335, 2018.

YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9 p. 1155-1162, 2016.

YANG, F.; TONG, X.; ZHENG, C.; QIN, L.; JIANG, X. Efficient Hydroxymethylfurfural Production over Phosphoric Carbon Solid Acids. **Catalysis Letters**, v. 148, p. 1848-1855, 2018.

ZHAO, J.; ZHOU, C.; HE, C.; DAI, Y.; JIA, X.; YANG, Y. Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **Catalysis Today**, v. 264, p. 123-130, 2016.