

EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA FRUTOSE CATALISADA POR ÁCIDOS DE LEWIS E BRØNSTED

J. B. dos Santos^{1*}, D. P. Barbosa¹, M. R. Meneghetti¹ e S. M. P. Meneghetti¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia
E-mail para contato: jailmabs@hotmail.com

RESUMO – Atingir objetivos de sustentabilidade exigirá mudanças significativas no fornecimento de um conjunto de insumos visando à busca por tecnologias verdes. A biomassa é um excelente candidato para produção de combustíveis e insumos químicos devido ao potencial renovável e disponibilidade. Este trabalho explorou a atividade de diferentes catalisadores ácidos de Lewis a base de Sn(IV) e ácido sulfúrico (ácido de Brønsted) para fins comparativos, frente a reações de degradação da frutose em produtos químicos, nos tempos de reação de 30, 60, e 120 min. e temperaturas de 150 °C e 190 °C. Nas duas temperaturas a conversão para os ácidos de Lewis foi maior do que o ácido de Brønsted, sendo que, a 190 °C em 2h a conversão foi total para todos os catalisadores. A avaliação da temperatura foi importante no que se refere a conversão e rendimentos da frutose. Em todas as temperaturas, o perfil de produtos formados foi diferente para ambos os sistemas: enquanto os ácidos de Lewis foram mais seletivos a ácido láctico, o de Brønsted foi seletivo a HMF.

1. INTRODUÇÃO

A dificuldade de exploração das reservas de combustíveis fósseis associada à diminuição de sua disponibilidade e a crescente atenção sobre os problemas ambientais são fortes indicativos para buscar o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis e produtos que atendam a demanda da química fina. Neste contexto, a biomassa apresenta-se como alternativa promissora para o fornecimento sustentável de biocombustíveis e valiosos produtos químicos. De maneira especial, os carboidratos derivados da biomassa, são abundantes e promissores fontes de energia, além de relativamente baratos e renováveis. Podem ser aplicados na síntese de uma ampla gama de produtos químicos da plataforma da biorrefinaria (JADHAV *et al.*, 2013).

O 5-hidrometilfurfural (HMF) derivado de carboidratos é um intermediário versátil e fundamental, que está atraindo muita atenção na química dos biocombustíveis e na indústria do petróleo (ZHAO *et al.*, 2011). Além disso, os açúcares, tais como frutose, sacarose e glicose têm demonstrado constituir matérias-primas preferenciais para a produção de HMF com elevado rendimento, em presença de ácido (JADHAV *et al.*, 2013).

A hidrólise de materiais lignocelulósicos com ácido sulfúrico (H_2SO_4) requer reatores resistentes à corrosão e tem problemas de eliminação de resíduos (SHIMIZU *et al.*, 2009). Vários estudos têm sido desenvolvidos com sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos, tais como ácidos minerais (ASGHARI e YOSHIDA, 2006; ASGHARI e YOSHIDA, 2007), ácidos sólidos (QI *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2011; FAN *et al.*, 2011; QU *et al.*, 2012), que facilitam a desidratação da frutose com moderado a bom rendimento em HMF. No entanto, poucos estudos têm-se centrado sobre os efeitos da acidez de Brønsted e Lewis sobre a atividade catalítica e seletividade para essa reação. As relações entre a acidez de Brønsted e de Lewis e eficiência catalítica em termos de atividade e seletividade são discutidos neste trabalho. Portanto, este trabalho explorou o efeito da temperatura na atividade de diferentes catalisadores ácidos de Lewis a base de Sn(IV) e ácido sulfúrico (ácido de Brønsted) para fins comparativos, frente a reações de degradação da frutose em produtos químicos.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

No âmbito desse estudo investigou-se o processo de hidrólise e degradação da frutose, na presença dos catalisadores ácido sulfúrico (H_2SO_4), óxido de dibutil estanho (IV) - $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ - (DBTO) e Dibutil dilaurato de estanho (IV) - $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ - (DBTDL). Os compostos foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. O H_2SO_4 foi adquirido comercialmente do Merck (grau analítico) e a D-Frutose com 100% de pureza obtida da Vetec.

Os ensaios catalíticos foram realizados em batelada, num reator de aço inoxidável com capacidade de 100 mL acoplado a um manômetro, um termopar para controle da temperatura e um agitador magnético trabalhando a 1000 rpm. No reator foi colocada uma solução de frutose (0,48g de frutose em 60 mL de água deionizada) e catalisador ($2,69 \times 10^{-5}$ mol). O sistema foi aquecido nas temperaturas de 150 °C e 190 °C e as reações foram realizadas em diferentes tempos reacionais (30, 60 e 120 min.).

Para detecção e quantificação dos diferentes produtos formados, a fase líquida foi filtrada através de filtros de 0,45 μm (Millipore™) e em seguida, foi analisada utilizando um sistema de HPLC ProStar 210 (Varian), equipado com coluna MetaCarb 87H (300 mm x 7,8 mm), na temperatura de 55 °C, utilizando água acidificada ($0,005 \text{ mol.L}^{-1}$) com fluxo de $0,70 \text{ mL.min}^{-1}$.

A conversão e o rendimento da frutose foram calculados de acordo com Santos *et al.* (2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Conversões da Frutose

Na Figura 1 estão apresentados os resultados obtidos para a conversão da frutose, na presença dos diversos tipos de catalisadores, para as reações conduzidas a 150 °C realizadas em três tempos reacionais (30, 60 e 120 min.).

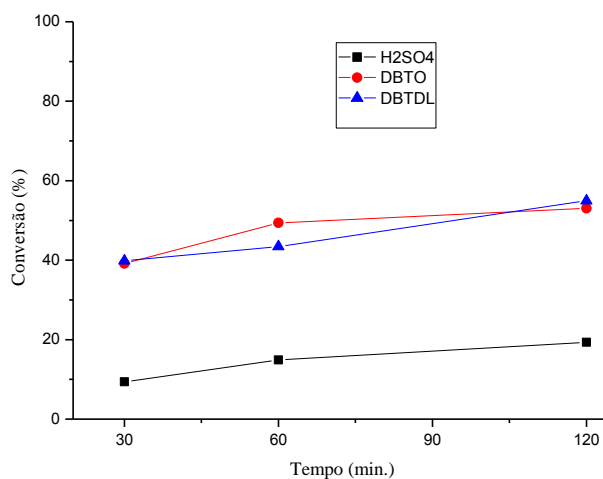


Figura 1 – Conversão da frutose para os diversos catalisadores na temperatura de 150 °C.

Na temperatura de 150 °C (Figura 1), a conversão obtida nas reações realizadas com o catalisador ácido sulfúrico aumentou à medida que o tempo reacional cresceu, mas não ultrapassou conversões maiores que 20 %. Para os catalisadores DBTO e DBTDL as conversões são comparáveis entre si, e variaram entre 40 % e 55 %, aumentando de acordo com o aumento do tempo reacional para os dois sistemas catalíticos.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados obtidos para a conversão da frutose, na presença dos diversos tipos de catalisadores, para as reações conduzidas a 190 °C realizadas nos três tempos reacionais.

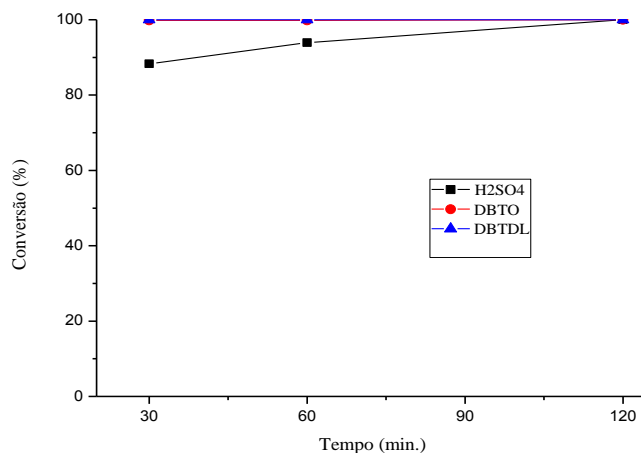


Figura 2 – Conversão da frutose para os diversos catalisadores na temperatura de 190 °C.

A 190 °C (Figura 2), para o catalisador ácido sulfúrico a conversão foi de 88 % (30 min.), 94 % (60 min.) e 100 % (120 min.). Porém, para os catalisadores DBTO e DBTDL a conversão foi total em todos os tempos reacionais.

Vale salientar que na temperatura de 150 °C, as conversões foram inferiores a 55 %, porém, a tendência em termos de comportamento catalítico de todos os sistemas foi a mesma nas duas temperaturas (150 e 190 °C), mantendo as maiores conversões para os catalisadores ácidos de Lewis.

3.2 Produtos Formados no Processo de Degradação da Frutose

Os produtos detectados, a partir da degradação da frutose para estas condições reacionais foram: ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico, gliceraldeído, piruvaldeído, 1,3-dihidroxiacetona e 5-hidroximetilfurfural (HMF), cujos dados estão representados nas Tabelas 1 e 2. A exceção foi a 1,3-dihidroxiacetona que não foi quantificada, e, além destes, traços de galactose, 1,6 anidroglicose, ácido levulínico e furfural foram detectados em condições variadas de reações, como por exemplo, furfural foi formado em reações de 60 e 120 min., a 190 °C, quando o catalisador foi o ácido sulfúrico. Para as reações realizadas na presença dos demais catalisadores não houve a formação deste produto.

Na Tabela 1 estão apresentados os dados da frutose para os catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis em rendimento dos produtos, na temperatura de 150 °C.

Tabela 1 – Rendimento em produtos da frutose a 150 °C

Temp	Catalis	Tempo (min)	HMF (%)	Ac Lát (%)	Ac Fórm (%)	Ac Acét (%)	Glicerald (%)	Piruvald (%)
150 °C	H ₂ SO ₄	30	2,9	ND	ND	ND	0,5	ND
		60	3,9	0,2	ND	ND	1,2	1,5
		120	6,6	0,1	ND	ND	ND	ND
	DBTO	30	1,1	2,3	1,5	1,1	5,8	4,3
		60	1,8	5,2	2,7	2,5	2,5	4,3
		120	2,9	3,9	2,6	2,5	1,2	4,3
	DBTDL	30	0,5	0,8	0,0	0,8	7,8	3,6
		60	1,3	3,4	2,3	1,9	5,1	5,0
		120	2,8	6,4	3,8	3,6	2,5	5,4

ND = não detectado

Para o catalisador ácido de Brønsted (Tabela 1) praticamente apenas traços de HMF foram

observados, mas já é possível inferir que o rendimento aumenta à medida que o tempo reacional aumenta. O percentual de todos os produtos formados e detectados tiveram rendimentos menores que 10 %. Porém, esta temperatura define claramente o perfil dos produtos formados para estes sistemas catalíticos.

A reações realizadas com os catalisadores DBTO e DBTDL (Tabela 1) tiveram o mesmo comportamento em termos de rendimento e perfil de produtos formados. O teor de HMF, produto de desidratação da frutose (AINDA, *et al.*, 2007), aumentou à medida que o tempo aumentou. Gliceraldeído, piruvaldeído, 1,3-dihidroxiacetona e ácido láctico são produtos resultantes de reação retro-aldólica da frutose (AINDA, *et al.*, 2007). Neste caso, o gliceraldeído e o piruvaldeído tiveram maiores rendimentos. Porém, os teores de gliceraldeído diminuíram com o aumento do tempo, enquanto que o piruvaldeído aumentou à medida que o tempo cresceu. O quantidade de ácido acético, produto de degradação direta da frutose (ASGHARI e YOSHIDA, 2006), também aumentou com o aumento do tempo reacional e o quantitativo de ácido fórmico, produto de hidratação do HMF (AINDA, *et al.*, 2007), tendeu também a aumentar com o aumento do tempo reacional.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos produtos em termos de rendimento para a temperatura de 190 °C.

Tabela 2 – Rendimento em produtos da frutose a 190 °C

Temp	Catalis	Tempo (min.)	HMF (%)	Ac Lát (%)	Ac Fórm (%)	Ac Acét (%)	Glicerald (%)	Piruvald (%)
190 °C	H ₂ SO ₄	30	34,2	1,3	6,9	1,2	<1%	ND
		60	30,1	1,6	9,5	1,7	<1%	ND
		120	20,5	1,1	13,2	1,5	<1%	ND
	DBTO	30	3,6	32,9	14,2	10,8	<1%	ND
		60	3,4	38,8	10,9	13,1	ND	ND
		120	2,5	41,7	14,2	15,1	ND	ND
	DBTDL	30	4,1	36,3	13,4	11,6	<1%	<1%
		60	3,4	38,1	13,4	11,7	ND	<1%
		120	2,0	37,7	12,6	11,6	ND	ND

ND = não detectado

A 190 °C (Tabela 2), o rendimento de conversão da frutose quando usou o catalisador ácido foi

maior em todos os tempos para o HMF, em relação aos demais produtos para este catalisador, sendo que, ao contrário da temperatura de 150 °C, o rendimento diminuiu à medida que o tempo reacional aumentou. Já com o emprego dos complexos metálicos, o rendimento em HMF foi menor que 5 % em todos os tempos de reação. Porém, o rendimento dos ácidos láctico, fórmico e acético foi significativo em relação ao catalisador ácido sulfúrico (Tabela 2). Os dois complexos metálicos, apresentaram comportamento semelhantes em termos de percentual de produtos formados, sendo que, o catalisador DBTO parece seguir uma tendência de aumentar o rendimento à medida que o tempo aumenta, o que difere do catalisador DBTDL que aparentemente não tende a aumentar com o tempo, ou seja, nos primeiros 30 min. de reação já se atinge rendimentos semelhantes a 120 min.

Diante dos resultados expostos, é possível observar a importância da avaliação da temperatura neste estudo, tanto em termos de conversão como em termos de rendimento da frutose. No que se refere a conversão, a 150 °C (Figura 1) as conversões para os sistemas catalíticos foram inferiores a 60 %, sendo que o catalisador ácido sulfúrico a maior conversão foi 20 %. A 190 °C (Figura 2), todos os sistemas catalíticos obtiveram conversões de 100 %, com exceção do H₂SO₄ em 30 min. (88 %) e 60 min. (94 %). Ao analisar o rendimento, em 150 °C, observa-se rendimentos inferiores a 10 %, porém, detecta-se produtos como gliceraldeído, piruváldo e 1,3-dihidroxiacetona, os quais não são detectados na temperatura de 190 °C. Ainda a 190 °C, distingui-se claramente a tendência da atividade catalítica dos catalisadores ácidos de Lewis frente ao de Brønsted, ou seja, enquanto os ácidos de Lewis são mais seletivos a ácido láctico, o ácido de Brønsted é seletivo a HMF. Outro fator importante para os ácidos de Lewis, usados neste estudo, em termos de atividade, é o emprego de condições reacionais brandas (em termos de temperatura e pressão), visto que a literatura aborda estudos onde o perfil de produtos formados foi semelhante a este trabalho, porém, necessitou-se de temperaturas superiores a 300 °C e pressões de 100 MPa, em reações de desidratação da frutose sem uso de catalisador, e além, com rendimentos inferiores (AINDA, *et al.*, 2007).

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores ácidos de Lewis, de uma maneira geral, tiveram rendimentos comparáveis entre si. Desempenharam papel importante em termos de atividade nas reações de degradação da frutose, em termos de conversão e rendimento em produtos, com maior percentual em ácido láctico diferenciando da atividade do ácido de Brønsted que foi seletivo a HMF. Os complexos metálicos estudados mostram-se eficientes em reações de desidratação da frutose na diminuição das condições reacionais (temperatura e pressão) frente a reações de desidratação da frutose sem uso do catalisador quando se compara com a literatura.

A temperatura também desempenhou papel positivo tanto para a conversão como para o rendimento da frutose. Nas duas temperaturas, o perfil de produtos formados foi diferente para ambos os sistemas, sendo que na maior temperatura atingiram-se maiores rendimentos e conversões.

5. AGRADECIMENTOS

UFAL, IQB, CAPES, CNPq, FINEP.

6. REFERÊNCIAS

- AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M.; SAITO, Y.; KURODA, K.; NONAKA, T.; HATTORI, H.; SMITH JR., R. L.; ARAI, K. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100MPa. *J. of Supercritical Fluids*, 42, 110–119, 2007.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7, 2163–2173, 2006.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 23, 7703–7710, 2007.
- FAN, C.; GUAN, H.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, S.; WANG, X. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. *Biomass and bioenergy*, 35, 2659-2665, 2011.
- JADHAV, A. H.; KIM, H.; HWANG, I. T. An efficient and heterogeneous recyclable silicotungstic acid with modified acid sites as a catalyst for conversion of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in superheated water. *Bioresource Technology*, 132, 342–350, 2013.
- QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH JR. R. L. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, 10, 1771-1775, 2009.
- QU, Y.; HUANG, C.; ZHANG, J.; CHEN, B.; Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a recyclable sulfonated organic heteropolyacid salt. *Bioresource Technology*, 106, 170–172, 2012.
- SANTOS, J. B. DOS; BARBOSA, D. P.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. DESIDRATAÇÃO DA D-FRUTOSE CATALISADA POR COMPLEXOS A BASE DE Sn (IV). In 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise Mercosul, 1-5, 2013.
- SHIMIZU, K.; FURUKAWA, H.; KOBAYASHI, N.; ITAYA Y.; SATSUM, A. Effects of Brønsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose. *Green Chem.*, 11, 1627–1632, 2009.
- ZHAO, Q.; WANG, L.; ZHAO, S.; WANG, X.; WANG S. High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid. *catalyst. Fuel*, 90, 2289–2293, 2011.