

UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR AUTOMOTIVO DESCARTADO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO 2,5- FURANODICARBOXILICO (FDCA) A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

USE OF AN AUTOMOTIVE CATALYST DISCARDED FOR THE PRODUCTION OF 2,5-FURANODICARBOXYLIC ACID (FDCA) FROM SUGAR CANE BAGASSE

UTILIZACIÓN DE CATALIZADOR AUTOMOTOR DESCARTADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO 2,5- FURANODICARBOXICO (FDCA) DESDE BAGA DE CANA DE AZÚCAR

Cristian Acker Godoy¹
Andreia Cristina Furtado²
Marcela Boroski³

144

Resumo: O ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) é um dos produtos de oxidação do 5-hidroximetilfurfural (HMF) e possui várias aplicações na indústria química, entre elas a possibilidade de ser convertido em polietileno furanoato (PEF). Este trabalho teve como objetivo a síntese de HMF a partir de resíduos agroindustriais, bem como, a análise preliminar de possíveis rotas sintéticas para a conversão do HMF em FDCA. As condições reacionais para produção de FDCA proposta neste estudo empregaram um catalisador automotivo, pH entre 9,0 e 10,0, temperatura de 70 °C e ar atmosférico como fonte de oxigênio. As análises foram realizadas empregando HPLC-DAD.

Palavras-chave: Biomonômero. Síntese. Catálise. Reator.

Abstract: 2,5-Furanedicarboxylic acid (FDCA) is one of the oxidation products of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and has several applications in the chemical industry, including the possibility of being converted into polyethylene furanoate (PEF). This work aimed at the synthesis of HMF from agroindustrial residues, as well as the preliminary analysis of possible synthetic routes for the conversion of HMF to FDCA. The reactive conditions for FDCA production proposed in this study were set by using an automotive catalyst, pH between 9.0 and 10.0, temperature of 70°C and atmospheric air as an oxygen source. Analyzes were performed employing HPLC-DAD.

Keywords: Biomonomer. Synthesis. Catalysis. Reactor.

¹ Graduando. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: cristian.godoy@aluno.unila.edu.br

² Doutora. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: andreia.furtado@unila.edu.br

³ Doutora. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. E-mail: marcela.boroski@unila.edu.br

Resumen: El ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) es uno de los productos de oxidación del 5-hidroximetilfurfural (HMF) y posee varias aplicaciones en la industria química, entre ellas la posibilidad de ser convertido en polietileno furanoato (PEF). Este trabajo tuvo como objetivo la síntesis de HMF a partir de residuos agroindustriales, así como, el análisis preliminar de posibles rutas sintéticas para la conversión del HMF en FDCA. Las condiciones reaccionales para producción de FDCA propuesta en este estudio emplearon un catalizador automotriz, pH entre 9,0 y 10,0, temperatura de 70 °C y aire atmosférico como fuente de oxígeno. Los análisis se realizaron empleando HPLC-DAD.

Palabras-clave: Biomonómero. Síntesis. Catálisis. Reactor.

Envio: 25/02/2019

Revisão: 25/02/2019

Aceite: 27/05/2019

INTRODUÇÃO

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto orgânico que tem despertado o interesse de pesquisadores para a produção de biocombustíveis a partir da biomassa, devido a possibilidade de ser usada como plataforma para a obtenção de outros compostos químicos (Yi et al., 2012). O HMF apresenta um potencial emergente para utilização como bloco de construção na indústria química, pois o mesmo possui uma estrutura com múltiplos grupos funcionais, e assim, possibilita sua conversão em compostos de alto valor agregado. Exemplos de compostos que podem ser obtidos a partir do HMF são o composto 2,5-dimetilfurano (DMF), que tem características similares à de outros combustíveis (gasolina e álcool) e o biomônômero ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), de grande interesse para indústria visando a produção de polímeros (GALAVERNA, 2017). O FDCA pode ser convertido em polietileno furanoato (PEF), polímero que possui propriedades mecânicas semelhantes ao politereftalato de etileno (PET) que é derivado do petróleo. O FDCA é um produto de oxidação do HMF, e por sua vez possui custo de conversão baixo em relação aos demais derivados do HMF, tornando este, o produto de menor custo de produção, e logo o composto de interesse para esta pesquisa.

146

A produção de FDCA é realizada a partir da oxidação do HMF, e esta reação só acontece se catalisada. Muitos trabalhos recentes tem utilizado óxidos de metais e metais nobres como catalisador, tais como platina, paládio, rutênio, ródio (GALAVERNA, 2017). Estes metais possuem alto valor agregado, o que encarece a produção do FDCA, porém, a platina e o rutênio são os metais dispostos em catalisadores automotivos, e estes, são resíduos abundantes, e de baixo valor agregado, o que viabiliza a utilização de tal catalisador na síntese estudada.

Os catalisadores automotivos possuem uma vida útil, e quando descartados apresentam uma significativa perda de atividade catalítica, causada principalmente devido a emissão dos gases do motor a combustão que causa a deposição de coque (FOGLER, 2009). O coque pode ser facilmente removida empregando a eliminação do carbono com algum agente oxidante, tal como O₂, H₂O ou mesmo CO₂, o que viabiliza a reutilização dos catalisadores automotivos (SCHMAL, 2010).

O uso de resíduos como os catalisadores automotivos descartados, pode gerar uma diminuição de custo de produção de muitos compostos de interesse da indústria química.

Embora a curto prazo exista uma abundância de matérias primas para produção de catalisadores a serviço da indústria automotiva, a reutilização de metais é uma tendência mundial, visto que as reservas minerais são fontes não renováveis. Aliando a isto, propõem-se a utilização de fontes alternativas de biomassa, que não competem com a produção de alimentos, para a produção do HMF, o que viabiliza uma utilização econômica a resíduos de pouco valor agregado, como o bagaço da cana de açúcar.

Neste estudo, utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar como fonte de biomassa, estabelecendo-se a rota sintética de obtenção do HMF a partir de catálise homogênea ácida. Foi desenvolvido um método de purificação do meio reacional, e buscou-se o desenvolvimento de rotas economicamente e ambientalmente viáveis de produção do composto FDCA, empregando catalisadores automotivos descartados.

MATERIAIS E METODOS

REAGENTES

5-HMF (>99%), FDCA (>99%), cloreto de sódio (NaCl), *n*-butanol, ácido clorídrico (HCl), sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) e hidróxido de sódio (NaOH) adquiridos da Sigma-Aldrich. Acetonitrila grau HPLC adquirida da Tianjin Kemiou Chemical Reagent Co., Ltd. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade 18.2 Ω) obtida a partir de um Ultra purificador Purelab® (Options-Q).

As amostras de bagaço de cana foram obtidas em Foz do Iguaçu, Estado do Paraná. Foram retiradas as impurezas da amostra, em sequência procedeu-se a secagem do material à sombra. Após a secagem, o bagaço de cana de açúcar foi triturado e então armazenado em um local seco e protegido da luz.

ANALISE DE HMF e FDCA

As amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada ao detector de arranjo de diodos (DAD) (Thermo Fisher Scientific, modelo Dionex Ultimate 3000 series) conforme metodologia descrita por Lemos (2010). Os componentes foram separados usando uma coluna C18 (Discovery Supelco, 150 x 4,6 mm de diâmetro interno, 5 µm de tamanho de partícula) mantida a 30 ° C. O modo de eluição isocrático utilizado

consistiu em acetonitrila e água (20:80) num fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A varredura espectral foi executada de 400 a 200 nm, na qual o FDCA foi detectado em 263 nm e o HMF em 284 nm. Uma alíquota de $20 \mu\text{L}$ foi injetada. As amostras da síntese de FDCA descritas abaixo foram filtradas utilizando um filtro Millex PTFE hidrofílico e uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ foi diluída em $1,0 \text{ mL}$ de água ultrapura. Em uma mesma corrida cromatográfica foram analisados o HMF e o FDCA. A identificação dos compostos baseou-se na comparação com os tempos de retenção dos respectivos padrões e no espectro UV.

O método de análise de HMF foi validado em outro trabalho (submetido). O método de validação do FDCA envolveu o estudo dos parâmetros seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, precisão intermediária e repetitividade, e foram avaliados de acordo com o INMETRO (2016). LD e LQ foram considerados 3 e 10 vezes a relação sinal-ruído. Linearidade, repetibilidade e precisão intermediária foram avaliadas usando planilha de validação (RIBEIRO, 2017).

Soluções padrão foram preparadas por dissolução de FDCA ($\text{MM} = 156,09 \text{ g mol}^{-1}$) em água ultrapura. O estudo de linearidade foi avaliado em seis níveis de concentração de FDCA nas faixas de $4,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com cinco repetições de cada ponto. Com relação à repetibilidade, dez repetições foram realizadas na faixa de linearidade do método, pela análise de três soluções padrão ($1,36 \times 10^{-6}$, $5,20 \times 10^{-6}$ e $9,04 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Para a avaliação de precisão intermediária, as três soluções foram analisadas em dois diferentes dias, com intervalos de 24 horas, sendo preparadas novas soluções para cada análise. Os resultados de ambos os parâmetros foram expressos como desvio padrão relativo (DPR,%) e calculados pela Equação 1.

$$DPR (\%) = \frac{100 \times DP}{CMD} \quad (1)$$

onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

A exatidão foi avaliada usando soluções padrão nos mesmos três níveis de concentração e calculada pela Equação 2.

$$Exatidão (\%) = \frac{X_{\text{mensurado}}}{X_{\text{referência}}} \times 100$$

SÍNTESE DE FDCA

A síntese do HMF a partir do bagaço de cana de açúcar foi previamente estudada e os dados submetidos para publicação. Resumidamente, as condições de síntese foram o uso do

HCl a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e extração com o solvente n-butanol seguindo a metodologia descrita por Román-Leshkov (2007).

Para a conversão de HMF em FDCA, estudaram-se os métodos de síntese, como as variações de natureza dos catalisadores, condições operacionais e tipos de reator. Dentre as possibilidades, a que se mostrou mais viável foi o uso do catalisador automotivo, a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$, hidróxido de sódio na forma de grãos para adequação do pH e ar atmosférico como fonte de oxigênio para a oxidação. O tempo de síntese foi estudado, buscando-se os melhores níveis de conversão do HMF, e bom rendimento na produção do FDCA, evitando sua degradação no meio reacional.

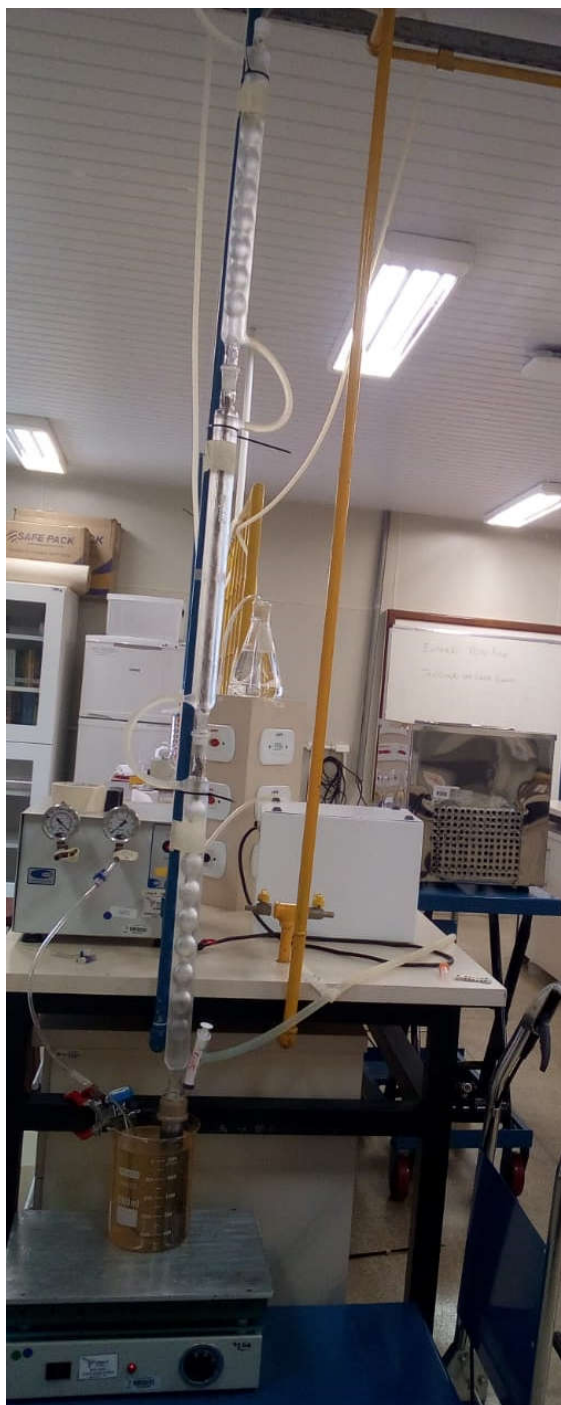
Na escolha do catalisador, tendo um viés ambiental, e considerando os altos níveis de platina, paládio e rutênio em catalisadores automotivos, escolheu-se utilizar um catalisador automotivo descartado, e assim, procedeu-se uma limpeza com água a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e em seguida uma calcinação a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, buscando expor os sítios metálicos ativos do mesmo.

Para a conversão do HMF em FDCA, a amostra de HMF em n-butanol (fase orgânica da síntese do HMF) foi neutralizada com NaOH na forma de escamas. Neutralizada a amostra, fez-se a secagem da mesma com a adição de MgSO_4 e procedeu-se a destilação da mesma a 115°C a fim de purificar o HMF.

Purificado o HMF, fez-se necessário a alcalinização do meio com hidróxido de sódio (NaOH), até atingir um pH entre 9,0 e 10,0. Em seguida a mistura foi introduzida no reator para a conversão dos compostos. Esta conversão ocorreu a 70°C catalisada por catalisador automotivo, com utilização de ar atmosférico como fonte de oxigênio, de acordo com Zang (2005).

Foi necessário o desenvolvimento de um reator que suportasse as condições de síntese, logo, desenvolveu-se um reator tubular semi batelada com volume útil de 100 mL confeccionado em aço carbono. Ao cilindro que contém a solução de HMF adiciona-se constantemente o ar atmosférico, o qual é consumido durante a reação, ao passo que o excedente é liberado constantemente. A este sistema foi acoplado três condensadores allihn em série e um sistema de refluxo para retenção dos gases e vapores emitidos (Figura 1). Para o fornecimento de oxigênio utilizou-se uma bomba de ar (SOLAB, SL61) para fornecimento de fluxo de ar

atmosférico. Para o aquecimento utilizou-se uma chapa aquecedora (ZEZIMAQ) e para o resfriamento do condensador utilizou-se um chiller (ETHIK TECHNOLOGY, 521-5D).



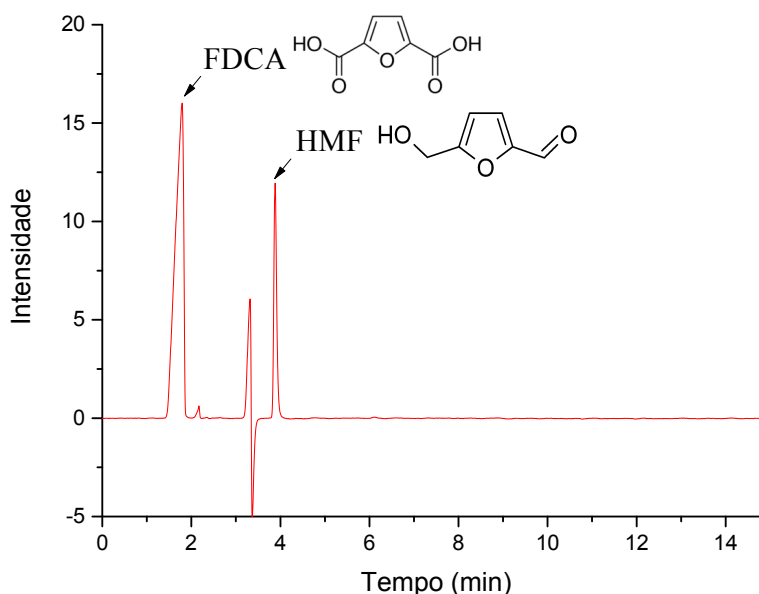
150

Figura 1. Imagem do reator de aço desenvolvido no projeto para síntese de FDCA.

RESULTADOS

ANALISE DO HMF e FDCA

HMF e FDCA foram analisados em um método que apresentou seletividade satisfatória. O FDCA apresentou tempo de retenção em 1,80 min e o HMF em 3,91 min (Figura 2). A corrida cromatográfica ocorreu no modo isocrático e foi de 15 min. A Figura 2 apresenta o cromatograma dos padrões e as respectivas estruturas químicas. A identificação dos compostos baseou-se no tempo de retenção, em comparação com padrões analíticos, e no espectro UV do FDCA e HMF usando diferentes canais do detector de arranjo de diodos (DAD), sendo de 263 nm para o FDCA e 284 nm para o HMF.



151

Fig. 2 Cromatograma de soluções padrão de FDCA a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($t_r=1,80 \text{ min}$) e HMF a $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($t_r=3,91 \text{ min}$) separado em coluna C18 (Discovery Supelco, 150 x 4,6 mm de diâmetro interno, 5 μm de tamanho de partícula) a 30 ° C. O modo de eluição isocrático utilizado consistiu em acetonitrila e água (20:80) num fluxo de 1,0 mL min^{-1} . Uma varredura

espectral foi executada de 400 a 200 nm, com FDCA detectado em 263 nm e o HMF em 284 nm, volume de injeção 10 μ L

A Tabela 1 descreve os parâmetros de validação das curvas analíticas para o FDCA. Com relação ao HMF, os dados de validação foram submetidos a uma revista científica e atenderam aos requisitos estabelecidos pela resolução INMETRO (2016). Considerando os padrões de validação da curva analítica do FDCA, o coeficiente de correlação foi de 0,9951 que atende aos requisitos estabelecidos na resolução do INMETRO (2016). Os gráficos de resíduos das curvas analíticas não apresentam amostras atípicas e os erros são distribuídos uniformemente. Os valores dos limite de detecção e quantificação para o FDCA foram de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e de $3,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente. Os valores de repetibilidade (Tabela 2) estão de acordo com o INMETRO (2016), onde o valor aceito para o desvio padrão relativo (DPR) em concentrações de até 10 ppm é de 7,3%, e em concentrações de até 1 ppm é 11%. Assim, todos os valores de DPR para todas as concentrações testadas estão dentro da faixa estabelecida na norma.

152

Para a avaliação de precisão intermediária, as análises foram realizadas em dois dias diferentes, com intervalos de 24 horas, sendo preparadas novas soluções para cada análise. Os valores de DPR aceitos na precisão intermediária são os mesmos descritos para repetibilidade, portanto, a DPR encontrada para todos os analitos foi considerada satisfatória de acordo com os critérios do INMETRO (2016), porque todos os valores estão abaixo de 7,3%. Os valores de exatidão (Tabela 2) estão dentro da faixa de variação aceitável, de acordo com o INMETRO (2016), que é de -30 a + 20%. Como todos os valores encontrados para o FDCA estão dentro da faixa aceitável, é possível afirmar que o método proposto apresenta precisão e exatidão satisfatórios.

Tabela 1. Parâmetros de validação da curva analítica do FDCA

Parâmetros	Valores
Coefficiente Angular	334334,82
Coefficiente Linear	-0,0888
R²	0,9951
LD (mol L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-7}$
LQ (mol L⁻¹)	$3,5 \times 10^{-7}$

Curva analítica com 6 pontos, preparada em água, cada ponto em 5 replicatas.

Tabela 2. Valores de precisão intermediária e repetitividade

Parâmetros	Valores		
Níveis de concentração (mol L ⁻¹)	1,36 x 10 ⁻⁶	5,20x10 ⁻⁶	9,04x10 ⁻⁶
Repetibilidade DPR (%) n=10	1,81	0,605	0,674
Precisão Intermediaria DPR (%) n=10	0,659	0,496	0,674
Exatidão (%) n=10	8,80	3,99	6,16

Estudo realizado em 3 pontos, cadaponto com 10 replicatas. DPR = desvio padrão relativo.

SÍNTESE DO FDCA

O meio reacional contendo HMF proveniente de síntese a partir de bagaço de cana de açúcar apresentou ácido clorídrico residual, o qual foi tratado com hidróxido de sódio sólido neutralização. Como o produto da reação é a água, procedeu-se a secagem com sulfato de magnésio sólido seguido de destilação a 115°C, devido ao ponto de ebulição do HMF ser entre 114 a 116 °C. A concentração de HMF após a purificação foi de 7,38 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Para a conversão de HMF em FDCA estabeleceu-se as condições de síntese empregando um catalisador automotivo proveniente de descarte, temperatura de 70 °C no meio reacional, hidróxido de sódio para adequação do pH e ar atmosférico como fonte de oxigênio para a oxidação. Quanto ao tempo de síntese, buscou-se otimizar o tempo para melhores níveis de conversão do HMF, e bom rendimento na produção do FDCA, sem que houvesse degradações. Depois de estabelecidas as condições para o meio reacional da síntese, necessitou-se a elaboração de um reator que suportasse estas condições, considerando-se o custo benéfico, projetou-se um reator de aço carbono com coluna de condensação em vidro. As condições de síntese de conversão de HMF em FDCA foram estabelecidas empregando-se uma solução aquosa padrão de HMF a 4,915 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Estudou-se a influência do tempo de reação, o qual variou de 2 a 4 horas, sendo coletadas amostras a cada 20 minutos. O tempo ótimo obtido

foi de 4 horas. A concentração de FDCA para este tempo de síntese foi de $3,81 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, o que satisfaz o esperado para esta síntese.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A validação do método de quantificação do FDCA foi realizada com as planilhas de validação, apresentando parâmetros de validação satisfatórios. A curva analítica apresentou coeficiente de correlação de 0,9951 e o gráfico de resíduos não apresentou amostras atípicas e os erros foram distribuídos uniformemente. Os valores de exatidão do método estão dentro da faixa de variação aceitável. Como todos os valores encontrados para o estudo de validação da determinação de FDCA por HPLC-DAD estão dentro da faixa aceitável, é possível afirmar que o método proposto apresenta precisão e exatidão satisfatórios.

Após todas as análises, obtiveram-se várias otimizações do processo, como a determinação de rotas mais eficazes, e o suprimento dos problemas nos processos de análises. Foi possível o desenvolvimento dos reatores de maneira satisfatória, bem como o emprego do catalisador automotivo, restando à trabalhos futuros, um estudo aprofundado sobre o potencial catalítico do mesmo. Desta maneira, foi possível a conversão de HMF em FDCA, obtendo-se uma concentração final de FDCA de $3,81 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

154

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o CNPq (Número do Processo: 420065/2016-4) e o Programa Institucional Agenda Tríplice Fronteira (UNILA) pelo suporte financeiro, ao Laboratório Multiusuário LEAM - UNILA – FPTI e ao grupo de Pesquisa LEIMA.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, Cristhiane Moraes de. **Desidratação e Hidrogenação Catalítica de Constituintes da Biomassa para Produção de Derivados Combustíveis**. 2010.

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*. 2015.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009. 853 p.

GALAVERNA, Renan; PASTRE, Julio Cezar. **Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos.** 2016.

HAN, Xuewang et al. **N-doped carbon supported Pt catalyst for base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid.** 2016.

INMETRO - National Institute of Metrology, Quality and Technology (2016) Guidance on validation of analytical 438 methods. DOQ-CGCRE-008 5: 31

LEMO, 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.** 2010.

MCKENNA, Shane M. et al. **Enzyme cascade reactions: synthesis of furandicarboxylic acid (FDCA) and carboxylic acids using oxidases in tandem.** 2015.

ZHANG, Zehui; DENG, Kejian. **Recent Advances in the Catalytic Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Derivatives.** 2015.

NAGPURE, Atul S. et al. **Renewable fuels from biomass-derived compounds: Ru-containing hydroxaltes as catalysts for conversion of HMF to 2,5-dimethylfuran.** 2014.

RIBEIRO, G.M., et al.: **Pseudo-univariate calibration based on independent component analysis for determination of the carbendazim concentration in orange juice.** *Microchemical Journal.* 134, 114–118 (2017)

ROMÁN-LESHKOV, Yuriy et al. **Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates.** 2007.

SAHU, Ramakanta; DHEPE, Paresh L.. **Synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid by the aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over supported metal catalysts.** 2014.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química: teoria e exercícios.** Rio de Janeiro: Synergia, 2010. 572 p.

TRIEBL, Christoph; NIKOLAKIS, Vladimiro; IERAPETRITOU, Marianthi. **Simulation and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural conversion to 2,5-furandicarboxylic acid.** 2012.

YANG, Fengli et al. **Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst.** 2010.