

ANAIIS

EICTI 2017

6° Encontro de
Iniciação Científica

2° Encontro de Iniciação
ao Desenvolvimento
Tecnológico e Inovação

4 a 6 de outubro de 2017

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)
Av. Tarquínio Joslin dos Santos, nº 1000
Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil



Realização:



Apoio:



USO DA BIOMASSA PARA A PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ESPECTROSCÓPICAS MULTIVARIADAS PARA SUA QUANTIFICAÇÃO

SANTOS, Letícia Maria Simião

Estudante do Curso de Engenharia Química, bolsista (IC-UNILA), ILATIT – UNILA;
E-mail: leticia.santos@aluno.unila.edu.br;

GODOY, Cristian Acker

Estudante do Curso de Engenharia Química, bolsista (IC-UNILA), ILATIT – UNILA;
E-mail: cristian.godoy@aluno.unila.edu.br;

CORDEIRO, Gilcélia A.

Docente/pesquisador do curso de Química - Licenciatura – ILACVN – UNILA.
E-mail: gilcelia.cordeiro@unila.edu.br;

BOROSKI, Marcela

Docente/pesquisador do curso de Química - Licenciatura – ILACVN – UNILA.
E-mail: marcela.boroski@unila.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

Industrialmente o 5-hidroximetilfurfural (HMF) é produzido a partir da desidratação térmica seguida de separação com solvente orgânico. Em um estudo de biorefinaria empregando bagaço de cana-de-açúcar e hidrólise com ácido diluído, consideraram-se os custos envolvidos no processo, apontando uma viabilidade industrial. Entretanto, a avaliação técnico-econômica e ambiental indicou que é necessário melhorar o processo de obtenção de compostos à base de furano para tornar sua produção competitiva (Aristizábal et al., 2015). Assim, é necessário o investimento em rotas economicamente viáveis para a produção do HMF, objetivo principal deste projeto.

Durante a síntese do HMF a partir da biomassa ocorre a formação concomitante do composto do furfural (FF). Ambos absorvem em comprimentos de onda bastante próximos, na região de 280 nm (**Figura 1**). Esta sobreposição inviabiliza a determinação do HMF pela técnica de espectrofotometria UV-VIS, sendo sua detecção e quantificação do HMF comumente monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Métodos de calibração multivariada têm sido utilizados com bastante frequência na resolução de problemas de interferência espectral, como na situação

observada na **Figura 1**. No caso da espectrofotometria UV-Vis, os exemplos são abundantes e atestam o grande potencial dos processos de calibração multivariada para a resolução deste tipo de problemas, sem a necessidade de recorrer a metodologias químicas de separação.

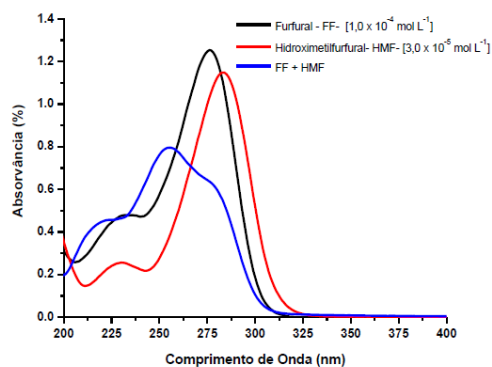


Figura 1. Espectro na região do UV-Vis das soluções das espécies em estudo.

2 METODOLOGIA

Realizou-se a síntese do HMF utilizando diferentes concentrações dos catalisadores homogêneos em sistema de refluxo. Foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) nas concentrações 0,25, 0,50, 1,0 e 3,0 mol L^{-1} . Efetuou-se a extração e separação do produto de síntese em um sistema bifásico utilizando o n-butanol como solvente orgânico de acordo com Roman-Leshkov et al. (2007).

As amostras foram analisadas empregando a técnica de espectrofotometria UV-VIS na faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. Alíquotas das amostras filtradas foram submetidas a separações cromatográficas empregando CLAE acoplada ao detector por arranjo de diodos (DAD) e metodologia descrita em Lemos et al. (2010).

Para o estudo de calibração multivariada desenvolveram-se modelos multivariados, utilizando regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR). Neste planejamento, 35 misturas dos padrões de HMF e FF a diferentes concentrações foram preparados, e submetidos as análises por espectrofotômetro UV-Vis e CLAE.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Não se aplica.

4 RESULTADOS

Realizou-se adaptações ao sistema de refluxo para otimização do processo. Como resfriamento da água de refluxo, utilizando um chiller. Além de reguladores de pressão no funil de condensação. Para cada síntese obteve-se duas fases líquidas que foram analisadas no espectro UV-VIS separadamente na faixa de comprimento de onda 190 – 400 nm. Ambas as fases obtiveram absorção próximo ao comprimento de onda máximo do HMF, a 280 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.

As amostras foram analisadas por CLAE, e a partir dos valores das áreas e tratamentos matemáticos de calibração com padrões, foram obtidos as concentrações médias (duplicata) de HMF e furfural nas respectivas amostras (**Tabela 1**).

Tabela 1. Concentrações de HMF e FF obtidas por CLAE para as amostras de casca de amendoim e cana-de-açúcar sintetizadas por catalise ácida empregando HCl ou H₂SO₄.

Catalisador	[HMF] (mol L ⁻¹)		[FF] (mol L ⁻¹)	
	FA	FO	FA	FO
Amostra: casca de amendoim				
HCl 0,25 mol L ⁻¹	1,23E-04	3,56E-04	4,21E-05	6,80E-04
HCl 0,50 mol L ⁻¹	7,30E-05	4,44E-04	2,22E-04	4,21E-03
HCl 1,0 mol L ⁻¹	5,17E-05	2,11E-04	3,61E-04	4,46E-03
HCl 3,0 mol L ⁻¹	6,32E-05	1,97E-04	2,77E-03	2,22E-02
H ₂ SO ₄ 0,25 mol L ⁻¹	4,00E-05	2,20E-04	3,06E-05	1,01E-04
H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	5,60E-05	3,10E-04	1,87E-04	3,18E-03
H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	4,23E-05	2,75E-04	8,19E-04	1,43E-02
H ₂ SO ₄ 3,0 mol L ⁻¹	3,26E-05	3,83E-04	2,33E-03	4,93E-02
Amostra: bagaço de cana-de-açúcar				
HCl 0,25 mol L ⁻¹	2,34E-03	1,02E-02	7,29E-05	1,24E-03
HCl 0,50 mol L ⁻¹	2,58E-03	1,65E-02	2,30E-03	3,12E-02
HCl 1,0 mol L ⁻¹	1,99E-03	1,10E-02	6,45E-04	8,99E-03
HCl 3,0 mol L ⁻¹	3,39E-04	1,65E-03	3,24E-03	3,94E-02
H ₂ SO ₄ 0,25 mol L ⁻¹	2,54E-03	2,08E-02	2,67E-04	6,71E-03
H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	2,80E-03	2,19E-02	4,26E-04	9,33E-03
H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	1,30E-03	8,10E-03	5,87E-04	1,03E-02
H ₂ SO ₄ 3,0 mol L ⁻¹	1,45E-04	1,44E-03	2,44E-03	5,64E-02

Valores médios de duas replicatas.

Verifica-se diminuição na produção do HMF e aumento do teor de furfural com aumento da concentração do catalisador em concentração superior a 0,50 mol L⁻¹. Esta diminuição deve-se a degradação do HMF e sua conversão em furfural (**Tabela 1**). No estudo de calibração multivariada empregando a mistura de padrões, o tratamento estatístico dos espectros forneceu um modelo, gerando informações de dados previstos. Considerou-se como dados reais aqueles obtidos por CLAE. Como resultados dos padrões, obteve-se uma variação de 85-98% de confirmação dos resultados, sendo significativo o modelo gerado. Análises preliminares foram realizadas com amostras reais, sendo necessários ajustes no modelo e outras repetições para confirmação.

5 CONCLUSÕES

Através da otimização da metodologia da síntese e as condições do meio reacional, bons níveis de conversão da biomassa em HMF foram obtidos, onde desta forma uma concentração de 0,50 mol L⁻¹ de HCl foi estabelecida como mais adequada para a produção de HMF. Com relação à calibração multivariada, um modelo significativo para confirmação dos resultados de quantificação dos padrões foi obtido, contudo, a confirmação do modelo para quantificação de amostras reais demanda alguns ajustes no método.

6 PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aristizábal M. V., Gómez A. P., Cardona C.A. Biorefineries based on coffee cut-stems and sugarcane bagasse: Furan-based compounds and alkanes as interesting products. *Bioresource Technology* 196 (2015) 480–489.

Román-Leshkov Y., Barrett C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* 447 (2007) 982-986.

Lemos G. S., Santos J. S., Santos M. L. P. Validação de método para determinação de 5-Hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. *Química Nova*, Vol. 33, No. 8, 1682–1685 (2010).