

OBTENÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO E OUTROS PRODUTOS A PARTIR DE AÇÚCARES USANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS.

V.T. KIMURA¹, J.G.R. POÇO,^{1,2*} S. DERENZO^{1*}, R.M.S. MATSUBARA¹, D.Z.GOMES¹, A. MARCANTE¹

¹ IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A

² Centro Universitário da FEI - Departamento de Engenharia Química
derenzo@ipt.br, jgrpoco@fei.edu.br

RESUMO – A utilização de biomassa não utilizada na produção de alimentos terá um papel primordial no futuro como fonte de substâncias químicas substituir aquelas derivadas de fontes minerais para criar novas plataformas de bioprodutos como alternativa de redução das emissões de CO₂. Nesse aspecto, o ácido levulínico tem um papel importante nesse segmento (é uma das substâncias-chave - *top twelve* entre as de maior potencial) a ter o seu processo de fabricação desenvolvido devido à sua versatilidade como matéria-prima para produção de diversos produtos. Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos e pouco seletivos na produção desse composto causa baixo rendimento e dificuldades de separação, elevando seu custo de produção. No presente trabalho foi estudada a hidrólise catalítica de sacarose, glicose, frutose, manose e xilose na presença de catalisadores heterogêneos ácidos (resinas estireno-divinilbenzeno sulfonadas, zeólita HZSM-5 e ácido nióbio) usando um reator Parr a 120 °C por tempo de 3 horas e os produtos foram quantificados por HPLC. Verificou-se que a seletividade depende do tipo de açúcar e do catalisador, sendo o ácido levulínico formado preferencialmente a partir da frutose usando resinas protônicas, seguido da sacarose. Ele praticamente não é formado a partir da glicose, manose e xilose com os catalisadores testados. A sacarose sofre inversão durante o processo. O 5-HMF é um subproduto sempre presente pois é um intermediário e o ácido fórmico um co-pruduto paralelo. Obtém-se alto rendimento de furfural partindo-se de xilose. Para a obtenção de um alto rendimento de ácido levulínico é necessário maximizar a obtenção de 5-HMF anteriormente.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Rackemann e Doherty (2011), bilhões de toneladas de biomassa são produzidas por ano e uma quantidade muito pequena, de 3 a 4 %, é utilizada pelo homem, tanto para a produção de alimentos quanto para fins não alimentares. A utilização de biomassa de fontes de baixo valor agrícola e que não seja utilizada para a produção de alimentos tem se mostrado muito interessante para a fabricação de bioprodutos sob a perspectiva tanto técnica quanto socioeconômica.

Nesse cenário, a transformação de fontes de biomassa para utilização como plataforma química tem sido bastante estudada e o ácido levulínico foi identificado como um dos produtos-chave para serem produzidos em função de sua versatilidade de uso como matéria-prima. Ele é um entre os produtos “*top twelve*” a terem seu processo desenvolvido, pois o mesmo pode ser utilizado como plataforma para produzir inúmeros bioprodutos químicos incluindo ácido succínico, resinas, polímeros, herbicidas, produtos farmacêuticos e aromatizantes, solventes, plastificantes, agentes anti-congelantes, biocombustíveis e aditivos oxigenados para combustível.

No entanto, o baixo rendimento, devido às propriedades físicas do ácido levulínico que não permitem a sua recuperação eficiente e à natureza não-seletiva dos catalisadores formando produtos indesejáveis como o 5-hidroximetilfurfural (HMF), o furfural e o ácido fórmico, e os altos custos de separação nos processos de catálise homogênea tornam a produção desse ácido economicamente inviável. (Rackemann e Doherty, 2011). Nesse contexto, a busca por catalisadores heterogêneos e seletivos para processo que utilizem açúcares presentes na biomassa torna-se muito desejados.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste projeto foi a obtenção do ácido levulínico e outros produtos a partir de matérias-primas derivadas de fontes renováveis, por meio de reação catalítica heterogênea visando melhorar o rendimento e a seletividade do processo e conseqüente redução de custos de purificação.

O objetivo específico foi o estudo do desempenho de catalisadores ácidos heterogêneos específicos (ácido/óxido nióbio e modificações, resinas ácidas e zeólitas ácidas) para na hidrólise ácida de açúcares de origem vegetal (sacarose/glicose) ou presentes em hidrolisado lignocelulósico (constituído por glicose, xilose (pentose) e hemicelulose).

3. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As fontes renováveis de biomassa utilizadas foram os açúcares: frutose, glicose, sacarose, manose e xilose cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 1.

Os catalisadores ácidos utilizados foram dois tipos de resinas de troca iônica catiônica fortemente ácida (forma R-SO₃H) – Purolite CT-275 e Purolite SGC 650H, “ácido nióbio” (Nb₂O₅.nH₂O), fornecido pela empresa CBMM, e HZSM-5. Estes últimos foram aglomerados (peletizados) com o uso de sílica sol coloidal e calcinados obtendo-se a proporção Nb₂O₅:SiO₂ = 1:1 e HZSM-5: SiO₂ = 1:1 (Samseverino et al., 2011).

Os principais equipamentos utilizados foram um reator do tipo autoclave, com capacidade de 1000 mL, marca Parr Instruments e um cromatógrafo líquido de alta pressão HPLC, com coluna Shodex SH1011 usando detector de Índice de refração.

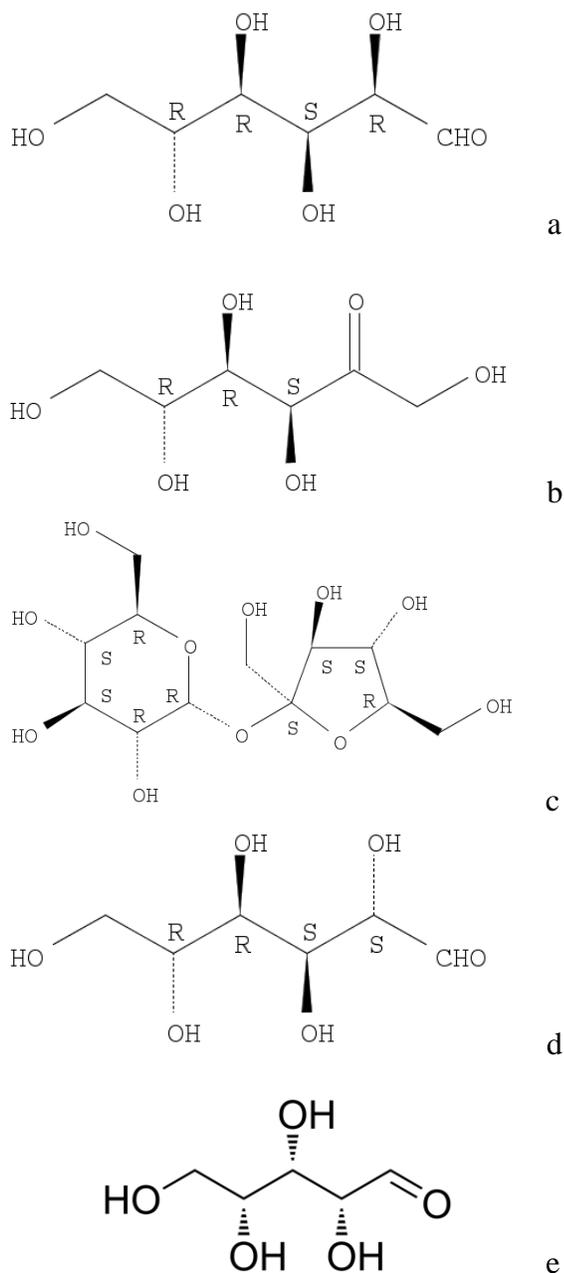


Figura 1 - Estrutura química da frutose (a), glicose (b), sacarose (c), manose (d) e xilose (e).

Os ensaios foram realizados adicionando-se ao reator uma mistura de 400 g de água, 40 g de catalisador e 4 g do açúcar selecionado. Após a carga, o reator era degaseificado com N_2 por cerca de 20 min com rotação 750 rpm. Logo após, o reator era aquecido até a temperatura de 120 °C permanecendo por 3 h. Após completado o tempo de reação, o reator era resfriado.

O conteúdo líquido do reator era filtrado para separação do catalisador e outros sólidos. Os

líquidos ainda turvos eram centrifugados para separação das partículas mais finas de catalisador e outros sólidos formados da fase líquida. As fases líquidas límpidas eram armazenadas em geladeira para a caracterização química posterior.

Foram ainda utilizados o 5-HMF e o ácido levulínico que são produtos da reação de hidrólise dos açúcares com a finalidade de estabelecer o mecanismo da reação.

3.1. Caracterização dos Produtos

Inicialmente a caracterização dos produtos da reação foi realizada por cromatografia líquida de alta pressão – HPLC. Esta foi realizada em equipamento da Varian dotado com detector de Índice de refração. A coluna utilizada foi a Shodex SH1011 que trabalha com fase aquosa, atendendo adequadamente a quantificação dos principais produtos a serem obtidos no reator. Esta coluna é similar à HPX-87H, empregada trabalhos semelhantes (Carniti *et al.*, 2011). As condições de ensaio foram baseadas naquelas empregadas por Girisuta *et al.* (2007).

Uma alíquota de 20 mL da solução filtrada contendo os produtos de reação titulada com NaOH (0,0587 M).

A partir da cromatografia foi possível calcular a conversão total do reagente em produtos e o rendimento de cada um dos produtos identificados. A partir do volume gasto de NaOH foi calculada a conversão (base molar) em ácidos formados a partir da transformação da matéria-prima.

4. RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a relação dos 29 ensaios realizados utilizando-se as fontes de biomassa e os catalisadores anteriormente.

Nos resultados mostrados na Tabela 1, pode-se observar que a conversão a ácidos variou de valores muito baixos a valores da ordem de 180 %, dependendo da combinação de matéria-prima e catalisador. Uma possível explicação para os valores superiores a 100 %, é que de acordo com o mecanismo aceito (Zhang & Weitz, 2012), quando uma molécula de 5-HMF (intermediário do mecanismo) é hidrolisada formam-se duas moléculas de ácidos, o levulínico e o fórmico. Dessa forma a quantidade de ácidos formada idealmente seria o dobro da quantidade de açúcar convertido.

Uma confirmação desse pressuposto que se formam quantidades aproximadamente equimolares de ácido levulínico e ácido fórmico pode ser observada na Figura 2. Também é possível observar que nem sempre se formam ácidos em quantidades proporcionais a conversão, mesmo que haja conversão elevada do açúcar. Isso pode ocorrer devido à ocorrência de reações de caramelização, ou pela isomerização da matéria-prima sobre o catalisador, ou ainda por que a reação forma apenas o primeiro produto intermediário que é o 5-HMF produzido a partir de frutose, glicose e sacarose com o emprego dos catalisadores baseados em ácido nióbio (Nb_2O_5). Outra possibilidade é a formação de humins, conforme mecanismos proposto por van Putten, R.J *et al.* (2013), no qual os açúcares sofrem uma

reação de condensação com o furfural e 5-HMF, oriundos da desidrogenação das pentoses e hexoses.

Tabela 1 – Relação dos ensaios realizados, conversão total e conversão em ácidos.

	Catalisador	Açúcar	Conversão ¹ , (%)	Conversão ² , (%)
E-01	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	63,7	60,1
E-02	Purolite CT275 ^(a)	Glicose	nd	9,1
E-03	Purolite CT275 ^(a)	Glicose	0,3	9,6
E-05	Purolite CT275 ^(a)	Sacarose	100	33,8
E-07	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pó) ^(b)	Frutose	94,6	34,8
E-08	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	55,4	51,5
E-09	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pellets) ^(c)	Frutose	84,3	29,8
E-10	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	58,3	63,1
E-11	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	18,5 ^(d)	0,5 ^(d)
E-12	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	65,0 ; 63,7	57,0
E-13	Purolite CT275 ^(a)	Glicose	nd	8,2
E-14	H-ZSM-5 (pellets) ^(c)	Frutose	49,5 ; 23,5	7,8
E-15	H-ZSM-5 (pellets) ^(c)	Glicose	nd	3,9
E-16	Purolite CT275 ^(a)	Sacarose	100	39,3
E-17	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pellets) ^(c)	Frutose	95,3 ; 92,4	34,1
E-18	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pellets) ^(c)	Glicose	44,2 ; 51,2	8,2
E-19	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	89,1 ; 91,1	124,0
E-20	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pellets) ^(c)	Xilose	82,4 ; 88,7	16,2
E-21	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pellets) ^(c)	Manose	76,2 ; 72,2	18,6
E-22	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	91,0 ; 90,5	124,4
E-23	Purolite SGC 650 H(5-HMF	94,0 ; 94,5	174,2
E-24	Purolite CT275 ^(a)	5-HMF	71,5 ; 78,4	122,5
E-25	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	89,3 ; 86,3	183,6
E-26	Purolite CT275 ^(a)	Frutose	86,4 ; 82,0	23,3
E-27	Purolite SGC 650 H(Ác. Levulínico	26,4 ; 21,7	99,7
E-28	Purolite CT275 ^(a)	Ác. Levulínico	30,0 ; 23,5	99,4
E-29	Purolite SGC 650 H(Manose	9,1	7,8
E-30	Purolite SGC 650 H(Xilose	17,0	6,1
E-31	Nb ₂ O ₅ .xH ₂ O HY340 (pó) ^(b)	5-HMF	27,9	25,1

Conversão¹ – Transformação de açúcar em produtos a partir do HPLC

Conversão² – n mols de H⁺ formado (titulação c/ NaOH) / n mols de açúcar alimentado * 100

(a) - Resina (estireno – divinilbenzeno sulfonada) na forma H⁺ porosa

(b) - óxido de nióbio hidratado (CBMM).

(c) - aglomerado com SiO₂ e calcinado a 500 °C

(d) - Temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C)

(e) - Resina (estireno – divinilbenzeno sulfonada) na forma H⁺ gelatinosa

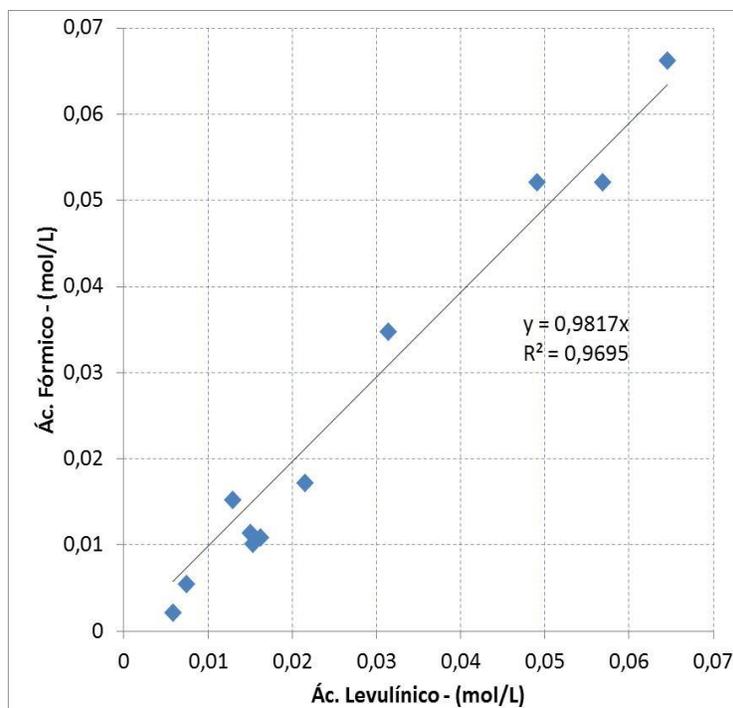


Figura 2– Comparação das concentrações molares de ácido levulínico e ácido fórmico em ensaios de reação de frutose e 5-HMF sobre resina de troca iônica na forma ácida.

Embora tenha se formado algum produto ácido conforme determinado pela titulação, não foi possível identificar ou quantificar nenhum produto de interesse pela análise cromatográfica (HPLC) dos produtos das reações de frutose ou glicose catalisadas por H-ZSM-5. O mesmo pode-se verificar com relação à baixa atividade mostrada nas reações realizadas a partir de glicose, manose ou xilose catalisada pelas resinas sulfônicas, ou ainda sobre a reação de 5-HMF catalisada por ácido nióbio. Nesses casos o fenômeno pode encontrar uma explicação na ausência de sítios ácidos de Brønsted (Gallo, 2013; Pagan-Torres, 2012).

Nos experimentos realizados, apresentados na Tabela 1, só foi possível obter furfural quando se utilizou xilose como açúcar, com rendimento de 54,8 %. O mesmo não foi encontrado quando se utilizou qualquer outro açúcar testado (frutose, sacarose, glicose ou manose) ou derivado (5-HMF, ácido levulínico).

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os rendimentos médios calculados a partir dos ensaios.

Observa-se que o rendimento em ácidos é maior na reação de frutose com o emprego de resinas sulfônicas como catalisadores. No caso da reação da sacarose sobre esse tipo de catalisador, observou-se a ocorrência da reação de inversão da mesma e da posterior reação apenas da fração frutose formada na inversão.

Tabela 2 – Rendimentos dos produtos identificados a partir da reação de frutose, 5-HMF ou sacarose catalisadas por resinas sulfônicas.

Açúcar	Catalisador	Gli+Fru, (%)	5-HMF, (%)	Levulínico, (%)	Fórmico, (%)
Frutose	Purolite CT275 ^(a)		45,8	49,7	42,2
Frutose	Purolite SGC 650H ^(a)		10,4	67,6	73,2
5-HMF	Purolite CT275 ^(a)		-o-	73,2	81,4
5-HMF	Purolite SGC 650H ^(a)		-o-	79,1	85,0
Sacarose	Purolite CT275 ^(a)	51,5 ; 21,5	11,8	17,2	14,7

 Tabela 3 – Rendimentos dos produtos identificados a partir da reação de frutose, glicose ou manose catalisados por Nb₂O₅.

Açúcar	Catalisador	Glicose, (%)	5-HMF, (%)	Levulínico, (%)	Fórmico, (%)
Frutose	Nb ₂ O ₅	8,3	19,9	1,2	6,9
Frutose	Nb ₂ O ₅	7,9	44,0	0,9	12,5
Frutose	H-Nb ₂ O ₅	4,2	22,4	0,1	13,2
Glicose	Nb ₂ O ₅	-o-	25,6	-o-	-o-
Manose	Nb ₂ O ₅	13,1	31,0	0,2	2,1

Nas reações de frutose e manose sobre catalisadores preparados a partir de Nb₂O₅ observa-se a formação de glicose, porém não se observa a formação de ácido levulínico. Isto parece indicar que o intermediário 5-HMF não se transforma em ácido fórmico e levulínico devido à ausência de sítios ácidos de Lewis (Gallo, 2013; Pagan-Torres, 2012).

5. CONCLUSÕES

Foi estabelecido um procedimento experimental e analítico para o estudo da reação de obtenção de ácido levulínico, intermediário e subprodutos tais como 5-HMF e ácido fórmico.

Dos três tipos distintos de catalisadores heterogêneos testados nesse processo numa condição padrão, obtiveram-se resultados comparáveis com o benchmarking usando resina de troca-iônica de caráter fortemente ácido (poli-estirenosulfonado-divinilbenzeno na forma H⁺) e frutose. Partindo-se de sacarose, observou-se a total inversão do açúcar e a reação apenas da frutose gerada. Os ensaios realizados com glicose não mostraram atividade suficiente para quantificação de produtos.

Três apresentações diferentes de óxido de nióbio (em pó, aglomerado e aglomerado calcinado) não mostraram atividade para formação de ácido levulínico a partir de frutose, glicose e manose. Apesar das altas conversões obtidas por esse tipo de catalisador, a maior seletividade foi para a formação do intermediário 5-HMF. Uma possível explicação para esse fato seria a ausência de sítios ácidos de Brønsted nesse catalisador. Observou-se grande formação de furfural quando a matéria-prima utilizada com essa família de catalisadores foi a xilose. Observou-se a formação de outros

ácidos como o láctico e possivelmente o ácido succínico partindo-se de xilose sobre esse mesmo catalisador.

O mecanismo proposto na literatura para a reação de frutose sobre ácido nióbio não foi comprovado, visto que o furfural só foi formado a partir de xilose.

Com a utilização de H-ZSM-5 como catalisador, não observou-se a formação de nenhum produto de interesse a partir de frutose ou glicose como matéria-prima..

Como a conversão e a seletividade à formação de ácido levulínico partindo-se da reação de 5-HMF catalisada por resinas de troca iônica na forma H^+ , recomenda-se que a rota de síntese de 5-HMF, seja desenvolvida, esta pode ser uma rota interessante para a síntese desejada. Caso se consiga rotas altamente seletivas para a obtenção de 5-HMF, o rendimento global do processo poderia ser muito aumentado com a diminuição da formação de subprodutos sem interesse.

6. REFERÊNCIAS

CARNITI, P., GERVAZINI, A. & MARZO, M. Absence of expected side-reactions in the dehydration reactions of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst. *Catalysis Communications*, 12, p1122-1126, 2011.

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

GIRISUTA, B., JANSSEN, L. P. B. M., AND HEERES, H. J. Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p1696-1708, 2007.

PAGÁN-TORRES, Y. J., WANG T., GALLO, J. M. R., SHANKS, B. H. AND DUMESIC, J. A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catalysis* 2, 930–934, 2012

RACKEMANN, D.W. and DOHERTY, W.O.S., The conversion of lignocellulosics to levulinic acid, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 5,198–214, 2011.

SAMSEVERINO, A.M.; FREITAS, D.A.; GOMES, E.L. POÇO, J.G.R. Processo de produção de um catalisador e seu uso para obtenção de acroleína e aldeídos de baixo peso molecular a partir de glicerina. *BRPI0905176-7 - 09/08/2011*.

VAN PUTTEN, R.-J., VAN DER WAAL, J. C., DE JONG, E., RASRENDRA, C. B., HEERES, H. J., DE VRIES, J. G., "Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources", *Chemical Review*. 113, 1499, 2013.

ZHANG, J.; WEITZ, E. An in Situ NMR Study of the Mechanism for the Catalytic Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to Levulinic Acid Using ^{13}C Labeled D-Fructose. *ACS Catalysis*, V2, I6, p1211-1218, 2012.