

Título:

Produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da sacarose utilizando uma mistura de catalisadores de nióbio

Autores:

PORTO, N. A. (nathalia.a.porto@gmail.com; Universidade Federal de Viçosa); CATRINCK, M N., (mcatrinck@gmail.com; Universidade Federal de Viçosa); TEÓFILO, R. F. (rteofilo@gmail.com; Universidade Federal de Viçosa); BARBOSA, M. H. P. (marciobarbosaufv@gmail.com; Universidade Federal de Viçosa); MONTEIRO, R. S. (robson.monteiro@catalysisconsultoria.com; Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração); RIBAS, R. M. (rogerio.ribas@cbmm.com; Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

Resumo

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é considerado uma plataforma química de alto valor agregado que pode ser obtido a partir da catálise ácida de hexoses. Quando obtido a partir da glicose, inicialmente ocorre a isomerização da glicose à frutose, catalisada por ácido de Lewis, e subsequente desidratação da frutose à HMF, catalisada por ácido de Brønsted. Tanto o ácido nióbio (NbO) quanto o fosfato de nióbio (NbP) possuem sítios ácidos de Lewis (LAS) e Brønsted (BAS). No entanto o NbO possui mais LAS e o NbP possui mais BAS. Assim, um planejamento de misturas simplex-centroid foi utilizado para definir a melhor razão entre NbO e NbP que maximiza a conversão de sacarose à HMF. O maior rendimento total e rendimento de HMF foram encontrados quando se usou a proporção em massa de 1:3 de NbO:NbP.

Palavras-chave:

Planejamento simplex-centroid; Catálise; HMF

Introdução

A produção de combustíveis e de produtos químicos a partir do uso de biomassa lignocelulósica, em substituição ao uso do petróleo, vem sendo estudada por vários pesquisadores (GALLO *et al.*, 2012). As usinas de cana-de-açúcar têm destaque na produção de biomassa lignocelulósica no Brasil. Além da biomassa lignocelulósica, o caldo da cana-de-açúcar também pode ser usado para obter plataforma química de alto valor agregado como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (ZHANG *et al.*, 2016).

O caldo de cana-de-açúcar é composto de sacarose, glicose e frutose. O HMF é obtido

através da desidratação de hexoses como frutose e glicose. Primeiramente, a sacarose é quebrada em seus monômeros, e posteriormente há conversão para HMF. No entanto, para conversão da glicose em HMF, uma etapa de isomerização para frutose é necessária (NAKAJIMA *et al.*, 2011). Ácidos de Lewis são importantes na taxa de isomerização de glicose à frutose e os ácidos de Brønsted promovem a desidratação de frutose à HMF (CARNITI *et al.*, 2006).

Compostos de nióbio como o ácido nióbico (NbO) e o fosfato de nióbio (NbP) vêm sendo estudados como catalisadores ácidos heterogêneos para conversão de carboidratos em produtos químicos de alto valor agregado. Tanto o NbO quanto o NbP possuem sítios ácidos de Lewis (LAS) e Brønsted (BAS) em sua superfície. No entanto, o NbO possui mais LAS e o NbP possui maior razão de BAS (NAKAJIMA *et al.*, 2011). Assim, a combinação de NbO e NbP pode aumentar a conversão de sacarose à HMF, devido à combinação de LAS e BAS dos dois catalisadores. Portanto, o objetivo desse trabalho é definir a melhor razão entre NbO e NbP para maximizar a conversão de sacarose à HMF, para isso, um planejamento de misturas simplex-centroid foi usado.

Material e Métodos

Os catalisadores ácido nióbico e fosfato de nióbio foram fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Um planejamento de misturas simplex-centroid foi executado. As reações foram realizadas em um reator de vidro usando água como solvente. Usou-se uma solução de 20 mg/mL de sacarose como substrato e 5 mL dessa solução foram transferidos para um frasco de vidro cônico para proceder a catálise. Os tubos de reação foram então levados ao sistema reacional que estava acoplado a uma chapa aquecedora com um sistema de controle de temperatura e com agitação. As condições de catálise escolhidas foram temperatura igual a 150 °C e o tempo de reação de 1 hora. A razão substrato catalisador (RSC) empregada foi igual a 1 e a massa total de catalisador utilizada foi de 0,1 g. No total foram realizados 5 experimentos, onde a proporção em massa de cada catalisador variou de 0 a 0,1 g. As amostras coletadas foram analisadas empregando cromatografia líquida de alta eficiência com detector de espalhamento de luz evaporativo (HPLC-ELSD) para análise dos carboidratos e ultravioleta a 310 nm (HPLC-UV) para análise de HMF.

Resultados e Discussão

As Figuras 1A e 1B mostram, respectivamente, os gráficos de Pareto dos efeitos sobre as respostas rendimento de HMF e rendimento total, que se refere a soma dos rendimentos de glicose, frutose e HMF.

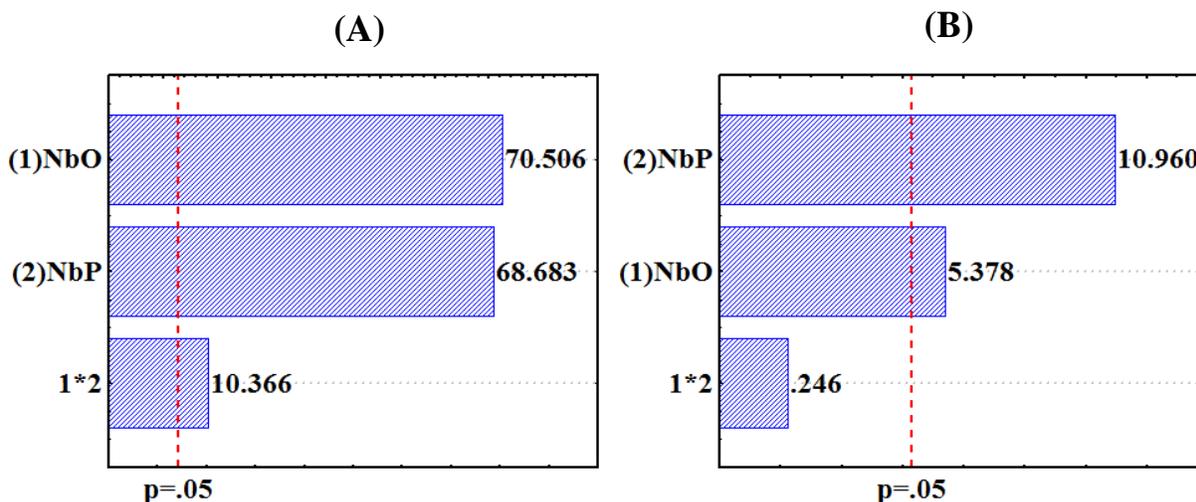


Figura 1 Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis estudadas sobre (A) o rendimento de HMF e (B) o rendimento total.

A um nível de significância de 0,05, a quantidade de NbO e de NbP foram significativas para ambas as respostas estudadas. Os efeitos dessas variáveis foram positivos sobre o rendimento de HMF e rendimento total, mostrando que quando se aumenta a quantidade desses catalisadores as repostas estudadas aumentam. Observa-se que o efeito de interação entre NbO e NbP foi significativo para o rendimento de HMF. Isso porque ao se combinar os dois catalisadores, há uma melhor proporção de LAS e BAS que favorecem a isomerização de glicose à frutose e sua subsequente desidratação à HMF. Para o rendimento total, o efeito da variável NbP foi mais importante que o efeito da variável NbO para a formação dos três compostos. O efeito da interação entre os dois catalisadores não foi significativo.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos para a rendimento de HMF e rendimento total em diferentes proporções de NbO e NbP obtidos pelo planejamento simplex centroid. Foi observado que o maior rendimento total foi obtido quando utilizou-se 100% de NbP, mas nessa condição obteve-se menor rendimento de HMF. Assim, o maior rendimento total e maior rendimento de

HMF observados foram encontrados quando usou-se a proporção em massa de 1:3 de NbO e NbP, mostrando que a mistura dos catalisadores fornece uma melhor proporção de LAS e BAS do que cada catalisador individualmente, situação que favorece o rendimento de HMF e o rendimento total.

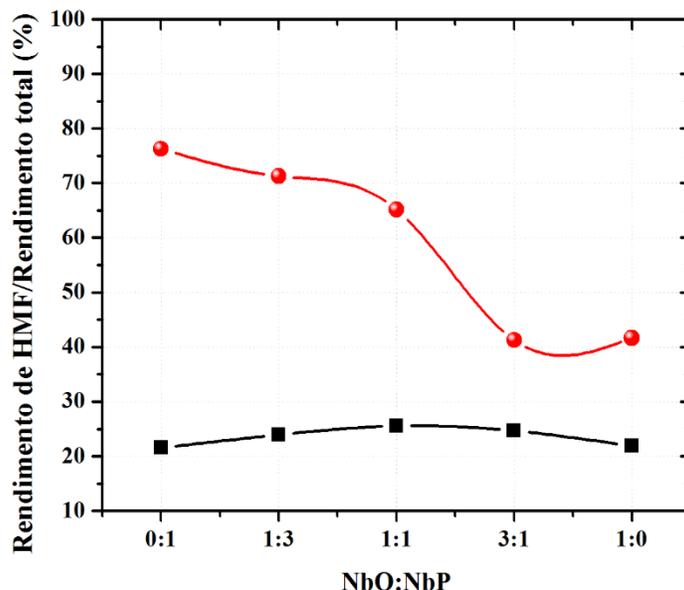


Figura 2 Comparação de rendimento de HMF (quadrado preto) e rendimento total (esfera vermelha) para diferentes proporções de NbO e NbP.

Conclusões

Utilizando planejamento simplex-centroid foi possível determinar a proporção ótima entre os catalisadores NbO e NbP que maximiza a conversão de sacarose à HMF. Ao se utilizar uma mistura dos catalisadores, o rendimento de HMF e o rendimento total são favorecidos uma vez que a mistura entre os catalisadores fornece um melhor balanço entre LAS e BAS do que quando utilizados isoladamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM, à FAPEMIG e à Universidade Federal de Viçosa pelos apoios financeiros concedidos.

Referências

CARNITI, P., GERVASINI, A., BIELLA, S., AUROUX, A. Niobic Acid and Niobium Phosphate as Highly Acidic Viable Catalysts in Aqueous Medium: Fructose Dehydration Reaction. **Catalysis Today**, 118, 373–378, 2006.

GALLO, J. M. R., ALONSO, D. M., MELLMER, M. A.; DUMESIC, J. A. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. **Green Chemistry**, 15, 85–90, 2013.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J.; HAYASHI, S.; HARA, M. $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ As a Heterogeneous Catalyst with Water-tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of the American Chemical Society**, 133, 4224–4227, 2011.

ZHANG, M., TONG, X., MA, R., LI, Y. Catalytic Transformation of Carbohydrates into 5 Hydroxymethyl Furfural over Tin Phosphate in a Water-containing System. **Catalysis Today**, 264, 131–135, 2016.