

EXATAS E DA TERRA

UTILIZAÇÃO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA PARA A SÍNTESE DO HMF A PARTIR DE FONTES ALTERNATIVAS DE BIOMASSA

DINIZ, Felipe D.

Estudante do Curso de Engenharia Química- ILATIT – UNILA
E-mail: felipe.diniz@aluno.unila.edu.br

GODOY, Cristian A.

Estudante do Curso de Engenharia Química- ILATIT – UNILA
E-mail: cristian.godoy@aluno.unila.edu.br

CORDEIRO, Gilcélia A.

Docente/pesquisador da Área de Química Analítica – ILACVN – UNILA
E-mail: marcela.boroski@unila.edu.br

BOROSKI, Marcela

Docente/pesquisador da Área de Química Analítica – ILACVN – UNILA
E-mail: marcela.boroski@unila.edu.br

1 Introdução

Os avanços industriais e tecnológicos principalmente a partir do século XX ocasionaram um aumento expressivo do consumo de combustíveis fósseis, como os derivados do petróleo. A necessidade de fontes energéticas alternativas que apresentem baixa ou nenhuma poluição ambiental, bom custo-benefício, alto rendimento e possibilidade de reaproveitamento de resíduos tem despertado o interesse da sociedade científica. Neste contexto aumentaram-se os estudos de rotas de sínteses de biocombustíveis a partir de biomassas, principalmente daquelas que não tem grande valor econômico sem processamentos, como as biomassas lignocelulóticas. Neste projeto foi estudado a síntese do HMF (5-hidroximetilfurfural) a partir da casca do amendoim e bagaço de cana-de-açúcar, composto que pode ser convertido em DMF (2,5 dimetilfurano), o qual apresenta boa capacidade energética.

2 Metodologia

2.1 Preparo das amostras

As biomassas estudadas foram o bagaço de cana-de-açúcar coletado no município de São Miguel do Iguaçu / PR e casca de amendoim (Zaeli Alimentos LTDA) adquirido na cidade Umuarama / PR, ambas foram obtidas em novembro de 2015. A amostra de amendoim passou por processo de descascagem manual, posteriormente sendo triturada. O bagaço de

cana-de-açúcar foi submetido a secagem em temperatura ambiente, procedendo-se sua trituração.

2.2 Preparo dos catalisadores

Foram preparados soluções de ácido clorídrico P.A (HCl) nas concentrações de 0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 1,0 mol/L e 3,0 mol/L em água destilada. Repetiu-se o procedimento para o ácido sulfúrico P.A. (H₂SO₄).

2.3 Síntese do HMF e Análise UV-VIS

Dilui-se 1,0g da amostra de biomassa em um balão de fundo redondo de 500 mL contendo 10 mL do catalisador ácido. Sob um sistema de refluxo, acoplado a um condensador de bola de 50 cm com sistema de refrigeração à água destilada a ± 8 °C com auxílio de um Chiller. Aqueceu-se o sistema sob refluxo a ± 85 °C por 60 minutos para a reação de desidratação. Aguardou-se o resfriamento da solução em temperatura ambiente. Prosseguiu-se a síntese adicionando-se 3,5 g de cloreto de sódio P.A. e 20 mL do solvente n-butanol P.A. Aqueceu-se o sistema a ± 155 °C durante 90 minutos. Após aguardou-se o resfriamento da solução em temperatura ambiente. Removeu-se as fibras e impurezas sólidas da solução por filtração a vácuo com papel quantitativo de diâmetro 125 mm de 84 g/m². Em seguida em um funil de separação de 250 mL separou-se a fase orgânica da fase aquosa formada no processo de síntese. Realizou-se o processo de síntese acima para cada catalisador, variando sua concentração. Todas as amostras obtidas foram diluídas em água destilada (10 μ L de amostra + 3 mL de água) e analisadas por espectrofotômetro UV-VIS na faixa de comprimento de onda 190 - 400 nm.

3 Fundamentação teórica

As biomassas lignocelulóticas são formadas por polímeros como a celulose e hemiceluloses que por hidrólise tem sua conversão em seus monômeros correspondentes, como glicose e frutose¹. Estes monômeros por processo de desidratação e hidrogenação podem ser convertidos em 5-hidroximetilfurfural (HMF) e 2,5-dimetilfurano (DMF). Neste estudo objetivou-se a conversão destes açúcares em HMF por meio de catálise ácida com os ácidos clorídrico e sulfúrico². Na literatura existem vários estudos dos mecanismos desta reação. KUSTER e VAN DER BAAN (1997) utilizando HCl 0,5 - 2 mol/L a 95°C propuseram que a reação de desidratação é de primeira ordem em relação a frutose, influenciada pela formação de um de composto intermediário desprotonado posterior a duas etapas de reação³. Uma rota de síntese do HMF utilizando H₂SO₄ 2 mol/L em diferentes temperaturas e pressão foram estudadas por ANTAL *et al* (1990) obtendo como produtos ácido levulínico, ácido fórmico, furfural e HMF a partir da desidratação da frutose⁴ (figura 1).

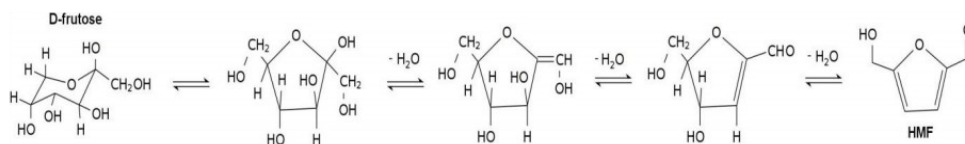


Figura 1: Desidratação catalisada da D-frutose

4 Resultados

Para cada síntese obteve-se duas fases líquidas que foram analisadas no espectro UV-VIS separadamente na faixa de comprimento de onda 190 – 450 nm. Ambas as fases obtiveram absorção próximo ao comprimento de onda máximo do HMF, a 272 nm. Observou-se uma maior absorção nas fases orgânicas (FO) em relação às fases aquosas (FA). Além disso, teve-se uma acentuação da absorção com o aumento da concentração do catalisador (figura 2 e 3).

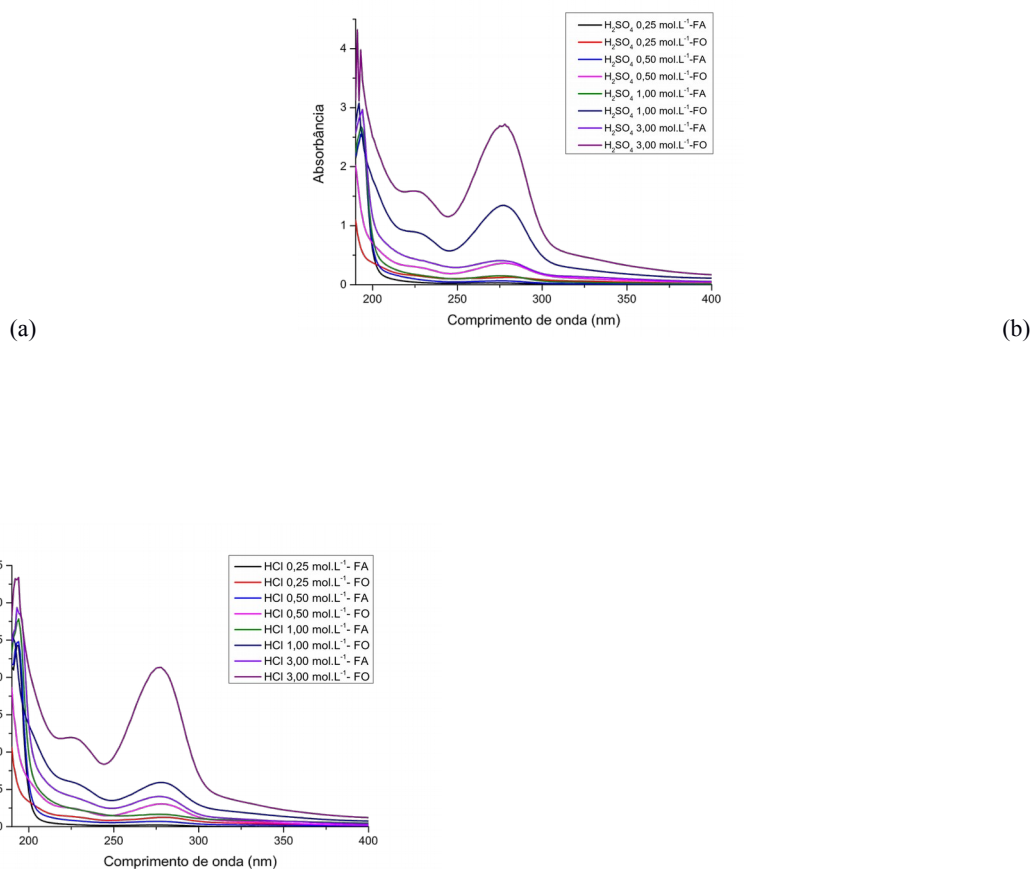


Figura 2: Espectro UV-VIS para (a) amostra de amendoim catalisada com ácido sulfúrico e (b) catalisada com ácido clorídrico.

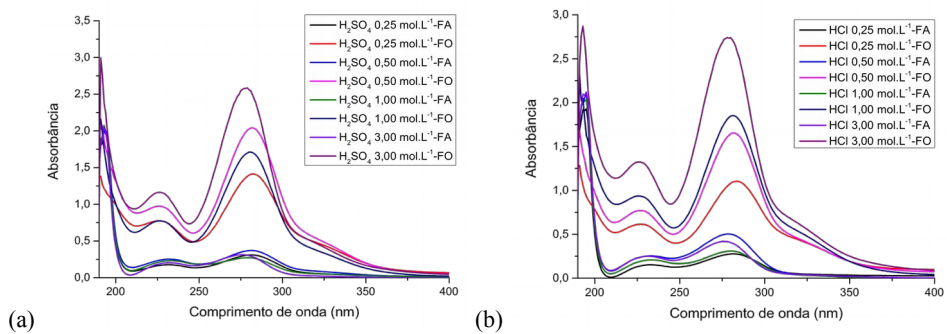


Figura 3: Espectro UV-VIS para (a) amostra de cana-de-açúcar catalisada com ácido sulfúrico e (b) catalisada com ácido clorídrico.

A reação de síntese pode formar como subproduto o furfural, composto que possui absorção UV-VIS semelhante ao HMF (figura 4). O método de espectrofotometria UV-VIS não tem a seletividade para quantificar exatamente o teor de HMF nas amostras.

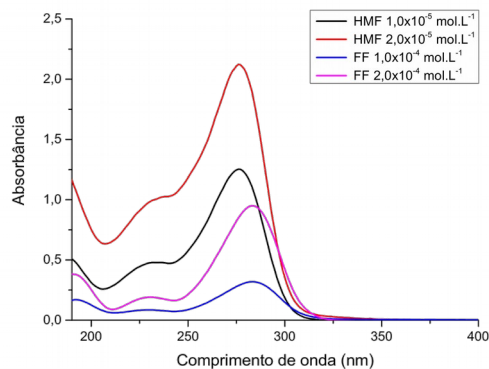


Figura 4: Espectro UV-VIS para os padrões de 5-hidroximetilfurfural e furfural.

5 Conclusões

Os resultados obtidos nas sínteses indicam êxito na conversão de biomassas lignocelulóticas em HMF. Porém para a determinação do teor do HMF e seus subprodutos as amostras então sendo submetidas a cromatografia líquida da alta eficiência (HPLC) em parceria com o Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná em Curitiba. Após a quantificação as amostras serão purificadas para conversão em DMF.

6 Referências

¹ Yi, Y. B., et al., Simple process for production of 5-hydroxymethylfurfural from raw biomasses of girasol and potato tubers. *Biomass and Bioenergy*, 39, 484-488, 2012.

²Leshkov, Y. R., et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, 447, 982-986, 2007

³Andrade, C. M., et al. Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis, 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal do Pernambuco, Pernambuco.

⁴**Antal, M. J. J., et al. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. Carbohydrate Research 199, 91-109, 1990.**