



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

OXIDAÇÃO DE HMF A FDCA EMPREGANDO Ru/Al₂O₃ EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE: EFEITO DO ÁLCALI

FERREIRA ADF e SILVA MAP

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, DEQ
E-mail para contato: annadanyufrj@gmail.com

RESUMO – A oxidação catalítica do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), um versátil composto derivado da biomassa de ampla aplicação na indústria polimérica, foi conduzida em reator de leito gotejante. A reação foi catalisada por Ru/Al₂O₃, em meio aquoso utilizando 30 bar de O₂, 140 °C e WHSV = 1h⁻¹. Os efeitos do tipo de álcali (NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃) foram avaliados na conversão de HMF e distribuição de produtos. A oxidação de HMF a FDCA foi favorecida em pH = 9, obtendo-se um rendimento de 72 % de FDCA para conversão completa de HMF empregando-se NaHCO₃.

1. INTRODUÇÃO

A biomassa tem se destacado atualmente como única fonte de carbono renovável abundante promissora para síntese de produtos químicos e combustíveis semelhantes aos petroquímicos oriundos dos recursos fósseis (Van Putten *et al.*, 2013; Davis, *et al.*, 2014). O ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que pode ser obtido via oxidação do 5-hidroximetilfurfural (HMF), foi identificado pelo Departamento de Energia dos EUA como um dos 12 principais produtos químicos de alto valor agregado derivado da biomassa, principalmente por sua atuação como substituto do ácido tereftálico na síntese de vários poliésteres (Van Putten *et al.*, 2013; Zhang e Deng, 2015). Neste sentido, a oxidação de HMF a FDCA vêm sendo explorada em meio aquoso, utilizando oxigênio como oxidante e catalisadores heterogêneos reutilizáveis, seguindo o conceito de química verde e sustentável (Zhang e Deng, 2015; Gorbanev *et al.*, 2011). Contudo, a ativação do oxigênio não é de fácil realização, sendo necessário catalisadores suportados de metais nobres como Pt, Pd, Au e Ru (Zhang e Deng, 2015; Zheng *et al.*, 2017). Catalisadores de rutênio são estáveis e ativos na oxidação de álcoois, além de apresentarem menor custo frente aos demais metais nobres, justificando o seu uso na oxidação de HMF (Zheng *et al.*, 2017; Artz e Palkovits, 2015).

Diversos trabalhos relataram a oxidação de HMF a DFF (diformilfurano) utilizando Ru como catalisador em solventes orgânicos (Nie *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2014). Entretanto, a oxidação total de HMF a FDCA tem sido pouco explorada em meio aquoso (Zheng *et al.*, 2017; Kerdi *et al.*, 2015; Artz e Palkovits, 2015; Gorbanev *et al.*, 2011). Geralmente em meio aquoso é necessário adicionar um álcali para se obter elevado rendimento a FDCA, neutralizando os ácidos formados e evitando a desativação do catalisador (Zheng *et al.*, 2017; Kerdi *et al.*, 2015).

No entanto, ainda não há um consenso na literatura sobre o álcali mais adequado para promover a oxidação seletiva a FDCA utilizando catalisadores suportados à base de Ru. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos do tipo de álcali (NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃) na formação de FDCA via oxidação do HMF em sistema contínuo.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparo e caracterização do catalisador

O método de impregnação ao ponto úmido foi adotado no preparo do catalisador Ru/Al₂O₃, utilizando solução aquosa de cloreto de rutênio como precursor (RuCl₃.6H₂O, 35% Ru, Acros), a fim de obter teor metálico de 3% m/m (Betancourt *et al.*, 1998). O suporte utilizado foi γ -Al₂O₃ pural na faixa de -24+32 mesh. O catalisador foi seco em estufa a 120 °C por 18 h e calcinado por 4 h a 500 °C (5 °C/min) empregando vazão de ar (100 mL/min). A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de Ru e Cl foi realizada em um aparelho Hitachi TM-1000. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ a -196 °C, num equipamento ASAP-2020 da Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método BET, enquanto o volume e o diâmetro de poros foram obtidos a partir da isoterma de dessorção pelo método BJH.

2.2. Testes catalíticos

A oxidação do HMF foi realizada em reator tubular de leito gotejante. O reator foi carregado com uma mistura física de 1,25 g de catalisador e 1,25 g de SiC (ambos -24+32mesh). O catalisador foi submetido à secagem *in situ* a 150 °C (10 °C/min) por 1 h empregando vazão de N₂ (30 mL/min). Em seguida, foi reduzido em atmosfera de H₂ (100 mL/min) por 2h até 500 °C (10 °C/min). A alimentação do sistema foi feita utilizando uma solução alcalina de 0,1 M de HMF (Sigma Aldrich, 99%), monitorada por um Coriflow (Bronkhorst). A pressão do sistema foi monitorada por um controlador EL-PRESS (Bronkhorst). Foram avaliados os efeitos do tipo de álcali (hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio - Sigma Aldrich) na conversão de HMF e na distribuição de produtos.

Amostras foram coletadas a cada 30 min para avaliação da conversão e distribuição dos produtos, até que o estado estacionário fosse atingido, em geral em 4 h. Em seguida foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC- Agilent 1260 Infinity), com coluna C18 e detector de diodo (DAD). A separação foi realizada utilizando uma mistura de água acidificada (pH=2), acetonitrila e metanol como fase móvel (90:5:5), com vazão de 0,3 mL/min a 25 °C. As concentrações das espécies HMF, HMFC (5-hidroximetil-2-furanocarboxílico), FFCA (ácido 5-formil-2-furanocarboxílico) e FDCA foram determinadas a 238 nm a partir do método de padronização externa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparo e caracterização do catalisador

A composição do catalisador avaliada por EDS foi de 3 % m/m de Ru e 0,2 % m/m de cloreto. A área específica obtida foi de 187 m²/g e volume de poros de 0,51 cm³/g.

3.2. Testes catalíticos

A avaliação do efeito da natureza do álcali na oxidação de HMF a FDCA foi realizada em sistema contínuo a 30 bar de O₂, 140 °C, WHSV= 1h⁻¹ e razão volumétrica O₂/HMF = 1800, partindo de uma solução aquosa de HMF (0,1 M). Nas análises de HPLC foram quantificados os produtos de oxidação HMFC, FFCA e FDCA e o reagente. A formação de DFF não foi detectada. A Figura 1 apresenta o esquema reacional da oxidação de HMF.

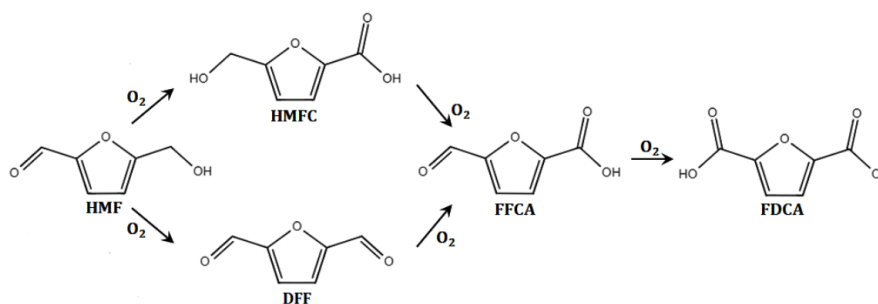


Figura 1 – Esquema reacional da oxidação do HMF a FDCA.

A Tabela 1 apresenta os valores de conversão de HMF (X_{HMF}) e rendimentos a produtos de oxidação (Y_{HMFC} , Y_{FFCA} , Y_{FDCA}). Observou-se que na ausência de álcali (exp 1) há um favorecimento das reações de condensação e reidratação do HMF gerando humins e os ácidos levulínico e fórmico, compostos de difícil quantificação por HPLC (Kerdi *et al.*, 2015). Já Gorbanev *et al.* (2011) identificaram 30 % de FDCA empregando Ru/Al₂O₃ (140 °C, 2,5 bar de O₂, 0,05 M HMF, 6 h), porém, a formação de produtos de degradação foi superior aos de oxidação, corroborando o resultado obtido.

Tabela 1 – Conversão de HMF e distribuição dos produtos

Exp	Álcali	pH	X_{HMF} (%)	Y_{HMFC} (%)	Y_{FFCA} (%)	Y_{FDCA} (%)	BC ^a (%)
1	-	4	99	0,1	0,2	0,1	1,0
2	NaOH	13	99	0,9	2,8	23,9	27
3	Na ₂ CO ₃	11	100	0,2	0,9	62,9	66
4	NaHCO ₃	9	99	0,2	2,6	71,8	75

Condição reacional: 0,1 M de HMF, 30 bar de O₂, 140 °C, WHSV= 1 h⁻¹, O₂/HMF= 1800 e 0,53g de álcali.

^a BC= balanço de carbono

A adição de NaOH (exp 2) demonstrou que a presença de álcali contribui para conversão de HMF a produtos de oxidação, sendo o diácido de interesse (FDCA), o produto principal. Entretanto, os rendimentos a HMFC, FFCA e FDCA foram baixos. Sendo assim, elevada concentração de álcali também favorece a degradação do HMF. Fato que pôde ser confirmado pela mudança de coloração da amostra, de amarelo claro para marrom escuro após 4 h, caracterizando a formação de humins (Xie *et al.*, 2014; Kerdi *et al.*, 2015).

A fim de minimizar a ocorrência das reações secundárias, álcalis de força moderada foram avaliados (exp 3 e 4). Observou-se que o rendimento a FDCA triplicou em pH=9, sendo cerca de 70%. Kerdi *et al.* (2015) relataram uma tendência similar operando em batelada empregando Ru como catalisador, sendo a oxidação a FDCA favorecida na presença de NaHCO₃. O uso de carbonato favoreceu a conversão total de HMF a FDCA em sistema contínuo empregando Pt/Al₂O₃ como catalisador, cerca de 100% de rendimento foi obtido (Lilga *et al.*, 2010). Sabe-se que catalisadores de Ru são menos ativos que os de Pt, promovendo uma oxidação mais lenta do HMF e, portanto, possibilitando sua degradação (Kerdi *et al.*, 2015). Contudo, nos experimentos realizados com Na₂CO₃ e NaHCO₃ a degradação do HMF não foi



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 29 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

detectada, pois as amostras permaneceram claras até o final da reação (4 h). Apesar disso, os resultados indicam que o balanço de carbono não foi elevado, possivelmente devido à forte adsorção do HMF e dos intermediários oxidados sobre o catalisador Ru/Al₂O₃ (Kerdi *et al.*, 2015).

4. CONCLUSÕES

As técnicas de EDS e análise textural indicaram que o método de preparo do catalisador se mostrou adequado. Ru/Al₂O₃ foi ativo em relação à oxidação de HMF num reator contínuo de leito gotejante. Os resultados de atividade catalítica indicaram que a adição de álcali é crucial para o favorecimento da oxidação de HMF em detrimento das reações secundárias nas condições avaliadas. Além disso, a adição de Na₂CO₃ e NaHCO₃ contribuiu não só para neutralização do FDCA, como também promoveu a ativação e oxidação do HMF. Conversão completa de HMF foi observada em todos os casos, mas em pH=9 o rendimento máximo a FDCA foi atingido, cerca de 70%. Sendo assim, o Ru/Al₂O₃ é um catalisador promissor para a oxidação seletiva de HMF a FDCA em processos em larga escala.

5. REFERÊNCIAS

- ARTZ J, PALKOVITS R, Base-Free Aqueous-Phase Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Ruthenium Catalysts Supported on Covalent Triazine Frameworks, *ChemSusChem*, v. 8, p. 3832 – 3838, 2015.
- BETANCOURT P, RIVES A, R. HUBAUT, SCOTT CE, GOLDWASSER J, A study of the ruthenium-alumina system, *Appl. Catal. A-Gen*, v. 170, p. 307–314, 1998.
- DAVIS SE, BENAVIDEZ AD, GOSSELINK RW, BITTER JH, JONG KP, DATYE AK, DAVIS, RJ, Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development. *J. Mol. Catal. A-Chem*, v. 388–389, p. 123–132, 2014.
- GORBANEV YY, KEGNAES S, RIISAGER A, Effect of support in heterogeneous ruthenium catalysts used for the selective aerobic oxidation of HMF in water. *Top Catal*, v. 54, p.1318–1324, 2011.
- KERDI F, RASS HA, PINEL C, BESSON M, PERU G, LEGER B, RIO S, MONFLIER E, PONCHEL A, Evaluation of surface properties and pore structure of carbon on the activity of supported Ru catalysts in the aqueous-phase aerobic oxidation of HMF to FDCA, *Appl. Catal. A-Gen*, v. 506, p. 206–219, 2015.
- LILGA MA, HALLEN RT, GRAY M, Production of Oxidized Derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), *Top Catal*, v.53. p. 1264–1269. 2010.
- NIE J, XIE J, LIU H, Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on supported Ru catalysts, *J. Catal*, v. 301, p. 83–91, 2013.
- VAN PUTTEN RJ, VAN DER WAAL JC, JONG E, RASRENDRA CB, HEERES HJ, DE VRIES JG, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev*, v. 113, p. 1499–1597, 2013.
- XIE J, NIE J, LIU H, Aqueous-phase selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on Ru/C in the presence of base. *Chin. J. Catal*, v. 35, p. 937–944, 2014.
- ZHANG Z, DENG K, Recent advances in the catalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid and its derivatives, *ACS Catal*, v. 160, p. 1–57, 2015.
- ZHENG L, ZHAO J, DU Z, ZONG B, LIU H, Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5 furandicarboxylic acid on Ru/C catalysts, *Sci. China Chem*, v. 60, p. 950–957, 2017.