

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESIDRATAÇÃO E HIDROGENAÇÃO
CATALÍTICA DE CONSTITUINTES DA
BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE
DERIVADOS COMBUSTÍVEIS**

Cristhiane Moraes de Andrade

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química.
CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária- Recife – PE.
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE

Abril de 2010

Cristhiane Moraes de Andrade

DESIDRATAÇÃO E HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE CONSTITUINTES DA BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE DERIVADOS COMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife - PE
Abril/2010

A553d Andrade, Cristhiane Moraes de.

Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis / Cristhiane Moraes de Andrade. – Recife: O Autor, 2010.

xvi, 109 f.; il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Inclui Referências Bibliográficas, Apêndices e Anexos.

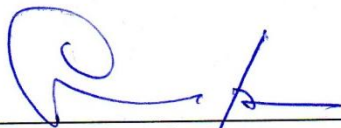
1. Engenharia Química. 2. Desidratação. 3. Hidrogenólise. 4. 5-Hidroximetilfurfural. 5. 2,5-Dimetilfurano. I. Título.

UFPE

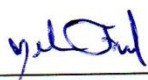
660.2 CDD (22.ed.)

BCTG/2010-190

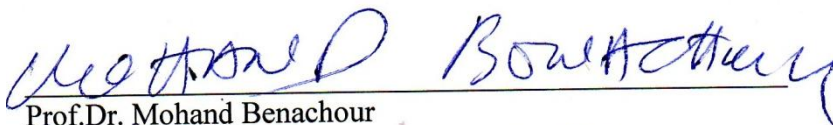
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 20 de abril de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



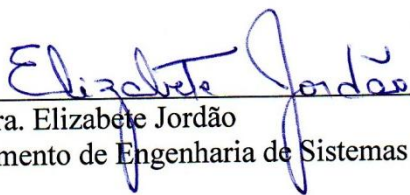
Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Elizabete Jordão
Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos da UNICAMP/SP

Dedico este trabalho àquelas que me trouxeram até aqui, minha mãe Vera Lúcia e minha tia Maria de Fátima, e àquele que além de me trazer até aqui me acompanhará para sempre, meu futuro esposo Erik.

AGRADECIMENTOS

A minha família, minha mãe Vera Lucia e minha tia Maria de Fatima, meu irmão João Paulo, pelo amor, apoio, confiança e, sobretudo pela educação que me foram dadas.

A Erik Cavalcanti, meu companheiro de trabalho e na vida, por seu amor, compreensão e paciência durante todo o tempo.

A família que me recebeu de braços abertos Lucia Helena, Erivaldo e Luciana Cavalcanti.

Ao Professor Cesar Abreu pela orientação e atenção, e pela honra de compartilhar comigo seu conhecimento.

Ao Professor Nelson Medeiros pela grande ajuda no laboratório e orientação.

Ao Professor Mohand Benachour pelo interesse e por ter cedido equipamentos para finalização desta pesquisa.

À Fernando Vasconcelos por disponibilizar seu tempo para desvendar os mistérios de um gradiente de eluição.

A Professora Angeles Perez Palha pelo apoio e interesse sempre.

Aos colegas de laboratório, Rafael Melo, Ana Cássia, Arnóbio Caneca, Deivson César, Isaias Barbosa, Raphael Caldas, pela ajuda e apoio nos trabalhos experimentais e intelectuais.

A Paula Barone que sempre se desesperou e sorriu comigo, e não fez diferente em nenhuma etapa deste trabalho, e também a Rony Melo e Leonardo Xavier que desfrutaram conosco das emoções de ser mestrando.

Ao Professor Alexandre Schuler e a Laísse Maranhão que participaram da banca de leitura desta dissertação e colaboraram para a melhoria desta.

À Fernando Maranhão pelos empréstimos concedidos pelo Laboratório de Engenharia Química, e a Manoel pelo suporte técnico sempre que necessário.

Ao pessoal do laboratório de Microbiologia, Valéria Amorim, Maria da Conceição, Thiago Antônio pela amizade de sempre.

Aos avaliadores deste trabalho pela contribuição para esta pesquisa.

E a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada a todos!

RESUMO

No presente trabalho objetivou-se a produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) como produto final. O processo de produção do DMF a partir de derivados biomássicos consiste na desidratação de um monossacarídeo (frutose) com formação do 5-hidroxi metilfurfural (HMF) seguido pela hidrogenólise catalítica deste intermediário de reação. Desenvolveu-se o processamento das reações em reator descontínuo de leito de lama pressurizado por meio de duas rotas distintas. A primeira rota é constituída de duas etapas consecutivas. Na segunda rota as etapas ocorrem simultaneamente. Na primeira rota realizou-se a desidratação homogênea em presença de ácido fosfórico (pH 1,75), nas condições de 150°C e 17,6 bar (N₂) e em seguida a hidrogenólise do HMF nas condições 100°C, 32,3 bar (H₂) e 10 g·L⁻¹ de catalisador Cu(2%)Ru(1%)/C. Foi avaliada a atividade da alumina na desidratação heterogênea com variadas temperaturas e pressões sob atmosfera inerte. O processo simultâneo de desidratação e hidrogenólise foi operado sob condições 170°C, 34,5 bar de pressão de hidrogênio e 20 g·L⁻¹ de catalisador da série Cu/Al₂O₃ (com teores de 1%, 5% e 10% de cobre). Os processos heterogêneos tiveram seu comportamento descrito por taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood que acoplados às equações de balanço de massa resultaram num sistema de equações diferenciais que compunham o modelo descritivo do processo. As equações do modelo foram resolvidas através do método de Runge-Kutta de 4ª ordem associado a uma minimização da função objetivo (somatório do erro ao quadrado) para otimização dos parâmetros. Para o processo em duas etapas, as reações de desidratação com ácido fosfórico indicaram ser de primeira ordem e independente da concentração inicial. Os resultados da reação de hidrogenólise do HMF, utilizando diferentes concentrações iniciais, convergiram para uma mesma quantidade de DMF produzido. Para a operação em uma etapa, o efeito do teor de cobre na série de catalisadores Cu/Al₂O₃ resultou no melhor rendimento ao DMF (11,6%) para o catalisador contendo 1% em massa, e o catalisador contendo 5% em massa se mostrou promissor para o processo, apresentando o mais elevado rendimento ao HMF (19,5%). Comparando os processos, homogêneo e heterogêneo, de desidratação da frutose a ação da alumina apresentou rendimento 3,1 vezes menor que o rendimento obtido com o ácido fosfórico, quando a conversão média atingida foi cerca de 77%. Nesta mesma conversão, a seletividade ao HMF para a desidratação homogênea foi 3,22 vezes maior do que a obtida com ácido fosfórico.

Palavras-chave: desidratação, hidrogenólise, 5-hidroxi metilfurfural, 2,5-dimetilfurano

ABSTRACT

In the present work aimed to the production of 2,5-dimethylfuran (DMF) as the final product. The DMF production process from biomass-derived consists in dehydration of a monosaccharide (fructose) with formation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) followed by catalytic hydrogenolysis of this reaction intermediate. Development of the reaction processing occurs in a pressurized batch slurry reactor through two different routes. The first route consists of two consecutive steps. In the second route the two steps occur simultaneously. In the first route an homogeneous dehydration was carried out in the presence of phosphoric acid (pH 1.75) under the conditions 100°C, 32,3 bar (H₂) and 5g of catalyst Cu(2%)Ru(1%)/C. It was evaluated the activity of alumina in heterogeneous dehydration with various temperatures and pressures under inert atmosphere. The simultaneous process of dehydration and hydrogenation was operated under the conditions 170°C, 34,5 bar (H₂) and 10g of catalyst series Cu/Al₂O₃ (with copper contents of 1%, 5% e 10%). Heterogeneous processes had their behavior described by reaction rates of type Langmuir-Hinshelwood that coupled to mass balance equations resulted in a system of differential equations constituting the descriptive model of the process. The model equations were solved by Runge-Kutta 4th order method associated to a minimization of the objective function (sum of squared errors) for optimization of the parameters. For the two-steps process, the dehydration reactions with phosphoric acid were found to be first order and independent of initial concentration. The results of the hydrogenolysis reaction of HMF using different initial concentrations converged to the same amount of DMF produced. For the one-step operation, the effect of copper content in the series of catalyst Cu/Al₂O₃ resulted in better yield in DMF (11.6%) to the catalyst containing 1 wt%, and the catalyst containing 5 wt% showed promising for the process, presenting the highest yield in HMF (19.5%). Comparing both process, homogeneous and heterogeneous dehydration of fructose the action of alumina had a yield 3.1 times smaller than the income derived from phosphoric acid, when the average conversion reached about 77%. In this same conversion, the selectivity in HMF for the homogeneous dehydration was 3.22 times higher than that obtained with phosphoric acid.

Keywords: dehydration, hydrogenolysis, 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-dimethylfuran

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Siglas.....	xv
Lista de Símbolos	xvi
 Introdução	 17
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1 Desidratação e hidrogenólise catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis	19
1.2 Matérias-primas biomássicas	22
1.2.1 Carboidratos	23
1.3 A síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF)	25
1.3.1 Catalisadores de desidratação	25
1.3.2 Processos de produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose	27
1.3.3 Os mecanismos de desidratação da frutose	30
1.4 A síntese do 2,5-dimetilfurano (DMF)	33
1.4.1 Catalisadores para hidrogenólise	34
1.4.2 Processos de produção do 2,5-dimetilfurano (DMF)	39
1.4.3 Os mecanismos de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)	40
 CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	 41
2.1 Materiais	41
2.2 Preparação e caracterização dos catalisadores	42
2.2.1 Preparação dos catalisadores monometálicos Cu/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃	43
2.2.2 Preparação do catalisador bimetálico CuRu/C	43
2.2.3 Caracterização dos catalisadores	44
2.3 Desenvolvimento do processo de produção do 2,5-dimetilfurano (DMF)	44
2.3.1 Operação em duas etapas. Desidratação catalisada por ácido inorgânico	45
2.3.2 Operação em duas etapas. Hidrogenólise catalítica do 5-hidroximetilfurfural (HMF)	46
2.3.3 Operação em uma etapa. Avaliação da atividade desidratante da γ -Al ₂ O ₃	47
2.3.4 Operação em uma etapa. Desidratação e hidrogenólise simultâneas	47

2.4	Análises dos meios reacionais	48
2.4.1	Determinação das concentrações de carboidratos	48
2.4.2	Determinação das concentrações de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)	48
2.4.3	Determinação das concentrações de 2,5-dimetilfurano (DMF).....	49
2.5	Metodologia de cálculos, estimação dos parâmetros e simulação dos comportamentos dos processos de desidratação e hidrogenólise	49
 CAPÍTULO 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO 2,5-DIMETILFURANO (DMF).....		
3.1	Cinética dos processos heterogêneos controlados pelas etapas de interação na superfície do catalisador	50
3.2	Avaliação cinética do processo catalítico homogêneo de desidratação da frutose por ácido fosfórico	51
3.3	Avaliação cinética do processo catalítico heterogêneo de hidrogenólise do 5-hidroxiacetilfurfural (HMF).....	52
3.4	Avaliação cinética do processo catalítico simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)	54
3.5	Equações de balanço de massa	56
3.5.1	Equações de balanço para a operação descontínua de desidratação da frutose ..	56
3.5.2	Equações de balanço para a operação de hidrogenólise do 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)	57
3.5.3	Equações de balanço para a operação dos processos simultâneos de desidratação da frutose e hidrogenólise do 5-hidroxiacetilfurfural (HMF).....	58
 CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		
4.1	Caracterização dos catalisadores.....	59
4.2	Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em duas etapas. Desidratação catalisada por ácido inorgânico.....	64
4.3	Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em duas etapas. Hidrogenólise catalítica do 5-hidroxiacetilfurfural (HMF)	68
4.4	Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em uma etapa. Avaliação da atividade desidratante da γ -Al ₂ O ₃	71
4.5	Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em uma etapa. Desidratação e hidrogenólise simultâneas.....	78

CONCLUSÃO.....	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
 APÊNDICE A – Mecanismo molecular proposto para a desidratação catalítica da frutose pelo ácido fosfórico	92
APÊNDICE B – Cálculo da área de microporos. Análise “t-plot”	93
APÊNDICE C – Cálculo dos parâmetros utilizados na interpretação das avaliações catalíticas	94
APÊNDICE D – Cálculo dos parâmetros da equação de Arrhenius	95
 ANEXO A – Dados experimentais referentes ao processo de desidratação homogênea da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) em reator de leito de lama	96
ANEXO B – Dados experimentais referentes ao processo heterogêneo de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) em reator de leito de lama	99
ANEXO C – Dados experimentais referentes processo de desidratação heterogênea da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) em reator de leito de lama	102
ANEXO D – Dados experimentais referentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) e hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) em reator de leito de lama	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação esquemática do processo de produção do DMF a partir da frutose.	19
Figura 1.2 Síntese de produtos furânicos obtidos a partir do HMF.....	21
Figura 1.3 Formas tautoméricas da glicose em solução aquosa	23
Figura 1.4 Formas tautoméricas da frutose em solução aquosa	24
Figura 1.5 Esquema de desidratação de hexoses.....	27
Figura 1.6 Representação esquemática das via reacional para desidratação catalisada por ácido da frutose. Estruturas entre chaves correspondem a espécies representativas.	31
Figura 1.7 Esquema da desidratação da frutose segundo Moreau <i>et al.</i> (2006).....	32
Figura 1.8 Mecanismo de desidratação da glicose sobre influência de M^{n+} e de H^+ (KRUPIENSKII, 1978).	32
Figura 1.9 Mecanismo proposto por AMASERAKA <i>et al.</i> (2008) para a desidratação das formas furanose (α , β) da frutose a HMF em DMSO a 150°C.....	33
Figura 1.10 Esquema da hidrogenólise do HMF segundo Román-Leshkov <i>et al.</i> (2007).	40
Figura 2.1 Reator descontínuo pressurizado, modelo PARR 4531 com controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843	42
Figura 4.1 Fotomicrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores da série (a) 1Cu/Al ₂ O ₃ , (b) 5Cu/Al ₂ O ₃ e (c) 10Cu/Al ₂ O ₃	60
Figura 4.2 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador 2Cu1Ru/C.	61
Figura 4.3 Difractogramas dos catalisadores bifuncionais da série Cu/Al ₂ O ₃	62
Figura 4.4 Difractogramas do catalisador 2%Cu1%Ru/C e do suporte carvão ativado.....	63
Figura 4.5 Efeito de vários ácidos na desidratação de uma solução aquosa de frutose 50g·L ⁻¹ em pH 1,75.	64
Figura 4.6 Evolução cinética da desidratação da frutose com produção do HMF. Efeito da concentração inicial. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75.....	65
Figura 4.7 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. C ₀ = 40 g·L ⁻¹	66

Figura 4.8 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	66
Figura 4.9 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. $C_0 = 70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	67
Figura 4.10 Efeito da temperatura sobre a hidrogenólise catalítica do HMF. Condições: 35 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ de CuRu/C	68
Figura 4.11 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes no processo de hidrogenólise catalítica do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ de CuRu/C.	69
Figura 4.12 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ de CuRu/C. $C_0 = 4,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	70
Figura 4.13 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ de CuRu/C. $C_0 = 9,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	70
Figura 4.14 Evoluções cinéticas das concentrações de frutose. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
Figura 4.15 Evoluções cinéticas das concentrações de HMF. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	72
Figura 4.16 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes dos processos de desidratação dos açúcares (o - frutose; x - glicose) com catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm e $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$. (a) Consumo do açúcar e (b) produção de HMF.	74
Figura 4.17 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75
Figura 4.18 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 51,7 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75
Figura 4.19 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76
Figura 4.20 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 190°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	76

Figura 4.21 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da glicose. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	77
Figura 4.22 Influência da temperatura (Equação de Arrhenius) para desidratação da frutose com catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	78
Figura 4.23 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Conversão da frutose. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	79
Figura 4.24 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Produção do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80
Figura 4.25 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Produção do DMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80
Figura 4.26 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}(1\% \text{ em massa})/\text{Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 4.27 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}(5\% \text{ em massa})/\text{Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 4.28 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}(10\% \text{ em massa})/\text{Al}_2\text{O}_3$	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Propriedades físico-químicas do HMF.	20
Tabela 1.2 Propriedades físico-químicas do DMF.	21
Tabela 1.3 Grupos de catalisadores da síntese do HMF (LEWKOWSKI, 2001).	25
Tabela 1.4 Classificação das fases ativas do catalisador	34
Tabela 4.1 Composição química dos catalisadores Cu/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ e CuRu/C.....	59
Tabela 4.2 Características texturais dos suportes e catalisadores.....	61
Tabela 4.3 Parâmetros cinéticos dos modelos descritivos do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; pH 1,75.....	67
Tabela 4.4 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; 400 rpm; m _{cat} = 5g de CuRu/C.	71
Tabela 4.5 Seletividade e conversão no processo de desidratação da frutose. Condições: 500 rpm; m _{cat} = 10g de γ -Al ₂ O ₃ ; C ₀ = 40g·L ⁻¹	73
Tabela 4.6 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 190°C; 34,5 bar; 500 rpm; m _{cat} = 10g de γ -Al ₂ O ₃	77
Tabela 4.7 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; m _{cat} = 10g de Cu/Al ₂ O ₃	83
Tabela A.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com vários ácidos a pH 1,75.....	96
Tabela A.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico . Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; C _{F0} = 40 g·L ⁻¹	96
Tabela A.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; C _{F0} = 60 g·L ⁻¹	97
Tabela A.4 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; C _{F0} = 70 g·L ⁻¹	98
Tabela B.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF para várias temperaturas. Condições: 35 bar; m _{cat} = 5g de 2Cu1Ru/C; C _{HMF0} = 15,5 g·L ⁻¹	99

Tabela B.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; $m_{\text{cat}} = 5\text{ g de } 2\text{Cu}1\text{Ru/C}$; $C_{\text{HMF0}} = 4,4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	100
Tabela B.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; $m_{\text{cat}} = 5\text{ g de } 2\text{Cu}1\text{Ru/C}$; $C_{\text{HMF0}} = 9,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	101
Tabela C.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	102
Tabela C.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 150°C; 51,7 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	103
Tabela C.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	104
Tabela C.4 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 190°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	105
Tabela C.5 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da glicose com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{G0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	106
Tabela D.1 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } 1\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	107
Tabela D.2 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } 5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	108
Tabela D.3 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de } 10\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	109

LISTA DE SIGLAS

Siglas	Descrição
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DCM	Diclorometano
DMF	2,5-dimetilfurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios-X
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
EDX	Espectroscopia dispersiva de raios-X
HMF	5-hidroximetilfurfural
HMIM ⁺ Cl ⁻	1-H-3-metilimidazol
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
ILIS	Líquidos iônicos ácidos imobilizados em sílica gel
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MIBC	Metilisobutilcetona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
<i>PD</i>	Produtos de degradação
PID	Controlador proporcional-integral-derivativo
<i>PP</i>	Produtos de polimerização
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
RON	Número de octanagem de pesquisa
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos latinos

Símbolo	Descrição	Unidade
C	Concentração	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
C_0	Concentração inicial	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
H	Constante de Henry	$\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
J	Componente reagente	-
k	Constante de velocidade da reação	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
k^*	Constante de velocidade da reação	min^{-1}
k'	Pseudo-constante de velocidade da reação	min^{-1}
K	Constante de equilíbrio de adsorção	$\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$
m_{cat}	Massa de catalisador	g
N	Número de moles	-
P	Pressão	bar
r	Taxa de reação	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
V_S	Volume da solução	L

Símbolos gregos

Símbolo	Descrição	Unidade
γ	Fase gama da alumina	-
θ	Frações de sítios ativos ocupados	-
2θ	Posição angular	-

INTRODUÇÃO

A necessidade crescente de utilização de fontes alternativas de energia tem direcionado iniciativas para novos estudos de valorização energética de matérias-primas biomássicas particularmente o bagaço da cana-de-açúcar. O bagaço da cana é tradicionalmente aplicado com menor eficiência para produção de energia através da combustão direta dos materiais. A queima da biomassa emite CO_2 , cuja emissão pode ser compensada pela submissão ao equilíbrio devido à fixação do CO_2 durante a fase de crescimento das plantas. Contudo, há métodos mais nobres para se empregar esta matéria-prima.

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável, sendo constituída em sua maior parte por carboidratos. A sua grande disponibilidade a torna uma matéria-prima de baixo custo. Comparativamente aos combustíveis fósseis não renováveis, as principais vantagens que a biomassa possui no tocante à produção de energia são a menor incidência de corrosão em equipamentos, a redução progressiva da dependência de petróleo por parte de países subdesenvolvidos e o baixo custo de implantação e manutenção.

Visando agregar valor aos monossacarídeos contidos na biomassa, como a glicose e a frutose, buscou-se a sua transformação química em substitutos promissores para produtos químicos provenientes do petróleo, combustíveis ou não. São exemplos de tais derivados o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o 2,5-dimetilfurano (DMF). O HMF é obtido pela desidratação de monossacarídeos em presença de catalisadores ácidos, e pode ser utilizado como monômero na produção de poliamidas e poliésteres, dentre outras aplicações. O DMF é produzido a partir da hidrogenólise catalítica do HMF em presença de catalisadores metálicos, tem potencial como combustível líquido de transporte, destacando-se em termos de propriedades físico-químicas comparáveis às do etanol.

O DMF pode ser obtido a partir de duas rotas operacionais: a primeira rota constituída de duas etapas consecutivas, e a segunda rota consistindo das duas etapas ocorrendo simultaneamente. O presente estudo teve por objetivo estudar o desenvolvimento cinético-operacional do processo de produção do DMF, comparando dois modos operacionais, cuja etapa final de hidrogenólise catalítica foi precedida de um processamento ácido homogêneo ou de um processamento catalítico heterogêneo. Reportado na literatura (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007) o processo consistindo de operações em duas etapas foi reproduzido, e envolveu a desidratação homogênea por ação de ácidos inorgânicos dos derivados biomássicos para produção do HMF, seguida por hidrogenólise catalítica do HMF a DMF em

presença de catalisador sólido. Para fins de inovação e melhoramento do processo, foi desenvolvido outro processo, em uma só etapa, envolvendo desidratação e hidrogenólise, que ocorreram simultaneamente em presença de um catalisador bifuncional. Atividades recorrentes aos processamentos das etapas reacionais foram objeto das operações de desidratação e hidrogenólise, buscando-se reduzir o processo de duas para uma etapa, com destaque para separação dos produtos finais.

Representando os recursos renováveis de origens biomássicas foram utilizadas soluções puras de glicose e frutose, açúcares encontrados em biomassas lignocelulósicas e amiláceas (bagaço de cana-de-açúcar, madeiras, tubérculos, bambu, frutas, mel). Evidências experimentais deram origem a proposições de mecanismos reacionais, servindo às descrições dos comportamentos cinéticos das operações praticadas. Modelos heterogêneos elaborados consideraram taxas de reações do tipo Langmuir-Hinshelwood, cujas inclusões nas equações de balanços de massa produziram descrições das avaliações experimentais empreendidas.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Levantamentos bibliográficos referentes ao desenvolvimento do processo de síntese do 2,5-dimetilfurano (DMF) são destacados neste capítulo, dando ênfase aos vários métodos de produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da valorização de matérias-primas biomássicas. Mecanismos de desidratação de açúcares e hidrogenólise do HMF estão incluídos, além de informações sobre os catalisadores envolvidos nessas reações.

1.1 Desidratação e hidrogenólise catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis

A produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir de derivados biomássicos foi proposta por ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2007) segundo as etapas representadas na Figura 1.1 através de uma estratégia catalítica que consiste primeiramente em remover três átomos de oxigênio por desidratação de um açúcar para produzir 5-hidroximetilfurfural (HMF) e, em seguida, remover dois átomos de oxigênio por hidrogenólise para produzir DMF, por meio dos intermediários 2,5-dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurano.

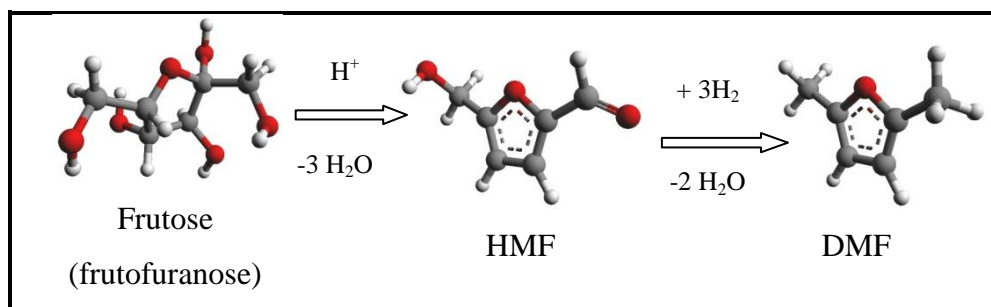


Figura 1.1 Representação esquemática do processo de produção do DMF a partir da frutose.

O HMF é uma matéria-prima interessante devido à sua alta reatividade e polifuncionalidade; ele é simultaneamente um álcool aromático primário, um aldeído aromático e possui um anel furânico (LEWKOWSKI, 2001). Trata-se de um composto ativo que tende a reagir prontamente com muitos outros compostos, e por causa da sua relativa instabilidade pode submeter-se à auto-decomposição quando sujeito a altas temperaturas e outras condições reacionais severas (SMITH, 1964). O HMF apresenta uma fraca citotoxicidade e mutagenicidade em humanos. Este fato merece destaque de forma comparativa, considerando o alto nível de risco durante o trabalho com a maioria dos outros

compostos multifuncionais (LEWKOWSKI, 2001). A Tabela 1.1 apresenta as propriedades físico-químicas do HMF.

Tabela 1.1 Propriedades físico-químicas do HMF.

Propriedades	
Formula molecular	$C_6H_6O_3$
Massa molar	$126,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densidade	$1,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (a 25 °C, 1 bar)
Ponto de fusão	30–34 °C
Ponto de ebulição	114–116 °C (1 mbar)

Processos de síntese do HMF demandam alto custo da produção (LEWKOWSKI, 2001), decorrentes principalmente da complexidade dos equipamentos, os quais devem ser capazes de suportar altas temperatura e pressão, bem como a ação corrosiva dos catalisadores presentes (ácidos inorgânicos). O HMF foi preparado pela primeira vez em 1885 por um processo que compreende o tratamento térmico de um açúcar (frutose) na temperatura de 120°C, em presença de 0,3% de ácido oxálico como catalisador. Melhorias neste método foram gradualmente desenvolvidas as quais incluem variações na temperatura, pressão e catalisador usado, juntamente com a melhoria dos métodos de recuperação do HMF produzido (SMITH, 1964).

Os derivados do HMF (Figura 1.2) são intermediários de elevado potencial industrial, os quais possuem síntese adaptável para larga escala. Destes, o ácido 5-hidroximetilfuróico, o ácido 2,5-dicarboxílico, a 1,6-diamina e o respectivo 1,6-diol são os intermediários mais versáteis e de elevadas aplicações industriais. São monômeros de seis carbonos que podem substituir o ácido adípico, ou alquildióis, ou hexametilenodiamina na produção de poliamidas e poliésteres (FERREIRA *et al.*, 2009).

Derivados provenientes da hidrogenólise do HMF têm sido pesquisados e alguns dos produtos obtidos possuem excelentes qualidades combustíveis, particularmente o 2-metilfurano e o 2,5-dimetilfurano (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). Também podem ser usados como combustíveis automotivos alcanos líquidos (com 7 a 15 átomos de carbono) que são produzidos por meio de condensação aldólica do HMF seguida por desidratação/hidrogenação destas moléculas (HUBER *et al.*, 2005).

Embora seja de grande utilidade, deve-se ressaltar que o HMF ainda não é produzido industrialmente. Na atualidade, o custo de sua produção é bastante elevado girando em torno

O processo de produção do DMF se dá pela remoção seletiva de cinco átomos de oxigênio da frutose, isto não só diminui o ponto de ebulição, significando um valor apropriado para combustíveis líquidos, mas também atinge a mais baixa solubilidade em água e o mais alto número de octanagem de pesquisa (RON) dos compostos com seis átomos de carbono mono-oxigenados. Adicionalmente, preserva um alto poder calorífico volumétrico que o faz comparável à gasolina ($32,2 \text{ kJ}\cdot\text{mL}^{-1}$) (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Como biocombustível alternativo, o DMF apresenta uma série de características atrativas comparavelmente ao etanol e à gasolina. O uso do DMF puro como combustível em motores de pesquisa não mostra qualquer efeito adverso aparente no motor durante o período dos experimentos. A duração da combustão inicial do DMF mostrou ser menor que a da gasolina. Quando comparada ao etanol, a diferença varia de acordo com a carga, de modo que é mais longa em condições de baixa carga, mas mais curta em condições de carga superior. As emissões de CO, hidrocarbonetos e NO_x usando DMF são todas similares às da gasolina. A combustão do etanol produz emissões mais baixas de CO e NO_x , e com cargas mais baixas produz menos hidrocarbonetos. As emissões de materiais particulados do DMF são similares às da gasolina. O DMF produz o menor tamanho de diâmetro médio de partículas dos três combustíveis e uma concentração similar à da gasolina, o que sugere que a massa total de material particulado para o DMF é a mais baixa (ZHONG *et al.*, 2010).

Por causa da similaridade das propriedades físico-químicas do DMF e da gasolina, o DMF apresenta características de combustão e emissão semelhantes à gasolina. Isto indica que o DMF pode ser adequado para o uso como combustível de motores a gasolina já existentes e que não seriam necessárias grandes modificações e ajustes para produzir um desempenho do motor e nível de emissões equivalentes (ZHONG *et al.*, 2010).

1.2 Matérias-primas biomássicas

Matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada na produção de diversas formas de energias renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, pois resulta da conversão de energia solar em energia química por meio da fotossíntese, base dos processos biológicos dos seres vivos (BERMANN, 2008).

1.2.1 Carboidratos

Os carboidratos compõem 75% da biomassa da Terra, representando a maior fonte renovável do planeta. Anualmente são convertidos mais de 100 bilhões de m³ de CO₂ e H₂O em carboidratos (cerca de 200 mil toneladas) pelas plantas superiores e algas. A biomassa renovável de carboidratos é constituída principalmente de polissacarídeos como a celulose, o amido, a inulina e a hemicelulose que, por sua vez, são constituídos de unidades de menores massas moleculares, como a frutose e a glicose. Para estes últimos utiliza-se o termo genérico monossacarídeo, indicando uma única unidade de açúcar sem conexões glicosídicas com outras unidades (FERREIRA *et al.*, 2009). Por serem materiais renováveis e de baixo custo, esses carboidratos deverão ser no futuro as fontes economicamente mais viáveis para substituir os atuais derivados petroquímicos. Esta mudança baseia-se no fato das matérias-primas fósseis serem irrevogavelmente finitas, além da pressão gerada sobre o meio ambiente com o aumento do CO₂ oriundo da queima crescente de combustíveis fósseis (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

É bem recente o interesse da indústria química pelas fontes de matérias-primas renováveis, cujo desafio é transformar essa biomassa em carboidratos menores como dissacarídeos ou monossacarídeos e estes por sua vez em substâncias com maiores valores agregados. Os carboidratos de massas moleculares mais baixas apresentam maiores vantagens que os polissacarídeos para a preparação de insumos e intermediários da química fina. Estes são de baixo custo e abundantes para o uso em escala industrial (FERREIRA *et al.*, 2009).

A glicose é um dos carboidratos mais abundantes, qualificado como um açúcar redutor, e em solução aquosa apresentando quatro estruturas cíclicas (Figura 1.3), furanosídicas e piranosídicas, cada uma com dois estereoisômeros α e β (epímeros) gerados no carbono hemiacetalítico, também conhecido como carbono anomérico. A forma β -D-glicopiranosose é a mais abundante em solução. O interesse sintético na D-glicose advém da possibilidade de sua transformação em substâncias acíclicas, furanosídicas ou piranosídicas (FERREIRA *et al.*, 2009).

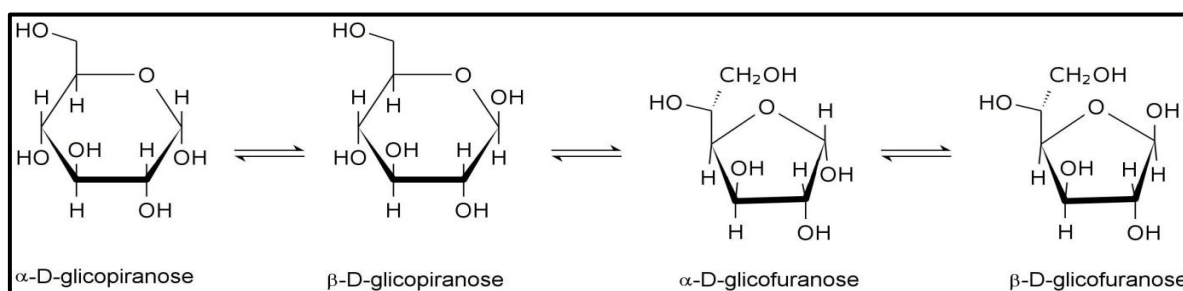


Figura 1.3 Formas tautoméricas da glicose em solução aquosa

A frutose é um carboidrato largamente usado como adoçante em bebidas, uma vez que é 1,5 vezes mais doce do que a sacarose. Uma solução aquosa de frutose consiste de uma mistura de quatro tautômeros cíclicos (Figura 1.4), dos quais apenas 20% está na forma furanosídica formada pela adição do oxigênio do grupo hidroxila no C5 à cetona no C2 (DALEY; DALEY, 2005).

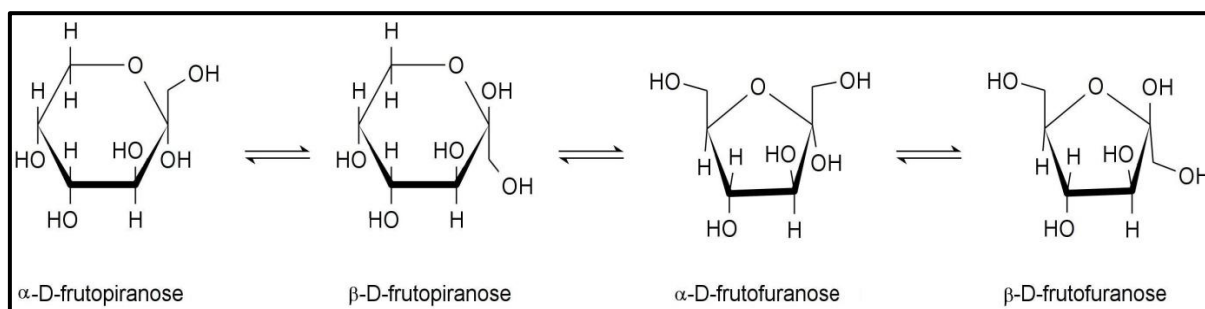


Figura 1.4 Formas tautoméricas da frutose em solução aquosa

O custo da frutose vem sendo reduzido gradualmente ao longo dos anos como resultado da melhoria nos seus processos de obtenção. A sua utilização em produtos que não tenham aplicação alimentar é muito pequena, o que não chega a ser uma surpresa já que a química básica relacionada a este carboidrato é muito pouco desenvolvida quando comparada à da glicose. Isto se deve ao equilíbrio tautomérico entre as duas formas piranosídicas e as duas furanosídicas, em torno de 50%. Existem várias reações a partir da frutose que podem explorar o seu potencial em aplicações industriais. São aspectos importantes dessas reações as transformações que mantêm intacto o anel pirânico e aquelas contendo o anel furânico. As principais aplicações da frutose fora do contexto alimentar correspondem à produção de hidroximetilfurfural (HMF), mantendo o anel furânico, e ácido levulínico, derivado da cadeia aberta cuja obtenção é muito rara (FERREIRA *et al.*, 2009).

Sabe-se também que a desidratação da frutose a HMF tem taxas de reação e seletividades mais altas comparadas à rota via conversão da glicose, que por sua vez constitui o derivado biomássico mais barato e abundantemente disponível (CHHEDA e DUMESIC, 2007). A conversão da glicose a HMF é menor que a da frutose sob condições idênticas, e isto pode ser atribuído a reatividade mais baixa das aldohexoses frente às cetohexoses nas reações de desidratação e/ou decomposição (ASGHARI e YOSHIDA, 2006).

1.3 A síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

A síntese do HMF é baseada na tripla desidratação de hexoses. Vários substratos podem ser usados: as próprias hexoses, oligo e polissacarídeos assim como resíduos industriais convertidos (LEWKOWSKI, 2001).

1.3.1 Catalisadores de desidratação

Uma reação de desidratação é reversível e geralmente tem uma pequena constante de equilíbrio. Isto significa que o equilíbrio favorece o substrato, e não o produto. Na verdade, a reação reversa é um método frequentemente usado para sintetizar alcoóis. Para melhorar o rendimento de uma reação de desidratação, aquece-se a mistura reacional na presença de uma quantidade de catalisador ácido, com a finalidade de destilar o produto com menor ponto de ebulição à medida que ele é formado, deslocando-se assim a reação para a formação dos produtos (DALEY e DALEY, 2005).

LEWKOWSKI (2001) reporta a divisão dos catalisadores utilizados na síntese do HMF em cinco grupos. A Tabela 1.3 mostra esta classificação.

Tabela 1.3 Grupos de catalisadores da síntese do HMF (LEWKOWSKI, 2001).

Ácidos Orgânicos	Ácidos Inorgânicos	Sais	Ácidos de Lewis	Outros
Ácido oxálico	Ácido fosfórico	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$	ZnCl_2	Resinas de troca iônica
Ácido levulínico	Ácido sulfúrico	Sais de alumínio	AlCl_3	
Ácido maléico	Ácido clorídrico	Íons Th e Zr	BF_3	Zeólitas
p-TsOH (ácido p-tolueno sulfônico)	Iodo ou ácido iodídrico gerado <i>in situ</i>	ZrOCl_2 $\text{Vo}(\text{SO}_4)_2$, TiO_2 V-porfirina Zr, Cr, Ti- porfirina		Fluidos supercríticos

Um catalisador sólido possui a vantagem de ser mais facilmente separável do produto que um catalisador homogêneo. Fato este que levou a investigação da desidratação da frutose usando a alumina além dos ácidos inorgânicos. Nas seções 1.3.1.1 e 1.3.1.2 são explicitados os catalisadores usados na síntese do HMF no presente trabalho.

1.3.1.1 Ácidos inorgânicos

O fato dos grupos hidroxilas (OH) presentes na estrutura dos açúcares possuírem afinidade pelos hidrogênios ionizáveis (H^+) disponíveis no meio reacional leva à desidratação da molécula. Os ácidos mais comuns são ácidos de Brönsted (doadores de prótons), alguns exemplos são o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico.

Os melhores catalisadores homogêneos para reações de desidratação são os ácidos sulfúrico e fosfórico, por apresentar uma grande afinidade pela água. Geralmente opta-se pelo ácido fosfórico por ser menos reativo e causar menor decomposição do produto da reação. Deste modo o uso do ácido fosfórico é especialmente importante quando o ponto de ebulição do produto a ser formado é muito elevado para ser imediatamente destilado da mistura reacional, uma vez que este permanecerá por um período maior em contato com o ácido (DALEY e DALEY, 2005).

1.3.1.2 Alumina

Os ácidos de Lewis (receptores de elétrons) são vastamente utilizados nas desidratações industriais; dentre eles destaca-se a alumina. A alumina na fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) pode atuar como agente desidratante na reação de desidratação de monossacarídeos para produção do HMF. Por se tratar de um óxido estequiométrico, a alumina é classificada como isolante elétrico, e sua atividade catalítica está ligada à desidratação dada a facilidade com que adsorvem substâncias polares (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Na reação da desidratação do etanol, a alumina atua como agente de solvatação fornecendo os sítios ácidos (Al^{3+}) para agirem como doadores de prótons e os sítios básicos (O^{2-}) como receptores de prótons e portanto pode ser considerada como pseudo solvente para as reações de desidratação (AQUINO, 1989). Sabe-se que os sítios ácidos da alumina são os responsáveis pela desidratação das moléculas (MAIA *et al.*, 2007). Estudos sobre a adsorção de moléculas de água sobre a alumina mostraram que a água deve ser decomposta sobre a superfície da alumina com o íon hidroxila ligado ao íon alumínio exposto, e o próton ao oxigênio, formando uma monocamada de hidroxila sobre a superfície da alumina, até que todos os sítios de adsorção estejam cobertos. O mesmo mecanismo poderia ser estendido à adsorção de outras moléculas, como por exemplo, o etanol onde o etóxido de superfície seria produzido sobre o íon alumínio exposto, acompanhado pela formação de um grupo hidroxila (COBO, 1985).

1.3.2 Processos de produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose

COTTIER (1991 apud BICKER, 2003) classificou os vários processos de produção do HMF em cinco métodos, dependendo do tipo de solvente e da temperatura do processo: processo aquoso abaixo de 200°C, processo aquoso acima de 200°C, processos em meio não aquoso, processo em solventes misturados, e processos sem solvente (processo com irradiação de micro-ondas).

A desidratação catalisada por ácido pode conduzir à produção do HMF e de vários subprodutos (Figura 1.5).

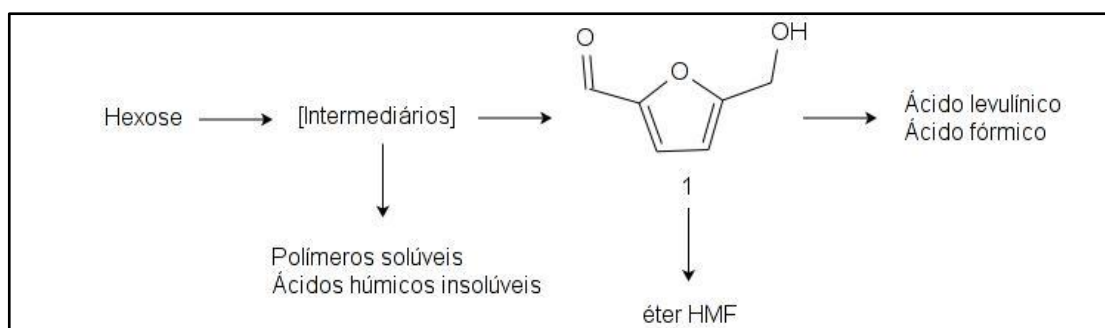


Figura 1.5 Esquema de desidratação de hexoses.

A formação do HMF é muito complexa, pois inclui uma série de reações laterais, que influenciam fortemente a eficiência do processo (LEWKOWSKI, 2001). A eficiência da reação de desidratação da frutose é avaliada pela seletividade ao HMF, definida como o número de moles de HMF produzido dividido pelo número de moles de frutose reagido (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). A decomposição em ácido levulínico e a polimerização em ácido húmico são os fatores mais importantes na diminuição do rendimento ao HMF. Estudos mostram que a reação de decomposição do açúcar em solução aquosa forma quatro grupos de produtos: de isomerização, de desidratação, de fragmentação e de condensação. Os processos aquosos e não aquosos geram cerca de 37 produtos, e a polimerização ocorre em ambos os meios (LEWKOWSKI, 2001).

DUMESIC *et al.* (2008) realizaram os experimentos com HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄ com pH mantido em 1,5 durante a reação, sendo a fase aquosa uma mistura de 5:5 água:DMSO (em massa) e a fase orgânica uma mistura de 7:3 de MIBC:2-butanol (em massa). Utilizando glicose (10% em massa) como reagente, os resultados mostraram que todos os ácidos testados apresentaram diferentes seletividades, com H₃PO₄ alcançando uma seletividade ao HMF de 48%. O ácido sulfúrico mostrou o mínimo de seletividade ao HMF (34%) e HCl teve uma

seletividade ao HMF de 41%. As conversões alcançadas pelos sistemas foram 47% para o HCl, 48% para o H_2SO_4 , e 36% para o H_3PO_4 . Embora o nível de acidez (pH 1,5) fosse constante para todos os sistemas, os sistemas produziram diferentes resultados para seletividade ao HMF.

Resultados similares foram encontrados quando a frutose foi utilizada como reagente (30% em massa) em solução aquosa, o H_3PO_4 alcançou uma seletividade ao HMF de 65%. O ácido sulfúrico apresentou 66% de seletividade ao HMF e o HCl teve uma seletividade ao HMF de 73%. As conversões alcançadas pelos sistemas foram 75% para o HCl, 80% para o H_2SO_4 e 65% para o H_3PO_4 (DUMESIC *et al.*, 2008).

A desidratação da frutose a HMF em água é geralmente não seletiva, no entanto rendimentos maiores que 90% são obtidos em presença de solventes apróticos tais como o dimetilsulfóxido (DMSO). A desidratação da frutose em presença de um catalisador de resina de troca iônica a 363 K em um sistema bifásico usando uma fase aquosa reativa modificada por DMSO e usando o metilisobutilcetona (MIBC) como solvente extrator, obteve com 50% de aumento do conteúdo de DMSO um aumento na seletividade ao HMF de 47% para 81% e o dobro da taxa de desidratação. Na presença de outro modificador aprótico, o N-metil-2-pirrolidona (NMP) observou-se um aumento na seletividade ao HMF a 85% para um nível de 60% em massa do NMP. Contudo, o NMP tem transporte mais alto para a fase orgânica se comparado ao DMSO, desse modo dificultando o procedimento de separação do HMF. A reação de desidratação também pode ser realizada sem nenhum catalisador na presença de 5:5 (em massa) água:DMSO a 393 K, com seletividade ao HMF de cerca de 77%. A mudança do solvente extrator para diclorometano (DCM) a 393 K, para a reação sem o catalisador, apresenta uma melhora de quatro vezes nas taxas de reação enquanto ainda alcançam 80% de seletividade ao HMF. Contudo, o transporte de DMSO no DCM é de cerca de 8,5% em massa comparado a 1,5% em massa na presença do MIBC, o que aumenta o custo de separação (CHHEDA e DUMESIC, 2007).

Utilizando fluidos sub- e supercrítico também é possível desidratar a frutose para produzir o HMF. A desidratação da frutose em uma mistura acetona/água (90:10) com ácido sulfúrico como catalisador, mostra que para concentrações do catalisador acima de 20 mmol/L, a seletividade ao HMF alcança um patamar de cerca de 75%, para um tempo de residência entre 80 s e 120 s, além de não haver influência da pressão sobre a seletividade ao HMF e a conversão. A seletividade ao HMF e a taxa de conversão aumentam com a diminuição das quantidades de água no meio reacional (BICKER *et al.*, 2003). Para a desidratação da frutose a HMF em água subcrítica, com catalisador heterogêneo de fosfato de zircônio, sob condições

operacionais dentro do reator 3,35 MPa e 240°C, obtém-se a melhor seletividade ao HMF, de aproximadamente 61% para cerca de 80% de conversão da frutose (1% em massa), operando-se com tempo de residência de 120 s e uma proporção catalisador/frutose de 1:2. Com o aumento do tempo de residência, o rendimento ao HMF inicialmente aumenta e então diminui devido a reações de polimerização (ASGHARI e YOSHIDA, 2006).

A aplicação de líquidos iônicos ácidos como catalisadores também resulta na desidratação da frutose a HMF, usando como fonte de aquecimento a irradiação de micro-ondas. Segundo BAO *et al.* (2008) a irradiação de micro-ondas fornece uma conversão mais efetiva para a desidratação da frutose que um banho térmico de óleo convencional, já que são necessários apenas 2,8% do tempo gasto para se obter nas mesmas condições reacionais a mesma conversão. O líquido iônico do tipo ácido de Lewis é mais efetivo para a desidratação da frutose a HMF que o líquido iônico do tipo ácido de Brönsted em termos de conversão da frutose e rendimento ao HMF. Assim, o aumento da temperatura também é favorável para o aumento de rendimento ao HMF. Líquidos iônicos ácidos imobilizados em sílica gel (ILIS) e sílica gel modificada com ácido, sob as condições reacionais investigadas, são catalisadores efetivos para a reação de desidratação da frutose a HMF, resultando em altas conversões (92,1–100%) e com rendimento médio ao HMF (60,2–70,1%). Embora o desempenho catalítico da sílica gel modificada com ácido para a reação de desidratação da frutose a HMF seja aproximadamente igual ao do ILIS, ela mostra capacidade inferior no que diz respeito ao uso do catalisador reciclado. O ILIS pode ser reutilizado no mínimo sete vezes sem perdas significativas na conversão da frutose e no rendimento ao HMF (BAO *et al.*, 2008).

A desidratação da frutose catalisada por ácido executada em microrreator em batelada a 90°C, usando cloreto de 1-H-3-metilimidazol (HMIM^+Cl^-), atuando como solvente e catalisador, fornece rendimento ao HMF de 92% alcançado na faixa de 15-45 min. A frutose é transformada em HMF com alto rendimento e sem decomposições adicionais e o produto pode ser completamente extraído da fase aquosa de maneira contínua com éter dietílico ou por etapas. Depois da extração com éter dietílico, o líquido iônico pode ser reciclado como está ou depois da remoção da água formada durante o curso da reação (MOREAU *et al.*, 2006).

Apesar dos vários sistemas catalíticos existentes para produção de HMF em solventes contendo componentes com alto ponto de ebulição – por exemplo, DMSO – para suprimir reações laterais (CHHEDA e DUMESIC, 2007), quantidades mínimas de tais componentes são prejudiciais à qualidade do combustível quando se visa tal aplicação, e a remoção destes componentes necessita de procedimentos de purificação de alta intensidade energética. HMF pode ser produzido em altos rendimentos pela desidratação catalisada por ácido inorgânico da

frutose em reator bifásico usando solventes com baixo ponto de ebulição os quais são excelentes componentes combustíveis. Desse modo elimina-se a necessidade de passos de separação caros para produzir a mistura combustível líquida final. A fase aquosa reativa no reator bifásico contém um catalisador ácido e um açúcar, e a fase extratora contém um solvente orgânico parcialmente miscível que continuamente extrai o produto HMF. É importante salientar que a adição de cloreto de sódio (NaCl) à fase aquosa melhora a divisão do HMF na fase extratora, e leva ao aumento do rendimento ao HMF sem o uso de solventes com alto ponto de ebulição. A adição de sal à fase aquosa resulta no maior aumento na razão extratora R, a capacidade da fase orgânica de extrair HMF da fase aquosa reativa, definida como a razão da concentração de HMF na camada orgânica pela concentração de HMF na camada aquosa. A razão extratora afeta diretamente a seletividade ao HMF, ou seja, a seletividade aumenta quando R aumenta indicando que uma remoção mais eficiente do HMF da fase aquosa previne reações laterais indesejáveis. Além disso, a presença do NaCl não afeta a seletividade ao HMF produzido especificamente a partir da frutose (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Ainda que vários solventes extratores possam gerar altas seletividades ao HMF, o uso de 1-butanol como solvente é vantajoso para aplicações biomássicas, já que solventes como o 2-butanol são obtidos de produtos derivados de petróleo, enquanto 1-butanol pode ser produzido pela fermentação de carboidratos derivados de biomassa. Também, ao contrário dos solventes insaturados tais como o tolueno ou MIBC, o 1-butanol é inerte no passo posterior do processo (hidrogenólise do HMF) proposto. A reação de desidratação usando 1-butanol numa fase aquosa saturada com NaCl mostrou um valor de R de 3,0 e uma seletividade ao HMF de 82%. Observou-se também que a seletividade ao HMF é independente da quantidade de ácido nos experimentos na faixa de concentrações de HCl de 0,01 a 0,25M (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

1.3.3 Os mecanismos de desidratação da frutose

Os mecanismos da transformação de um açúcar em HMF via desidratação são descritos para diferentes meios reacionais. Estudos mais antigos sobre o mecanismo foram realizados através da medição da taxa de desaparecimento da frutose, e não forneceram um detalhamento dos intermediários envolvidos na reação (AMASERAKA *et al.*, 2008).

Em uma investigação com base cinética, KUSTER e VAN DER BAAN (1977) mostraram que a taxa de desaparecimento da frutose e a formação de HMF são

essencialmente de primeira ordem em relação à frutose para reações realizadas em soluções aquosas de HCl 0,5 – 2M a 95°C. Além disso, seus estudos sugeriram o papel de um intermediário desprotonado (sem carga) na sequência de duas etapas de reação.

ANTAL *et al.* (1990) relataram mais tarde a ocorrência da reação em solução aquosa de H₂SO₄ 2mM a diferentes temperaturas e pressões, monitorando as concentrações de D-frutose, e os produtos-chave, o ácido levulínico, ácido fórmico, furfural e HMF. Os autores propuseram um mecanismo que envolve um cátion frutofuranosil como um intermediário chave (Figura 1.6).

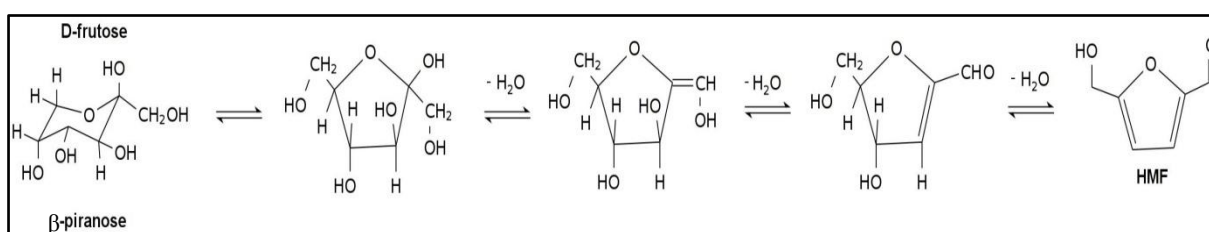


Figura 1.6 Representação esquemática das via reacional para desidratação catalisada por ácido da frutose. Estruturas entre chaves correspondem a espécies representativas.

Segundo ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2006), a desidratação da frutose em presença de um catalisador ácido produz HMF e vários subprodutos, ocorrendo por duas vias distintas, através de intermediários de cadeia aberta ou de intermediários cíclicos frutofuranosídicos. MOREAU *et al.* (1996) afirmaram que devido à presença de pequenas quantidades de glicose e manose resultantes de isomerização de frutose, parece mais conveniente considerar a rota acíclica como o mais provável para a desidratação da frutose com um intermediário chave, o 1,2-enediol. A presença do 1,2-enediol conta para a isomerização da frutose em manose e glicose, como mostra a Figura 1.7.

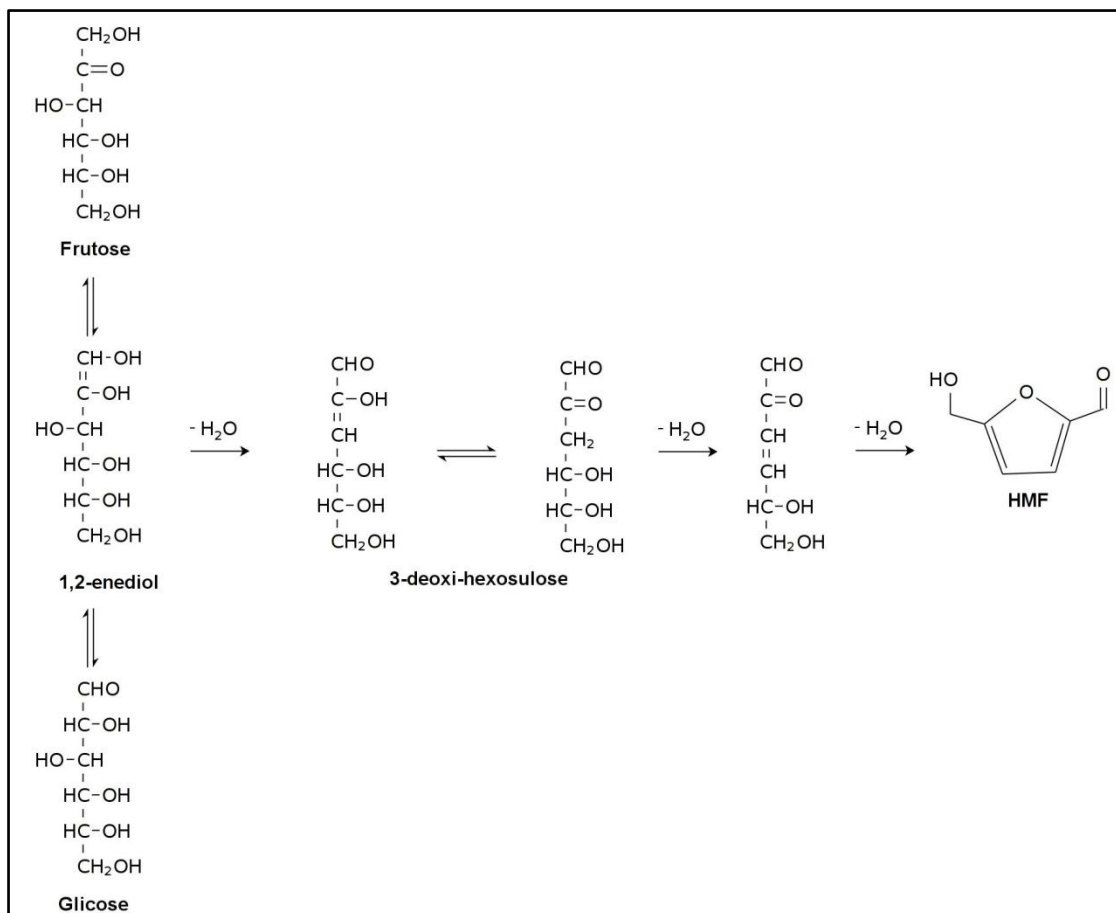


Figura 1.7 Esquema da desidratação da frutose segundo Moreau *et al.* (2006)

TYRLIK *et al.* (1999), por sua vez, observaram uma certa acidez do sistema enquanto a glicose era desidratada em presença de etanol e sais de alumínio. Concluíram que prótons podiam também estar sendo produzidos durante a reação e, indicaram o esquema sugerido por KRUPIENSKII (Figura 1.8) para descrever a interação da glicose e suas transformações.

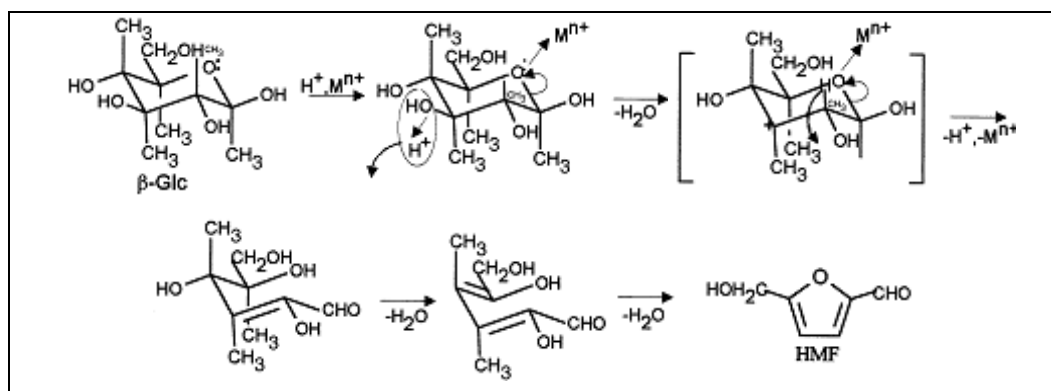


Figura 1.8 Mecanismo de desidratação da glicose sobre influência de M^{n+} e de H^+ (KRUPIENSKII, 1978).

AMASERAKA *et al.* (2008) estudaram a composição anomérica da frutose em dimetilsulfóxido (DMSO). Ao aquecer a solução da temperatura ambiente até 150°C observaram um pequeno aumento da forma α -furanose proveniente do tautômero β -piranose. Adicionalmente, uma pequena quantidade da forma α -piranose também foi observada a 150°C. Destas observações, propuseram um mecanismo de desidratação da frutose em HMF e em DMSO a 150°C, onde o solvente atua como catalisador (Figura 1.9). Os pesquisadores ainda identificaram um intermediário da reação, o (4R,5R)-4-hidroxi-5-hidroximetil-4,5-dihidrofurano-2-carbaldeído, usando espectros ^1H e ^{13}C RMN das amostras durante a reação.

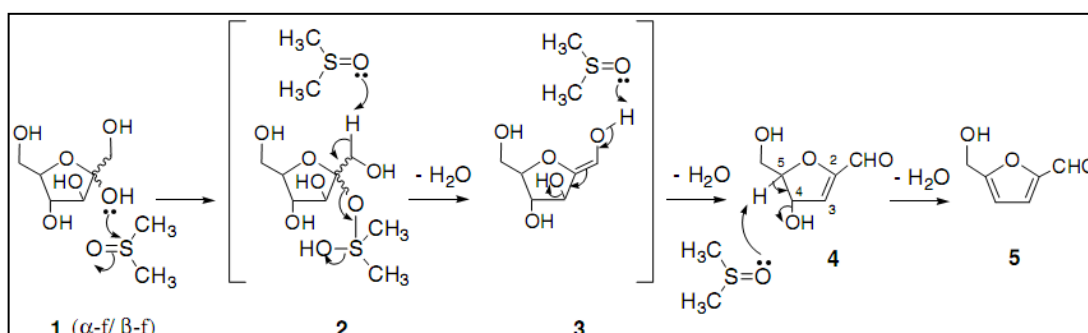


Figura 1.9 Mecanismo proposto por AMASERAKA *et al.* (2008) para a desidratação das formas furanose (α , β) da frutose a HMF em DMSO a 150°C.

De maneira geral, os mecanismos propostos pelos pesquisadores apresentam espécies intermediárias representativas. A estes intermediários pode-se atribuir um tempo de vida muito curto por causa da sua alta reatividade. Considerando também que estas espécies estão presentes em baixas concentrações, pode-se admitir um pseudo estado estacionário, no qual a taxa de formação do intermediário ativo é considerada ser igual à sua taxa de desaparecimento (FOGLER, 1999).

1.4 A síntese do 2,5-dimetilfurano (DMF)

O 2,5-dimetilfurano (DMF) pode ser produzido por hidrogenólise catalítica do HMF (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). O mecanismo principal das reações de hidrogenólise inclui a ruptura das ligações tipo C – C, seguida da introdução de hidrogênio. O rompimento das ligações C – O ocorrendo na presença de hidrogênio, permitindo obter DMF a partir do HMF. As reações de hidrogenólise são exotérmicas e podem ser catalisadas por vários metais de transição.

Fatores relacionados à estrutura molecular do reagente e às atividades dos catalisadores governam as eficiências dos processos de produção do DMF. As probabilidades de ruptura de cada uma das ligações de uma molécula do HMF não são iguais, conquanto os metais difiram consideravelmente na atividade de rompimento dessas ligações. Co, Ru, Ni e Rh promovem o rompimento da ligação terminal do HMF com uma tendência de rompimentos múltiplos das ligações internas dos hidrocarbonetos em temperaturas moderadas (CHIMENTÃO, 2002).

1.4.1 Catalisadores para hidrogenólise

A natureza do metal ativo, o tamanho da partícula, o suporte e a adição de promotores são exemplos de fatores que exercem influência no desempenho do catalisador (ASEDEGBEGA-NIETO *et al.*, 2006). Processos em meio hidrogenantes têm recorrido a fases ativas cujas classificações em termos da condutividade elétrica dos materiais estão listadas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 Classificação das fases ativas do catalisador

Classe	Condutividade	Reações	Exemplos
Metais	Condutores	Hidrogenação	Fe, Ni, Pt
		Hidrogenólise	Pd, Cu, Ag
Óxidos e Sulfetos	Semicondutores	Hidrogenação Seletiva	NiO, ZnO, CuO
		Hidrogenólise	Cr ₂ O ₃ , MoS ₂ , MnO ₂
Óxidos	Isolantes	Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
		Isomerização	Zeólitas

1.4.1.1 Catalisadores monometálicos

Na preparação de catalisadores suportados deve-se observar se a fase ativa está em uma forma dispersa, resultando em uma alta área específica e máxima atividade específica. O componente ativo é depositado sobre a superfície do suporte, não apenas dispersando o metal, mas aumentando a estabilidade térmica e assim, a vida útil do catalisador.

1.4.1.1.1 Sistemas catalíticos de cobre

As formulações dos catalisadores Cu/Al₂O₃ ocorrem segundo o teor de metal e sofrem influência da temperatura de calcinação. Para baixos conteúdos de cobre (<8~10% em massa de Cu sobre 200 m²/g de suporte γ -Al₂O₃), o cobre está presente como uma fase bem dispersa sobre a superfície do suporte. Para altos conteúdos de cobre (>10% em massa de cobre), CuO cristalino é formado sobre o suporte alumina. A dispersão do cobre diminui em função do seu teor (PARK; LEDFORD, 1998). Estes resultados são consistentes com trabalhos anteriores de FRIEDMAN *et al.* (1978 apud PARK; LEDFORD, 1998), que mostraram uma capacidade de suporte de várias γ -aluminas para dispersão da fase cobre superficial de aproximadamente 4% em massa de Cu/ 100m²/g de suporte. STROHMEIER *et al.* (1985 apud PARK; LEDFORD, 1998) também reportam que 9-10% em massa de cobre (para 195m²/g de γ -alumina) é o máximo conteúdo de cobre que pode ser acomodada como uma fase superficial.

PANTALEO *et al.* (2009) estudaram a influência da temperatura de calcinação em catalisadores Cu/Al₂O₃ contendo 5% de cobre. A impregnação do suporte com o óxido de cobre provocou uma diminuição da área, da largura média dos poros e do volume poroso com respeito ao suporte puro em todas as temperaturas testadas. Na amostra calcinada a 750°C houve uma diminuição do tamanho dos poros em relação à amostra calcinada a 500°C. A calcinação a 1000°C causou uma profunda modificação nas propriedades texturais, obteve-se uma drástica sinterização da superfície, comprovada pela área muito menor em relação às outras amostras. Avaliações térmicas no processo seguinte de redução, indicaram que a amostra calcinada a 500°C exibiu apenas um pico de redução a 236°C, atribuído à redução dos cristalitos de CuO dispersados sobre a superfície do catalisador. A amostra calcinada a 750°C é similar a de 500°C com pico de redução a 230°C; enquanto a amostra calcinada a 1000°C apresentou um pequeno pico a 203°C, atribuído a redução do CuO bem dispersado ainda presente depois da calcinação à temperatura elevada, e um pico intenso a 395°C, devido a íons Cu²⁺ que interagiram quimicamente com a superfície do suporte. Os testes catalíticos na oxidação do CO mostraram que o aumento da temperatura de calcinação afetou negativamente a atividade devido à sinterização da superfície e à formação de menos fase ativa.

Catalisadores de cobre são suscetíveis à sinterização térmica por um processo de migração na superfície e isto é notavelmente acelerado pela presença de traços de cloreto. As temperaturas operacionais devem ser restritas, geralmente abaixo de 300°C quando a longevidade do catalisador é importante, na produção de grandes volumes de catalisador. O

envenenamento dos catalisadores de cobre com cloreto pode operar por mecanismos paralelos, onde cloro adsorvido que pode bloquear ou modificar sítios catalíticos. O baixo ponto de fusão e a alta mobilidade superficial do cloreto de Cu (I) significam que até mesmo quantidades extremamente pequenas de haletos de cobre são suficientes para fornecer espécies móveis que aceleram a sinterização dos catalisadores de cobre (TWIGG; SPENCER, 2001).

MAIA *et al.* (2007) prepararam catalisadores monometálicos com 5% de cobre e bimetálicos com teores em massa de 5% e 15% de níquel e de 2,5% e 5% de cobre suportados em γ -alumina. De todos os catalisadores, o único que apresentou formação de eteno (produto da desidratação) foi o 5%Cu/Al₂O₃, devido à baixa cobertura da superfície da alumina, proporcionada pelo baixo teor de cobre adicionado.

A hidrogenólise do HMF usando CuCrO₄ mostrou rendimento de 61% (definido como o produto da seletividade e da conversão) ao DMF. Contudo, níveis mínimos de íons cloreto no solvente (introduzidos durante o passo de desidratação e não completamente removidos durante o passo de evaporação) desativaram significativamente o catalisador CuCrO₄ (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

1.4.1.1.2 Sistemas catalíticos de rutênio

O rutênio é o metal mais ativo nas hidrogenações de carboidratos, tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea (HEINEN *et al.*, 2000). O rutênio é particularmente ativo para a hidrogenação de soluções aquosas de açúcares em polióis (por exemplo, glicose em sorbitol) e mantém sua atividade por um longo período (KLUSON; CERVENY, 1995).

VAN GORP *et al.* (1999) compararam catalisadores contendo 5% de rutênio suportado em carvão ativado de origens diversas na hidrogenação da glicose e concluíram que independente da origem do suporte o rendimento ao sorbitol ficava entre 97,5 e 99,3%. CREZEE *et al.* (2003) estudaram a hidrogenação da glicose com o catalisador 5% Ru/C que mostrou uma alta seletividade ao sorbitol (>98%). O subproduto identificado foi o manitol (máximo 2%) formado a partir de uma fração de glicose isomerizada em frutose, subsequentemente hidrogenada a sorbitol e manitol.

Em resumo, catalisadores de rutênio são ativos ao ponto de não permitirem, nas reações de hidrogenação, que o suporte atue sobre o substrato, impedindo a desidratação do açúcar (no caso do catalisador rutênio suportado em alumina).

1.4.1.2 Catalisadores bimetálicos

A motivação geral para a preparação e estudo de catalisadores bimetálicos é alterar a seletividade de um metal altamente ativo pela inclusão de um segundo metal menos ativo. O metal primário é considerado o componente “ativo” enquanto o metal secundário é selecionado por ter a capacidade de induzir uma seletividade pronunciada na reação catalítica (JANSEN *et al.*, 1996). ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2007) desenvolveram um catalisador de cobre-rutênio suportado em carvão ativado (CuRu/C) para aliviar o envenenamento do catalisador de cobre. O catalisador de rutênio suportado em carvão é resistente à desativação em presença de íons cloreto; contudo, este catalisador converte HMF primariamente a 2,5-dihidroxi-4-metil-2,5-dihidrotetrahydrofurano. Como cobre e rutênio são imiscíveis (ASEDEGBEGA-NIETO *et al.*, 2006; JANSEN *et al.*, 1996; ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007), e o cobre tem uma energia superficial mais baixa que o rutênio, a mistura deles criaria um sistema de duas fases no qual a fase cobre reveste a superfície da fase rutênio. Assim, supõe-se que um catalisador CuRu/C pode exibir o comportamento do cobre na hidrogenólise combinado com a resistência ao cloreto do rutênio (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007). Cataliticamente, o dióxido de rutênio é usado para oxidação de hidrocarbonetos e para hidrogenação e desidrogenação de alcanos. O óxido de cobre é usado para oxidação de hidrocarbonetos, desidratação, desidrogenação de alcoóis, e redução de aldeídos. O sistema bimetálico é tipicamente usado para hidrogenólise, desidrogenação, e oxidação de hidrocarbonetos (JANSEN *et al.*, 1996).

Hipóteses sobre a interação entre cobre e rutênio em catalisadores bimetálicos supõem que conjuntos de átomos de rutênio cobertos por partículas de cobre foram evidenciadas por JANSEN *et al.* (1996) que destacaram o cobre podendo crescer pseudomorficamente acima da superfície do rutênio com tensão elástica muito pequena. Baseando-se em resultados obtidos por quimiossorção de H₂ realizada numa série de catalisadores cobre-rutênio pode-se dizer que a adição de cobre ao catalisador de rutênio (mantendo o conteúdo de rutênio) leva à diminuição no número de átomos de rutênio expostos na superfície (ASEDEGBEGA-NIETO *et al.*, 2006).

As propriedades catalíticas dos sistemas bimetálicos variam vastamente dependendo da preparação, das características do suporte, e da aplicação catalítica; isto é, efeitos variáveis na atividade e seletividade são observados para oxidação e redução. O método de preparação desses materiais tem um papel crítico na definição da atividade e seletividade dos catalisadores CuRu/Al₂O₃. Estudos foram realizados para materiais preparados pelo método

úmido incipiente, empregando dois procedimentos diferentes de deposição: (i) simultânea (ou co-impregnação) – a solução impregnante contendo os dois sais metálicos $\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são adicionados ao suporte – e (ii) por etapas – divide a adição da solução impregnante em dois passos: uma solução do metal é adicionada ao suporte, seca (100°C por 10h), e então calcinada (300°C por 12h), a segunda solução do metal é então adicionada e os tratamentos finais térmicos são realizados (JANSEN *et al.*, 1996).

Para os catalisadores bimetálicos, a adição de rutênio muda a atividade e a seletividade da redução do reagente. Nos catalisadores onde rutênio foi adicionado por último na ordem de deposição ($\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ru}$), a atividade catalítica foi eliminada, provavelmente devido ao bloqueio dos sítios pelo rutênio. Nestes casos pode ocorrer agregação com parte da superfície coberta, possivelmente o cobre serviu como sítio de “nucleação” para o metal secundário. Quando o rutênio está em sua forma metálica (Ru^0) a atividade do catalisador é perdida. Quando o cobre é depositado por último ($\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cu}$) na preparação, o catalisador é mais ativo que o material $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puro. Na deposição simultânea dos catalisadores ($\text{RuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) a atividade foi razoável, e a seletividade foi significativamente diferente daquelas dos outros catalisadores. O tempo de vida do catalisador puro $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é ampliado quando rutênio é adicionado ao material. O dióxido de rutênio parece estabilizar o catalisador permitindo a ele ser mais eficiente por um tempo significativamente mais longo que aquele visto no material cobre puro. Isto pode ser devido à capacidade do rutênio de transferir hidrogênio, permitindo uma formação mais eficiente dos produtos quando comparado ao catalisador de cobre puro. Isto também diminui o envenenamento redutivo da superfície pela formação do coque durante a reação de hidrogenólise de hidrocarbonetos (JANSEN *et al.*, 1996).

ASEDEGBEGA-NIETO *et al.* (2006) reportam o estudo de uma série de catalisadores cobre-rutênio preparados pelo método da co-impregnação. Observou-se que todos os catalisadores pertencentes a esta série bimetálica não sofrem interações fortes o suficiente para formar ligas. Apenas um catalisador mostra um comportamento diferente nesta série, aquele com mais baixo conteúdo de cobre, 2%Ru:0,3%Cu. Neste catalisador os dois metais parecem estar intimamente em contato, enquanto que nos outros catalisadores pertencentes a esta série ambos os metais parecem estar segregados. No geral, os resultados obtidos para a hidrogenação com os catalisadores bimetálicos pertencentes à série cobre-rutênio são próximos daqueles obtidos para o catalisador monometálico Ru. Análises mostram que nestes catalisadores, o estado de oxidação do cobre é metálico Cu^0 .

1.4.2 Processos de produção do 2,5-dimetilfurano (DMF)

A hidrogenólise do HMF em fase líquida usando um catalisador CuRu/C 3:1 (razão atômica) produziu rendimentos de 71% ao DMF, 4% ao álcool furfurílico, e 12% aos intermediários. O mesmo catalisador usado pela segunda vez com uma solução purificada de 1-butanol contendo $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl gerou rendimentos de 61% ao DMF, 4% ao álcool furfurílico, e 20% aos intermediários. Assim, embora CuRu/C seja afetado em algumas proporções pela presença de íons cloreto, seu desempenho foi marcadamente superior ao do CuCrO₄ (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Alternativamente, como o NaCl (proveniente da etapa de desidratação) não evapora, experimentos de hidrogenólise em fase vapor realizados usando um reator de fluxo para eliminar efeitos de íons cloreto no CuRu/C 3:2, apresentaram rendimentos de 76-79% ao DMF e aproximadamente 5% de intermediários para 1,5% e 10% (em massa) de alimentações de HMF. Segundo os autores, embora o processo em fase vapor necessite vaporização da alimentação, ele oferece múltiplos benefícios. Comparado ao processo em fase líquida, não houve geração de subprodutos, formaram-se poucos intermediários, processando-se soluções diluídas e concentradas de HMF. Também puderam ser utilizados outros solventes sem alterar a seletividade já que os mesmos rendimentos foram obtidos quando se usou 1-butanol e 1-hexanol. Quanto à desativação do catalisador, embora o catalisador se desative lentamente depois de processar uma quantidade de HMF equivalente a 1,7 vezes a sua massa, ele pode ser regenerado completamente por fluxo de hidrogênio na temperatura da reação (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O passo final de produção do DMF envolve a sua separação do solvente e dos intermediários da reação. Os componentes mais voláteis (DMF, 2-metilfurano e água) podem ser separados do solvente e dos intermediários por destilação; a última corrente pode ser então reutilizada no reator de hidrogenólise. Na condensação, os produtos hidrofóbicos DMF e 2-metilfurano separam-se espontaneamente da água (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O DMF pode ainda ser hidrogenado a 2,5-dimetiltetrahidrofurano com catalisador de rutênio. O 2,5-dimetiltetrahidrofurano contém uma razão hidrogênio para carbono maior que o DMF, que se traduz em um maior conteúdo energético. Além disso, o 2,5-dimetiltetrahidrofurano pode fornecer uma estabilidade adicional na estocagem por períodos maiores, pois ele contém o anel furano completamente hidrogenado (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007).

1.4.3 O mecanismo de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2007) descrevem que o mecanismo de hidrogenólise do HMF para produzir DMF ocorre pela remoção de dois átomos de oxigênio, na forma de moléculas de água, por meios dos intermediários 2,5-dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurano, conforme mostra a Figura 1.10.

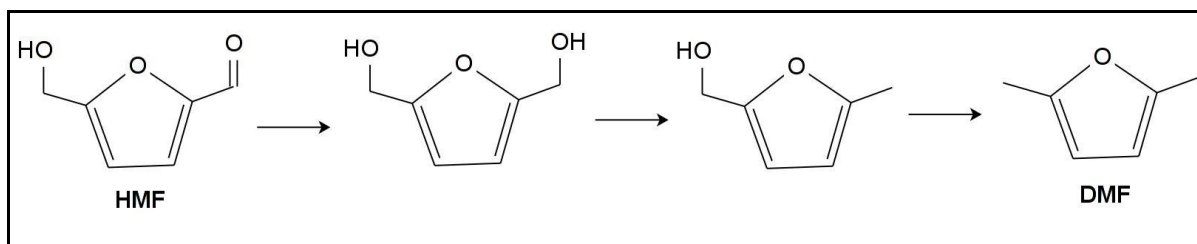


Figura 1.10 Esquema da hidrogenólise do HMF segundo Román-Leshkov *et al.* (2007).

O mecanismo apresentado é composto por intermediários estáveis, mas que em presença de excesso de hidrogênio levam ao produto final, DMF.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do processo de produção de intermediários químicos, detentores de potencial para usos como combustíveis, tendo como base carboidratos da biomassa, recorreu à utilização de materiais incluindo matérias-primas (monossacarídeos), reagentes (ácidos, sais), catalisadores e padrões cromatográficos. Métodos de processamento em batelada, homogêneo e heterogêneo catalíticos, foram aplicados. Avaliações e acompanhamentos recorreram às preparações de catalisadores e análises cromatográficas.

2.1 Materiais

Os recursos materiais utilizados situaram-se nas categorias de reagentes e dispositivos operacionais, assim relacionados:

Reagentes

- Monossacarídeos: D (+) glucose anidra P.A. e D-frutose puríssima (Levulose) (Vetec Química Fina);
- Ácidos: clorídrico [HCl] (P.A., 37%, Fmaia), fosfórico [H₃PO₄] (P.A., 85%, Reagen) e sulfúrico [H₂SO₄] (P.A., 98%, Dinâmica);
- Sais precursores: nitrato de cobre II P.A. trihidratado [Cu(NO₃)₂·3H₂O] (Vetec Química Fina) e cloreto de rutênio III hidratado [RuCl₃·xH₂O] (teor mínimo de rutênio 35%) (Sigma-Aldrich);
- Suportes: carvão ativado (Carbomafra S. A.) e alumina (Oxiten);
- Padrões cromatográficos: 5-(hidroximetil)-furfural (99%, Sigma-Aldrich) e 2,5-dimetilfurano (99%, Sigma-Aldrich);
- Fases móveis: acetonitrila [CH₃CN] (UV/HPLC, Dinâmica) e metanol [CH₃OH] (UV/HPLC, Dinâmica);
- Hidróxido de cálcio P.A. [Ca(OH)₂] (Vetec Química Fina).

Dispositivos operacionais

- Reator descontínuo pressurizado, modelo PARR 4531 com capacidade de 1L, acoplado a um controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843 (Figura 2.1);
- Estufa com circulação de ar (CienLab);

- Forno (Lindberg/BlueM);
- Sistemas Cromatográficos:
 1. Cromatógrafo Varian ProStar, detector de índice de refração modelo 350 RI, coluna HPX-87H (300 mm x 7,8 mm d.i., 9 μ m; Aminex), interface Varian Star;
 2. Cromatógrafo Varian ProStar, detector de UV modelo PDA 335, coluna C18 aço inox (250 mm x 4,6 mm d.i., 5 μ m; Varian), interface Varian Star;
 3. Cromatógrafo Shimadzu Prominence, detector de UV/Visível modelo SPD-20A, coluna C18 fase reversa (150 mm x 4 mm d.i., 5 μ m; Phenomenex) e interface LCSolution;
- Purificador de água (Purelab ultra);
- Quantachrome Nova do Laboratório de Materiais do ITEP;
- Difratorômetro de raios-X Siemens D-5000 do Departamento de Física da UFPE;
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM-EDX) JEOL JSM 5900 do Departamento de Física da UFPE;

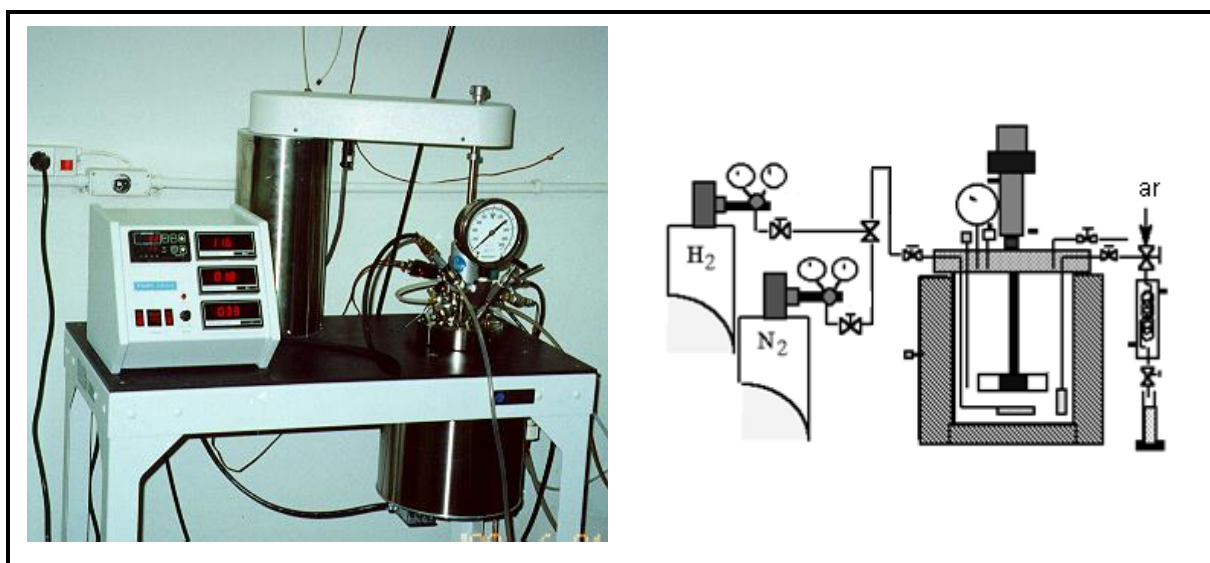


Figura 2.1 Reator descontínuo pressurizado, modelo PARR 4531 com controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843

2.2 Preparação e caracterização dos catalisadores

Foram preparados os catalisadores monometálicos de cobre ou rutênio suportados sobre alumina e o catalisador bimetálico de cobre e rutênio suportado sobre carvão ativado.

2.2.1 Preparação dos catalisadores monometálicos Cu/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃

Os catalisadores bifuncionais contendo alumina foram preparados pelo método da impregnação úmida incipiente. Para o catalisador contendo cobre, o sal precursor utilizado foi Cu(NO₃)₂·3H₂O. Para o catalisador contendo rutênio o sal precursor usado foi RuCl₃·xH₂O. Os catalisadores preparados continham teores variados de cobre (1,3%, 5% e 10% em massa) e 1% de rutênio. O processo de impregnação ocorreu num agitador magnético sob agitação contínua e à temperatura ambiente durante 48h. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C durante 24h.

Após a secagem o material foi submetido à calcinação em reator de leito fixo aquecido a 500°C por 5 horas em atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio). A vazão de gás inerte foi mantida a aproximadamente 100 mL·min⁻¹ durante o processo. Depois de calcinado, o catalisador foi reduzido em presença de hidrogênio a 236°C e vazão de aproximadamente 100 mL·min⁻¹ por um período de 3h.

2.2.2 Preparação do catalisador bimetálico CuRu/C

O catalisador bimetálico de cobre e rutênio suportado em carvão ativado foi preparado pelo método da impregnação úmida incipiente. Os sais precursores utilizados foram o Cu(NO₃)₂·3H₂O e RuCl₃·xH₂O, enquanto o carvão ativado foi fornecido pela Carbomafra S. A. O catalisador preparado previa composição de 1% de rutênio e 1,9% de cobre (em massa), o que fornece um catalisador de razão molar 3:1 de Cu:Ru.

A deposição aconteceu em duas etapas: primeiro, uma solução aquosa de RuCl₃ foi adicionado ao suporte, o processo de impregnação ocorreu em presença de um agitador magnético sob agitação contínua e à temperatura ambiente durante 48h. Na sequência, o material foi seco em estufa a 60°C por 24h, e então reduzido em reator de leito fixo aquecido por forno termicamente isolado a 500°C por 3 horas, com uma vazão de gás hidrogênio de aproximadamente 100 mL·min⁻¹. Em seguida, uma solução de Cu(NO₃)₂ foi adicionada ao catalisador, impregnado por 48h a temperatura ambiente, seco em estufa a 60°C por 24h, calcinado a 500°C por 5h com fluxo de gás inerte (nitrogênio) mantido a aproximadamente 100 mL·min⁻¹. Finalmente procedeu-se a redução a 236°C por 3h com a vazão de hidrogênio mantida a 100 mL·min⁻¹.

2.2.3 Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores preparados foram analisadas as propriedades texturais, estruturais e a formação da fase ativa, utilizando os métodos BET, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) para as amostras preparadas.

Amostras dos catalisadores após redução foram submetidas à análise de área e volume poroso pela técnica de BET. A área dos catalisadores foi determinada através da adsorção de N_2 a 77 K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,1 g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 150°C sob vácuo por 48 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido.

A análise de difração de raios-X dos catalisadores reduzidos foi utilizada para determinação da cristalinidade dos materiais. As análises foram realizadas no equipamento da Siemens modelo D-5000 utilizando-se uma fonte de radiação de cobre $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ com voltagem de 40kV, corrente de 30MA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 10 a 100° com velocidade de varredura de 0,02°/s.

A análise de microscopia eletrônica de varredura permite a investigação da morfologia dos catalisadores, através da construção da imagem ponto a ponto e, quando acoplada ao EDX, permite a obtenção de informações superficiais, por executar um mapeamento elementar da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte. O espectro de raios-X consiste de uma série de picos representativos do tipo e da quantidade de cada elemento na amostra. As análises de EDX com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOUL JSM 5900 ao qual está acoplado um analisador dispersivo de energia.

2.3 Desenvolvimento do processo de produção do 2,5-dimetilfurano (DMF)

A produção do DMF a partir de um carboidrato (frutose ou glicose) foi desenvolvida de duas rotas:

- rota 1 (em duas etapas consecutivas), desidratação do açúcar utilizando como catalisador uma solução diluída de um ácido inorgânico seguida por hidrogenólise do produto da desidratação (HMF) em presença do catalisador CuRu/C e,

- rota 2 (em uma etapa), com a formação do produto DMF ocorrendo simultaneamente pela desidratação do monossacarídeo em presença da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e hidrogenólise do intermediário de reação, HMF, pelo cobre metálico. Previamente foi avaliada a ação desidratante da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para então utilizar o cobre impregnado no suporte.

2.3.1 Operação em duas etapas. Desidratação catalisada por ácido inorgânico

Para a desidratação catalisada por ácido da frutose foram realizados testes preliminares para escolha do ácido, em seguida foram realizadas avaliações em maior escala num reator pressurizado.

2.3.1.1 Testes preliminares

Inicialmente foram realizados testes com diferentes ácidos inorgânicos (H_2SO_4 , H_3PO_4 e HCl) a fim de se avaliar suas eficiências na desidratação da frutose. Os ensaios em escala maior previstos para serem realizados num reator de aço inoxidável indicam a escolha do ácido fosfórico, desde que fosse tão eficiente quanto os outros ácidos testados. Sua indicação deveu-se ao seu potencial de reagente não corrosivo para o vaso reacional em aço inox.

Num experimento genérico, o ácido inorgânico foi adicionado a uma solução contendo $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de frutose, a reação foi realizada a pH 1,75; o reator usado nos ensaios consistiu de um frasco de penicilina lacrado. Do seu interior foi retirado o ar com o auxílio de uma seringa e em seguida 2 mL da mistura reacional foram injetados. O reator foi colocado num banho de óleo para pré-aquecimento a 80°C por 2 min, e então transferido para um banho de óleo a 180°C por cerca de 2 min. A amostra foi resfriada à temperatura ambiente para posterior análise.

2.3.1.2 Desidratação em reator pressurizado

Os experimentos em maior escala foram realizados num reator descontínuo pressurizado, modelo PARR 4531 com capacidade de 1L, acoplado a um controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843, com controle de pressão e agitação. As reações ocorreram sob atmosfera inerte (N_2) para que fosse mantida a solução na fase líquida.

O reator operou em batelada para a fase líquida e para a fase gasosa. Durante a operação, o gás nitrogênio foi introduzido através de uma válvula, localizada no topo do

reator, acoplada a um tubo poroso imerso na solução. A pressão foi medida por meio de um transdutor. O controlador de temperatura do sistema do tipo PID (PARR 4843) foi conectado a dois termopares. Durante toda a reação uma válvula solenóide controlou o fluxo de água através de uma serpentina imersa na fase líquida, para manter o sistema isotérmico. A agitação foi realizada por um agitador mecânico que contribuiu para homogeneizar o meio reacional.

Para realização do experimento, 500 mL de uma solução aquosa de frutose (40, 60 ou 70 g·L⁻¹) e 9,1 g·L⁻¹ de ácido fosfórico (H₃PO₄, pH 1,75) foram adicionadas ao reator e mantidos à pressão, temperatura e agitação constantes de 17,6 bar, 150°C e 500 rpm, respectivamente. Em condições ambiente (1 bar, 27°C) o gás foi injetado no reator por alguns minutos para purgar o sistema. Em seguida, deu-se início ao aquecimento, sob agitação e mantendo-se a pressão de nitrogênio em torno de metade da pressão operacional até que a temperatura atingisse o valor de operação. Ao atingir a temperatura desejada, ajustava-se a pressão para o valor desejado e depois de estabelecidas todas as condições operacionais iniciou-se a coleta das amostras, sendo esta considerada o tempo zero. As amostras foram então coletadas a cada 15 min na primeira hora de reação e a cada 30 min durante o restante da corrida. No total foram colhidas de 7 a 12 amostras por reação, dependendo da temperatura utilizada. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, filtradas e analisadas.

O produto final da reação foi filtrado e armazenado sob refrigeração em frasco opaco sob o abrigo de luz, para evitar a oxidação do HMF.

2.3.2 Operação em duas etapas. Hidrogenólise catalítica do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Inicialmente, a solução contendo HMF obtido pela desidratação catalisada por ácido fosfórico foi diluída para a concentração desejada. Em seguida, adicionava-se uma solução de Ca(OH)₂ até atingir o pH 7. Nesse ponto houve formação do sal Ca₃(PO₄)₂ que é insolúvel em água. A solução neutralizada foi colocada em repouso para decantação do precipitado. Após a precipitação, a solução foi filtrada e 500 mL foram adicionados ao reator juntamente com 5g de catalisador CuRu/C. Diferentes concentrações iniciais foram utilizadas.

O reator foi selado e purgado com hidrogênio até alcançar a pressão inicial de 6,8 bar. Quando a temperatura de operação foi alcançada, a pressão foi ajustada com a adição de gás hidrogênio até a pressão de operação. As reações de hidrogenólise foram realizadas a 100°C, com pressão final de 32,3 bar por 1-2h, com agitação mantida a 400 rpm. O reator de leito de

lama operava em batelada para as fases sólida e líquida e de forma semicontínua para a fase gasosa.

As amostras foram coletadas a cada 15 min na primeira hora de reação depois de estabelecidas as condições operacionais da reação e a cada 30 min durante o restante da corrida. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, filtradas e analisadas.

2.3.3 Operação em uma etapa. Avaliação da atividade desidratante da γ -Al₂O₃

A γ -Al₂O₃ foi avaliada no reator de leito de lama pressurizado, modelo PARR 4531 com capacidade de 1L, acoplado a um controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843, e um controle de pressão e agitação, no qual se processavam as reações de desidratação de soluções puras do carboidrato (frutose ou glicose). As reações ocorreram sob atmosfera inerte (N₂) para que os efeitos desidratantes da alumina pudessem ser estudados sem interferências de reações laterais, e se mantivesse a solução em fase líquida.

As avaliações com diferentes temperaturas e pressões tiveram como objetivo determinar as condições que oferecessem maior produção do HMF numa temperatura máxima, sem que houvesse polimerização de grande quantidade do açúcar.

Para realização do experimento, 500 mL de uma solução aquosa contendo 40 g·L⁻¹ do açúcar e 10 g de γ -Al₂O₃ foram adicionados ao reator e mantidos a pressão, temperatura e agitação (500 rpm) constantes. As condições experimentais utilizadas nos testes foram: temperaturas de 150°C, 170°C e 190°C e pressão (N₂) de 34,5 bar e 51,7 bar. A duração da reação foi de 1h, 2,5h e 5h para as temperaturas de 150, 170 e 190°C, respectivamente. As amostras foram coletadas a cada 15 min na primeira hora de reação e a cada 30 min durante o restante da corrida. No total foram colhidas de 7 a 12 amostras por reação, dependendo da temperatura utilizada. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, filtradas e analisadas.

2.3.4 Operação em uma etapa. Desidratação e hidrogenólise simultâneas

Os catalisadores monometálicos da série Cu/Al₂O₃ foram avaliados no reator de leito de lama pressurizado, modelo PARR, no qual se processavam as reações de desidratação e hidrogenólise simultâneas de soluções puras do carboidrato (frutose ou glicose).

Para realização do experimento, 500 mL de uma solução aquosa contendo $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do açúcar e 10 g de catalisador foram adicionados ao reator e mantidos a pressão, temperatura e agitação (500 rpm) constantes. As reações foram realizadas com temperatura de 170°C e pressão (H_2) de 34,5 bar por 2,5h. As amostras foram coletadas a cada 15 min na primeira hora de reação e a cada 30 min durante o restante da corrida, no total foram colhidas de 9 amostras por reação. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, filtradas e analisadas.

2.4 Análises dos meios reacionais

Os meios reacionais líquidos foram caracterizados qualitativa e quantitativamente por cromatografia em fase líquida de alta eficiência. O método de cálculo utilizado foi a padronização externa.

2.4.1 Determinação das concentrações de carboidratos

Para quantificação das concentrações de açúcares nas amostras utilizou-se o sistema cromatográfico 1.

Condições operacionais:

Temperatura da coluna – 50°C

Fase móvel – solução de H_2SO_4 ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) preparada com água ultrapura

Fluxo – $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4.2 Determinação das concentrações de 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Para quantificação das concentrações de HMF nas amostras foi utilizado o sistema cromatográfico 2. A detecção foi realizada a 283 nm.

Condições operacionais:

Temperatura da coluna – $22\pm 2^\circ\text{C}$

Fase móvel – CH_3CN :água (5:95, v/v) preparada com água ultrapura

Fluxo – $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4.3 Determinação das concentrações de 2,5-dimetilfurano (DMF)

Para quantificação das concentrações de DMF nas amostras foi utilizado o sistema cromatográfico 3. A detecção foi realizada a 222 nm.

Condições operacionais:

Temperatura da coluna – 35°C

Fase móvel A – água ultrapura acidificada com H_3PO_4 (pH 2)

Fase móvel B – metanol

Fluxo – 0,7 mL·min⁻¹.

Gradiente de eluição – 0 a 2 min (100% de A); 2 a 3 min (transição); 3 a 10 min (80% de A e 20% de B); 10 a 11 min (transição); 11 a 15 min (20% de A e 80% de B); 15 a 16 min (transição); 16 a 35 min (100% de A).

2.5 Metodologia de cálculos, estimação dos parâmetros e simulação dos comportamentos dos processos de desidratação e hidrogenólise

A modelagem dos processos descontínuos de desidratação e hidrogenólise em reator de leito de lama pressurizado foi formulada segundo a constituição das equações de balanço de massa referentes aos reagentes e produtos presentes na fase líquida para cada uma das reações envolvidas. As taxas de reações heterogêneas do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) acopladas aos balanços formaram sistemas de equações não-lineares.

Para resolução dos sistemas de equações não-lineares formuladas recorreu-se ao método de Runge-Kutta de 4ª ordem associado a uma minimização da função objetivo (somatório do erro ao quadrado) para otimização dos parâmetros. Os sistemas de equações foram resolvidos através do software MatLab®.

As eficiências dos processos de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF foram avaliadas pela seletividade dos produtos formados em cada etapa da reação, definidas como o número de moles de produto formado dividido pelo número de moles de açúcar reagido. A conversão foi definida como a fração de reagente consumido, e o rendimento foi o produto da seletividade pela conversão.

CAPÍTULO 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO 2,5-DIMETILFURANO (DMF)

Tendo em vista a descrição do comportamento operacional dos processos de desidratação e/ou hidrogenólise de monossacarídeos e derivados foram propostos modelos fenomenológicos transientes isotérmicos baseados nos balanços de massa dos componentes presentes nos meios reacionais. Foram tomadas como referência as avaliações cinético-operacionais envolvendo os processos trifásicos de desidratação e hidrogenólise, simultâneas ou não, e de desidratação homogênea foram realizadas em reator de leito de lama pressurizado. As etapas de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, em razão de suas elevadas velocidades tiveram suas resistências eliminadas, em consequência de operações com agitação vigorosa e utilizando catalisadores finamente divididos. As etapas de adsorção, reação e dessorção ocorreram nos sítios ativos do catalisador e foram consideradas controladoras do processo.

3.1 Cinética dos processos heterogêneos controlados pelas etapas de interação na superfície do catalisador

O comportamento cinético dos processos é descrito elaborando-se o balanço de massa para o reator descontínuo, no qual se considera um modelo heterogêneo representado por uma taxa de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). O balanço de massa para um componente reagente (J) é expresso por

$$-m_{cat} \cdot r_J = V_S \cdot \frac{dC_J}{dt} \quad (1)$$

na qual m_{cat} é a massa de catalisador (g), r_J é a taxa de reação do reagente ($\text{g} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C_J é a concentração mássica ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) e V_S é o volume da solução (L).

A taxa de reação (r_J) é expressa, de forma genérica, para as reações realizadas em presença do gás hidrogênio (H_2) por

$$r = k\theta_J\theta_{H_2} \quad (2)$$

em que k é a constante de velocidade da reação, θ_J e θ_{H_2} representam as frações de sítios ativos ocupados pelo reagente (J) e pelo hidrogênio, respectivamente.

Admitindo fracas adsorções dos produtos, com exceção do HMF, se reagente e produto adsorvem em sítios distintos, a fração de sítios ativos ocupados pelo reagente (J) é dada por,

$$\theta_J = \frac{K_J C_J}{1 + K_J C_J} \quad (4)$$

Se reagente e produto adsorvem em sítios idênticos então, a fração de sítios ativos ocupados pelo reagente (J) é expressa por,

$$\theta_J = \frac{K_J C_J}{1 + K_J C_J + K_{J'} C_{J'}} \quad (5)$$

nas quais, K_J e $K_{J'}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção dos componentes J e J' , e C_J e $C_{J'}$ suas concentrações na solução.

A fração de sítios ativos ocupados pelo hidrogênio é dada, em termos da pressão de hidrogênio, por

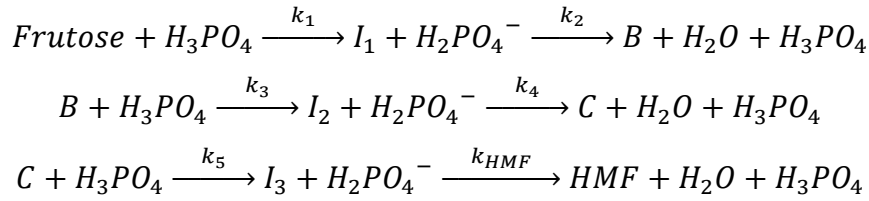
$$\theta_{H_2} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (6)$$

na qual K_{H_2} , P_{H_2} e H_{H_2} são, respectivamente, a constante de equilíbrio de adsorção, a pressão e a constante de Henry para o hidrogênio.

As reações ocorrem com excesso de hidrogênio, considerando-se constante a concentração deste gás.

3.2 Avaliação cinética do processo catalítico homogêneo de desidratação da frutose por ácido fosfórico

O processo de desidratação da frutose pelo ácido fosfórico tem seu comportamento descrito com base no mecanismo molecular proposto (Apêndice A). Considera-se cada etapa da reação constituindo um mecanismo de etapa elementar. Segundo este desenvolvimento propõe-se um mecanismo simplificado expresso por



em que I_1 , I_2 e I_3 são os intermediários instáveis das etapas de reação, B e C são os intermediários estáveis e k_n ($n=1,\dots,6,HMF$) são as constantes de velocidade das etapas elementares de reação.

Considerando as hipóteses do pseudo estado estacionário, para os intermediários com tempo de vida muito curto, devido às suas altas reatividades, com consequentes presenças em baixas concentrações no meio reacional, e a concentração constante de ácido fosfórico (catalisador da reação) durante o processo, as taxas de reação escrevem-se:

- para a frutose

$$r_F = k_1 C_F C_{H_3PO_4} = k'_1 C_F \quad (7)$$

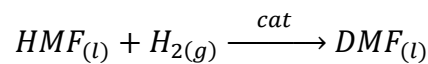
- para o HMF

$$r_{HMF} = k_{HMF} C_F C_{H_3PO_4} = k'_{HMF} C_F \quad (8)$$

nas quais k_1 e k_{HMF} são as constantes de velocidade da reação de desidratação da frutose.

3.3 Avaliação cinética do processo catalítico heterogêneo de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

A taxa de reação para a hidrogenólise do HMF em presença do catalisador bimetálico CuRu/C é descrita assumindo-se que os componentes da fase líquida são adsorvidos pelos sítios metálicos do catalisador, enquanto o hidrogênio é adsorvido pelos sítios básicos do suporte. Desse modo, a taxa de reação para a hidrogenólise do HMF, assim equacionada,



tomando por base o modelo L-H escreve-se:

- para o HMF

$$-r_{HMF} = k_{HMF} \theta_{HMF} \theta_{H_2} \quad (9)$$

$$r_{HMF} = k_{HMF} \frac{K_{HMF} C_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{HMF} C_{HMF})(H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2})} \quad (10)$$

ou ainda, considerando hidrogênio em excesso no meio,

$$r_{HMF} = \frac{k'_{HMF} C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \quad (11)$$

em que k'_{HMF} é a pseudo-constante de velocidade referenciada para o HMF, e expressa por

$$k'_{HMF} = \frac{k_{HMF} K_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (12)$$

- para o DMF

$$r_{DMF} = k_{DMF} \theta_{HMF} \theta_{H_2} \quad (13)$$

$$r_{DMF} = k_{DMF} \frac{K_{HMF} C_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{HMF} C_{HMF})(H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2})} \quad (14)$$

ou ainda, considerando hidrogênio em excesso no meio,

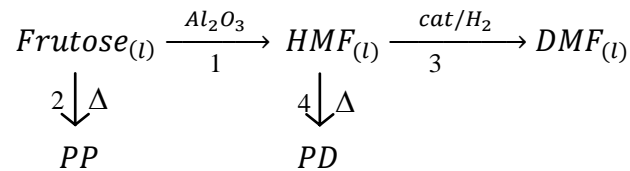
$$r_{DMF} = \frac{k'_{DMF} C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \quad (15)$$

em que k'_{DMF} é a pseudo-constante de velocidade referenciada para o DMF, e expressa por

$$k'_{DMF} = \frac{k_{DMF} K_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (16)$$

3.4 Avaliação cinética do processo catalítico simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

A transformação da frutose em DMF envolve em duas etapas consecutivas, a desidratação do açúcar e a hidrogenólise do HMF, que ocorrem simultaneamente no meio reacional. Paralelamente à desidratação da frutose formam-se produtos de polimerização (*PP*), provavelmente devido às temperaturas elevadas de operação. O HMF produzido é hidrogenado e produtos de degradação (*PD*) são formados em paralelo a esta reação. Assim, o conjunto de reações que representa o processo de produção do DMF pode ser esquematizado por



Para descrever o processo considera-se que a frutose adsorvida nos sítios ácidos do suporte γ -alumina é desidratada a HMF e as moléculas de HMF que continuam adsorvidas nos sítios ácidos são hidrogenadas a DMF que, por sua vez, é adsorvido fracamente e desocupa o sítio. Considera-se ainda que a polimerização da frutose e a degradação do HMF acontecem às moléculas presentes na fase líquida e não àquelas adsorvidas na superfície do catalisador. Admite-se que o hidrogênio adsorva nos sítios do metal disperso sobre o suporte.

As taxas de reação da frutose, do HMF e do DMF, segundo as considerações destacadas, são expressas a seguir:

- para a frutose

$$-r_F = k_1 \theta_F + k_2^* C_F \quad (17)$$

$$-r_F = k_1 \frac{K_F C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} + k_2^* C_F \quad (18)$$

ou ainda,

$$-r_F = \frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} + k_2^* C_F \quad (19)$$

em que k_1 e k_2^* são as constantes de velocidade da etapa de desidratação e da polimerização da frutose, respectivamente, e k'_1 é a pseudoconstante de velocidade ($k'_1 = k_1 K_F$) definida para a etapa de desidratação.

- para o HMF

$$r_{HMF} = k_1 \theta_F - (k_3 \theta_{HMF} \theta_{H_2} + k_4^* C_{HMF}) \quad (20)$$

$$r_{HMF} = k_1 \frac{K_F C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} - \left[k_3 \frac{K_{HMF} C_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF})(H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2})} + k_4^* C_{HMF} \right] \quad (21)$$

De forma condensada,

$$r_{HMF} = \frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} - \left[\frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} + k_4^* C_{HMF} \right] \quad (22)$$

na qual k_3 e k_4^* são respectivamente as constantes de velocidade das etapas de hidrogenólise e degradação do HMF, k'_1 e k'_3 são as pseudo-constantes de velocidade ($k'_1 = k_1 K_F$; $k'_3 = k_3 K_{HMF} K_{H_2} P_{H_2} [H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}]^{-1}$) definidas para as etapas de desidratação da frutose e da hidrogenólise do HMF, respectivamente.

Quando se avaliou apenas a atividade desidratante da alumina, a taxa de reação do HMF é expressa por:

$$r_{HMF} = k_1 \theta_F - k_4^* C_{HMF} \quad (23)$$

$$r_{HMF} = k_1 \frac{K_F C_F}{1 + K_F C_F} - k_4^* C_{HMF} \quad (24)$$

- para o DMF

$$r_{DMF} = k_3 \theta_{HMF} \theta_{H_2} \quad (25)$$

$$r_{DMF} = k_3 \frac{K_{HMF} C_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{HMF} C_{HMF})(H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2})} \quad (26)$$

De forma condensada,

$$r_{DMF} = \frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \quad (27)$$

tendo-se que,

$$k'_3 = \frac{k_3 K_{HMF} K_{H_2} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (28)$$

3.5 Equações de balanço de massa

Formuladas as expressões das taxas de reação decorrentes dos processos de desidratação e de desidratação-hidrogenólise foram elaboradas as equações de balanço de massa dos componentes reagente e produtos, as quais devem descrever o comportamento temporal das operações em reator descontínuo isotérmico.

3.5.1 Equações de balanço para a operação descontínua de desidratação da frutose

A etapa homogênea de desidratação da frutose para produção do HMF processada em presença de um ácido inorgânico (H_3PO_4) pode ser descrita pelas seguintes equações de balanço:

$$-r_F = \frac{dC_F}{dt} \quad (29)$$

$$r_{HMF} = \frac{dC_{HMF}}{dt} \quad (30)$$

De forma detalhada, com introdução das taxas de consumo da frutose e produção do HMF (Equações 7 e 8), obtêm-se as equações seguintes:

$$\frac{dC_F}{dt} = -k'_1 C_F \quad (31)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k'_{HMF} C_F \quad (32)$$

tendo-se que para $t = 0$; $C_F = C_{F_0}$ e $C_{HMF} = 0$.

3.5.2 Equações de balanço para a operação de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

A hidrogenólise catalítica do HMF processada em presença de um catalisador sólido conduziu ao DMF, permitindo-se escrever as seguintes equações de balanço:

$$-m_{cat} \cdot r_{HMF} = V_S \cdot \frac{dC_{HMF}}{dt} \quad (33)$$

$$m_{cat} \cdot r_{DMF} = V_S \cdot \frac{dC_{DMF}}{dt} \quad (34)$$

Recorrendo-se às expressões das taxas de consumo de HMF e produção de DMF (Equações 11 e 15) obtêm-se:

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \frac{k'_{HMF} C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \quad (35)$$

$$\frac{dC_{DMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \frac{k'_{DMF} C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \quad (36)$$

como condição inicial tem-se $t = 0$; $C_{HMF} = C_{HMF_0}$ e $C_{DMF} = 0$.

3.5.3 Equações de balanço para a operação dos processos simultâneos de desidratação da frutose e hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Considerando as etapas heterogêneas de consumo da frutose por desidratação com produção de HMF, cuja hidrogenólise conduz ao DMF, são escritas as seguintes equações de balanço:

$$-m_{cat} \cdot r_F = V_S \cdot \frac{dC_F}{dt} \quad (37)$$

$$m_{cat} \cdot r_{HMF} = V_S \cdot \frac{dC_{HMF}}{dt} \quad (38)$$

$$m_{cat} \cdot r_{DMF} = V_S \cdot \frac{dC_{DMF}}{dt} \quad (39)$$

Recorrendo-se às taxas de reação dos três componentes (Equações 19, 22 e 27), segundo o processo catalítico heterogêneo operado, escrevem-se as equações de balanço detalhadas:

$$\frac{dC_F}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left(\frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} \right) + k_2^* C_F \quad (40)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left[\frac{k'_1 C_F}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} - \left(\frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_F C_F + K_{HMF} C_{HMF}} \right) \right] + k_4^* C_{HMF} \quad (41)$$

$$\frac{dC_{DMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left[\frac{k'_3 C_{HMF}}{1 + K_{HMF} C_{HMF}} \right] \quad (42)$$

As condições iniciais indicam que para $t = 0$; $C_F = C_{F_0}$ e $C_{HMF} = C_{DMF} = 0$.

Para a avaliação da atividade desidratante da alumina, recorre-se a taxa de reação da desidratação heterogênea (Equação 24), e escreve-se a equação de balanço:

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_S} \cdot \left(k_1 \frac{K_F C_F}{1 + K_F C_F} \right) - k_4^* C_{HMF} \quad (43)$$

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

No contexto de desenvolvimento do processo de produção de derivados de carboidratos biomássicos com características potenciais para fins energéticos via combustão, o presente capítulo trata da apresentação dos resultados obtidos nas operações reativas de desidratação, homogênea e heterogênea, de conversão da frutose e de hidrogenólise do HMF. Buscou-se convergir para produção do DMF como produto final do processo. Catalisadores suportados mono e bimetálicos foram formulados e suas atividades avaliadas em reator de leito de lama pressurizado. O desenvolvimento da produção do DMF pela rota disponível na literatura foi adotado, composto em duas etapas, e tomou-se a iniciativa por uma rota alternativa, em uma etapa, em que ocorreram simultaneamente a desidratação e a hidrogenólise.

4.1 Caracterização dos catalisadores

Sistemas catalíticos sólidos foram formulados com vistas ao processamento heterogêneo das etapas de desidratação e hidrogenólise. Os catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida incipiente receberam os devidos tratamentos térmicos nas etapas de calcinação e redução e, posteriormente, foram analisados por espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX). Estas análises foram realizadas com o objetivo de se obter uma avaliação semiquantitativa dos elementos presentes nos sistemas formulados. A Tabela 4.1 apresenta a média percentual elementar dos catalisadores analisados, assim como seus respectivos valores teóricos pré-estabelecidos.

Tabela 4.1 Média percentual elementar dos catalisadores Cu/Al₂O₃.

Amostra	EDX			Teórico		
	%Cu	%Al	%O	%Cu	%Al	%O
1Cu/Al ₂ O ₃	1,95	84,77	13,28	1,00	83,47	15,53
5Cu/Al ₂ O ₃	3,31	79,20	17,49	5,00	80,09	14,91
10Cu/Al ₂ O ₃	6,79	74,32	18,89	10,00	75,88	14,12

Diferentes teores metálicos de cobre foram usados na preparação dos catalisadores Cu/Al₂O₃ prevendo-se diferentes possibilidades de recobrimento da superfície do suporte pelo

metal, bem como se indicando aumentos dos teores metálicos para favorecer a etapa de reação de hidrogenólise sem inibir a desidratação realizada pelos sítios ácidos da alumina.

A microscopia eletrônica de varredura foi aplicada aos catalisadores metálicos bifuncionais da série Cu/Al₂O₃ e ao catalisador suportado CuRu/C a fim de verificar a morfologia dos diferentes suportes empregados. A Figura 4.1 apresenta as fotomicrografias dos catalisadores da série Cu/Al₂O₃, enquanto a Figura 4.2 mostra a fotomicrografia do catalisador CuRu/C.

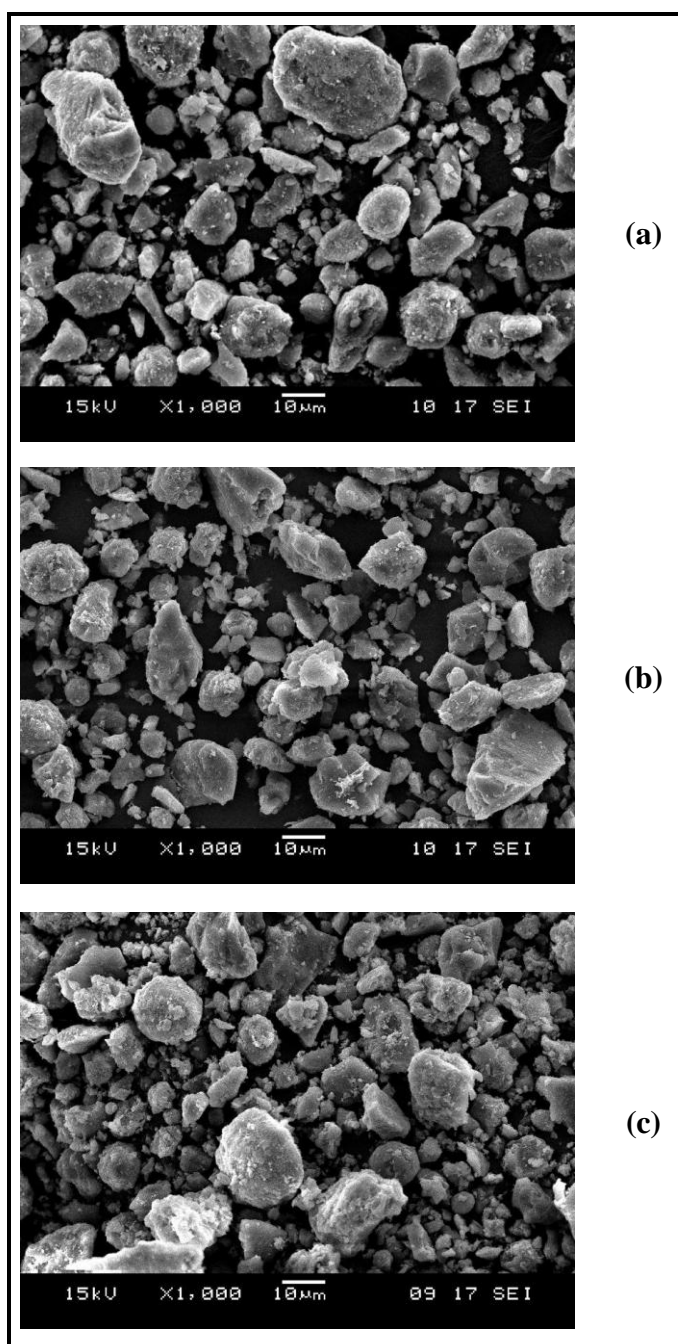


Figura 4.1 Fotomicrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores da série (a) 1Cu/Al₂O₃, (b) 5Cu/Al₂O₃ e (c) 10Cu/Al₂O₃.

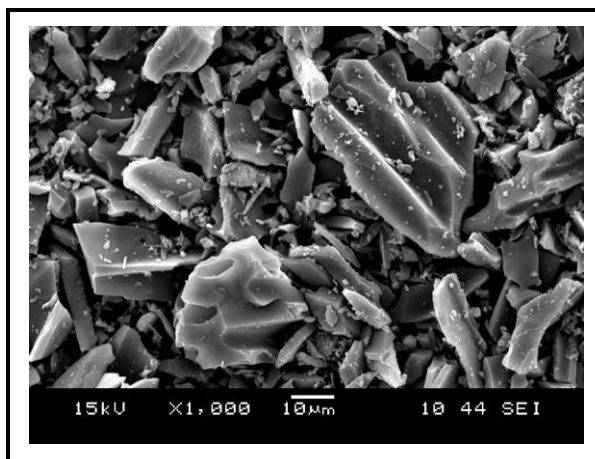


Figura 4.2 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador 2Cu1Ru/C.

Características texturais foram determinadas para suportes e catalisadores preparados, tendo em vista a identificação de possíveis modificações ocorridas devido à variação no teor metálico. Na Tabela 4.2 são encontrados os valores obtidos para as áreas de BET, para o volume e o raio dos poros das amostras.

Tabela 4.2 Características texturais dos suportes e catalisadores

Amostra	Área (m ² /g)	Volume poroso (cm ³ /g)	Raio do poro (nm)
Al ₂ O ₃	208	0,43	4,0
1Cu/Al ₂ O ₃	208	0,42	3,9
5Cu/Al ₂ O ₃	193	0,37	3,7
10Cu/Al ₂ O ₃	178	0,36	3,9
1Ru/Al ₂ O ₃ [*]	393	0,68	3,3
Carvão	770	0,24	1,3
2Cu1Ru/C	656	0,22	1,3

^{*} catalisador após reação

As análises das isotermas de adsorção de nitrogênio, à temperatura do nitrogênio líquido, permitiram concluir que os sólidos analisados apresentam características de isotermas do tipo IV, com a presença de mesoporos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. O cálculo do volume poroso foi realizado pelo método do diagrama t ou “t-plot” (Apêndice B). Para o carvão e o catalisador suportado 2Cu1Ru/C, a curva t indica que houve

condensação em poros estreitos; para a alumina e seus catalisadores bifuncionais, a curva t sugere a ocorrência de condensação capilar em poros mais largos. Estas argumentações estão de acordo com resultado obtido para o raio do poro mostrado na Tabela 4.2. Para os dois suportes, houve diminuição da área após impregnação dos metais, e para os catalisadores da série Cu/Al₂O₃ observa-se uma diminuição da área com o aumento do teor de cobre.

Caracterizações por difratometria de raios-X foram realizadas nos catalisadores e suportes a fim de se identificar as fases sólidas presentes e se comparar a cristalinidade destes materiais. A Figura 4.3 mostra os difratogramas para os catalisadores da série Cu/Al₂O₃.

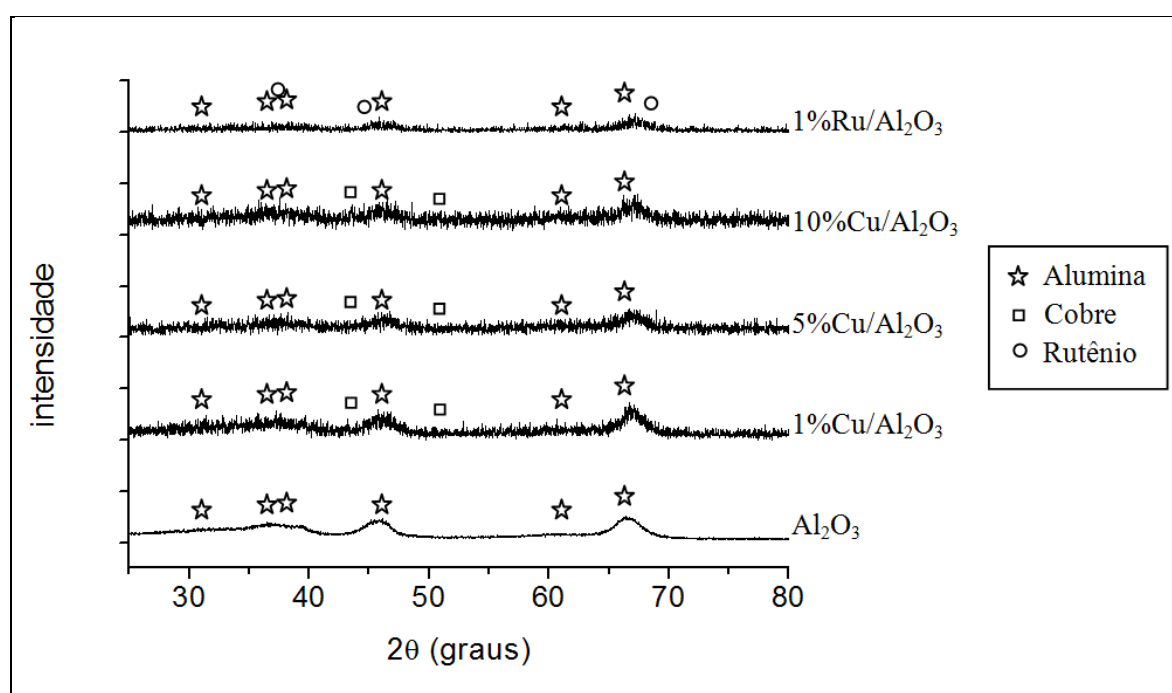


Figura 4.3 Difratogramas dos catalisadores bifuncionais da série Cu/Al₂O₃

O difratograma da alumina mostrado na Figura 4.3 apresenta picos característicos do óxido na fase gama. A γ -Al₂O₃ apresentou picos centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 33,1$; $37,2$; $38,9$; $46,0$; $60,2$ e $66,4^\circ$, de alta intensidade que indica a alta cristalinidade do suporte. Após a impregnação do metal, os difratogramas dos catalisadores da série Cu/Al₂O₃ apresentaram picos característicos da alumina na fase gama de baixa intensidade. O difratograma do catalisador contendo 1% em massa de cobre não apresentou picos característicos da presença do metal, enquanto os difratogramas daqueles que continham 5% e 10% em massa de cobre apresentaram picos correspondentes ao cobre na forma metálica centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 43,6$ e $50,8^\circ$. O difratograma do catalisador Ru/Al₂O₃ apresentou picos característicos do suporte e da presença do metal todos de baixa intensidade,

os picos correspondentes ao rutênio na forma metálica centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 38, 44$ e 69° .

A Figura 4.4 mostra os difratogramas para o catalisador CuRu/C e o carvão ativado.

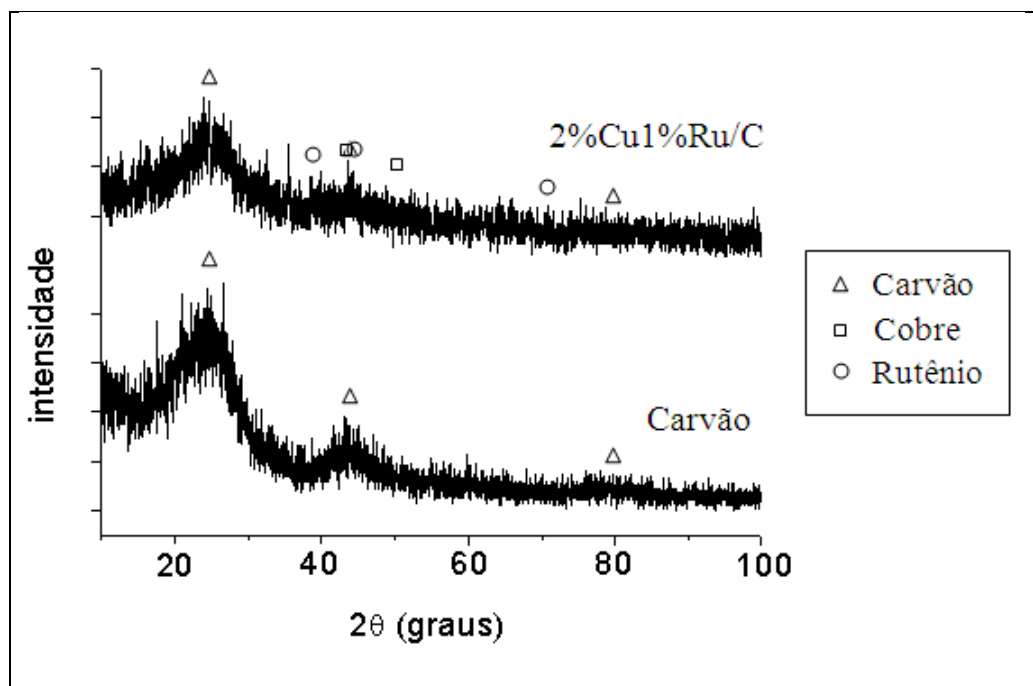


Figura 4.4 Difratogramas do catalisador 2%Cu1%Ru/C e do suporte carvão ativado.

O difratograma do carvão ativado (Figura 4.4) apresentou picos centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 24,5; 43,9$ e $79,7^\circ$, de baixa intensidade que indica estado amorfo. O difratograma do catalisador CuRu/C apresentou picos característicos do suporte e da presença dos metais cobre e rutênio.

4.2 Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em duas etapas. Desidratação catalisada por ácido inorgânico

Com o objetivo de se avaliar a eficiência dos diversos ácidos na desidratação da frutose foram realizados testes em pequena escala com solução aquosa contendo $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do açúcar nas condições de 180°C e pH 1,75. A conversão da frutose e a seletividade ao HMF (definidos no Apêndice C) foram quantificadas após um tempo total de 4 min. Na Figura 4.5 estão representadas as conversões e seletividades obtidas ao final da reação para os três ácidos testados.

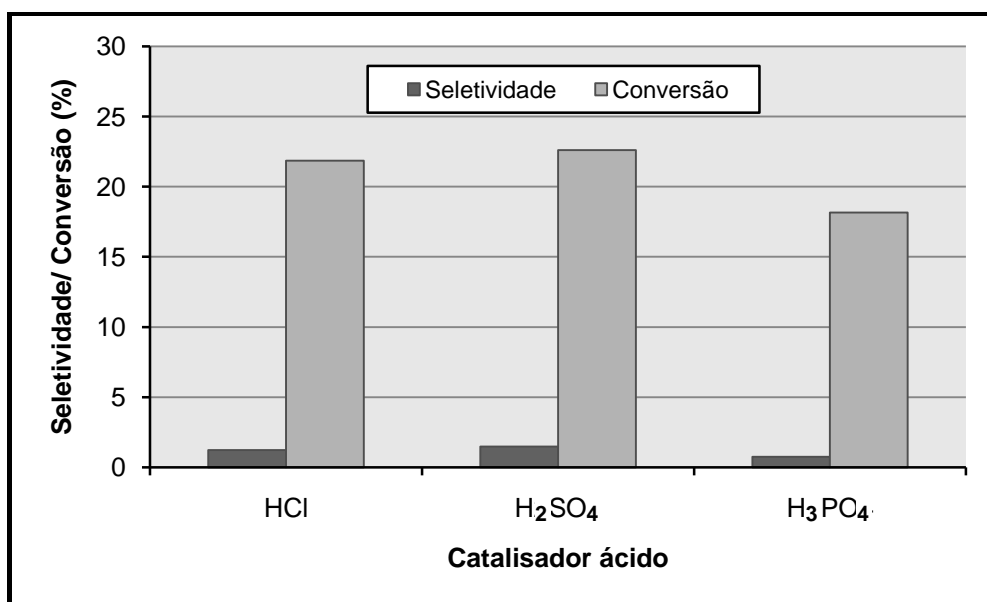


Figura 4.5 Efeito de vários ácidos na desidratação de uma solução aquosa de frutose $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 1,75.

Os resultados obtidos nos testes preliminares (Anexo A) demonstraram que embora o ácido fosfórico apresente seletividade e conversão ligeiramente inferiores aos demais ácidos testados, se mostrou eficiente na desidratação da frutose e, considerando seu caráter menos agressivo, pôde ser empregado nas reações em escala maior nas quais foi utilizado um reator de aço inoxidável.

Os testes de avaliação com o ácido fosfórico em reator de leito de lama pressurizado foram realizadas nas condições de 17,6 bar e 150°C , com concentrações iniciais de frutose na faixa de 40 a $70\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Anexo A). O rendimento médio ao HMF, dado pelo produto da seletividade pela conversão, atingiu 47,2% ao final de 2h de reação. A Figura 4.6 representa a

evolução cinética do processo de desidratação da frutose com ácido fosfórico (pH 1,75) para as diversas concentrações iniciais avaliadas.

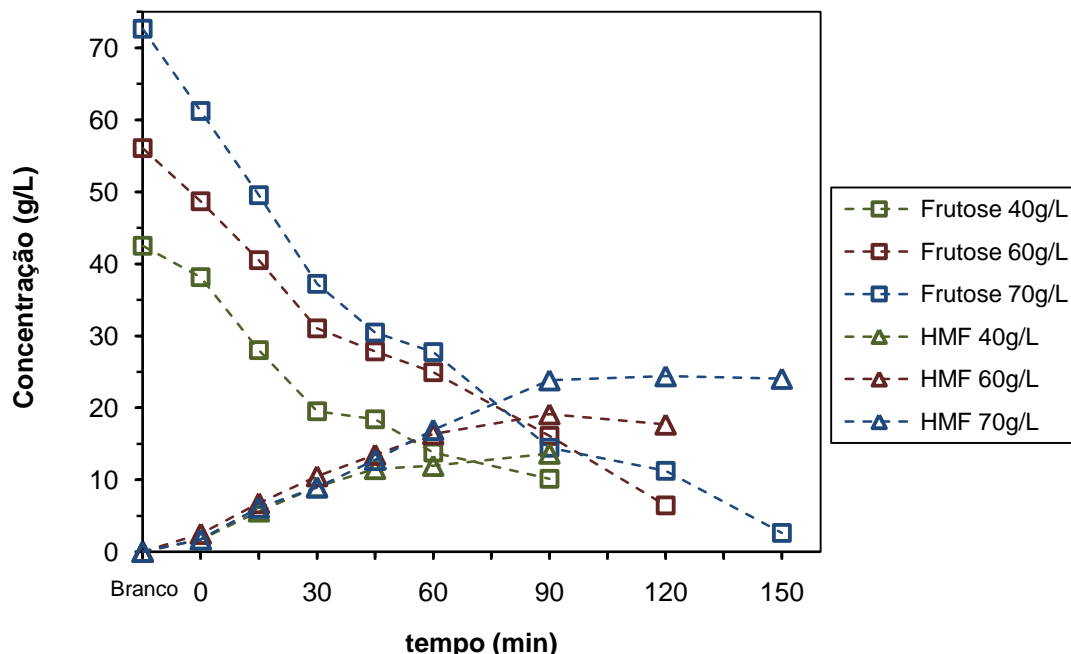


Figura 4.6 Evolução cinética da desidratação da frutose com produção do HMF. Efeito da concentração inicial. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75.

O processamento da desidratação da frutose em presença do ácido fosfórico (pH 1,75) no reator pressurizado, apresentou conversão média de frutose de 62,3% e seletividade média ao HMF de 75,7% após 2h de reação. Observou-se que o aumento na concentração inicial da solução de frutose causa um aumento na concentração final de HMF. Depois de 2h de reação o HMF passou a ser degradado diminuindo assim a sua seletividade, e consequentemente o rendimento da reação.

A representação do comportamento observado na operação de desidratação homogênea ácida da frutose recorreu à aplicação das Equações 25 e 26, resultado do balanço de massa correspondente formulado, incluindo a expressão das taxas de consumo da frutose e produção do HMF. As soluções da equação do modelo foram ajustadas aos resultados experimentais, segundo valores dos parâmetros cinéticos que compõem o modelo matemático formulado.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 estão destacadas as evoluções das concentrações da frutose e do HMF em reator de leito de lama, para concentrações iniciais de 40, 60 e 70 g·L⁻¹.

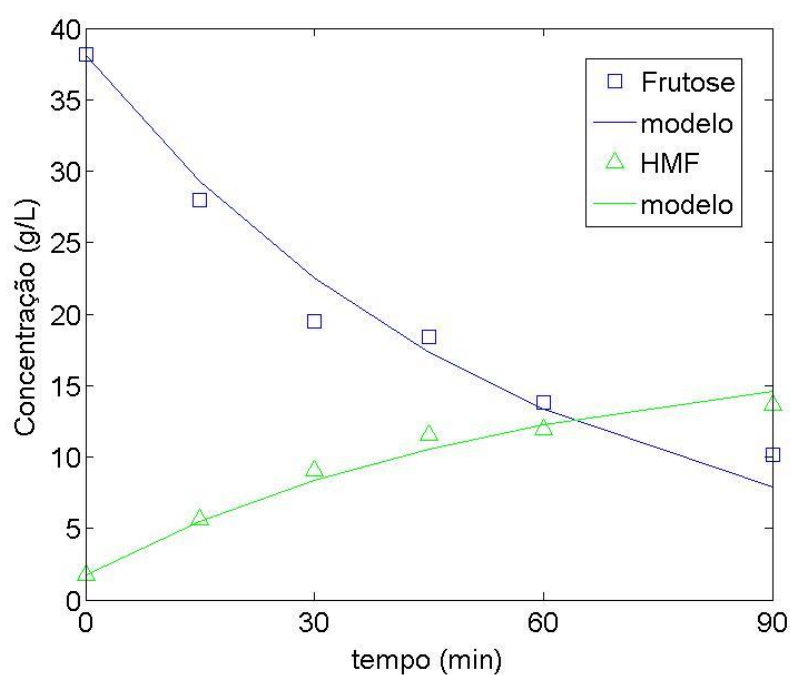


Figura 4.7 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. $C_0 = 40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

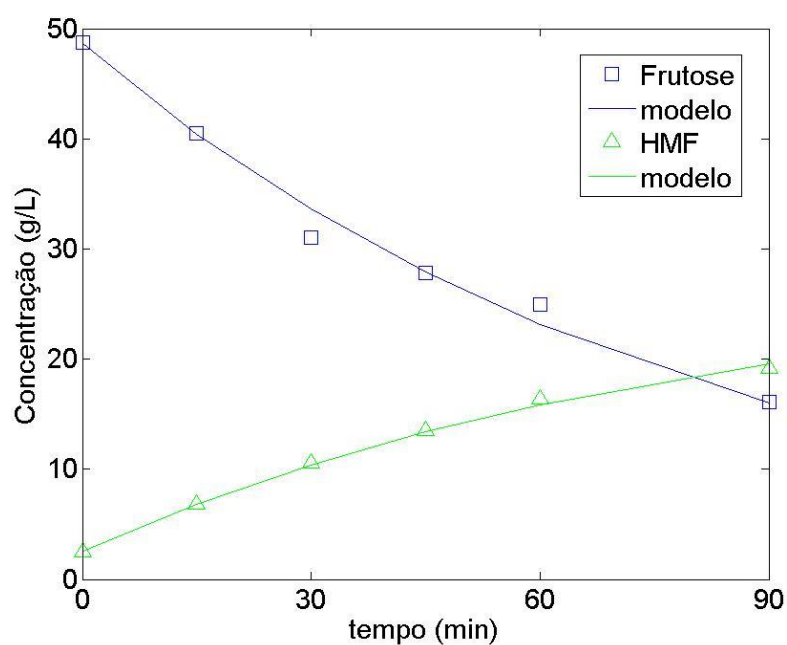


Figura 4.8 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. $C_0 = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

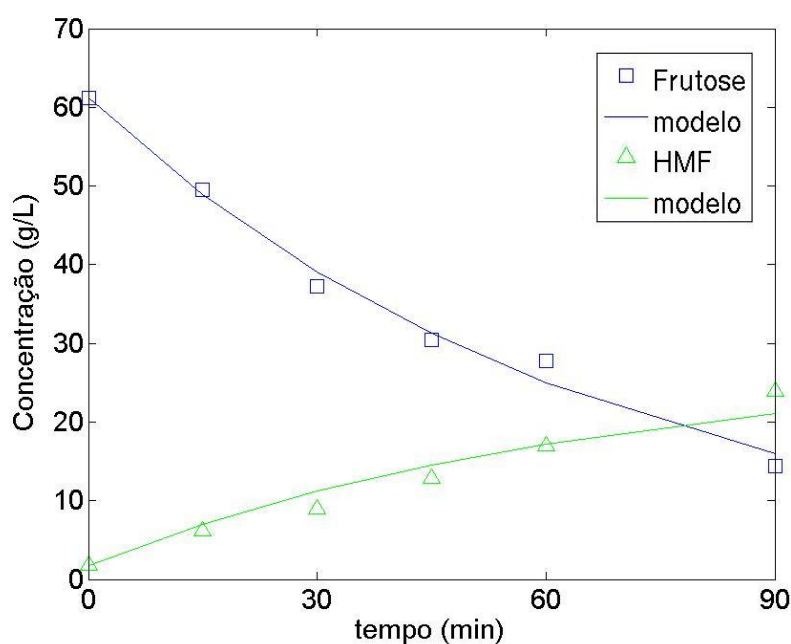


Figura 4.9 Evoluções das concentrações dos componentes do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75. $C_0 = 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

As soluções das equações do modelo se ajustaram bem nos níveis de precisão na faixa de 4 – 8%. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros cinéticos estimados via modelagem do processo homogêneo de desidratação da frutose a 150°C e 17,6 bar.

Tabela 4.3 Parâmetros cinéticos dos modelos descritivos do processo homogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 17,6 bar; pH 1,75.

Parâmetros cinéticos	$C_{F_0} = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{F_0} = 60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{F_0} = 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$k_1 (L \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
$k_{HMF} (L \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$

Os valores obtidos para as constantes de velocidade da reação de desidratação da frutose foram muito próximos. Isto mostra que as taxas de reação de primeira ordem, propostas a partir do mecanismo molecular, representaram adequadamente os dados experimentais e indica que a taxa de reação independe da concentração inicial de frutose.

4.3 Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em duas etapas. Hidrogenólise catalítica do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Testes preliminares avaliaram a relação entre a conversão do HMF e a formação de DMF em função da temperatura de operação que variou na faixa de 100 a 200°C (Anexo B). As operações foram realizadas sob pressão constante de 35 bar e com velocidade de agitação mantida a 400 rpm. A Figura 4.10 apresenta os efeitos da temperatura sobre a hidrogenólise catalítica do HMF.

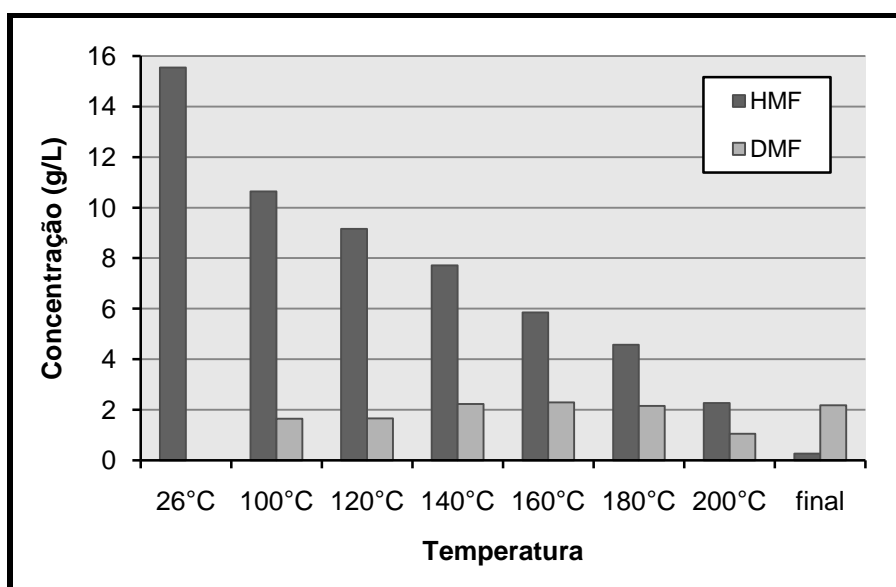


Figura 4.10 Efeito da temperatura sobre a hidrogenólise catalítica do HMF. Condições: 35 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5\text{g de CuRu/C}$

O efeito da temperatura de operação sobre a evolução do processo de hidrogenólise do HMF indica que a maior seletividade ao DMF (33,6%) foi obtida para a temperatura de 100°C.

Soluções de HMF de concentrações 4,4 e 9,2 g·L⁻¹, obtidas da desidratação da frutose com ácido fosfórico, foram processadas em reator de leito de lama pressurizado a 100°C e 32,3 bar a 400 rpm em presença do catalisador CuRu/C (Anexo B). A Figura 4.11 apresenta a evolução cinética da hidrogenólise catalítica do HMF produção do DMF, partindo de duas concentrações diferentes.

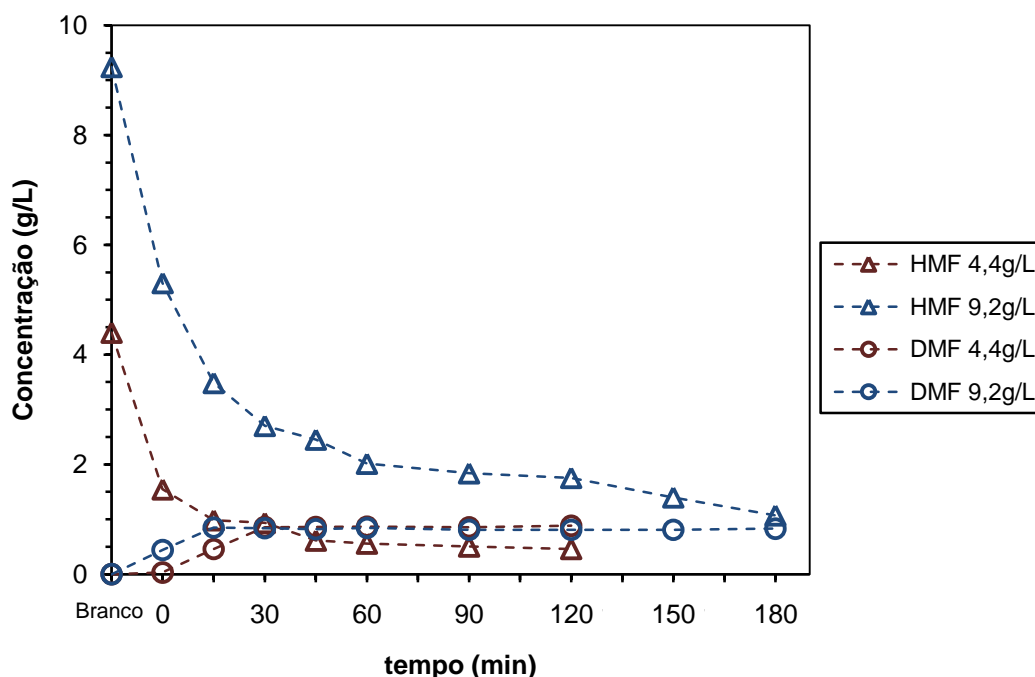


Figura 4.11 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes no processo de hidrogenólise catalítica do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de CuRu/C.

Observou-se que embora diferentes concentrações iniciais tenham sido utilizadas os resultados convergiram para uma mesma quantidade de DMF produzido quando a conversão do HMF não mais se verificava. O patamar alcançado pela produção do DMF deveu-se provavelmente à desativação do catalisador pelos íons fosfato remanescente na solução proveniente da desidratação catalisada por ácido fosfórico. A solução continha além do HMF, produtos da polimerização do açúcar e da degradação do HMF, e estes podem também ter contribuído para o baixo desempenho da reação devido à saturação da superfície do catalisador.

As Figuras 4.12 e 4.13 destacam a hidrogenólise heterogênea do HMF em DMF em reator de leito de lama, para concentrações iniciais de 4,4 e 9,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

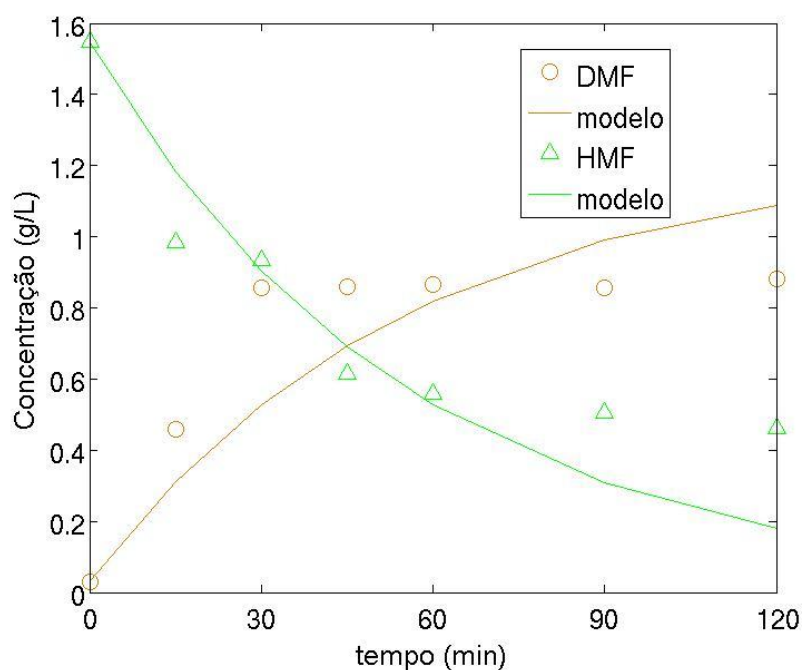


Figura 4.12 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de CuRu/C. $C_0 = 4,4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

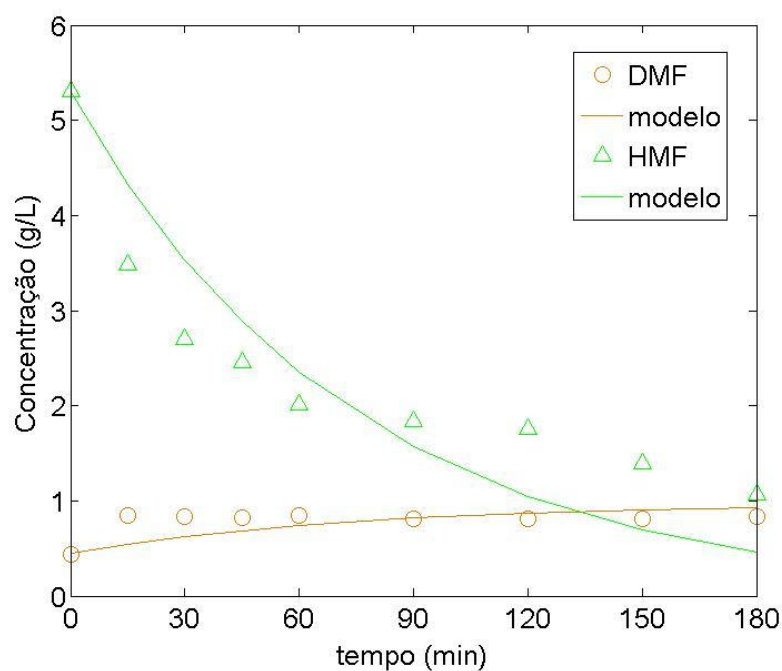


Figura 4.13 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de CuRu/C. $C_0 = 9,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros cinéticos estimados pelo ajuste das soluções das equações dos modelos aos resultados experimentais do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF a 100°C e 32,3 bar.

Tabela 4.4 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de hidrogenólise do HMF. Condições: 100°C; 32,3 bar; 400 rpm; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de CuRu/C.

Parâmetros cinéticos	$C_{\text{HMF}_0} = 4,4\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{HMF}_0} = 9,2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$k'_{\text{HMF}} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
$k'_{\text{DMF}} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{HMF}} (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-6}$

Os resultados obtidos segundo as ordens de grandeza dos parâmetros compoendo o modelo do processo de hidrogenólise do HMF mostraram que a adsorção do HMF na superfície do catalisador pode ser considerada fraca ($K_{\text{HMF}}C_{\text{HMF}} \ll 1$). O aumento da concentração inicial de HMF acarretou a diminuição da constante de velocidade de produção do DMF, possivelmente devido à desativação do catalisador pelos íons fosfato ainda presentes na solução após a neutralização da mesma.

4.4 Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em uma etapa. Avaliação da atividade desidratante da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Direcionando o processo de produção do DMF para operações em uma só etapa, foram realizadas avaliações com um catalisador bifuncional composto de um suporte desidratante e uma fase metálica. Inicialmente o suporte foi testado como catalisador de desidratação. A partir de soluções de frutose ou glicose de concentração inicial $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em presença do catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram realizados processamentos de desidratação do açúcar no reator de leito de lama pressurizado com diferentes temperaturas e pressões sob atmosfera inerte (gás nitrogênio) (Anexo C). As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as evoluções das concentrações de frutose e de HMF, respectivamente, em presença da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

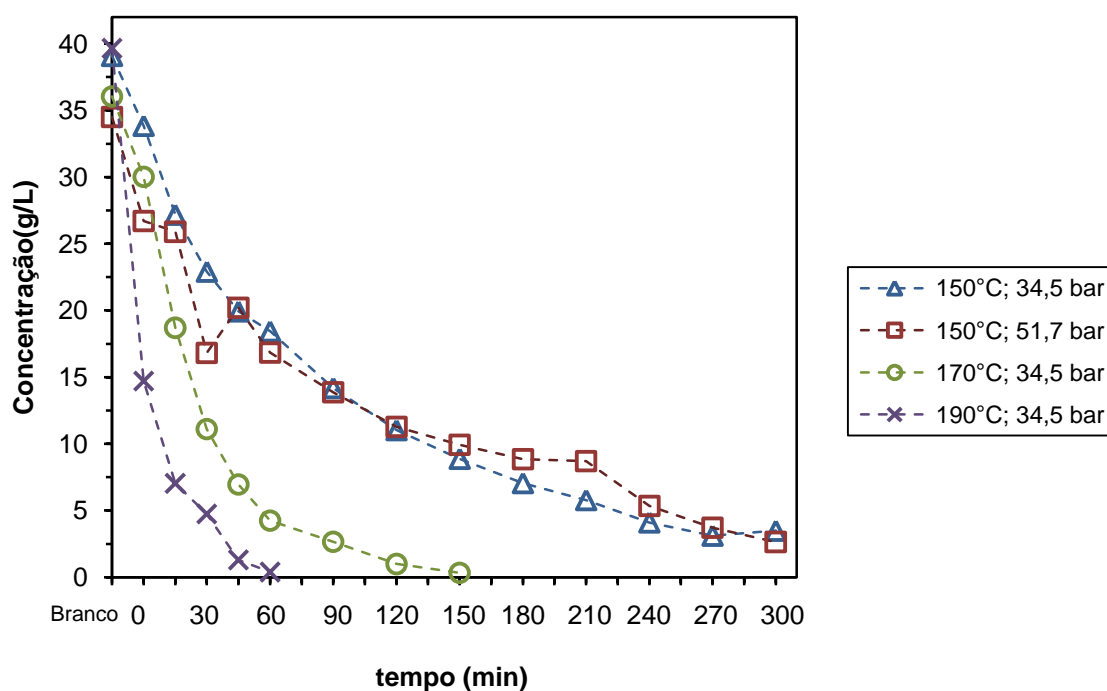


Figura 4.14 Evoluções cinéticas das concentrações de frutose. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

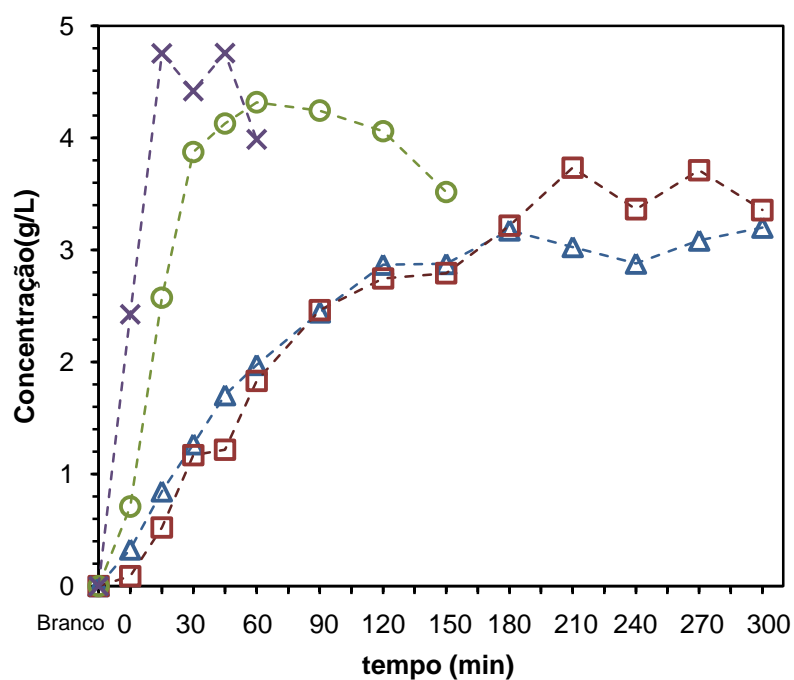


Figura 4.15 Evoluções cinéticas das concentrações de HMF. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os resultados obtidos mostram que alterações na pressão resultaram em mudanças pouco significativas no consumo da frutose e na produção do HMF. O aumento da pressão de

34,5 bar para 51,7 bar resulta numa maior seletividade ao HMF a 150°C. A elevação da temperatura promoveu maiores taxas de consumo da frutose, acelerando a produção de HMF, com aumento do rendimento deste produto. Nos tempos mais longos, as maiores temperaturas favoreceram a degradação do HMF. Na Tabela 4.5 estão apresentadas as conversões e seletividades do processo, obtendo-se a 170°C e 34,5 bar maiores níveis (18%), com conversão de 88%.

Tabela 4.5 Seletividade e conversão no processo de desidratação da frutose. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $C_0 = 40\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Condições operacionais	Seletividade (%)	Conversão (%)
150°C; 34,5 bar	11	89
150°C; 51,7 bar	16	89
170°C; 34,5 bar	18	88
190°C; 34,5 bar	16	86

A mudança de temperatura de 150°C pra 170°C, sob a mesma pressão, causou melhoria da seletividade enquanto que o aumento de 170°C pra 190°C, também sob a mesma pressão, não resultou em significantes mudanças desta mesma variável.

Selecionadas as condições mais moderadas de operação (150°C; 34,5 bar) foram representadas nas Figuras 4.16a e 4.16b, para a frutose e glicose, as evoluções das concentrações dos reagentes e do produto HMF.

As seletividades ao HMF e conversões de frutose e glicose obtidas ao término das operações (330 min) foram 13% e 73% para a glicose, e 11% e 89% para a frutose. Os resultados obtidos confirmaram a maior reatividade da frutose, a qual apresentou maior conversão de frutose e maior produção de HMF.

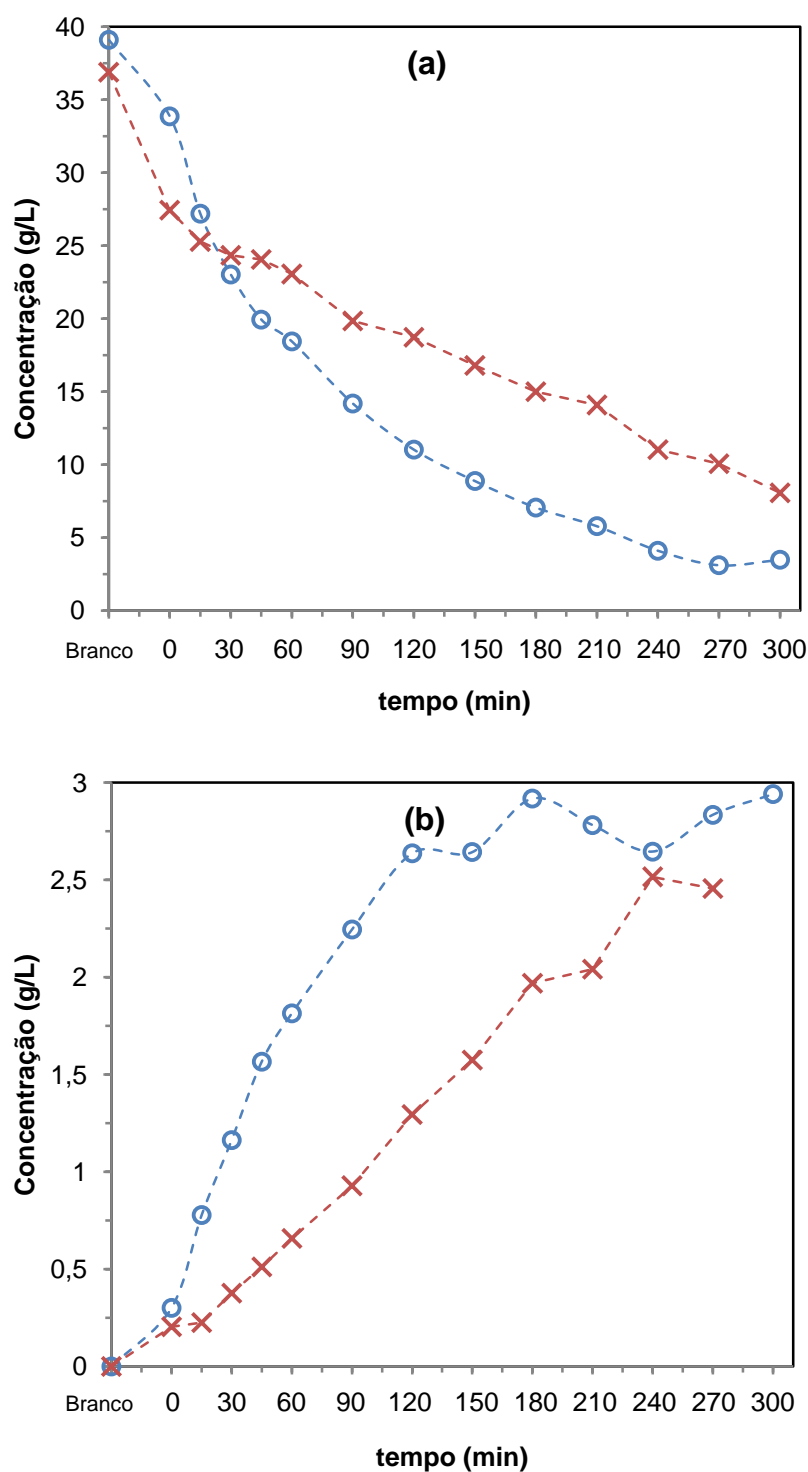


Figura 4.16 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes dos processos de desidratação dos açúcares (○ = frutose; × - glicose) com catalisador γ -Al₂O₃. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm e $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$. (a) Consumo do açúcar e (b) produção de HMF.

Representando as evoluções das concentrações dos reagentes e do HMF via modelo formulado nas Equações 40 e 43, ajustes foram feitos cujas representações estão destacadas na sequência das Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21. A desidratação heterogênea da frutose

em HMF em reator de leito de lama, tem seus resultados representados para as operações nas condições de temperatura de 150°C, 170°C e 190°C, e pressão de 34,5 e 51,7 bar.

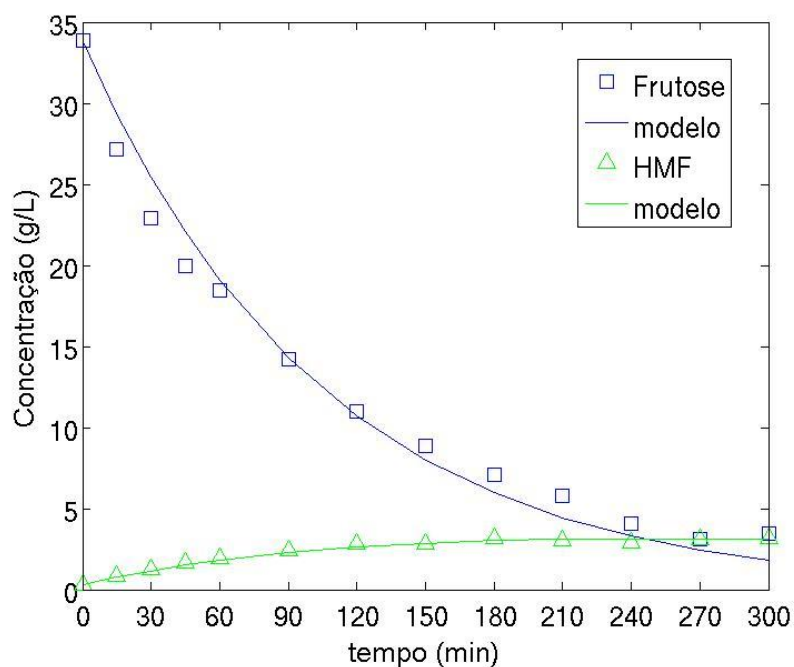


Figura 4.17 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

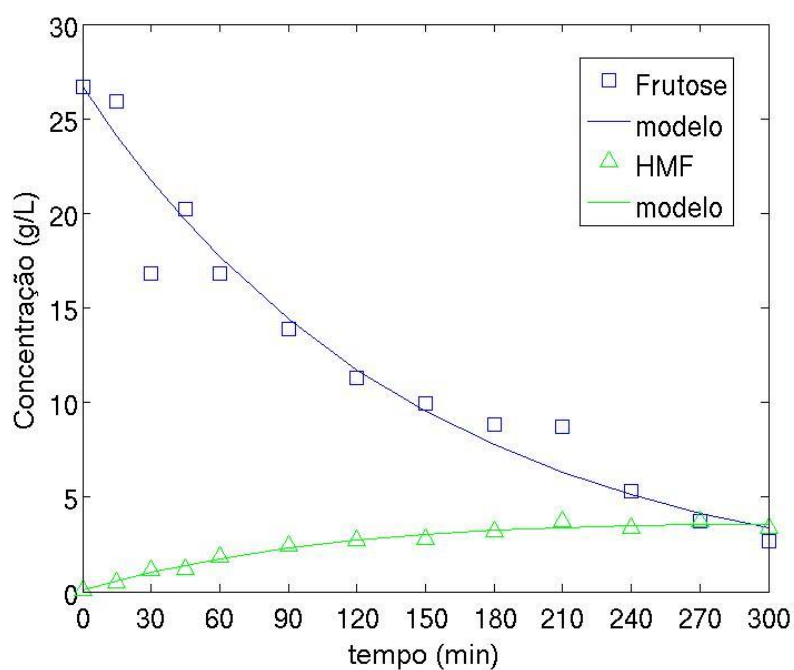


Figura 4.18 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 150°C; 51,7 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

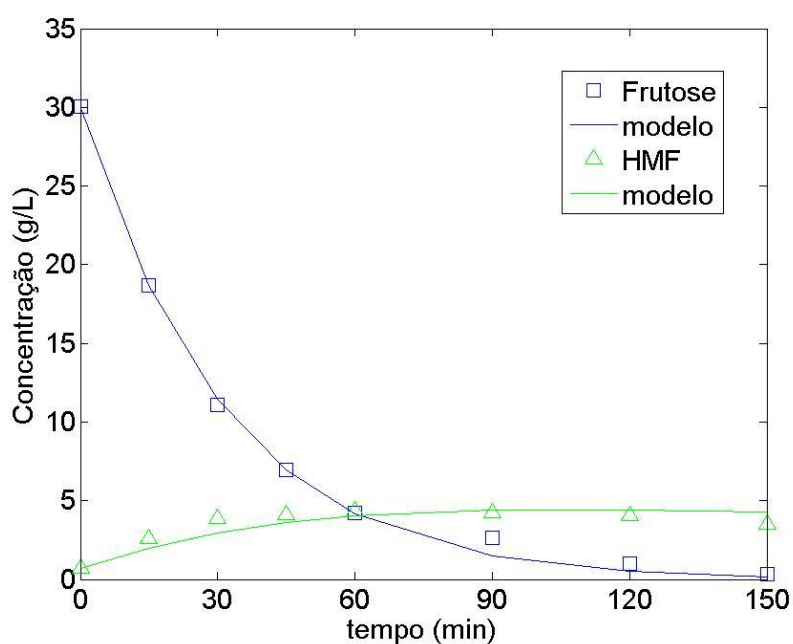


Figura 4.19 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

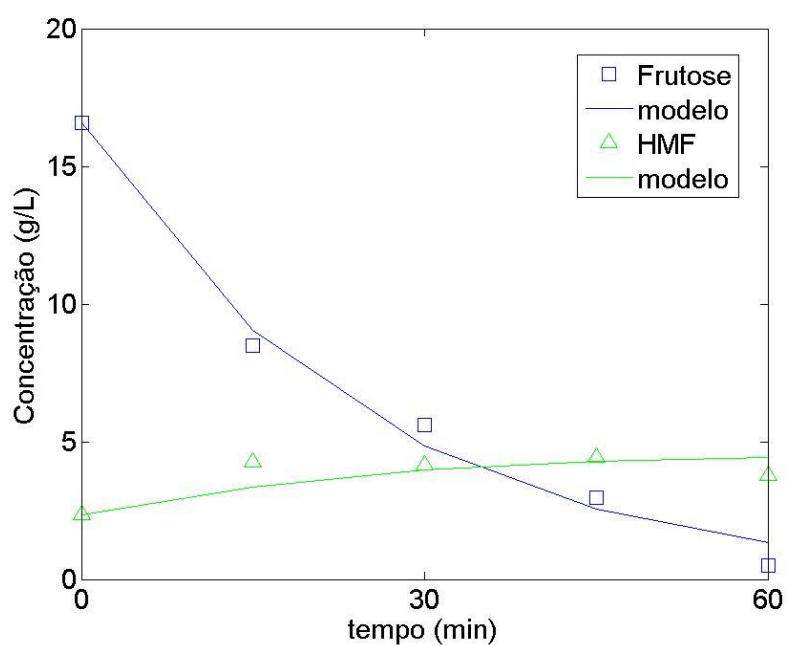


Figura 4.20 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose. Condições: 190°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

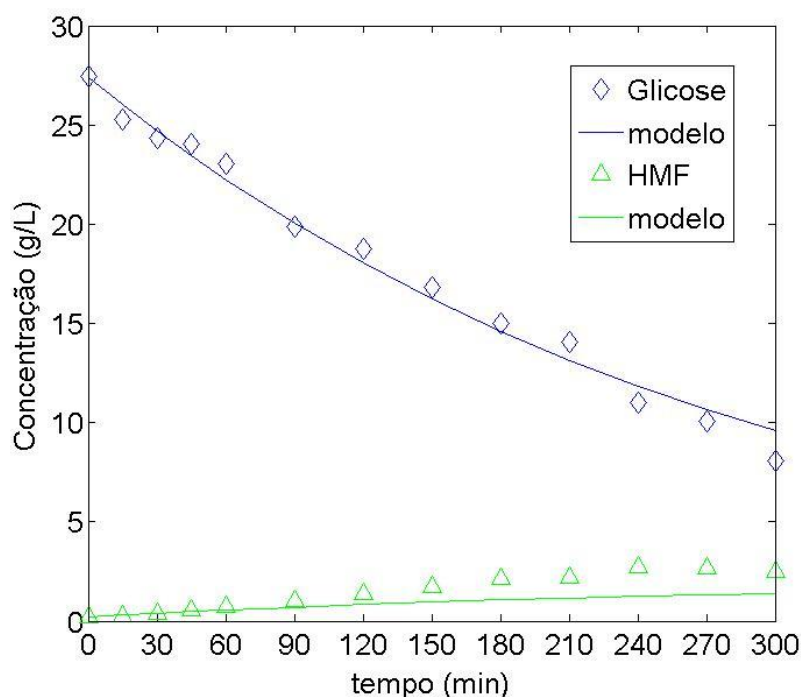


Figura 4.21 Evolução das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da glicose. Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Do ajuste do modelo a Tabela 4.6 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para o processo heterogêneo de desidratação da frutose e da glicose.

Tabela 4.6 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de desidratação dos açúcares. Condições: 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

	Glicose		Frutose		
Parâmetros cinéticos	T = 150°C; P = 34,5 bar	T = 150°C; P = 34,5 bar	T = 150°C; P = 51,7 bar	T = 170°C; P = 34,5 bar	T = 190°C; P = 34,5 bar
$k_1(g \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$
$k_2^*(\text{min}^{-1})$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-5}$
$k_4^*(\text{min}^{-1})$	$1,51 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
$K_F(L \cdot g^{-1})$	$7,10 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-2}$

Os resultados obtidos da modelagem, segundo o ajuste das soluções das equações de balanço de massa do processo, mostram que o aumento da pressão favoreceu a desidratação da frutose (k_1) e diminuiu ligeiramente a polimerização do açúcar (k_2^*), embora tenha contribuído levemente para a degradação do HMF (k_4^*). Efeitos devidos à manutenção de

maior volume de água na fase líquida sob maior pressão podem justificar estas ocorrências. O aumento da temperatura resultou no aumento das constantes de velocidade das reações, enquanto a constante de equilíbrio de adsorção (K_F) teve seu valor mínimo encontrado quando a reação foi processada a 150°C. Os resultados obtidos para a desidratação da glicose mostram sua menor reatividade em comparação à frutose.

Baseado no cálculo das constantes de velocidade da reação para diferentes temperaturas, o comportamento segundo Arrhenius (Apêndice D) para a desidratação da frutose com alumina é mostrado na Figura 4.22.

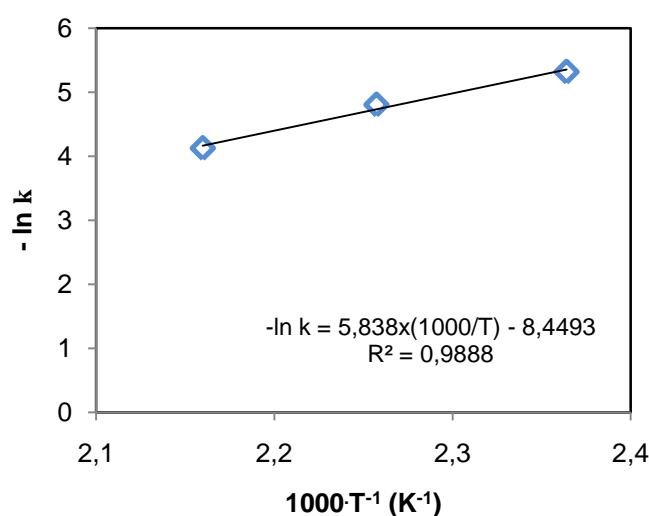


Figura 4.22 Influência da temperatura (Equação de Arrhenius) para desidratação da frutose com catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Condições: 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A energia de ativação obtida a partir dos resultados da desidratação da frutose com alumina foi $48,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparando o valor calculado àqueles obtidos por LI *et al.* (2009) para as energias de ativação da desidratação da frutose na ausência de catalisador ($126,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), com ácido fórmico ($112,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) e com ácido acético ($125,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) resultou-se numa energia de ativação inferior àquelas obtidas pelos autores.

4.5 Produção do 2,5-dimetilfurano (DMF) em uma etapa. Desidratação e hidrogenólise simultâneas

Definidas as condições operacionais do processo de desidratação da frutose a partir dos testes da atividade desidratante da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o processo simultâneo de desidratação e hidrogenólise foi operado em reator de leito de lama pressurizado a 170°C e 34,5 bar, com

agitação mantida constante a 500 rpm (Anexo D). Foram avaliados os três catalisadores da série Cu/Al₂O₃, com teores de 1%, 5% e 10% de cobre, a fim de se verificar a influência do teor do metal sobre a hidrogenólise do HMF, sem afetar a desidratação da frutose. Nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 estão representadas a conversão da frutose, e as produções do HMF, como intermediário da reação e do DMF como produto final.

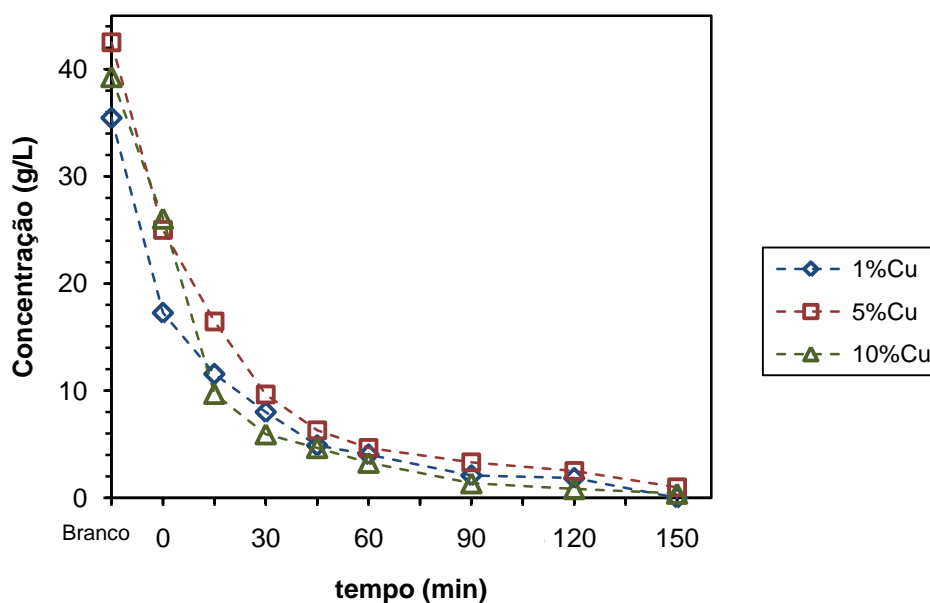


Figura 4.23 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Conversão da frutose. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de Cu/Al₂O₃.

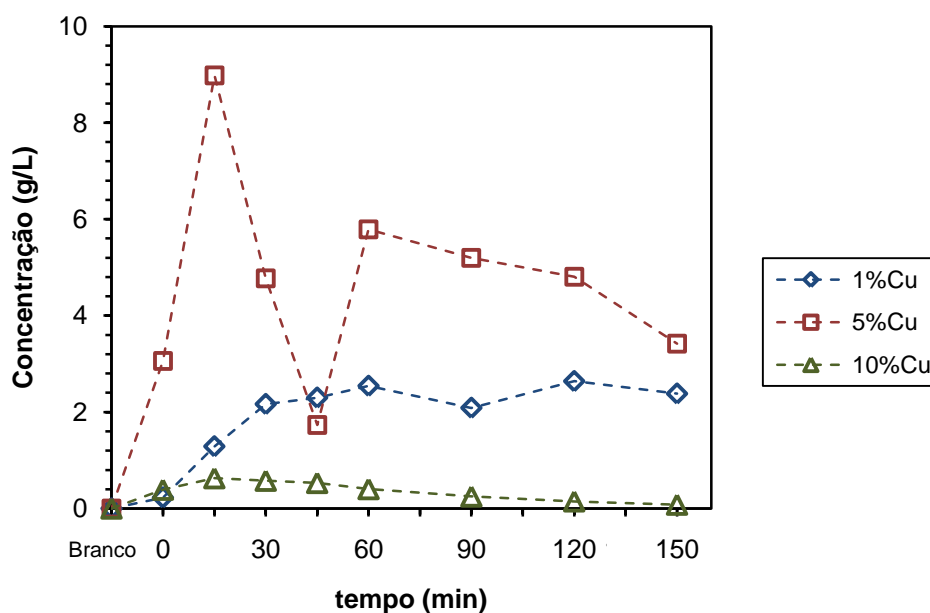


Figura 4.24 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Produção do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

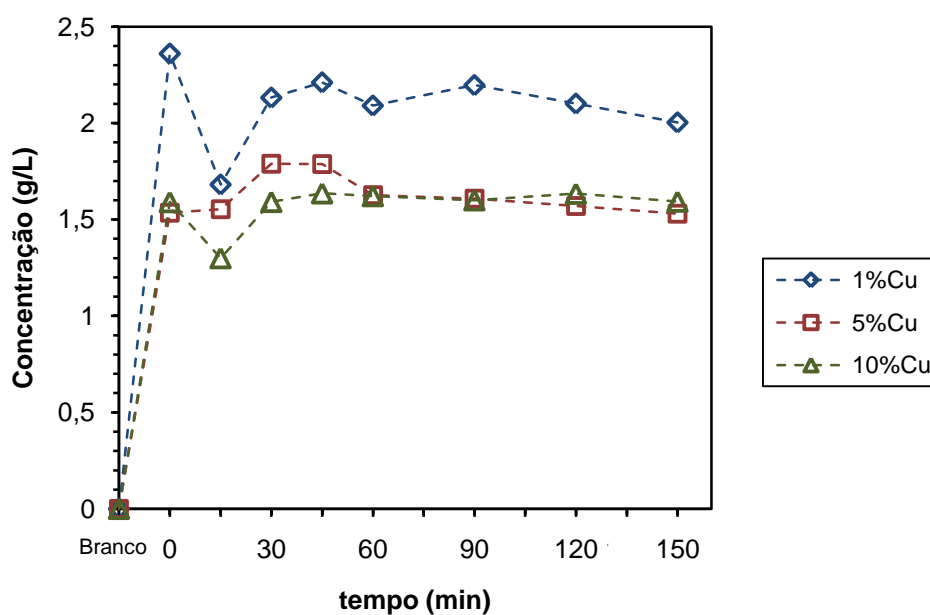


Figura 4.25 Evoluções cinéticas das concentrações dos componentes do processo de produção de DMF com catalisadores de cobre. Produção do DMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Analisando os resultados obtidos para os catalisadores contendo teores de cobre variados observou-se que o catalisador contendo 1% em massa de cobre levou a uma produção mediana de HMF (rendimento 10,2%) e a maior obtida para o DMF (11,6%).

Embora o catalisador aplicado possuísse a maior área disponível de alumina a concentração de HMF não foi a máxima obtida. A velocidade da hidrogenólise do HMF, formado devido à ação dos sítios ácidos do suporte, foi baixa ($k_3 = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) devido ao baixo teor de cobre no catalisador, e isto deve ter colaborado para que estes sítios mantivessem-se ocupados pelo HMF impedindo a adsorção de mais moléculas de frutose para serem desidratadas.

O catalisador contendo 10% em massa de cobre apresentou a menor produção de HMF (1,42%), possivelmente por possuir uma menor área disponível de alumina. Contudo, esse teor de HMF produzido foi quase completamente convertido em DMF, devido à ação do elevado teor de cobre metálico na superfície. Comparado aos outros catalisadores da série este catalisador apresentou a menor quantidade de DMF (7,8%) produzida, considerando que havia pouco HMF para ser convertido.

O catalisador contendo 5% em massa de cobre mostrou a maior produção de HMF (19,5%) e produção média de DMF (7,9%), considerando que ao término da reação ainda havia uma quantidade significativa de HMF. É provável que a produção de DMF possa alcançar valores mais elevados na presença deste catalisador se a operação prosseguir em um tempo maior.

O processo simultâneo de desidratação e hidrogenólise também foi avaliado utilizando o catalisador monometálico Ru(1%)/Al₂O₃ (2,5 g) e solução aquosa de frutose contendo 40g·L⁻¹ nas condições 150°C, 40 bar e 400 rpm. Os resultados obtidos mostraram que ao final de 210 min de reação, a conversão máxima de glicose atingiu 85,8% com seletividade ao sorbitol de 84,3%. Os testes mostraram que o catalisador é ativo para a hidrogenação direta da glicose, indicando que este não permite a ocorrência da reação de desidratação que seria realizada pelo suporte.

A aplicação das soluções das Equações 34, 35 e 36 do modelo descritivo do processo de desidratação e hidrogenólise simultâneas conduziram ao ajuste dos resultados experimentais. As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 destacam as curvas de evolução das concentrações ajustadas para os resultados do processo heterogêneo de desidratação da frutose em HMF e hidrogenólise do HMF em DMF em reator de leito de lama, nas condições de 170°C e 34,5 bar com catalisadores contendo teores de cobre na faixa de 1 a 10% em massa.

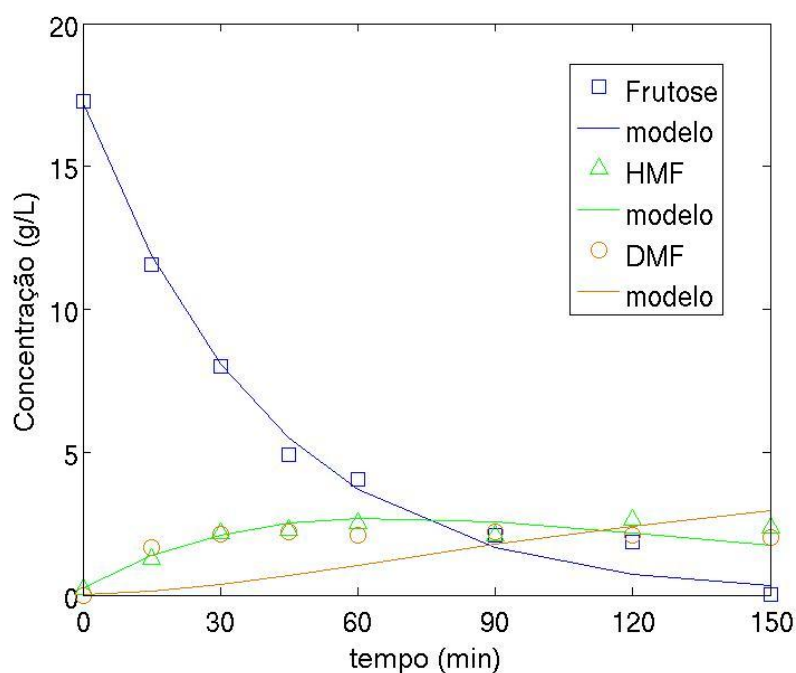


Figura 4.26 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de Cu(1% em massa)/Al₂O₃.

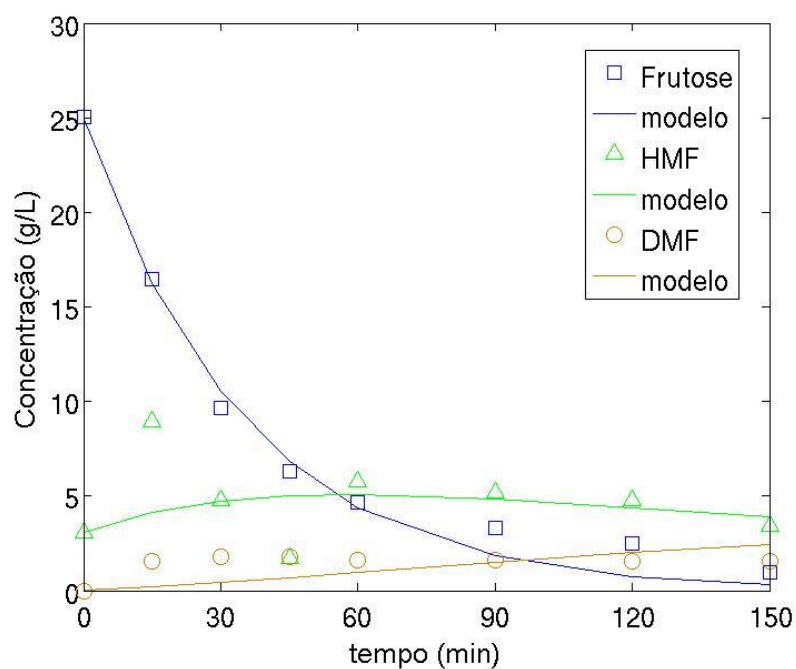


Figura 4.27 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de Cu(5% em massa)/Al₂O₃.

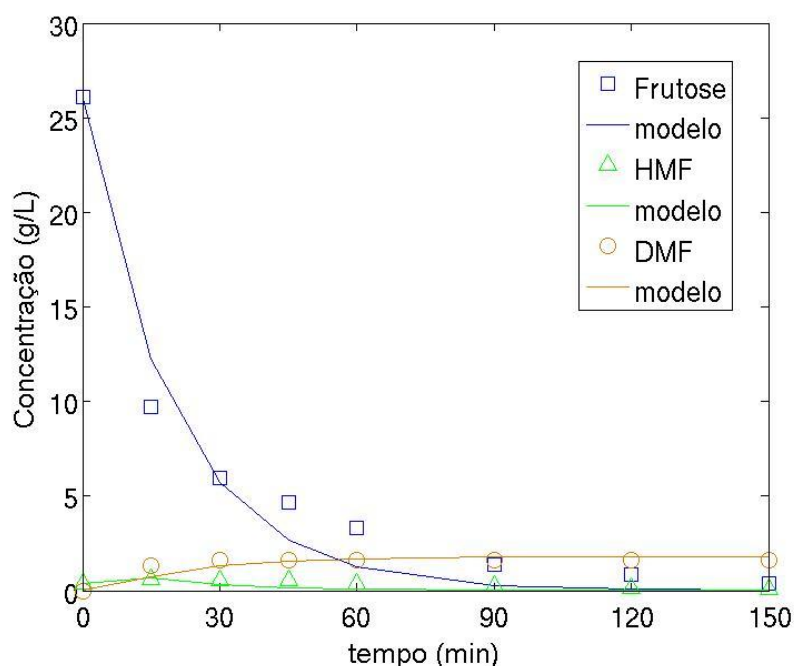


Figura 4.28 Evoluções das concentrações dos componentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de Cu(10% em massa)/Al₂O₃.

Resultando dos ajustes das soluções das equações do modelo, a Tabela 4.7 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para as operações do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF a 170°C e 34,5 bar.

Tabela 4.7 Parâmetros cinéticos do modelo descritivo do processo heterogêneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de Cu/Al₂O₃.

Processo	Parâmetros cinéticos	1% Cu/Al ₂ O ₃	5% Cu/Al ₂ O ₃	10% Cu/Al ₂ O ₃
Desidratação	$k_1 (g \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$
Caramelização	$k_2^* (\text{min}^{-1})$	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
Hidrogenólise	$k_3 (g \cdot L^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
Degradação do HMF	$k_4^* (\text{min}^{-1})$	$3,66 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-5}$
Adsorção	$K_F (L \cdot g^{-1})$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$8,08 \cdot 10^{-4}$
	$K_{HMF} (L \cdot g^{-1})$	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$8,20 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$

Os resultados experimentais e aqueles obtidos com base na modelagem do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF mostraram que maiores taxas de desidratação da frutose em HMF foram alcançadas com o catalisador de 5% em massa de cobre que, por possuir uma média entre área disponível da alumina e teor de cobre metálico, provavelmente favoreceu a hidrogenação do HMF e, conseqüentemente, a liberação dos sítios para a adsorção de outras moléculas de frutose. A taxa de polimerização da frutose (caramelização) aumentou com a elevação do teor de cobre no catalisador. Provavelmente, visto que a superfície disponível, sobretudo da alumina, para a adsorção da frutose, diminuía deixando mais moléculas do açúcar na solução sujeitas à polimerização em temperaturas elevadas de operação. A taxa específica de produção de DMF ($k_3 = 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) foi maior para o catalisador com teor médio de cobre (5% em massa), e menor para o catalisador contendo o mais alto teor 10% em massa de cobre. Isto se deveu possivelmente ao fato de que a degradação do HMF cresceu significativamente com o aumento do teor de cobre no catalisador, interferindo de forma negativa na etapa posterior de produção do DMF. Os efeitos de superfície relacionados à adsorção/dessorção foram influenciados pelos teores de cobre do catalisador. A constante de equilíbrio de adsorção da frutose diminuiu com o aumento do teor de cobre, possivelmente devido à diminuição da área disponível de alumina no catalisador. A constante de equilíbrio de adsorção do HMF foi mínima para o contendo 5% em massa de cobre, significando menos presença deste componente na superfície.

Para fins de comparação dos experimentos de hidrogenólise, para o processo em duas etapas, ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2007) produziram rendimentos de 71% ao DMF relativo ao consumo de HMF; os resultados encontrados neste trabalho apresentaram rendimentos de 26,3% ao DMF para o mesmo processo. Para o processo em uma etapa, o melhor rendimento obtido foi 11,6% ao DMF relativo ao consumo de frutose, quando se utilizou o catalisador contendo 1% em massa de cobre.

CONCLUSÃO

Visando a valorização química de carboidratos provenientes de matérias-primas biomássicas, o presente trabalho situou-se na transformação catalítica de monossacarídeos, frutose e glicose, operando a produção dos derivados 5-hidroximetilfurfural (HMF) e 2,5-dimetilfurano (DMF) de maior valor agregado através de duas vias distintas. Adotou-se a rota disponível na literatura (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2007), operando-se sua reprodução em duas etapas, e buscou-se introduzir inovação operando-se uma rota alternativa, a qual foi proposta e testada, consistindo no processo simultâneo de desidratação e hidrogenólise.

O processo em duas etapas foi realizado com desidratação da frutose por ação do ácido fosfórico em meio homogêneo produzindo o HMF, e por hidrogenólise em presença de catalisador bimetálico Cu(2%)Ru(1%)/C, formando o DMF. O processo simultâneo utilizou uma série de catalisadores monometálico (Cu/Al₂O₃) compostos de um suporte desidratante e uma fase ativa metálica.

Os desenvolvimentos dos processos pelas duas rotas permitiram se chegar às seguintes conclusões:

No processo em duas etapas,

- o ácido fosfórico se mostrou eficiente na etapa de desidratação homogênea da frutose (conversão 87%, seletividade ao HMF 53% e rendimento ao HMF 46%);
- a taxa de reação da etapa de desidratação homogênea independe da concentração inicial de frutose;
- um mecanismo molecular foi proposto para a desidratação da frutose pelo ácido fosfórico tomando como base as evidências experimentais e considerou: interação do ácido, em primeira dissociação, com o sacarídeo formando um complexo, que sob nova interação, com uma segunda dissociação do ácido, formou um primeiro intermediário estável; na sequência, de forma similar, um segundo intermediário foi formado e este conduziu ao HMF;
- um modelo descritivo do comportamento cinético da desidratação, baseado no mecanismo proposto, descreveu adequadamente o comportamento reacional com quantificações das taxas de consumo da frutose e produção do HMF;
- a produção de DMF na etapa de hidrogenólise alcançou um patamar ($< 0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) cujo valor independia da concentração inicial de HMF utilizado ($4,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $9,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).
- por esta rota, as etapas mais rápidas foram desidratação a 150°C e 17,6 bar ($k_1 = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e hidrogenólise a 100°C e 32,3 bar ($k'_{\text{HMF}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

No processo simultâneo.

- a atividade desidratante da alumina foi confirmada (rendimento ao HMF 11-17%);
- a pressão de operação não exerceu grande influência na seletividade ao HMF, enquanto existiu um valor ótimo para a temperatura de 170°C (seletividade ao HMF 18%);
- o processamento desidratante da frutose apresentou maior reatividade que o processamento desidratante da glicose;
- o efeito do teor de cobre da série de catalisadores Cu/Al₂O₃ foi evidenciado, obtendo-se no processo global um melhor rendimento ao DMF (11,6%) para o catalisador contendo 1% em massa do metal;
- o catalisador contendo 5% em massa se mostrou promissor para o processo, apresentando o mais elevado rendimento ao HMF (19,5%);
- um mecanismo de etapas consecutivas e paralelas foi assumido propondo-se taxas de reações heterogêneas do tipo Langmuir-Hinshelwood as quais incluídas nos balanços de massa dos componentes do processo apresentaram descrição adequada do comportamento reacional;
- por esta rota, as etapas mais rápidas a 170°C e 34,5 bar foram a desidratação ($k_1 = 3,28 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e a hidrogenólise ($k_3 = 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), com catalisador contendo 5% em massa de cobre.

Comparando os processos, homogêneo em duas etapas e heterogêneo em uma etapa, indica-se que na desidratação da frutose a ação da alumina apresentou rendimento ao HMF 3,1 vezes menor que o rendimento obtido com o ácido fosfórico, quando a conversão média atingida foi cerca de 77%. Nesta mesma conversão, a seletividade ao HMF para a desidratação homogênea foi 3,22 vezes maior do que a obtida com ácido fosfórico.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na sequência do desenvolvimento completo do processo de produção de derivados de carboidratos da biomassa sacarídica segundo a rota catalítica, indicações do prosseguimento com vistas à sua otimização operacional podem ser propostas através das seguintes sugestões:

- aplicação direta dos meios de monossacarídeos provenientes de extrações da cana-de-açúcar (xilose, arabinose) e do amido (glicose), como precursores da produção do HMF ou furfural e DMF,
- operação do processo segundo as etapas de desidratação e hidrogenólise em presença de solventes não aquosos, a fim de suprimir reações laterais e melhorar a seletividade do processo,
- modificação dos catalisadores por introdução de um aditivo (por exemplo, cromo) no catalisador monometálico Cu/Al₂O₃ a fim de elevar suas atividade e estabilidade,
- realizar testes de adsorção dos açúcares, frutose e glicose, do HMF e do DMF na presença do suporte alumina,
- operação do processo em modo contínuo, visando produções elevadas, contando com a utilização de catalisadores ativos e estáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

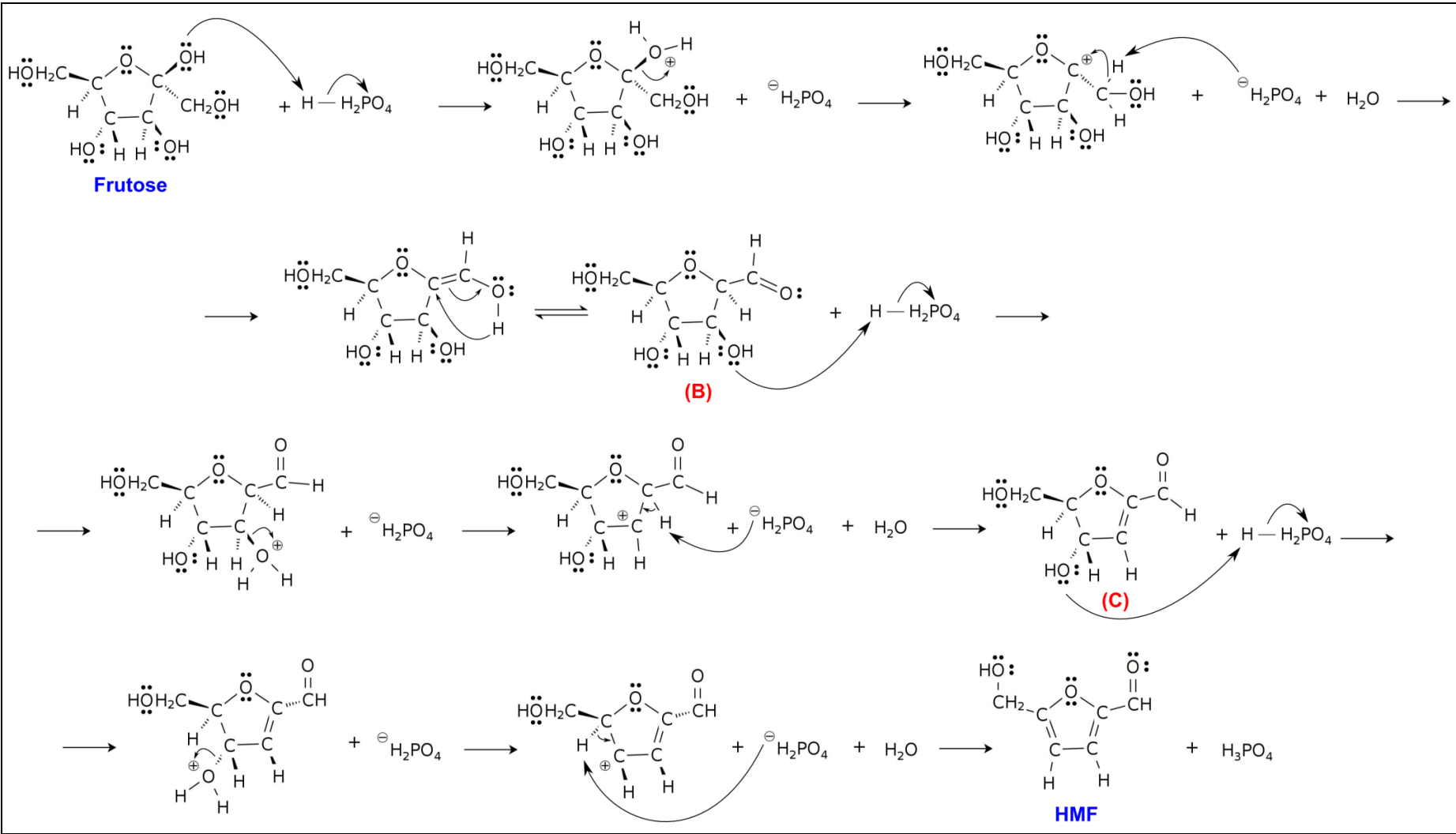
- AMARASEKARA, A. S.; WILLIAMS, L. D.; EBEDE, C. C. **Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150°C: an NMR study.** Carbohydrate Research 343, 3021–3024, 2008.
- ANTAL, M. J. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. **Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose.** Carbohydrate Research 199, 91-109, 1990.
- AQUINO, A. D. **Desidratação Catalítica do Etanol a Éter Etílico e Etileno em Alumina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1989.
- ASEDEGBEGA-NIETO, E.; BACHILLER-BAEZA, B.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. **Modification of catalytic properties over carbon supported Ru–Cu and Ni–Cu bimetallics I. Functional selectivities in citral and cinnamaldehyde hydrogenation.** Applied Catalysis A: General 300, 120–129, 2006.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts.** Carbohydrate Research 341, 2379–2387, 2006.
- BAO, Q.; QIAO, K.; TOMIDA, D.; YOKOYAMA, C. **Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid.** Catalysis Communications 9, 1383–1388, 2008.
- BARLOW, M. T.; SMITH, D. J.; STEWARD, D. G. **Fuel composition** (London). EP0082689, 29 jun. 1983.
- BERMANN, C. **Crise ambiental e as energias renováveis.** Ciência e Cultura 60, n. 3, 20-29, 2008.
- BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural sub and supercritical acetone.** Green Chemistry 5, 280–284, 2003.
- CHIMENTÃO, R. J. **Hidrogenólise de metilciclopentano sobre catalisadores de Ir-Au/ γ - Al_2O_3 .** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.
- COBO, A. J. G. **Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1985.

- CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. **An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates.** *Catalysis Today* 123, 59–70, 2007.
- CREZEE, E.; HOFFER, B. W.; BERGER, R. J.; MAKKEE, M.; KAPTEIJN, F. ; MOULIJN, J. A. **Three-phase hydrogenation of D-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst – mass transfer and kinetics.** *Applied Catalysis A: General* 251, 1–17, 2003.
- DALEY, R.F.; DALEY, S. J. **Organic Chemistry.** Daley & Daley, 2005.
- DUMESIC, J. A.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J. N. **Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor** (Wisconsin). US 2008/0033188A1, 07 fev. 2008.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** *Química Nova* 32, n. 3, 623-638, 2009
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering.** 3. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- GASPAR, E. M. S. M.; LOPES, J. F. **Simple gas chromatographic method for furfural analysis.** *Journal of Chromatography A* 1216, 2762-2767, 2009.
- HEINEN, A. W.; PETERS, J. A.; VAN BEKKUM, H. **Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts.** *Carbohydrate Research* 328, 449–457, 2000.
- HUBER, G. W.; CHHEDA, J. N.; BARRETT, C. J.; DUMESIC, J. A. **Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates.** *Science* 308, 1446-1450, 2005.
- JANSEN, S.; PALMIERI, M.; GOMEZ, M.; LAWRENCE, S., **Acid Catalysts Based on Cu/Ru Alumina: Conversion of Butyraldehyde to Dibutyl Ether.** *Journal of Catalysis* 163, 262–270, 1996.
- KLUSON, P.; CERVENY, L. **Selective hydrogenation over ruthenium catalysts.** *Applied Catalysis A: General* 128, 13-31, 1995.
- KUSTER, B. F. M.; VAN DER BAAN, H. S. **The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of D-fructose.** *Carbohydrate Research* 54, 165-176, 1977.
- LEWKOWSKI, J. **Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives.** *Arkivok* 1, 17–54, 2001.

- LI, Y.; LU, X.; YUAN, L.; LIU, X. **Fructose decomposition kinetics inorganic acids-enriched high temperature liquid water**. *Biomass and Bioenergy* 33, 1182–1187, 2009.
- MAIA, T. A.; BELLIDO, D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃**. *Química Nova* 30, n. 2, 339-345, 2007.
- MOREAU, C.; DURAND, R.; RAZIGADE, S.; DUHAMET, J.; FAUGERAS, P.; RIVALIER, P.; ROS, P.; AVIGNON, G. **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites**. *Applied Catalysis A: General* 145, 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**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253, 165–169, 2006.
- PANTALEO, G.; LIOTTA, L. F.; VENEZIA, A. M.; DEGANELLO, G.; EZZO, E. M.; EL KHERBAWI, M. A.; ATIA, H. **Support effect on the structure and CO oxidation activity of Cu-Cr mixed oxides over Al₂O₃ and SiO₂**. *Materials Chemistry and Physics* 114, 604-611, 2009.
- PARK, P. W.; LEDFORD, J. S. **The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts Oxidation of carbon monoxide and methane**. *Applied Catalysis B: Environmental* 15, 221-231, 1998.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. **Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose**. *Science* 312, 1933-1937, 2006.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C. J.; LIU, Z. Y.; DUMESIC, J. A. **Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates**. *Nature* 447, 982-986, 2007.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. **A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima?** *Química Nova* 24, n. 2, 247-251, 2001.
- SMITH, N.H. **Preparation of hydroxymethylfurfural** (Washington). US3118912, 21 jan. 1964.
- TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. **Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions**. *Applied Catalysis A: General* 212, 161–174, 2001.

- TYRLIK, S. K.; SZERSZEŃ, D.; OLEJNIK, M.; DANIKIEWICZ, W. **Selective dehydration of glucose to hydroxymethylfurfural and a one-pot synthesis of a 4-acetylbutyrolactone from glucose and trioxane in solutions of aluminium salts.** Carbohydrate Research 315, 268–272, 1999.
- VAN GORP, K.; BOERMAN, E.; CAVENAGHI, C.V.; BERBEN, P.H. **Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production.** Catalysis Today 52, 349-361, 1999.
- WEST, R. M.; LIU, Z. Y.; PETER, M.; GÄRTNER, C. A.; DUMESIC, J. A. **Carbon–carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 296, 18–27, 2008.
- ZHONG, S.; DANIEL, R.; XU, H.; ZHANG, J.; TURNER, D.; WYSZYNSKI, M. L.; RICHARDS, P. **Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine.** Energy Fuels, Article ASAP, 2010.

APÊNDICE A – Mecanismo molecular proposto para a desidratação catalítica da frutose pelo ácido fosfórico



APÊNDICE B – Cálculo da área de microporos. Análise “t-plot”

O método do diagrama t (espessura estatística) ou “t-plot” é utilizado para o cálculo da área específica de microporos. O ajuste da curva t (volume adsorvido *versus* espessura estatística) é realizado segundo a equação de HARKINS & JURA que fornece o valor de t em Å como função da pressão relativa P/P₀:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5}$$

O diagrama t informa a respeito da porosidade da partícula a partir da forma do gráfico de V × t. A interseção com o eixo V fornece a contribuição de microporos, enquanto que a inclinação da zona linear da curva corresponde à área de mesoporos somada à área externa da partícula, que subtraídas da área BET leva à estimativa da área de microporos.

APÊNDICE C – Cálculo dos parâmetros utilizados na interpretação das avaliações catalíticas

1 – Seletividade

Propriedade de um catalisador que determina, dentre os caminhos de reação termodinamicamente possíveis, aquele que será priorizado pelo catalisador. É dada por:

$$Seletividade = \frac{n^{\circ} \text{ de mols do produto produzidos}}{n^{\circ} \text{ de mols de reagente consumidos}}$$

2 – Conversão

Percentual de reagente consumido. É expresso por:

$$Convers\tilde{a}o = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)$$

em que C_0 é a concentração inicial de reagente e C é a concentração de reagente num tempo t .

3 – Rendimento

Percentual de produto obtido a partir da concentração inicial de reagente. É definido por:

$$Rendimento = Seletividade \times Convers\tilde{a}o$$

APÊNDICE D – Cálculo dos parâmetros da equação de Arrhenius

A energia de ativação de uma reação pode ser calculada pela equação de Arrhenius, que fornece a variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura. A equação de Arrhenius é dada por:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

onde:

k - constante de velocidade (min^{-1}),

k_0 - fator pré-exponencial (min^{-1}),

E - energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R - constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$),

T - temperatura (K).

Escrevendo a expressão linearizada, temos:

$$-\ln k = -\ln k_0 + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

ANEXO A – Dados experimentais referentes ao processo de desidratação homogênea da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) em reator de leito de lama

Tabela A.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com vários ácidos a pH 1,75

Ácido Inorgânico	nº de moles de frutose consumidos	nº de moles de HMF produzidos	Seletividade (%)	Conversão (%)	Rendimento (%)
HCl	$6,24 \cdot 10^{-2}$	$7,69 \cdot 10^{-4}$	1,23	21,85	26,92
H ₂ SO ₄	$6,46 \cdot 10^{-2}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	1,48	22,59	33,43
H ₃ PO ₄	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	0,76	18,15	13,84

Tabela A.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico . Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; $C_{F0} = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Branco	42,53	0
0	38,15	1,72
15	28,01	5,63
30	19,53	9,03
45	18,41	11,54
60	13,81	11,97
90	10,14	13,67

Tabela A.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; $C_{F0} = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	56,07	0
0	48,70	2,51
15	40,52	6,77
30	31,06	10,51
45	27,86	13,50
60	24,96	16,36
90	16,10	19,12
120	6,48	17,69

Tabela A.4 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com ácido fosfórico. Condições: 150°C; 17,6 bar; 500 rpm; pH 1,75; $C_{F0} = 70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	72,67	0
0	61,22	1,72
15	49,53	6,14
30	37,23	8,94
45	30,47	12,79
60	27,75	16,97
90	14,45	23,86
120	11,28	24,43
150	2,64	24,07

ANEXO B – Dados experimentais referentes ao processo heterogêneo de hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) em reator de leito de lama

Tabela B.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF para várias temperaturas. Condições: 35 bar; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de 2Cu1Ru/C; $C_{\text{HMF}0} = 15,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Temperatura	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[DMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Seletividade (%)
26°C	15,54	0	-
100°C	10,64	1,65	33,62
120°C	9,16	1,67	26,15
140°C	7,72	2,24	28,59
160°C	5,85	2,29	23,64
180°C	4,58	2,16	19,67
200°C	2,27	1,05	7,90
final	0,27	2,18	14,28

Tabela B.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF.
 Condições: 100°C; 32,3 bar; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de 2Cu1Ru/C; $C_{\text{HMF}0} = 4,4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[DMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	4,40	0
0	1,55	0,03
15	0,98	0,46
30	0,94	0,86
45	0,61	0,86
60	0,56	0,87
90	0,511	0,86
120	0,46	0,88

Tabela B.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenólise do HMF.
 Condições: 100°C; 32,3 bar; $m_{\text{cat}} = 5\text{g}$ de 2Cu1Ru/C; $C_{\text{HMF}0} = 9,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[DMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	9,24	0
0	5,30	0,44
15	3,48	0,85
30	2,70	0,84
45	2,45	0,82
60	2,01	0,84
90	1,84	0,81
120	1,76	0,81
150	1,40	0,81
180	1,07	0,83

ANEXO C – Dados experimentais referentes processo de desidratação heterogênea da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) em reator de leito de lama

Tabela C.1 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com γ - Al_2O_3 . Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de γ - Al_2O_3 ; $C_{F0} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	39,09	0
0	33,84	0,33
15	27,18	0,85
30	22,91	1,27
45	19,93	1,70
60	18,44	1,97
90	14,18	2,44
120	11,03	2,87
150	8,88	2,88
180	7,06	3,17
210	5,78	3,03
240	4,11	2,88
270	3,11	3,08
300	3,49	3,20

Tabela C.2 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com γ - Al_2O_3 . Condições: 150°C; 51,7 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de γ - Al_2O_3 ; $C_{F0} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	34,51	0
0	26,70	0,09
15	25,90	0,52
30	16,81	1,17
45	20,20	1,22
60	16,84	1,83
90	13,86	2,46
120	11,28	2,75
150	9,93	2,79
180	8,86	3,22
210	8,71	3,73
240	5,34	3,36
270	3,72	3,71
300	2,64	3,36

Tabela C.3 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com γ - Al_2O_3 . Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de γ - Al_2O_3 ; $C_{F0} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	36,03	0
0	30,02	0,71
15	18,70	2,57
30	11,11	3,87
45	6,95	4,13
60	4,24	4,32
90	2,65	4,24
120	0,99	4,06
150	0,34	3,52

Tabela C.4 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da frutose com γ - Al_2O_3 . Condições: 190°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de γ - Al_2O_3 ; $C_{F0} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	40,99	0
0	16,59	2,36
15	8,48	4,26
30	5,61	4,17
45	2,98	4,43
60	0,51	3,77

Tabela C.5 Dados experimentais obtidos a partir da reação de desidratação da glicose com γ - Al_2O_3 . Condições: 150°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10\text{g}$ de γ - Al_2O_3 ; $C_{G0} = 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Glicose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	36,88	0
0	27,44	0,22
15	25,28	0,24
30	24,34	0,41
45	24,05	0,56
60	23,06	0,72
90	19,84	1,01
120	18,73	1,41
150	16,80	1,71
180	15,00	2,14
210	14,09	2,22
240	11,03	2,74
270	10,07	2,67
300	8,07	5,50

ANEXO D – Dados experimentais referentes do processo heterogêneo de desidratação da frutose em 5-hidroximetilfurfural (HMF) e hidrogenólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) em reator de leito de lama

Tabela D.1 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10$ g de $1\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $C_{F0} = 40$ g·L⁻¹.

Tempo (min)	[Frutose] (g·L ⁻¹)	[HMF] (g·L ⁻¹)	[DMF] (g·L ⁻¹)
Branco	35,46	0	0
0	17,26	0,23	2,36
15	11,56	1,29	1,68
30	8,01	2,17	2,13
45	4,90	2,30	2,21
60	4,05	2,54	2,09
90	2,10	2,09	2,20
120	1,85	2,64	2,10
150	0,01	2,38	2,00

Tabela D.2 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10$ g de $5\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $C_{\text{F0}} = 40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tempo (min)	[Frutose] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[HMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[DMF] ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Branco	42,52	0	0
0	25,01	3,06	1,53
15	16,47	8,98	1,55
30	9,65	4,77	1,79
45	6,29	1,73	1,79
60	4,65	5,79	1,63
90	3,33	5,20	1,61
120	2,51	4,80	1,57
150	0,98	3,42	1,53

Tabela D.3 Dados experimentais obtidos a partir do processo simultâneo de desidratação da frutose e hidrogenólise do HMF. Condições: 170°C; 34,5 bar; 500 rpm; $m_{\text{cat}} = 10$ g de 10Cu/Al₂O₃; $C_{F0} = 40$ g·L⁻¹.

Tempo (min)	[Frutose] (g·L ⁻¹)	[HMF] (g·L ⁻¹)	[DMF] (g·L ⁻¹)
Branco	39,28	0,00	0,00
0	26,07	0,39	1,59
15	9,72	0,63	1,30
30	5,95	0,58	1,59
45	4,67	0,53	1,64
60	3,29	0,40	1,62
90	1,38	0,25	1,60
120	0,84	0,15	1,63
150	0,40	0,08	1,59