

DESITRADAÇÃO DA FRUTOSE PARA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL (HMF)

Gabriela Peargentile Alves da Silva¹, João Guilherme Rocha Poço²

¹ Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

gabi.peargentile@hotmail.com; jgrpoco@fei.edu.br

Resumo: O projeto tem como objetivo estudar a reação de formação do HMF por catálise heterogênea com determinação de rendimento e seletividade para otimização e levantamento de dados cinéticos. Para entrega parcial do presente estudo, o intuito é apresentar as análises qualitativas dos ensaios preliminares, bem como as atividades complementares decorrentes do projeto.

1. Introdução

Nos últimos anos, com a premente escassez dos recursos fósseis, vem aumentando o número de estudos que abordam o desenvolvimento de materiais produzidos a partir de fontes renováveis. Nesse contexto, a biomassa vegetal surge como uma promissora fonte de energia com base em recursos renováveis, em particular os derivados de compostos furânicos.

O 5-hidroxi-2-furfural (HMF) é um composto furânico considerado como uma importante plataforma química, pois foi descrito como um dos mais promissores para a indústria, devido ao seu potencial para ampla aplicação como um precursor de intermediários da química fina.

Naturalmente formado por decomposição térmica de hexoses, o HMF pode ser encontrado na dieta humana como um intermediário na caramelização e em reações de Maillard que ocorrem em alimentos.

O HMF, cuja nomenclatura IUPAC é 5-hidroxi-2-furaldeído e fórmula molecular $C_6H_6O_3$, é um monômero furânico de seis carbonos (vide figura 1), solúvel em água, possui elevado ponto de ebulição e é relativamente instável podendo degradar-se a ácidos levulínico e fórmico (KIRK; OTHMER, 1963). Na Tabela 1 segue um resumo de suas propriedades:

Tabela I – Propriedades físico-químicas do HMF.

Aparência	Líquido ou pó AMARELO
Massa Molar	126,11 g/mol
Ponto de Fusão	28-34 °C
Ponto de Ebulição	114-118 °C
Densidade	1,2430 g/cm ³
Pressão de Vapor	5,28.10 ⁻³ mmHg a 25 °C

Os principais precursores de derivados furânicos são o furfural (F) e o 5-hidroxi-2-furfural (HMF), obtidos a partir da desidratação ácida de açúcares ou polissacarídeos. E, já existem estudos que certificam que a esterificação do HMF pode produzir compostos para biodiesel.

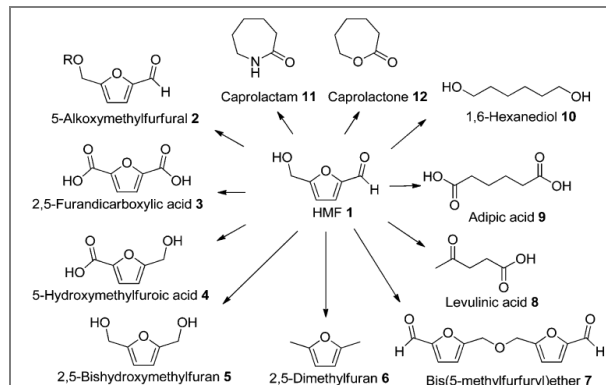


Figura 1 – Ao centro estrutura molecular do HMF e possíveis produtos formados a partir deste.

2. Metodologia

A reação catalítica ocorre dentro de um reator contínuo, submerso em um banho de silicone a 90 °C, com um range de 0,6 °C. O reator utilizado é do tipo tubular de leito recheado (PFR), o leito de recheio são os catalisadores, que no presente estudo foi diversificado para determinar o meio com melhor otimização.

O reagente da reação, a frutose, foi utilizado em solução com solventes dimetilsulfóxido (DMSO) ou água destilada formando uma mistura homogênea, incolor e líquida. Foram feitas três soluções, em volume de 1 L, com as seguintes composições: DMSO + H₂O (80 % - 20 %) + 4,5 % de Frutose, DMSO + H₂O (9:1 molar) + 4,5 % de Frutose e DMSO + 4,5 % de Frutose.

Inicialmente é feito um condicionamento prévio do reator através do bombeamento de DMSO puro, sob a temperatura de execução da reação. Em seguida, é feita a mudança para a solução de alimentação, o início de cada ensaio era considerado após o escoamento de 30 mL da solução, para assegurar regime estacionário. Feito isto, troca-se a proveta para coleta de 10 mL de produto cronometrados, para que na etapa final seja feito os levantamentos cinéticos da reação com as vazões e tempos de residência reais.

O processo acima citado é feito para cada uma das três soluções, em quatro vazões de bombeamento diferentes (0,25 mL/min, 0,5 mL/min, 1,0 mL/min, 2,0 mL/min). Quando todas as amostras correspondentes a cada solução e vazão forem recolhidas, faz-se a troca de catalisador.

3. Resultados

O único critério de avaliação da obtenção do produto HMF, até então, é o colorimétrico qualitativo realizado

visualmente. Isto é possível, pois, conforme descrito nos dados Tabela I retirado de literatura, o HMF possui coloração amarela e quando observamos as amostras recolhidas pode-se ver a marcante característica.

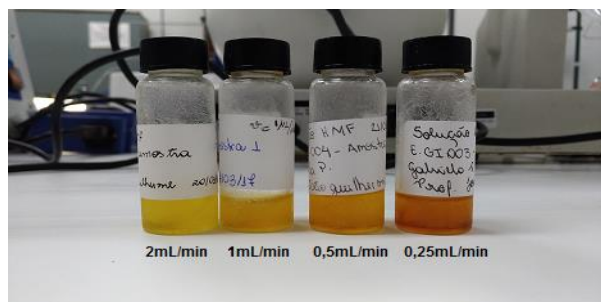


Figura 2 – Amostras de produto da reação recolhidas em diferentes vazões, na solução DMSO + 4,5 % Frutose e catalisada pelo resina iônica sulfonada.

Ao submeter a solução reagente em diferentes vazões observar-se diferentes intensidades de cor, pode-se inferir que quanto maior o tempo de residência da solução no reator mais escura sua coloração. A maior probabilidade para o efeito da cor escura é a formação de subprodutos como polímeros solúveis, huminas insolúveis, quando há precipitação, ou mesmo a subsequente hidrólise do HMF, formando os ácidos levulínico e fórmico.

Polímeros solúveis e as huminas insolúveis são subprodutos formados por condensação, oligomerização e polimerização entre o reagente (frutose) e o produto da desidratação (HMF), por este motivo, altas concentrações de substrato e a impossibilidade de conversão total aumentam a probabilidade de formação desses subprodutos.

Outro embasamento é a confirmação quantitativa de que as huminas apresentam coloração marrom a preta descrita na dissertação de Tacacima (2017). Aproveitando essa mudança de intensidade e cor, o presente estudo originou um experimento pedagógico apresentado no evento “FEI Portas Abertas” da faculdade e posteriormente pretende-se publicar esses dados em revista.

Quanto ao efeito de variação de catalisador, neste momento de pesquisa não é cabível uma análise quantitativa, pois envolve toda análise quantitativa de reações catalíticas. O único resultado possível de ressalva foi o uso do catalisador Ludox®AM + Nb₂O₅ (1:1), pois não houve reação.

4. Conclusões

O presente projeto foi elaborado com o objetivo geral de sintetizar o 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) por reação catalítica heterogênea utilizando carboidratos como matéria-prima. Embora não haja resultados quantitativos, devido a infortúnios transcorridos pelo caminho, as análises qualitativas possuem fontes sólidas e confiáveis, não invalidando a veracidade e comprometimento do estudo.

5. Referências

ROSATELLA A.A., SIMEONOV. S. P., FRADE, R.F.M., AFONSO, C.A.M. "Critical Review 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological Properties, **Synthesis and Synthetic Applications**" *Green Chem.*, 2011, volume 13, 754.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F.C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

TACACIMA, J. **Obtenção de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a partir da desidratação catalítica de açúcares**. Mestrado em Engenharia Química. Centro Universitário FEI. SBC. 2017.

OHARA, M.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, n. 383, p. 149-155, 2010.

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

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário da FEI pela disponibilidade de uso do laboratório e pelo empréstimo de equipamentos. Ao meu orientador João Guilherme R. Poço pela orientação, dedicação, paciência e, principalmente, confiança até este momento. À Juliana Tacacima pela disposição e dedicação em ajudar e auxiliar em todos os momentos. E, à Renata Yagui pelo apoio e companheirismo desde o começo do projeto.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (ou FAPESP, CNPq ou outra). Projeto com vigência de dez/16 a dez/17.