UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO FILIPE NERY DUTRA CABRAL GOMES

PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E ÁCIDO 2,5 DICARBOXÍLICO FURÂNICO (FDCA) A PARTIR DE DERIVADOS DE BIOMASSA UTILIZANDO HETEROPOLIÁCIDOS

> RIO DE JANEIRO 2017

Filipe Nery Dutra Cabral Gomes

PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E ÁCIDO 2,5 DICARBOXÍLICO FURÂNICO (FDCA) A PARTIR DE DERIVADOS DE BIOMASSA UTILIZANDO HETEROPOLIÁCIDOS

Tese de doutorando apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Química e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Mariana de Mattos Viera Mello Souza (EQ-UFRJ) Dr^a. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes (INT)

G633p	Gomes , Filipe Nery Dutra Cabral Produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido 2,5 dicarboxílico furânico (FDCA) a partir de derivados de biomassa utilizando heteropoliácidos / Filipe Nery Dutra Cabral Gomes Rio de Janeiro, 2017. 177 f.
	Orientador: Mariana de Mattos Viera Mello Souza. Coorientador: Fabiana Magalhães Teixeira Mendes. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.
	 frutose. 2. 5-hidroximetilfurfural. 3. ácido 5-dicarboxílico furânico. 4. heteropoliácido. I. de Mattos Viera Mello Souza, Mariana, orient. III. Magalhães Teixeira Mendes, Fabiana, coorient. III. Título.

Filipe Nery Dutra Cabral Gomes

PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E ÁCIDO 2,5 DICARBOXÍLICO FURÂNICO (FDCA) A PARTIR DE DERIVADOS DE BIOMASSA UTILIZANDO HETEROPOLIÁCIDOS

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em 31 de março de 2017.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc., UFRJ. (Orientadora) Bian Aragelia: Verxere bereles Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D. Sc. INT. (Orientadora) linica Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc., UFRJ. Kolinson L. Manfro Robinson Luciano Manfro, D. Sc, UFRJ. Alexandre Barros Gaspar, D. Sc. INT. Príscita Marques Siqueira, D. Sc., IFRJ. a) lufuti Jassad Cavalcante, D. Sc., UFRJ.

A minha esposa Juliana, aos meus Pais, Ednamar e Gilmar, e a todos aqueles que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

"A humildade é o primeiro degrau para a sabedoria." S. Tomás de Aquino.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me dar força e coragem para trilhar esta longa caminhada que se iniciou há 10 anos atrás, quando ingressei na Universidade Federal da Paraíba. Sem a presença dEle e sem o incentivo dos que me amam, nada disso seriam possível.

Agradeço hoje e sempre aos meus pais, Ednamar e Gilmar, por não medirem esforços para que eu chegasse até aqui. Apesar da distância física, todo apoio e carinho que recebo de vocês é fundamental.

À minha esposa Juliana, 'pessôa' com quem mais amo dividir a vida. Obrigado pelo carinho, paciência e por sua incrível capacidade de me trazer paz durante todo o percurso. Obrigado por tanta dedicação e companheirismo, principalmente nas madrugadas de "meu Deus, não vai dar tempo!". Podem perguntar "o que seu marido faz mesmo?", essa historiada já está craque em HMF e FDCA.

Às minhas orientadoras, Mariana e Fabiana, por tanta paciência e ajuda, possibilitando que esse trabalho fosse concluído. Agradeço, em especial, a Prof^a. Mariana, que desde de 2010 me dá todo o suporte, tendo exercido papel fundamental no meu desenvolvimento como pesquisador. Cada puxão de orelha e cada frase, pontos e vírgulas corrigidos me ensinaram imensamente. A sorte e o destino me concederam o privilégio de vir para o Rio de Janeiro e ser tão bem recebido no LabTecH. Muito obrigado!

Por falar em LabTecH, obrigado a todos que passaram pelo laboratório no decorrer da minha pós-graduação. De alguma forma, cada um de vocês contribuiu para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. No decorrer desses anos, construí grandes amizades que sei que carregarei comigo por toda vida.

Finalmente, gostaria de agradecer à banca, pela disponibilidade de cada um dos membros em avaliar este trabalho. Todas as palavras e apontamentos serão absorvidos com a simplicidade de quem ainda tem muita estrada para percorrer.

RESUMO

GOMES, Filipe Nery Dutra Cabral. Produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido 2,5 dicarboxílico furânico (FDCA) a partir de derivados de biomassa utilizando heteropoliácidos. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Os derivados furânicos, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA), são tidos como blocos de construção para o desenvolvimento da química verde, pois podem ser convertidos em diferentes compostos, como polímeros, biocombustíveis, etc. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade de diferentes catalisadores a base de heteropoliácidos - ácido fosfotungstico (HPW) e fosfomolibdico (HPMo) – na síntese de HMF e FDCA a partir da frutose. Os ensaios inicias de desidratação da frutose a HMF, em meio aquoso, indicaram que o HPW é mais seletivo a HMF e que a sua modificação com Cs (HCsPW) reduz significativamente o rendimento para HMF, uma consequência da sua baixa acidez. Além disto, a troca de prótons por Cs no HPW e a sua ancoragem em MCM-41 (HPW/MCM) não foram eficientes na modificação da solubilidade deste ácido no sistema água: acetona. Deste modo, os ensaios de desidratação também foram conduzidos em meio orgânico (DMSO). Neste solvente, o HPW mostrou resultados promissores, atingindo 100% de conversão de frutose e 92% de rendimento de HMF. Contudo, o mesmo é solúvel em DMSO. O HPW/MCM mostrou, também, ser um bom catalisador para a produção de HMF. Os melhores resultados obtidos com este sólido foram 100% de conversão de frutose e 80% de rendimento de HMF em 60 min, a 120 ° C, com proporção mássica de catalisador: frutose igual a 1:10. Na etapa de oxidação do HMF a FDCA, os catalisadores a base de heteropoliácidos não se mostraram seletivos a síntese deste derivado ou de qualquer intermediário presente na reação de oxidação. As modificações estruturais do HPMo (heteropoliácido com maior potencial oxidativo) e/ou a utilização de diferentes agentes oxidantes (Ar, H₂O₂ e TBHP) foram ineficientes. A inserção de vanádio na estrutura secundária não alterou o potencial redox do HPMo, o que geralmente ocorre quando o este elemento está inserido na estrutura primária.

Palavras chaves: frutose, 5-hidroximetilfurfural, ácido 2,5-dicarboxílico furânico, heteropoliácido.

ABSTRACT

GOMES, Filipe Nery Dutra Cabral. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) 2,5furandicarboxylic acid (FDCA) from biomass derivatives using heteropolyacids. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) -Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Furan derivatives, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and 2,5-dicarboxylic furanic acid (FDCA), are a way to produce building blocks of the green chemistry, because a series of compounds derives from them, like: polymers, biofuels, etc. Thus, this work aimed to assess the catalytic activity of different catalysts based on heteropolyacids phosphotungstic acid (HPW) and phosphomolybdic (HPMo) - in HMF and FDCA synthesis from fructose. Initial tests of dehydration of fructose to HMF in aqueous media indicated that HPW is more selective to HMF and that its modification with Cs (HCsPW) significantly reduces HMF yield, as a consequence of its lower acidity. Besides this, exchange of protons by Cs in HPW and its supporting in MCM-41 (HPW/MCM) were not efficient in modifying the solubility of this acid in water: acetone system. Thus, the dehydration tests were also conducted in organic medium (DMSO). The HPW showed promising results, reaching 100% of fructose conversion and 92% of HMF yield, after 30 min of reaction at 120 °C, with a catalyst:fructose mass ratio of 1:10. However, this heteropolyacid is soluble in DMSO. HPW/MCM showed to be a good solid acid catalyst for the production of HMF. The best results obtained with this solid were 100% of fructose conversion and 80% of HMF yield in 60 min, at 120 °C, with a catalyst:fructose mass ratio of 1:10. In the oxidation step of HMF to FDCA, catalysts based on heteropolyacids were not selective to FDCA or any intermediate present in the oxidation reaction. The structural modifications of HPMo (heteropolyacid with greater oxidative potential) and / or the use of different oxidizing agents (Air, H₂O₂ and TBHP) were inefficient. The V substitution in the secondary structure did not alter the HPMo redox potential, which usually occurs when this element is inserted in the primary structure.

Keywords: fructose, 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-furandicarboxylic acid, heteropolyacid.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2: REVISÃOBIBLIOGRÁFICA	21
2.1 – Biomassa e derivados furânicos	21
2.2 – HMF - 5-hidroximetilfurfural	25
2.2.1 – Síntese	27
2.3 – FDCA – Ácido 2,5-dicarboxílico furânico	38
2.3.1 – Síntese	41
2.4 – Heteropoliácidos	58
2.4.1 – Caracterização dos catalisadores a base de heteropoliácidos	69
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	82
3.1 – Síntese dos catalisadores	82
3.1.1 – Heteropoliácidos puros	82
3.1.2 – Heteropoliácidos modificados	82
3.1.3 – Heteropoliácidos suportados	83
3.2 – Caracterização dos catalisadores	85
3.2.1 – Composição química	85
3.2.2 – Análise estrutural	85
3.2.3 – Análise morfológica	86
3.2.4 – Análise térmica	87
3.2.5 – Acidez	87
3.3 – Ensaios catalíticos	88
3.3.1 – Desidratação da frutose a HMF	88
3.3.2 – Oxidação do HMF a FDCA	92
3.4 – Metodologia analítica	96
3.4.1 – Desidratação da frutose a HMF	96
3.4.2 – Oxidação do HMF a FDCA	98
3.5 – Tratamento de dados	99
3.5.1 – Desidratação da frutose a HMF	100
3.5.2 – Oxidação do HMF a FDCA	100

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÔES	101
4.1 – Caracterização dos catalisadores	101
4.1.1 – Composição química	101
4.1.2 – Análise térmica	102
4.1.3 – Análise estrutural	105
4.1.4 – Análise textual e morfológica	116
4.1.5 – Acidez	122
4.2 – Ensaios catalíticos	126
4.2.1 – Desidratação da frutose a HMF	126
4.2.2 – Oxidação do HMF a FDCA	151
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÔES	163
5.1 – Conclusões	163
5.2 – Sugestões	166
BIBLIOGRAFIA	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema representativo de uma biorrefinaria destinada à produção de	
compostos furânicos	23
Figura 2.2: Propriedades do 5-hidroximetilfurfural	25
Figura 2.3: Reação de desidratação de frutose e reações paralelas	25
Figura 2.4: HMF, precursor para uma variedade de produtos químicos	
comerciais	26
Figura 2.5: Possíveis mecanismos da desidratação ácida de hexoses	35
Figura 2.6: Mecanismo de desidratação ácida da frutose em DMSO	37
Figura 2.7: Perfil da desidratação ácida da frutose a HMF em DMSO	38
Figura 2.8: Propriedades do ácido 2,5-dicarboxílico furânico	38
Figura 2.9: Materiais derivados do FDCA	39
Figura 2.10: PET: Politereftalato de etileno e PEF: Poli(2,5-furanodicarboxila de	
etileno)	39
Figura 2.11: Intermediários da oxidação do HMF a FDCA	41
Figura 2.12: Comparação da seletividade entre catalisadores a base de Au e Cu	
suportado em óxido de cério e titânio	45
Figura 2.13: Processo de conversão da frutose a FDCA utilizando uma	
membrana	50
Figura 2.14: Processo de conversão da frutose a FDCA com catalisador	
encapsulado	50
Figura 2.15: Produtos de oxidação e de degradação do HMF	54
Figura 2.16: Estudo cinético in situ de HMF por RMN z1H	55
Figura 2.17: Evolução da oxidação do HMF utilizando Au/Hidrotalcita	56
Figura 2.18: Síntese de FDCA via oxidação do HMF	56
Figura 2.19: Esquema da reação global e do mecanismo proposto para a oxidação de	
HMF em solução aquosa	57
Figura 2.20: Estrutra Keggin	59
Figura 2.21: Desidratação da frutose em líquido iônico na presença de diferentes	
heteropoliácidos e ácidos minerais	62
Figura 2.22: Síntese de EMF utilizado H2AgPW12O40	63

Figura 2.23: Taxa de oxidação de álcool benzílico catalisada por diferentes	
heteropoliácidos	65
Figura 2.24: Oxidação seletiva de álcoois catalisada por H5PV2W10O40	67
Figura 2.25: Proposta da modificação estrutural de heteropoliácidos com o aumento	
da temperatura	71
Figura 2.26: Difratogramas de raios X de catalisadores a base de HPW trocados com	
Cs	72
Figura 2.27: Espectro de RMN- ³¹ P dos sólidos a base de ácido fosfotungtico	73
Figura 2.28.: Espectro de FT-IR dos ácidos fosfomolíbdico e	
fosfotungstico	74
Figura 2.29: Termogramas típicos de heteropoliácidos do tipo Keggin	76
Figura 2.30: Termogramas de catalisadores a base de HPW trocados com Cs	77
Figura 2.31: Perfis de TPD de NH_3 dos ácidos fosfotungstico, silicotungstico e	
fosfomolibdico	78
Figura 2.32: Espectros de infravermelho de sólidos a base de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ trocados	
com Cs após a adsorção de piridina	80
Figura 3.1: Reator batelada da Parr, modelo 4848	88
Figura 3.2: Representação do sistema reacional da desidratação em meio	
orgânico	92
Figura 3.3: Representação da unidade catalítica de sistema contínuo	95
Figura 3.4: Aparelho de HPLC	96
Figura 3.5: Cromatogramas representativos de um ponto da curva de calibração dos	
compostos presentes na desidratação da frutose	97
Figura 3.6: Cromatogramas representativos de um ponto da curva de calibração dos	
compostos presentes na oxidação do HMF	99
Figura 4.1: Termogramas do ácido fosfotungstico puro e modificado	103
Figura 4.2: Termogramas do ácido fosfomolibdico puro e modificado	104
Figura 4.3: Difratogramas de raios X dos catalisadores a base de ácido	
fosfotungstico	105
Figura 4.4: Difratogramas de raios X dos catalisadores a base de ácido	
fosfomolibdico	107
Figura 4.5: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico suportado em MCM-41.	109

Figura 4.6: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico modificado com Cs
suportado em MCM-41 11
Figura 4.7: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico suportado em
alumina
Figura 4.8: Espectros de FT-IR dos catalisadores a base de ácido fosfotungstico 11
Figura 4.9: Espectros de FT-IR dos catalisadores a base de ácido
fosfomolíbdico
Figura 4.10: Espectros de FT-IR do ácido fosfotungstico puro (a) e modificado com
césio (b) suportados em MCM-41 11
Figura 4.11: Espectros de FT-IR do ácido fosfotungstico suportado em
alumina
Figura 4.12: Isotermas de adsorção e dessorção de N2 dos heteropoliácidos
modificados, HCsPW e HCsVPMo 11
Figura 4.13: Micrografias dos catalisadores HPW (A), HCsPW (B), HPMo (C) e
HCsVPMo (D) 11
Figura 4.14: Isotermas de adsorção e dessorção de N2 do ácido fosfotungstico puro e
modificado suportados em MCM-41 12
Figura 4.15: Micrografias dos catalisadores HPW/MCM-41 (A) e HCsPW/MCM (B) 12
Figura 4.16: Isotermas de adsorção e dessorção de N2 do ácido fosfotungstico
suportado em alumina
Figura 4.17: Perfis de TPD-NH3 dos heteropoliácidos puros e modificados 12
Figura 4.18: Perfis de TPD-NH3 dos heteropoliácidos suportados
Figura 4.19: Desidratação da frutose em meio aquoso utilizando HPW e HPMo como
catalisadores
Figura 4.20: Desidratação da frutose em água e no sistema água:acetona utilizando
HPW como catalisador
Figura 4.21: Desidratação da frutose em água:acetona a 120 °C, utilizando o HPW
puro e calcinado como catalisadores13
Figura 4.22: Desidratação da frutose em água:acetona a 180 °C, utilizando o HPW
puro e calcinado como catalisadores13
Figura 4.23: Resultados dos ensaios 7 e 8 utilizando HPW calcinado como
catalisador nas proporção mássicas cat:sub de 01:10 e 01:05,
respectivamente

Figura 4.24: Resultados dos ensaios 7 e 9 utilizando HPW calcinado como	
catalisador sob pressão autógena e pressurizado, respectivamente	136
Figura 4.25: Comparação entre o sistema água:acetona deste estudo (ensaios 4, 6 e	
9) e o trabalho de QU et al. (2012)	137
Figura 4.26: Testes difusionais (ensaios 10-12) utilizando HCsPW, como	
catalisador	139
Figura 4.27: Desidratação da frutose a HMF em DMSO na presença de catalisadores	
a base de heteropoliácidos	142
Figura 4.28: Efeito de temperatura na desidratação da frutose a HMF em DMSO na	
presença de HPW/MCM	145
Figura 4.29: Efeito da relação mássica catalisador:substrato na desidratação da	
frutose a HMF em DMSO na presença de HPW/MCM	147
Figura 4.30: Logaritmo natural de (1-X _{frutose}) em função do tempo reacional	149
Figura 4.31: Dependência das constantes cinéticas em relação à temperatura	151
Figura 4.32: Mecanismo de oxidação simplificado utilizando heteropoliácidos	152
Figura 4.33: Oxidação do HMF em metanol na presença do ácido fosfomolibdico	
modificado suportado ou não em MCM-41	157
Figura 4.34: Oxidação do HMF a FDCA e seus interemediários	158
Figura 4.35: Oxidação do HMF em metanol na presença do ácido fosfotungstico.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Avaliação de co-solventes na desidratação da frutose a HMF	
Tabela 2.2: Avaliação de co-solventes na desidratação da frutose a HMF em	
meio bifásico utilizando a técnica de salting-out	
Tabela 2.3: Comparação entre diferentes substratos na síntese de HMF	
catalisada por InCl3 em H2O-NaCl/THF	
Tabela 2.4: Relação entre o aumento da temperatura e o rendimento para	
FDCA.	
Tabela 2.5: Resumo dos últimos estudos sobre a oxidação do HMF a FDCA	
Tabela 2.6: Resumo dos principais estudos sobre a desidratação de hexoses	
na presença de heteropoliácidos	
Tabela 2.7: Teor de césio nos sólidos H _{3-x} Cs _x PW	
Tabela 2.8: Acidez dos heteropoliácidos baseada em TPD de NH3	
Tabela 3.1: Catalisadores e suas nomenclaturas	
Tabela 3.2: Condições reacionais dos ensaios de desidratação da frutose	
Tabela 3.3: Condições reacionais dos ensaios difusionais	
Tabela 3.4: Condições reacionais dos ensaios em reator batelada tipo Parr	
Tabela 3.5: Condições reacionais dos ensaios de desidratação da frutose em	
DMSO	
Tabela 3.6: Condições reacionais dos ensaios de oxidação do HMF em	
batelada	
Tabela 3.7: Condições reacionais dos ensaios de oxidação do HMF em	
sistema contínuo	
Tabela 3.8: Condições operacionais do HPLC	
Tabela 4.1: Razão mássica dos catalisadores suportados	
Tabela 4.2: Razão atômica entre os componentes dos catalisadores	
Tabela 4.3: Número de onda das bandas características dos	
heteropoliácidos (X = W ou Mo)	
Tabela 4.4: Análise textural dos catalisadores a base de	
heteropoliácidos	
Tabela 4.5: Densidade de sítios ácidos dos catalisadores	
Tabela 4.6: Fração das fases líquida e vapor para o sistema água:acetona a	

180 °C para diferentes valores de pressão de N2	
Tabela 4.7: Resultados da oxidação do HMF a FDCA na presença de	
heteropoliácidos	154

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A relação entre a evolução do processo industrial e o meio ambiente foi durante muito tempo construída de maneira conflituosa. O interesse pelo desenvolvimento de produtos e processos negligenciou, por anos, as questões ambientais. Os impactos decorrentes da adoção de novos métodos e tecnologias começaram a ser estudados a fundo muito recentemente, o que acarretou o nascimento de diversas áreas de pesquisa que se dedicam a essas questões, dentre elas a Química Verde.

Esse novo ramo de estudos tem como objetivo principal, segundo a IUPAC, "a criação e o desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas", ou seja, buscar matérias primas e tecnologias alternativas que possibilitem a geração de produtos que sejam capazes de minimizar os impactos ambientais. Com este intuito, diversas empresas e centros de pesquisa vêm direcionando seus investimentos para o desenvolvimento de tecnologias, produtos e fontes de energia que sejam menos danosos à natureza, garantindo, por exemplo, uma maior capacidade energética e uma redução de resíduos industriais.

A sustentabilidade norteia todos os avanços dessa nova maneira de pensar a química. Busca-se compreender as necessidades da sociedade como um todo e tornar-se capaz de continuar a atender a essas mesmas demandas no futuro, sem que para isso seja necessário comprometer ou esgotar as fontes de recursos naturais. Ou seja, satisfazer as necessidades da sociedade atual sem comprometer a qualidade de vida e a capacidade de sobrevivência das gerações futuras.

Neste contexto, a biomassa vegetal é tida como um importante substrato para a obtenção de produtos químicos, uma vez que a mesma é composta, basicamente, por carboidratos (65-85% m/m) – sob diferentes formas poliméricas (celulose, hemicelulose e amido, por exemplo) – e lignina (10-25% m/m). É uma fonte de matéria prima renovável, extremamente abundante em todo o mundo, sendo, inclusive, a única fonte renovável de carbono (BELGACEM & GANDINI, 2008; BOISEN *et al.*, 2009; TONG *et al.*, 2010).

Em particular, o material vegetal lignocelulósico – composto fibroso formado por celulose, hemicelulose e lignina – representa uma enorme fonte de açúcares para uso industrial, uma vez que esses carboidratos não fazem parte da cadeia alimentar e podem vir a gerar uma grande variedade de moléculas, com um destaque especial para os derivados furânicos. Os compostos furânicos são de grande importância econômica para o desenvolvimento de uma indústria química sustentável, visto que as suas características estruturais e seus derivados simulam o contexto de uma refinaria de petróleo – pois estes compostos apresentam grande semelhança aos derivados petroquímicos, originando diversos produtos, como: solventes, polímeros, combustíveis e tensoativos (GANDINI, 2008).

Um dos derivados furânicos em maior destaque nos últimos anos é o 5hidroximetilfurfural (HMF), devido a sua ampla aplicação como intermediário químico, podendo ser convertido em diferentes compostos. Como, por exemplo, o ácido 2,5dicarboxílico furânico (FDCA), que pode ser obtido a partir da oxidação do HMF, matéria prima para materiais poliméricos, fungicidas, fármacos, etc. Ademais, o HMF também pode originar outros produtos de origem renovável de classes diferentes, como ácidos orgânicos (ácidos fórmico, levunílico e adípico) e biocombustíveis (2-metilfurano, 2,5dimetilfurano) (BOISEN, 2009; TONG *et al.*, 2010).

A reação de desidratação de hexoses- principalmente da frutose – em meio ácido é a forma mais promissora para a produção de HMF. Contudo, sua síntese torna-se complexa devido à elevada instabilidade do HMF, já que, dependendo das condições reacionais, há ocorrência de reações paralelas que levam o HMF e a frutose a polímeros solúveis e huminas. Além disso, o HMF pode sofrer reidratação e originar os ácidos orgânicos, implicando na perda de rendimento (MOREAU, *et al.*, 1966; SHIMIZU, *et al.*, 2009). A oxidação deste derivado furânico a FDCA é conduzida, em sua grande parte, por longos períodos na presença de um catalisador com elevado teor de metais nobres como paládio, rutênio, ródio, platina e ouro, e alta pressão de oxigênio puro, caracterizando um sistema reacional de alto custo (STRASSER&VUYYURU, 2012; DAVIS *et al.*, 2012; ALBONETTI *et al.*, 2015). A literatura sobre a desidratação da frutose a HMF e a oxidação do mesmo a FDCA é vasta, com estudos que abrangem desde o mecanismo reacional, passando pela busca por condições ótimas de síntese, até a análise de mercado. Porém, ainda não há um sistema catalítico que tenha potencial para uma aplicação industrial. Há um leque de catalisadores, condições e meios reacionais que já foram avaliados e os resultados proporcionam um maior entendimento de como estas variáveis influenciam estes processos. Poucos relatos, na literatura, apontam o uso dos heteropoliácidos, como o ácido fosfotungstico, na síntese de HMF e não há nenhum estudo sobre a sua aplicação na oxidação do HMF a FDCA. Estrutura bem definida, estabilidade térmica, propriedades redox e ácido-base; todas estas são propriedades desses sólidos que podem ser ajustadas através de modificações em sua composição química e, por isso, possibilitam uma alta aplicabilidade nas mais diversas reações químicas (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO *et al.*,1988; EOM *et al.*, 2014). Desta maneira, os heteropoliácidos possuem uma série de características únicas que podem possibilitar a utilização de uma mesma classe de catalisadores nas etapas de desidratação e oxidação da frutose.

1.1 - OBJETIVOS

No âmbito da produção de derivados furânicos a partir de biomassa, o objetivo central deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores a base de heteropoliácidos para a produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) e ácido 2,5- dicarboxílico furânico (FDCA) a partir da desidratação ácida da frutose, seguida pela oxidação do HMF. Procurar-se-á entender os fenômenos envolvidos na síntese dos catalisadores e nas reações de produção de HMF e FDCA a fim de desenvolver rotas reacionais, com condições de processo otimizadas (temperatura, pH, proporção catalisador/substrato, etc.), que possibilitem a obtenção de máximo rendimento para ambos os compostos. Para este fim foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

> Desenvolvimento de catalisadores a base de heteropoliácidos (H₃PW₁₂O₄₀ e H₃PMo₁₂O₄₀), trocados ou não com césio (Cs), não suportados e suportados em MCM-41, para a síntese de HMF por desidratação da frutose.

- Desenvolvimento de catalisadores a base de heteropoliácidos (H₃PW₁₂O₄₀ e H₃PMo₁₂O₄₀), trocados com vanádio (V) e/ou césio (Cs), não suportados e suportados em MCM-41, para a síntese de FDCA por oxidação do HMF.
- Caracterização das propriedades químicas, morfológicas e estruturais dos catalisadores preparados, através das técnicas de fluorescência de raios X, espectroscopia por energia dispersiva, fisissorção de N₂, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e dessorção de amônia a temperatura programada;
- Avaliação da síntese de HMF a partir da desidratação da frutose, com estudo de catalisadores e condições reacionais;
- Avaliação da oxidação do HMF a FDCA, com estudo de diferentes catalisadores e condições reacionais.

Sendo assim, a presente pesquisa inicia-se com uma revisão bibliográfica (Capítulo 2), que reúne os principais trabalhos da literatura que relatam os temas envolvidos neste trabalho, nos quais a escolha do tema e a seleção das condições experimentais iniciais foram embasadas. A metodologia científica utilizada na síntese e caracterização dos catalisadores, nos testes catalíticos e na quantificação dos compostos presentes na reação é apresentada no Capítulo 3. Em seguida, o Capítulo 4 aborda os resultados e discussões das análises de caracterização dos catalisadores e dos dados reacionais. Por fim, as conclusões gerais desta tese e as sugestões para trabalhos futuros utilizando os heteropoliácidos serão expostas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados os conceitos atrelados ao uso da biomassa como matéria prima, com destaque para a obtenção de compostos com alto valor agregado a partir de açúcares, como os derivados furânicos. O estado da arte dos diferentes aspectos teóricos e experimentais referentes à temática abordada será visto com um maior detalhamento, como: a síntese dos derivados furânicos, 5-hidroximetilfurural (HMF) e ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA), e as características dos heteropoliácidos.

2.1 - Biomassa e derivados furânicos

A geração de energia a partir de biomassa vem sendo largamente utilizada em substituição aos combustíveis fósseis, como na produção de etanol, e compõe uma grande parcela da matriz energética brasileira. Entretanto, a utilização de biomassa como alternativa para substituição do petróleo na produção de insumos químicos ainda está caminhando a passos vagarosos.

O uso da biomassa como substrato para as biorrefinarias decorre do fato de a mesma ser constituída basicamente por carboidratos, matéria prima essencial para o desenvolvimento da química de açúcares, que possui a capacidade de gerar diversos insumos químicos, como por exemplo: hidrocarbonetos, etanol, sorbitol, furanos, etc. (VAZ JUNIOR, 2010).

Os carboidratos são encontrados sob diferentes formas poliméricas: celulose, hemicelulose e amido, constituintes básicos da biomassa (cerca de 65 – 85 % m/m). Além desses compostos, a biomassa também é constituída de lignina (10 – 25 % m/m) e de componentes de menor concentração – triglicerídeos, lipídeos, esteróis, alcaloides, resinas, terpenos e minerais inorgânicos. Contudo, vale ressaltar que, no caso das fontes oleaginosas, o teor de triglicerídeos pode representar até 50 % m/m, como é o caso do óleo de palma (CROCKER & ANDREWS, 2010). Até o presente momento, o amido e a sacarose – carboidratos mais acessíveis aos processos químicos – caracterizam a principal utilização dos carboidratos na indústria química. Contudo, a produção de insumos químicos a partir desses compostos compete com a produção de alimentos. Como por exemplo, a cana de açúcar que pode ser utilizada para a produção de etanol e/ou açúcar. Deste modo, estudos apontam que, a longo prazo, a utilização de matérias primas lignocelulósicas será o ponto de partida para a indústria química de base renovável, devido a abundância dos compostos lignocelulósicos e a não competição com os alimentos (CROCKER & ANDREWS, 2010).

Ainda que a Química Verde seja uma área em crescimento exponencial, para que a aplicação em larga escala de tecnologias mais sustentáveis não esteja inserida apenas numa realidade muito distante, uma pesquisa mais aprofundada a respeito dos métodos de processamento de biomassa lignocelulósica é necessária para que, inclusive, sua aplicação se torne economicamente viável. Em especial, no que se refere ao desenvolvimento de métodos que apresentem etapas integradas para o fracionamento da matriz lignocelulósica em conjunto com a hidrólise da celulose e hemicelulose.

Dentro desse cenário de substituição de derivados petroquímicos por compostos oriundos da biomassa, encontra-se em destaque a produção de derivados furânicos. Tais compostos podem ser obtidos a partir de biomassa, com propriedades equivalentes à dos derivados petroquímicos, e que, por isso, são considerados blocos de construção fundamentais para as biorrefinarias. A Figura 2.1 apresenta um esquema de uma biorrefinaria dedicada exclusivamente a produção de compostos furânicos.



Figura 2.1: Esquema representativo de uma biorrefinaria destinada à produção de compostos furânicos.

Os derivados furânicos são uma família de compostos orgânicos de série aromática heterocíclica caracterizada por um anel de cinco membros, que consiste em quatro grupos CH e um átomo de oxigênio. São monômeros naturais, assim como os açúcares e terpenos, de grande importância econômica para o desenvolvimento de compostos sustentáveis. Atualmente, compostos deste grupo já são utilizados em vários ramos: química fina, petroquímica, indústria farmacêutica e de materiais (GANDINI, 2011).

A primeira geração dos derivados furânicos foi conhecida no início do século passado, com o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (GANDINI et al., 1997), através da desidratação de açúcares com cinco e seis carbonos – atualmente uma transformação já bem conhecida. Tais compostos são precursores de uma variedade de monômeros e, portanto, um número correspondentemente grande de estruturas macromoleculares associadas a materiais com diferentes propriedades e aplicações. Contudo, o furfural é o único derivado produzido em larga escala, com uma produção industrial bem consolidada desde a década de 1920. O mesmo é obtido por hidrólise ácida de biomassas ricas em pentoses e sua produção chega a 300.000 t/a, com cerca de 70% na China, a 0,50 €/Kg (GANDINI, 2011).

Atualmente, a busca por materiais de origem renovável impulsionou o retorno de estudos que possuem os compostos furânicos como temática principal. Constituiu-se, a partir de então, a segunda geração de derivados furânicos, como, por exemplo, o ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA). Contudo, fez-se necessário aprofundar o estudo sobre a síntese do HMF, uma vez que este composto é a chave para a produção de grande parte dos derivados furânicos da segunda geração. De acordo com estudos do Departamento de Energia dos EUA, o FDCA é um dos doze produtos químicos prioritários para o estabelecimento da Química Verde, assim como o ácido levulínico, outro derivado do HMF. Tais compostos apresentam uma gama de aplicações, que vão desde a produção de resinas plásticas aos fármacos (WERPY & PETERSEN, 2004).

2.2 - HMF - 5-hidroximetilfurfural

O 5-hidroximetilfurfural (HMF), Figura 2.2, é um representante da primeira geração de derivados furânicos, considerados monômeros naturais de grande importância econômica para o desenvolvimento de compostos sustentáveis, visto que as suas características estruturais e seus derivados simulam o contexto de uma refinaria de petróleo, podendo também originar fármacos, tensoativos e biocombustíveis (GANDINI & BELGAGEM, 1997).



Figura 2.2: Propriedades do 5-hidroximetilfurfural.

A reação de desidratação de hexoses em meio ácido, mostrada na Figura 2.3, é a forma mais promissora para a produção de HMF. Contudo, sua síntese torna-se complexa devido à elevada instabilidade do HMF, já que, dependendo das condições reacionais, há ocorrência de reações paralelas que levam o HMF e a frutose a polímeros solúveis e huminas. Além disso, o HMF pode sofrer reidratação e originar os ácidos levulínico e fórmico, implicando na perda de rendimento.



Figura 2.3: Reação de desidratação de frutose e reações paralelas (Adaptado de SHIMIZU et al., 2009 & MOREAU et al., 1996).

O HMF, juntamente com o ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA), é citado como produto químico de base renovável de alto valor agregado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, pois esses derivados furânicos são tidos como blocos de construção, por serem potencialmente capazes de se tornar matérias primas para uma diversidade de produtos químicos (WERPY & PETERSEN, 2004). Como mostrado na Figura 2.4, o HMF é um intermediário chave para a síntese de compostos químicos a partir de recursos renováveis.



Figura 2.4: HMF, precursor para uma variedade de produtos químicos comerciais. (Adaptado de BOISEN et al., 2009).

Embora o mercado para consumo direto de HMF não seja expressivo, nota-se um enorme potencial ainda inexplorado para os seus derivados, como o FDCA – substituto direto do ácido tereftálico na indústria de polímeros plásticos – com um mercado estimado em 40 toneladas por ano, e o ácido adípico – com uma produção de 3,2 toneladas por ano para a indústria de nylon (TONG et al., 2010).

2.2.1 - Síntese

A procura por métodos eficientes para a produção de HMF a partir de carboidratos vem sendo foco de vários estudos desde o início do século XX (KAMM, 2010; van Putter et al., 2013). Inicialmente, esses estudos foram impulsionados pelas crises do petróleo que assolavam aquele período. Com o término da crise econômica e ainda muito distante da obtenção de resultados satisfatórios, as pesquisas logo foram abandonadas e só retornaram a partir da década de 1980, com o surgimento de um novo conceito, a Química Verde ou Química Sustentável, que visa introduzir a sustentabilidade nos processos químicos e correlatos.

Nos últimos anos, os sistemas catalíticos sofreram significativas evoluções e novos catalisadores homogêneos e heterogêneos foram testados, apresentando ótimos resultados de conversão e rendimento. Na literatura encontra-se um leque de catalisadores que já foram avaliados na síntese de HMF nos mais diferentes meios reacionais. A seguir, serão expostos alguns dos estudos mais relevantes a fim de proporcionar um maior entendimento das variáveis que influenciam a síntese desse derivado furânico.

A reação em fase aquosa é bastante vantajosa do ponto de vista industrial, pois a água, além de ser um solvente barato, é, também, sustentável. Contudo, devido as condições reacionais (alta temperatura e baixo pH) serem favoráveis à hidrólise do HMF e às reações de polimerização, os rendimentos em HMF são baixos. Neste sistema já foram relatados diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos (ácidos minerais, zeólitas, óxidos, etc.).

Os principais catalisadores utilizados em sistemas homogêneos em meio aquoso são os ácidos minerais. TAKEUCHI et al. (2007) avaliaram a atividade catalítica desses ácidos na síntese de HMF a partir de glicose em reator batelada a 250 °C, variando o tempo reacional e a concentração dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico. Com base em seus experimentos, os autores concluíram que a síntese de HMF é desfavorecida para valores de pH superiores a 2,5, levando-o a ácido levulínico. Dentre os ácidos avaliados foi obtida a seguinte ordem de favorecimento da síntese de HMF: H₃PO₄> H₂SO₄>HCl. Este fato foi explicado pela força ácida dos catalisadores. Ácidos mais fortes, como o HCl, favorecem a desprotonação das hidroxilas presentes na glicose e levam este composto a ácido levulínico. Desse modo, constatou-se que o H₃PO₄ é mais favorável a síntese do HMF e as condições mais favoráveis para a produção deste derivado furânico são pH igual a 2 e 5 min de tempo reacional, com rendimento de 50 %.

Baseado no estudo anteriormente citado, MENDES (2012) apresentou um planejamento experimental das variáveis operacionais que influenciam diretamente a síntese do HMF em meio aquoso na presença de H₃PO₄, a partir de frutose. Os parâmetros estudados foram: temperatura (120, 150 e 180 °C), concentração de catalisador (1,0; 1,5; e 2,0% m/m), concentração de substrato (5, 15 e 25% m/m) e tempo reacional (10, 20 e 30 minutos). Neste trabalho, ficou evidente que maiores concentrações de frutose favorecem a produção de HMF. Desse modo, a melhor condição encontrada para esta síntese foi: 25%m/m de frutose, 1% m/m de H₃PO₄ a 180 °C durante 10 minutos, com valores de conversão de frutose e rendimento para HMF de 99 e 32%, respectivamente. Nesta condição, é perceptível a elevada concentração dos ácidos levulínico e fórmico, indicando que a concentração de HMF poderia ser mais elevada controlando o tempo de reação, já que menores tempos de reação não foram avaliados e que estes compostos são derivados do HMF.

No mesmo estudo, foi avaliado também o potencial de catalisadores heterogêneos, como o ácido nióbico, ácido nióbico fosfatado e peroxidado, zeólitas ZSM-5 e mordenita e zircônia sulfatada. Contudo, os resultados apresentados diferem de outros relatos encontrados na literatura, com rendimento e seletividade para HMF inferiores a 20 % mesmo com altas conversões. Estes resultados foram atribuídos à desativação do catalisador devido à deposição de polímeros insolúveis, formados em grandes quantidades.

Dentre os estudos com catalisadores heterogêneos em meio aquoso, destacam-se os trabalhos realizados por CARLINI et al. (1999), que obtiveram 75 % de conversão de frutose em reator contínuo, com 98% de seletividade a 100 °C, utilizando nióbia fosfatada como catalisador, e posterior extração do HMF com metil-isobutil-cetona (MIBK). Devido ao alto tempo de residência necessário para a conversão da frutose em HMF, esta extração tornou-se necessária para evitar as reações de polimerização. Em estudos posteriores, CARNITI et al. (2006) relataram uma significativa desativação desse catalisador após 50 h de reação pela deposição de coque e polímeros insolúveis sobre a superfície catalítica.

A utilização de solventes polares orgânicos é mais favorável à síntese do HMF devido à ausência de água, evitando sua reidratação. Contudo, além de ser difícil de separá-lo deste meio, o HMF apresenta baixa solubilidade em meio orgânico, necessitando de um maior volume de meio reacional. Já os sistemas bifásicos apresentam a grande vantagem da remoção contínua do produto formado para a fase orgânica, deslocando o equilíbrio reacional em favor da produção de HMF, aumentando o rendimento da reação (GANDINI, 2010).

Um dos solventes orgânicos mais usados nessa síntese é o dimetilsulfóxido (DMSO), uma vez que a solubilidade da frutose e outros açucares neste solvente é elevada, diferentemente dos demais solventes orgânicos (álcoois, cetonas e etc.). Embora o DMSO seja um solvente polar aprótico, a solubilidade de diversos compostos neste meio é atribuída a constate dielétrica elevada do DMSO (46,7), o que de acordo com a Lei de Coulomb, irá favorecer uma menor atração entre os íons presentes e assim a dissolução é favorecida (SOLOMONS, 2012). Além disso, a frutose dissolvida em DMSO, ou em sistemas aquosos tendo como co-solvente a acetona, apresenta-se em maior fração na conformação furanose, conformação cíclica da frutose que favorece a formação de HMF (KAMM, 2010).

Utilizando o DMSO e resinas de troca iônica como catalisadores, NAKAMURA e MORIKAWA (1980) obtiveram 90% de rendimento após 8 h de reação a 80 °C. Já em 1987, MUSAU e MUNAVU, estudando a relação solvente-substrato, alcançaram um rendimento de 92% com uma relação molar DMSO/frutose igual a 8,5, em apenas 2 h, a 150 °C, sem a presença de catalisador. Mais recentemente, Shimizu et al. (2009) obtiveram rendimentos próximos a 100% de HMF a partir de frutose, com diferentes catalisadores heterogêneos (metais, resinas ácidas e zeólitas), utilizando DMSO como solvente. Nesse estudo, constatou-se que, se o sistema for submetido a um vácuo suave, ocorrerá o favorecimento da remoção da água gerada na desidratação. Desta forma,

evita-se a reidratação e, consequentemente, perdas de rendimento. Contudo, métodos de separação e purificação do HMF não foram abordados por esses autores.

Na busca por um sistema ótimo para a síntese de HMF, ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC (2009) apresentaram um estudo fundamental à análise da técnica de "saltingout", onde é avaliado o coeficiente de partição (R) do HMF em diferentes solventes orgânicos (álcoois primários e secundários, cetonas e éteres cíclicos, todos com número de carbonos na faixa entre C3 e C6). Os autores relataram que solventes com quatro carbonos geraram rendimentos mais elevados. Dentre eles, o tetrahidrofurano (THF) apresentou a maior seletividade (83%), com um coeficiente de partição igual a 7,1, o que já era esperado, pois o mesmo apresenta grande semelhança com o HMF; a conversão de frutose, porém, foi relativamente baixa (53%). No mesmo trabalho, analisou-se, também, o impacto de diferentes sais inorgânicos em conjunto com o 1-butanol, uma vez que este solvente apresentou uma seletividade próxima a do THF, com uma maior conversão de frutose (73%). A única diferença aplicada na realização desses ensaios foi a saturação da fase aquosa com um sal inorgânico (técnica de "salting-out"). Com isso, o estudo mostrou que os cloretos monovalentes proporcionaram um aumento da extração do HMF para a fase orgânica, com destaque para os cloretos de potássio e sódio, com conversões e seletividades próximas a 88 e 83%, respectivamente, a 150 °C.

Em estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa (GOMES et al., 2015, GOMES et al., 2014), buscou-se avaliar a influência de diferentes solventes (acetona, 2-butanol e éter dietílico) e compará-los frente ao sistema aquoso. Neste estudo, verificou-se que, independentemente do meio reacional, a conversão da frutose ultrapassou 96 % em todos os sistemas; e que a redução do teor de água é inversamente proporcional ao aumento do rendimento para HMF, com exceção para o sistema água:éter na proporção volumétrica de 1:2. Deste modo, o uso de co-solventes com baixo ponto de ebulição é desfavorável para este processo, uma vez que o mesmo estará, preferencialmente, na fase vapor, desfavorecendo a extração do HMF da fase orgânica. Dentre os co-solventes avaliados, o sistema água:acetona, na proporção volumétrica de 1:1, apresentou os melhores resultados (98% de conversão e 55% de rendimento), nas

seguintes condições reacionais: 125 g.L⁻¹ de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, por 10 min. A Tabela 2.1 apresenta um resumo destes resultados.

Meio reacional	Proporção volumétrica	Conversão (%)	Rendimento (%)
Água	-	100	34
Água	1:1	98	55
Acetona	1:2	96	59
Água	1:1	98	50
2-butanol	1:2	100	53
Água	1:1	100	50
Eter dietílico	1:2	100	27

Tabela 2.1: Avaliação de co-solventes na desidratação da frutose a HMF (GOMES *et al.* 2015).

Condições reacionais: 125 g L ⁻¹ de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, por 10 min.

Avaliando mais a fundo estes sistemas, os autores concluíram que o rendimento para HMF diminuiu com o aumento da concentração de frutose e de catalisador (H₃PO₄) devido ao favorecimento das reações paralelas e que o mesmo é favorecido pelo aumento da temperatura (na faixa de 120 a 200 °C) e pela redução do teor de água do sistema reacional.

A utilização da técnica de salting out no sistema água:acetona também foi avaliada por GOMES e seus colaboradores (2015). A princípio, na proporção volumétrica de água:co-solvente de 1:1, essa técnica não proporcionou os resultados esperados, pois o NaCl atuou como promotor reacional, promovendo a desidratação da frutose e as reações paralelas, levando a redução do rendimento para HMF. Além disso, o uso de NaCl também provocou a separação de fases no sistema utilizado e uma redução no tempo reacional para se chegar no mesmo valor de rendimento. Já o aumento da proporção de co-solvente trouxe uma maior extração de HMF para a fase orgânica no sistema bifásico, ou seja, o rendimento para HMF foi elevado de 55 para 80% no sistema água:acetona (1:2) mais NaCl. Um resumo desses resultados pode ser visto na Tabela 2.2.

Meio reacional	Proporção volumétrica	Conversão (%)	Rendimento (%)	Coeficiente de partição
Água	-	100	34	-
Água	1:1	99	59	4,4
Acetona	1:2	99	80	3,4
Água	1:1	100	60	4,1
2-butanol	1:2	99	63	4,4
Água	1:1	100	18	0,6
Eter dietílico	1:2	100	46	1,4

Tabela 2.2: Avaliação de co-solventes na desidratação da frutose a HMF em meio bifásico utilizando a técnica de salting-out (GOMES *et al.* 2015).

Condições reacionais: 125 g L -1 de frutose, 180 ° C e 1% em massa de H₃PO₄, 300 g.L -1 de NaCl, por 10 min.

Do mesmo grupo de pesquisa, MENDONÇA *et al.* (2015), através um delineamento experimental, avaliaram a influência das condições reacionais na desidratação da glicose a HMF em um sistema bifásico de água:acetona (razão molar de 1:2), utilizando a técnica de salting out, na presença de ácido fosfórico como catalisador. A análise estatística dos dados revelou que a temperatura é o principal fator que influencia o rendimento para HMF, em comparação com o tempo reacional e a concentração de catalisador.

Em 2014, SHEN *et al.* avaliaram a atividade catalítica do cloreto de índio em conjunto com o uso do sistema bifásico (água:THF) e da técnica salting out na síntese do HMF a partir de diferentes substratos. A princípio, os autores relataram que o uso do THF e do NaCl no sistema reacional apresentou grande influência sobre a conversão e o rendimento para HMF. Além de atuar como fase extratora de HMF, o THF atuou na despolimerização da celulose, facilitando a ação do catalisador. Já a presença do sal aumentou a acidez do sistema, promovendo a conversão da glicose em HMF. Além disso, o InCl₃ apresentou uma ótima atividade catalítica para a conversão de diversos carboidratos a HMF, pois os valores de conversão do substrato e rendimento para HMF foram praticamente os mesmos para glicose, frutose e sacarose, fato que raramente é relatado na literatura, já que a maior parte dos estudos exibe grande diferença de resultados entre esses substratos devido as diferenças estruturais dessas moléculas.

Avaliando as condições reacionais, SHEN e seus colaboradores (2014) concluíram que a temperatura ótima para seu sistema foi de 200 °C. Temperaturas inferiores não favoreciam a conversão do substrato, já temperaturas superiores levavam a degradação do HMF e do substrato. O tempo reacional também foi estudado e o rendimento para HMF mostrou um perfil compatível com os demais relatos da literatura, com um ponto de produção máximo seguido de queda acentuada. Os resultados desse trabalho são apresentados na Tabela 2.3.

Substants	Conversão (04)	Rendi	mento (%)
Substrato	Conversao (%)	HMF (%)	Ácido levulínico (%)
Glicose	99	51	18
Frutose	99	54	17
Sacarose	98	52	16
Amido	90	46	2
Celulose	87	40	11

Tabela 2.3: Comparação entre diferentes substratos na síntese de HMF catalisada por InCl₃ em H₂O-NaCl/THF (Adaptado de SHEN et al., 2014).

*Condições reacionais: 2,5 mmol de susbtrato; 50 mM de $InCl_3$; 3,5 g de NaCl; 10 mL de H₂O; 30 mL de THF; 200 °C; 2 h.

Recentemente, ZHAO, *et al.* (2016) avaliaram a atividade catalítica do carvão sulfonado na síntese de HMF, utilizando DMSO como solvente. Os autores relataram a atividade catalítica deste solvente para a conversão da frutose(56,4%) e rendimento para HMF de 22,4%, após 30 min de reação a 140 °C, sem a presença do catalisador. Outros solventes também foram avaliados (tolueno, n-butanol, etilenoglicol e dimetilfurano), contudo, apenas o DMSO apresentou resultados expressivos para o rendimento a HMF. Os demais solventes apresentaram elevada atividade para a conversão da frutose a produtos indesejados. De acordo com os autores, o DMSO previne as reações paralelas à desidratação do HMF, pela solvatação da frutose, em especial dos grupamentos hidroxilas. O rendimento máximo (90%) para HMF foi conseguido utilizando DMSO como solvente a 160°C, após 1,5 h, com uma relação mássica de frutose:catalisador igual a 5:1. Por fim, os autores relataram que o catalisador pode ser separado da mistura reacional após a reação e reutilizado sem perda substancial da atividade catalítica por até 6 ciclos.

Os líquidos iônicos também são meios reacionais atrativos para a síntese de HMF, pois além de atuarem como solventes, possuem propriedades catalíticas para a reação da desidratação de hexoses (KAMM, 2010). Outras vantagens são a capacidade de serem reutilizados no processo, já que o HMF pode ser facilmente separado do mesmo, e de solubilizarem polímeros naturais como a celulose, o amido e a quitina – uma oportunidade de conversão direta da biomassa pura em produtos de química fina (GANDINI, 2008). Por outro lado, os líquidos iônicos apresentam um custo muito elevado de aplicação.

QI e seus colaboradores (2009a) apresentaram vários relatos da síntese de HMF empregando o cloreto de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM][Cl]) sob diferentes condições e catalisadores (ácidos de Lewis, minerais e resinas de troca iônica). Um dos resultados mais expressivos foi obtido com o uso da Amberlyst 15, com valores de conversão próximos a 100% e seletividade de 80%. Estes valores podem ser alcançados a temperatura ambiente ou sob aquecimento (80 °C), com diferença no tempo reacional, 6 h ou 10 min, respectivamente. Como o [BMIM][Cl] apresenta alta viscosidade a temperatura ambiente, nesta condição fez-se necessária a adição de co-solventes à mistura reacional. Vários compostos foram avaliados visando a redução da viscosidade e concluiu-se que o resultado independe do solvente orgânico utilizado, embora a acetona tenha apresentado uma redução levemente superior. Nesses sistemas catalíticos, o catalisador, juntamente com o líquido iônico, foi reciclado sete vezes e o HMF foi extraído com acetato de etila (QI et al., 2009a; 2009b).

Desde a década de 1910 estudos em escala piloto para a produção de HMF são relatados na literatura, contudo nenhuma das opções estudadas até o momento apresentou resultados economicamente viáveis para uma aplicação industrial. Em geral, usando as tecnologias em escala piloto existentes, o preço do HMF ainda é o dobro do desejado para que o mesmo possa ser amplamente aplicado na indústria, cerca de 1,00 US\$/Kg - valor da mesma ordem de grandeza das matérias primas petroquímicas (EERHAT, 2012; van PUTTEN et al., 2013).

2.2.1.1 – Mecanismo

A desidratação de carboidratos já é bem conhecida e tem como produtos principais o HMF, os ácidos levulínico e fórmico, furfural, polímeros solúveis e huminas. Há na literatura vários estudos que buscam elucidar o mecanismo de formação do HMF a partir de hexoses, porém, mesmo após todo o desenvolvimento de técnicas que visam o aumento da seletividade e rendimento da produção de HMF, o mecanismo reacional dessa desidratação ainda não está bem consolidado.

Dentre os trabalhos existentes, a frutose e a glicose são os substratos mais usados. Porém, há trabalhos que abordam como matéria prima para a síntese do HMF outras hexoses, trioses, açucares ácidos, dissacarídeos e polissacarídeos (BINDER *et al.*, 2010; van PUTTEN *et al.*, 2013).

A desidratação ácida da frutose (ou glicose), objeto de estudo deste trabalho, leva a formação do HMF pela perda de três moléculas de água, cujo mecanismo proposto pode ser dividido em duas rotas possíveis. Na primeira ocorre a conversão de moléculas acíclicas no derivado furânico, enquanto na segunda este composto é formado a partir de compostos cíclicos. Estas duas opções de mecanismos estão representadas na Figura 2.5. Em geral, a produção de 5-HMF a partir de hexoses é composta pelas seguintes reações: isomerização, desidratação, fragmentação, reversão e condensação (TONG, 2010).



Figura 2.5: Possíveis mecanismos da desidratação ácida de hexoses (Adaptado de TONG et al., 2010).
MOREAUET *et al.* (1996) e QIAN *et al.* (2005) defenderam a rota acíclica com base na formação do 1,2-enodiol, intermediário da isomerização aldose-cetose, ou através de um intermediário frutofuranosil. Entretanto, ANTAL e colaboradores (1990), através de ensaios experimentais, expuseram evidências significativas que confirmam a formação de HMF por intermediários cíclicos, bem como para a produção de furfural. As justificativas apresentadas foram:

(1) fácil conversão do 2,5-anidro-D-amanose em HMF;

(2) fácil formação de HMF a partir de D-frutose, em comparação com a glicose;

(3) ausência da ligação carbono-deutério no intermediário 3-deoxiglicosulose (composto acíclico) quando a reação foi conduzida em D₂O, característica necessária para fundamentar a via acíclica.

Poucos trabalhos sobre o mecanismo das reações paralelas na síntese de HMF são encontrados na literatura. QIAN *et al.* (2005), em seu estudo sobre as interações moleculares da água com os compostos derivados da desidratação em meio ácido da β -D-glicose e β -D-xilose, obtiveram importantes informações que ajudam a esclarecer o mecanismo das reações secundárias. Com base em dados simulados, os autores propuseram que a protonação dos grupos hidroxilas dos açúcares seja a etapa limitante na sua velocidade de degradação. Porém, a água possui papel significativo nessas vias de degradação. A mesma atua enfraquecendo as ligações C-C e C-O por meio de ligações de hidrogênio e compete por prótons com os grupos hidroxila do anel de açúcar, com isso a via de reação pode ser alterada resultando nas reações laterais.

Recentemente, ZHANG *et al.* (2016) estudaram o mecanismo da desidratação da frutose em DMSO combinando os trabalhos experimental – utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos – e computacional, através de estudos termodinâmicos. A Figura 2.6 apresenta o mecanismo proposto por esses autores. Os resultados de todos os sistemas catalíticos avaliados (Amberlyst 70, PO₄³⁻/Nb₂O₅, H₂SO₄) convergem para a existência de um mecanismo comum para a desidratação da frutose a HMF em DMSO, independentemente da natureza dos sítios ácidos (Lewis ou Bronsted). Observou-se também que, na presença de oxigênio (ar), o DMSO pode se decompor a temperaturas moderadas (~ 80°C) para produzir espécies ácidas – incluindo o H₂SO₄ – que são responsáveis pela atividade catalítica da desidratação da frutose a HMF. Isso pode ser

comprovado pelo teste em atmosfera inerte, no qual não houve a formação de intermediários e de HMF.



Figura 2.6: Mecanismo de desidratação ácida da frutose em DMSO (ZHANG et al., 2016).

Com relação aos intermediários de reação, ZHANG e seus colaboradores (2016) relataram a presença de quatro tautômeros da frutose durante as 2 primeiras horas da reação, seguidos pela formação de um complexo entre a frutose e o DMSO (Intermediário 1), e pela formação do intermediário 3 entre a segunda e sexta hora e, por fim, o HMF (8 h). O intermediário 2 também foi detectado experimentalmente, contudo o mesmo é capaz de sofrer tautomerismo ceto-enol, e por isso não foi possível distingui-los experimentalmente. A Figura 2.7 apresenta o perfil dos compostos presentes na desidratação.



Figura 2.7: Perfil da desidratação ácida da frutose a HMF em DMSO (Adaptado de ZHANG et al., 2016).

2.3 – FDCA - Ácido 2,5-dicarboxílico furânico

O ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA) (Figura 2.8), um derivado furânico de segunda geração, pode ser sintetizado a partir de carboidratos e por isso é considerado com um dos compostos mais promissores para o desenvolvimento da Química Verde. Em função de sua característica polifuncional, o FDCA pode ser convertido em um gama de produtos químicos, principalmente compostos similares aos obtidos em uma refinaria de petróleo. Por esse fato, o Departamento de Energia dos Estados Unidos listou-o como sendo uma das 12 principais moléculas que podem ser utilizadas como precursoras para a produção de diversos compostos químicos e poliméricos via rotas catalíticas (WERPY & PETERSEN, 2004).



Figura 2.8: Propriedades do ácido 2,5-dicarboxílico furânico.

As possibilidades de aplicação do FDCA são diversas, como: fungicida, retardante de chama, inibidor de corrosão, intermediário farmacêutico, agente facilitador na fusão

de areias e no campo da fotografia. No entanto, nenhuma de suas utilizações é mais promissora do que o seu uso como monômero para a síntese de novos materiais poliméricos (Figura 2.9). Estudos apontam que o FDCA pode ser usado como substituto direto dos ácidos adípico, isoftálico e tereftállico, este último largamente utilizado em vários poliésteres, como o tereftalato de polietileno (PET) e o tereftalato de polibutileno (PBT). Por fim, o FDCA também pode ser usado como matéria prima para a produção de ácido succínico (TONG *et al.*, 2010).



Figura 2.9: Materiais derivados do FDCA. (Adaptado de WEASTRA, 2013)

O exemplo mais expressivo para a utilização do FDCA é a produção do poliéster análogo ao PET, que se processa através da polimerização do mesmo em conjunto com o etilenoglicol, resultando no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PEF, apresentado na Figura 2.10. Desse modo, esse novo poliéster pode ser um composto de origem totalmente renovável, uma vez que o etilenoglicol também é sintetizado a partir de glicerol, agregando valor a outras cadeias (GANDINI, 2009). Um exemplo é o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel para a síntese do etilenoglicol.



Figura 2.10: PET: Politereftalato de etileno e PEF: Poli(2,5-furanodicarboxila de etileno).

De acordo a literatura, a substituição do anel aromático pelo anel furânico não acarreta alterações significativas nas propriedades poliméricas, tais como: estabilidade térmica, temperatura de transição vítrea e tendência à cristalização (GANDINI, 2010). Estudos focados nas propriedades mecânicas e de processamento, bem como na avaliação das vias de polimerização, estão em andamento.

Um estudo sobre o balanço energético da produção do PEF mostrou que esse processo reduz o uso de energia não renovável (NREU) em aproximadamente 40-50%, além de uma redução dos gases do efeito estufa (GEE), que pode chegar a 45-55% em comparação com o processo de fabricação do PET. Tais valores são superiores às reduções de outros plásticos de origem renovável, como o polietileno e o poli(ácido lático) e podem ser ainda maiores caso seja utilizado etilenoglicol de base biológica (GRUTER *et al.*, 2012).

Segundo EERHART *et al.* (2012), a substituição do PET por PEF no mercado mundial de garrafas plásticas ocasionaria reduções da ordem de 440-520 PJ de NREU e 20-35 milhões de toneladas de CO₂ equivalentes, no período de um ano. Já no setor econômico, a empresa Avantium Chemicals BV afirma que o PEF pode competir em termos de preço e desempenho com o PET. No entanto, o FDCA precisa ser produzido em uma escala superior a 300 kt/ano para que o preço do mesmo seja inferior a 1000 €/tonelada.

2.3.1 - Síntese

Fittig e Heinzelman foram os primeiros a relatarem a síntese do FDCA, em 1876, a partir da reação do ácido galacturônico – um ácido proveniente da oxidação da galactose – com o ácido bromídrico. Contudo, diversos entraves tecnológicos ligados a utilização deste ácido como substrato e o então cenário econômico do petróleo levaram, no final da década de 1980, ao aproveitamento de hexoses como matéria prima para a obtenção deste composto. Porém, assim como no caso do HMF, com o fim das sucessivas crises do petróleo, os estudos ligados a química de açucares diminuíram expressivamente (LEWKOWSKI, 2001).

VINKE *et al.* (1990) mostraram que a síntese de FDCA a partir de HMF é completamente dependente do pH do meio reacional. Para baixos valores de pH a seletividade para FDCA diminui com a redução da pressão parcial de O₂, ocasionada pela formação de dióxido de carbono, resultante da clivagem oxidativa do substrato. Já em altos valores de pH, o CO₂ é mantido em solução como bicarbonato. O grupo também inferiu que a taxa de reação é de primeira ordem em relação à pressão parcial de oxigênio e independente da concentração inicial de substrato e do pH para valores entre 8-11. Os autores apresentaram valores de rendimento e seletividades em torno de 100%, utilizando platina suportada em alumina (5% Pt/Al₂O₃), com controle automático de pH (fixado em 9), a 60 °C sob pressão atmosférica. A Figura 2.11 representa a síntese do FDCA a partir do HMF e seus intermediários.



Figura 2.11: Intermediários da oxidação do HMF a FDCA. HMF: 5-hidroximetilfurfural; HFCA: ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico; FFCA: ácido 5-formil-2furanocarboxílico; FDCA: ácido 2,5-furanodicarboxílico.

A partir de 2010 houve uma intensa retomada dos estudos visando um sistema catalítico ideal para a síntese de FDCA, fato influenciado diretamente pela intensa demanda social e econômica por processos e produtos sustentáveis. LILGA *et al.* (2010) apresentaram um dos primeiros estudos desta nova fase onde demonstravam a viabilidade da produção de FDCA em um reator de fluxo contínuo utilizando platina suportada como catalisador, em diferentes meios reacionais. Os ensaios em meio ácido (corrente de alimentação com 40% de ácido acético) apresentaram resultados expressivos – conversão total do HMF e seletividade para FDCA de 85 %, a partir da quarta hora de reação, valores obtidos utilizando o catalisador Pt/ZrO₂ (5% m/m), substituindo o ar por O₂ (10,3 bar), aquecendo o sistema até 140 °C, com velocidades espaciais de alimentação de 7.5 h⁻¹ e 300 h⁻¹, para HMF e O₂, respectivamente.

Em meio neutro, LILGA e seus colaboradores (2010) observaram que as reações foram mais lentas e a natureza do suporte influenciou diretamente a seletividade para o FDCA, devido a adsorção de intermediários em sua superfície. A inibição dos produtos foi menor para os óxidos de alumínio, silício e zircônio, quando comparados a suportes de carbono. Para este meio, o Pt/ZrO_2 (5% m/m) também apresentou conversão completa do HMF e seletividade elevada (98%) após três horas de reação nas seguintes condições: 100 °C, 10,3 bar (ar), LHSV = 3 h⁻¹ e GHSV = 300 h⁻¹.

Como era esperado, o meio básico apresentou os melhores rendimentos e seletividades para FDCA (valores próximos a 100%) utilizando o catalisador 9,65% Pt/C e 2,4 % m de Na₂CO₃, sob as seguintes condições reacionais: 100 °C, 10,3 bar (ar), LHSV = 4,5 h⁻¹ e GHSV = 600 h⁻¹. Nas primeiras 2 h de reação, o HMF foi completamente convertido para FDCA, após esse tempo, porém, a seletividade diminuiu ligeiramente e traços de FFCA começaram a ser detectados. O mesmo ocorreu no caso das reações com o catalisador com menor teor de platina (5% Pt/C). Os autores supõem que essa mudança na seletividade é decorrente da forte interação entre o FFCA e suporte de carbono. No entanto, essa suposição não foi avaliada em detalhe. Este estudo foi de grande significância para a literatura, pois apresenta uma nova abordagem desta síntese, porém, as condições reacionais não foram padronizadas e o teor de frutose na corrente de alimentação não foi avaliado (0,5-3% m/m).

A catálise por nanopartículas de ouro, a partir da década de 1980, se transformou em objeto de estudo de pesquisadores das mais diversas áreas, devido à descoberta da elevada atividade catalítica desse elemento frente à oxidação de monóxido de carbono a baixas temperaturas (FERREIRA & RANGEl, 2009). Os estudos mais recentes mostram que essa propriedade catalítica também se estende a oxidação do HMF. DAVIS *et al.* (2011) avaliaram catalisadores de ouro, platina e paládio suportados em carbono (0,8%m/m Au/C, 3% Pt/C, 3%Pd/C) de forma sistemática. Em especial, o óxido de titânio também foi avaliado como suporte para o ouro (1,6%m/m Au/TiO₂). As reações foram conduzidas em reator batelada, por 6 h, com pressão constante de O₂ puro e igual a 6,9 bar, temperatura de 20 °C, proporção molar HMF:NaOH:Metal equivalente a 150:300:1. Nestas condições, todos os catalisadores apresentaram elevada atividade catalítica para conversão do HMF, no entanto, o rendimento para FDCA foi elevado utilizando apenas os sólidos Pt/C e Pd/C, cerca de 79 e 71%, respectivamente. Em contrapartida, os catalisadores a base de ouro (Au/C e Au/TiO₂) apresentaram elevado rendimento (93 %) para o primeiro intermediário da oxidação, o HFCA. Para os autores, este fato mostrou que o ouro apresenta baixa atividade catalítica junto ao grupamento hidroxila do HFCA para formação do FDCA.

PASINI et al. (2011) também avaliaram a atividade catalítica do ouro suportado em óxido de titânio (TiO₂), bem como o efeito do cobre junto ao mesmo, sobre a síntese de FDCA. Os resultados apresentados foram superiores aos encontrados por DAVIS et al. (2011). Os estudos realizados por esses autores empregaram condições reacionais não tão brandas, todavia, apresentaram uma redução do tempo reacional. Os experimentos foram conduzidos a 60 °C, pressão de O₂ de 10 bar, por 4 h, com a razão molar HMF:NaOH:Metal de 100:400:1. Os catalisadores apresentavam proporção mássica de ouro e da liga ouro-cobre de 0,5 a 2,0% e razão molar Au/Cu igual a 1. Foi observado que a liga Au-Cu é mais ativa e seletiva para a oxidação do HMF do que seus homólogos monometálicos, evidenciando o forte efeito sinérgico que surge após a adição de cobre nos catalisadores de ouro. Dentre eles, destacou-se a liga Au-Cu com 1,5% em massa dos metais, com rendimento de 30%. Este trabalho também trouxe outras conclusões importantes, como o efeito do tratamento térmico na preparação dos catalisadores. Ficou evidenciado que esta etapa é fundamental para a síntese do FDCA, pois para catalisadores secos a 110 °C a conversão global de HMF foi bastante inferior da encontrada nos catalisadores calcinados a 400 °C. Além disso, o estudo mostrou que os catalisadores monometálicos são menos estáveis que as amostras bimetálicas e que estes podem ser facilmente recuperados e reutilizados.

ALBONETTI *et al.* (2012) apresentaram resultados menos expressivos de seletividade e rendimento para FDCA utilizando ouro como catalisador. As reações foram conduzidas em autoclave, com razão molar de HMF:NaOH:Metal = 100:400:1, a 60 °C e 10 bar de O_2 por 4 h. Nestas condições, os autores observaram um maior rendimento para o intermediário HFCA, confirmando que a sua oxidação a FFCA é a etapa limitante do processo. Foram avaliadas três proporções mássicas de ouro suportado em óxido de titânio (0,5, 1,0, 1,5 e 2 %), que apresentaram rendimentos para FDCA e HFCA não superiores a 20 % e 80 %, respectivamente.

A liga cobre-ouro também foi analisada por ALBONETTI e seus colaboradores (2012), e os resultados sugerem que a presença do cobre como catalisador único não é

atrativa para esta reação, formando apenas subprodutos, desconhecidos pelos autores, sendo estes os primeiros a citarem a presença de tais compostos na produção do FDCA. A liga Au-Cu apresentou, porém, notável desempenho catalítico, comparada ao ouro, fato decorrente da formação de partículas nanométricas. Analisando diferentes proporções molares de cobre-ouro, os autores concluíram que a presença de elevados teores de cobre também propicia a formação de subprodutos. O catalisador contendo 1,5% de metal, com razão molar Au:Cu de 3:1, resultou na melhor conversão do HFCA a FDCA, com rendimento total de FDCA próximo a 45 %. Além deste efeito, a presença do cobre também melhorou a capacidade de reutilização do catalisador, estendendo sua vida útil a até 3 reações, sem perdas consideráveis de atividade.

Recentemente, ALBONETTI et al. (2015) apresentaram um novo estudo catalítico sobre a oxidação do HMF a FDCA. Neste trabalho, os autores avaliaram um novo suporte para os metais abordados em seu estudo anterior, o óxido de cério, utilizando as mesmas condições reacionais. Primeiramente, os autores relataram que a oxidação do HMF em meio básico, sem a presença de um catalisador, não ocorre. Neste caso, há somente a formação de produtos de degradação, solúveis apenas em meio básico, que se assemelham as huminas. Fato também ocorrido na presença de óxido de cério (suporte), havendo, nesse caso, uma pequena formação de HFCA. Por outro lado, os catalisadores metálicos suportados em CeO2 foram ativos, mas apenas o catalisador monometálico de ouro mostrou-se mais seletivo a FDCA, cerca de 45%; já as ligas Au-Cu mostraram-se bastante seletivas ao HFCA. Logo, os autores concluíram que a seletividade para FDCA diminui significativamente com a presença de cobre nos catalisadores suportados em CeO₂, uma vez que a oxidação do HFCA foi diminuída, ao contrário do que ocorreu com os catalisadores suportados em TiO₂. A Figura 2.12 apresenta um comparativo entre os dois estudos. Com base nas caracterizações dos catalisadores, os autores concluíram que a atividade dos catalisadores suportados em TiO₂ pode ser mais influenciada pela natureza das nanopartículas. Por outro lado, a atividade dos sólidos suportados em CeO2 é influenciada, principalmente, pela interação entre o metal e o suporte, que neste caso é significativamente menor.



Figura 2.12: Comparação da seletividade entre catalisadores a base de Au e Cu suportado em óxido de cério e titânio (Adaptado de ALBONETTI et al., 2015). Condições reacionais: HMF:NaOH:Metal = 100:400:1, 70 °C, 10 bar de O₂, 4 h.

Dando continuidade a este estudo, ALBONETTI e seus colaboradores (2015) avaliaram a natureza do tratamento do catalisador após o seu preparo e concluíram que a remoção do agente estabilizador de nanopartículas é fundamental para que haja uma forte interação metal-suporte e assim uma elevação da seletividade para FDCA. Os catalisadores foram preparados a partir de precursores metálicos (HAuCl₄ e CuSO₄·5H₂O) e polivinilpirrolidona (PVP), para assegurar a formação de nanopartículas (controle da forma e do tamanho das partículas). Através da lavagem dos sólidos nas condições reacionais ou da calcinação a 300°C, os autores conseguiram chegar a uma seletividade de 91-92% para FDCA utilizando o catalisador Au-Cu.

Em 2014, SAHU & DHEPE realizaram um estudo sobre a síntese de FDCA na presença de carbonato de sódio, divergindo de grande parte dos relatos da literatura que usam hidróxido de sódio. Em seus ensaios de otimização das condições reacionais, os autores relataram que a diminuição da pressão de O₂ aumenta a seletividade para FDCA, considerando longos tempos reacionais (48 h), uma vez que um menor teor de oxigênio está presente nos sítios ativos, deixando-os livres para a oxidação do HMF. Outras conclusões importantes apontam para o fato de que a oxidação do HMF na presença de oxigênio puro apresenta o mesmo perfil que a oxidação em ar, desde que a quantidade de ar seja proporcional a de O₂, e que quando a temperatura reacional é dobrada após as primeiras 12 h, o rendimento para FDCA é aumentado significativamente. A Tabela 2.4 aponta os resultados apresentados por esses autores variando a temperatura e o catalisador.

Cataliandan	Temperatura	Tempo	Conversão	Rendimento (%)		
Catalisador	(°C)	(h)	do HMF (%)	HFCA + FFCA	FDCA	
Dt/or Al-O-	75	12	95	51	45	
Pt/γ-Al ₂ U ₃	140	12	96	0	96	
$Dt/7nO_{2}$	75	12	100	41	45	
Pt/ZrO ₂	140	12	100	0	94	
Pt/AC	75	12	100	68	14	
	140	12	100	5	89	
Au/ γ-	75	12	88	78	2	
Al ₂ O ₃	140	12	99	39	40	
Pt/TiO ₂	75	12	28	7	2	
	140	12	96	11	2	
	75	12	48	13	1	
Pt/LeO2	140	12	100	14	8	
Sem	75	12	10	1	0	
catalisador	140	12	52	4	0	

Tabela 2.4: Relação entre o aumento da temperatura e o rendimento para FDCA^{*} (Adaptado de SAHU & DHEPE, 2014).

*Condições reacionais: 5 g·L⁻¹ HMF; HMF:Metal=1:1 (relação mássica); HMF:Base=1:1 (relação molar);1 bar O₂.

De acordo com SAHU & DHEPE (2014) os diferentes resultados para rendimento de FDCA são explicados pela natureza do suporte do catalisador. Para eles, a redutibilidade e as vacâncias de oxigênio da superfície do suporte foram as propriedades responsáveis pela formação de produtos indesejados. A diferença de atividade entre o ouro e a platina não foi abordada.

Em 2016, LOLLI *et al.* avaliaram a atividade do ouro suportado em óxido de cério. Os autores buscaram avaliar também a atividade catalítica do CeO₂ para a oxidação do HMF, devido as suas propriedades de redução e liberação de átomos de oxigênio. Contudo, o estudo indicou que o suporte puro é inativo na oxidação, ao passo que houve a formação de quantidades muito pequenas de HFCA e de subprodutos derivados da degradação de HMF. Por outro lado, a oxidação de HMF sobre amostras suportadas de Au resultou na formação de HFCA e FDCA, enquanto que a formação do FFCA não foi observada, com resultados comparáveis com outros estudos que relatam o uso do ouro como catalisador. O rendimento quase total foi conseguido utilizado o Au-CeO₂ calcinado nas seguintes condições reacionais: 70 °C, 10 bar de O₂, HMF:Metal:NaOH – 1:0,01:4, por 4 h. Alguns grupos de pesquisa relataram um método de síntese de FDCA sem a adição de base homogênea no meio reacional, com valores de conversão de HMF e seletividade para FDCA próximos a 100 %. Neste grupo, destacam-se GUPTA et al. (2011), que utilizaram compostos tipo hidrotalcita como suportes, baseando-se na elevada atividade catalítica deste sólido em reações ocorridas em meio básico, como a condensação aldólica. Os autores utilizaram catalisadores de ouro suportado em hidrotalcita (Au/HT - Au: 1.92 m/m; HT: Mg/Al = 5), com uma proporção molar HMF:Metal equivalente a 40 e temperatura de 95 °C. Diferentemente dos demais estudos, a reação foi realizada à pressão atmosférica e o oxigênio requerido para a oxidação foi adicionado de maneira contínua a uma vazão de 50 mL.min⁻¹.

Razões molares de HMF:Metal iguais a 150 e 200 também mostraram-se apropriadas para este sistema, com conversão de HMF e seletividade iguais a 83 e 72%, respectivamente. Em tais circunstâncias, constatou-se que a atividade de suportes neutros (alumina e carbono) é muito baixa; suportes ácidos como a sílica são praticamente inativos e que a atividade de suportes básicos, como óxido de magnésio, depende não apenas de sua basicidade, mas também da formação de sítios metálicos ativos. O catalisador suportado em MgO apresentou menor atividade catalítica que aquele suportado em hidrotalcita (21% de rendimento), devido ao maior tamanho das partículas de ouro (superior a 10 nm). Além disso, o trabalho mostrou que o Au/HT pode ser reutilizado, por pelo menos três vezes, sem perda significativa de atividade.

GORBANEV *et al.* (2011) também relataram a síntese de FDCA na ausência de base homogênea. Em seu trabalho, os autores avaliaram as propriedades catalíticas do óxido de rutênio suportado em materiais a base de magnésio (espinélio de aluminato de magnésio, óxido de magnésio e hidrotalcita). A escolha do rutênio baseou-se na sua conhecida atividade para oxidação aeróbica, como a síntese de aldeídos ou cetonas a partir de álcoois. Todos os ensaios foram realizados com proporção molar HMF:Metal de 20:1, variando a pressão e temperatura. A melhor condição de síntese de FDCA foi obtida com 2,5 bar de O₂ e temperatura de 140 °C. Ao avaliar os suportes, constatou-se que os três compostos são ativos para a oxidação do HMF a FDCA, contudo a hidrotalcita e o óxido de magnésio foram parcialmente dissolvidos na condição anterior. Por outro lado, o espinélio manteve-se estável e desse modo permitiu que a reação ocorresse sem

dissolução do suporte. O catalisador suportado em espinélio apresentou rendimento em FDCA igual a 50 %, bem inferior a hidrotalcita (Mg/Al = 3) e ao óxido de magnésio, que apresentaram rendimento de 100% e 90%, respectivamente.

Mais recentemente, HAN *et al.* (2016) também relataram, com sucesso, a oxidação do HMF sem base homogênea, utilizando platina suportada em uma mistura de suportes, carvão com óxido de magnésico (Pt/C-O-Mg). Os autores afirmam que o novo suporte apresenta uma elevada alcalinidade, devido a formação de uma ligação C-O-Mg entre os componentes do suporte. Deste modo, o mesmo atua como uma base sólida favorecendo a oxidação. O catalisador também demonstrou uma maior atividade e estabilidade do que o catalisador Pt/C comercial. Além disso, HAN e seus colaboradores também avaliaram o efeito do solvente e concluíram que solventes polares apróticos não favorecem a oxidação do HMF a FDCA. Utilizando a acetonitrila e o DMSO, a conversão não ultrapassou 20% e o rendimento para FDCA foi quase zero. Apenas solventes altamente polares promovem com eficácia a conversão de HMF em FDCA. 97 % de rendimento para FDCA foi conseguido com esse catalisador nas seguintes condições: HMF:Pt = 50, 110 °C e 1 MPa de O₂.

WANG *et al.* (2016) também avaliaram diferentes solventes na oxidação do HMF na presença do fosfato de zircônio trocado com átomos de Ru³⁺ (Ru-ZrP) e relataram que os solventes aromáticos produzem os melhores resultados. Diferentemente do estudo anterior, Wang e seus colaboradores relataram 39 % de conversão do HMF com 27 e 63 % de rendimento para FDCA e DFF, respectivamente, em DMSO. Contudo, os autores não se aprofundaram na discussão do efeito no solvente do sistema proposto. A conversão completa do HMF foi conseguida após 12 h a 130 °C, com um fluxo de 20 mL/min de O₂, em p-clorotolueno. Três produtos de oxidação foram detectados, sendo o DFF o produto principal, com 55% de rendimento. O HFCA e o FDCA também foram relatados, com 4 e 29 % de rendimento.

Conclusões semelhantes sobre a utilização de solventes aromáticos na oxidação do HMF relatadas por WANG *et al.* (2016), também foram observadas por LIU *et al.* (2016). Neste estudo, os autores utilizaram íons vanadil (VO²⁺) e cúprico (Cu²⁺) para modificar uma SBA-NH₂ usada na oxidação. Mas, diferentemente de LIU e seus

colaboradores, WANG et al. (2016) propuseram explicações para os resultados de seus experimentos. De acordo com estes autores, solventes com heteroátomos (N e O doadores de elétrons) conduzem a uma menor conversão devido a uma possível interação mais forte entre estes solventes e o sítio catalítico. Outra razão seria a modificação feita na superfície do catalisador. Os sólidos foram modificados com uma camada orgânica e, dessa forma, os sítios catalíticos estariam localizados nesta camada. Logo, os solventes aromáticos com baixa polaridade em comparação com a água e o DMSO seriam mais benéficos para levar o substrato (HMF) ao catalisador. A maior conversão de HMF (98%) foi atingida utilizando o 4-clorotolueno como solvente, com rendimentos para DFF e FDCA de 63 e 29 %, respectivamente. As condições reacionais utilizadas foram: 7 mL de solvente, 100 mg de HMF, 110 ° C, 20 mL.min⁻¹ de O₂. SBA-NH₂ -VO ²⁺ (100 mg) e SBA-NH ₂ -Cu ²⁺ (30 mg), por 12 h. Os autores relataram que os dois sólidos são necessários para o processo de oxidação por apresentarem um efeito sinérgico. Nessa proporção, o cobre atua como promotor na conversão do HMF e no aumento da seletividade para ambos os compostos. A utilização apenas do SBA-NH 2 -Cu²⁺ resultou em baixos valores de conversão e rendimento.

Um método bastante atrativo para a síntese de FDCA a partir de hexoses é a conversão direta, pois reduz os custos de processamento requeridos por duas etapas distintas: a desidratação da hexose a HMF e a posterior oxidação do HMF. A conversão direta da frutose pode ser realizada a partir da junção das duas reações em apenas um reator. Porém, pesquisas envolvendo a integração das etapas de desidratação e posterior oxidação de hexoses em um mesmo sistema constituem uma pequena parcela dos estudos realizados até o momento, devido à sua alta complexidade, visto que um dos principais problemas é a formação de polímeros insolúveis na etapa de desidratação que ocasionariam a rápida desativação do catalisador.

KRÖGER *et al.* (2000) avaliaram dois sistemas distintos para a produção de FDCA a partir de frutose em meio bifásico (água:MIBK). O primeiro sistema é composto por uma membrana entre as duas fases, como mostrado na Figura 2.13; já no segundo, a fase orgânica e o catalisador de oxidação são encapsulados e postos em contato com a solução aquosa de frutose, como explicitado na Figura 2.14. Em ambos os sistemas, a desidratação ocorre na fase aquosa e a oxidação no meio orgânico, com a contínua remoção do HMF para este meio. As reações foram conduzidas em reator batelada a 80 °C sob agitação e fluxo de ar, 2 mL.min⁻¹. Utilizou-se um catalisador comercial para a desidratação, o Lewatit SPC 108 (Bayer AG), e um bimetálico para a oxidação, PtBi/C (5% m/m de cada metal).

A princípio, cada etapa do processo foi realizada em separado e os resultados foram distintos dos encontrados na literatura. A desidratação obteve valores muito inferiores, com apenas 12% de rendimento para HMF e 79% para ácido levulínico. Na oxidação do HMF puro em MIBK foi obtido um elevado rendimento para os intermediários de reação, cerca de 70%, e apenas 10% para FDCA, mesmo após 70 h de reação. Os ensaios de conversão de frutose a FDCA exibiram valores similares de rendimento para os dois sistemas avaliados. Os autores conseguiram elevar o rendimento para HMF na primeira etapa, passando a 80%, e um terço deste foi convertido a FDCA, gerando um rendimento global de 25%.



Figura 2.13: Processo de conversão da frutose a FDCA utilizando uma membrana (Kröger *et al.,* 2000). 1 - Desidratação da frutose a HMF; 2 - Difusão do HMF para a fase orgânica e 3 - oxidação do HMF.



Figura 2.14: Processo de conversão da frutose a FDCA com catalisador encapsulado (Kröger *et al.*, 2000). 1 - Desidratação da frutose a HMF e 2 - Difusão do HMF para o interior da capsula e sua oxidação a FDCA.

Os resultados apresentados pelos sistemas analisados mostraram que o princípio da técnica de desidratação e oxidação da frutose em série funciona e que as cápsulas de silicone representam um método simples e eficiente que pode ser estendido a outros sistemas. Para KRÖGER *et al.* (2000) a água também é um substrato fundamental para a oxidação, constituindo uma outra fonte de oxigênio, uma vez que o rendimento geral desta etapa aumenta com o teor de água no meio orgânico.

Rendimento global bem próximo ao relatado por KRÖGER *et al.* (2000) foi alcançado pelo nosso grupo de pesquisa em estudos anteriores (GOMES, 2012). O processo para a produção de FDCA a partir da frutose foi concebido em duas etapas. Primeiramente, foi realizada a desidratação da frutose a HMF em meio bifásico, tendo a acetona como meio orgânico, nas seguintes condições reacionais: 250 g.L⁻¹ de frutose, 1 % m/m de H₃PO₄, 300 gL⁻¹ de NaCl a 180°C por 3 minutos, com proporção de volume entre as fases de 1:2 (fase aquosa:fase orgânica). Em seguida, a oxidação do HMF foi conduzida com a relação molar HMF:NaOH:Pt de 150:600:1 (mol), 30 kgf.cm⁻² por 6 horas.

As condições experimentais apresentadas anteriormente foram resultado de uma otimização realizada previamente, onde cada reação foi avaliada em separado. Os primeiros testes sem qualquer modificação da solução proveniente da desidratação revelaram que a presença das huminas causa a desativação do Pt/Al₂O₃ (catalisador da oxidação). Apenas após a separação do HMF, realizada através da extração líquido-líquido, a reação de oxidação pode ser conduzida com sucesso.

Ao final da etapa de desidratação, a conversão da frutose foi de 99 %, com 80 % de rendimento para HMF. Já a etapa de oxidação teve apenas 35 % de rendimento para FDCA e uma conversão de HMF igual a 91 %. Desse modo, tem-se uma conversão global de frutose de 99% e rendimento global de 21 % para FDCA e 28 % para HFCA. Para GOMES (2012), a presença de vários compostos (ácidos orgânicos, polímeros solúveis, furfural, etc), provenientes da etapa de desidratação, influenciaram negativamente a oxidação do HMF a FDCA, uma vez que a oxidação do HMF puro apresentou melhores resultados. Deste modo, o HMF proveniente da desidratação deve ser separado e purificado antes da oxidação a FDCA. Fato que compreende mais uma etapa a este

processo, o que acarretará em uma elevação final do custo de processo. O ideal seria que a desidratação e oxidação ocorressem no mesmo meio, sem a presença de interferentes (ácidos orgânicos e polímeros), o que pode ser conseguido através de um meio orgânico. No entanto, o meio orgânico precisaria ser recuperado e reutilizado no processo, visando uma produção ambientalmente amigável.

A Tabela 2.5 apresenta um resumo dos últimos estudos sobre a oxidação de HMF a FDCA.

Autores	Catalisador	HMF:Base:Metal (mol)	Pressão de O2	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Rendimento (%)
HAN at al. 2016	5,3 % Pt/C-O-Mg	50:0:1	1 MPa	110	12	99	97
NAM Et al., 2010	Pt/C ¹	50:0:1	1 MPa	110	12	99	63
WANG at al. 2016	40% Du-7rD	1:0:1 ³	20 ml O ₂ /min	110	12	100	28
WANG CC 81., 2010	40/0 10-211	1:0:1 ³	10	110	12	100	39
LOLLI et al., 2016	Au/CeO ₂	1:4:0,01 (NaOH)	10	70	4	100	> 95
WANG et al., 2016	SBA-NH ₂ -Cu ²⁺ + SBA-NH ₂ -VO ²⁺	1:0:1,34	20 ml O ₂ /min	110	12	98	29
ALBONETTI et al.,	1.5 %Au3Cu1-CeO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	95	4	100	> 90
2015	1.5% Au-CeO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	95	4	100	> 90
SAHU et al., 2014	3,5% Pt/Al ₁ O	1:1:1(Na2CO3)	1	75 (12 h) 140 (12 h)	24	96	96
SIANKEVICH et al.,	5 % Pt-NPs ²	20:0:1	1	80	4	65	10
2014	5 % Pt-NPs ²	20:0:1	1	80	24	100	> 90
SIYO et al., 2014	0.6 % Pd/ZrO2/La2O3	100:0,5 ⁵ :1 (NaOH)	35 ml O ₂ /min	100	8	100	90
	0.45 % Pd/Al ₂ O ₃	100:0,55:1 (NaOH)	35 ml O ₂ /min	100	8	100	78
RASS et al., 2013	3,3% Pt/C - nano	100:400:1 (Na2CO3)	40	100	12	100	> 90
STRASSER &	1% Au/TiO ₂	10:0:1 (pH 13)	10	50	4	100	80
VUYYURU, 2012	20 %Pt/C	10:0:1 (pH 13)	10	50	4	100	72
DAVIS at al. 2012	Au/TiO ₂ 150:300:1 (NaOH) 20		20	25	22	100	79
DAVIS Et al., 2012	Pt/C	150:300:1 (NaOH)	3,45	25	6	100	68
ALBONETTI et al.,	1,5% Au/TiO2	100:400:1(NaOH)	10	60	4	100	20
2012	1,5% Au3Cu1/TiO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	60	4	100	50
GORBANEV et al., 2011	2,4 %Ru/HT	20:0:1	2,5	140	6	100	> 99
GUPTA et al., 2011	1,9 % Au/HT	40:0:1	50 ml O ₂ /min	95	7	100	> 90
	1,5% AuCu/TiO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	60	4	100	31
PASINI et al., 2011	1,5% AuCu/TiO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	100	4	100	90
	1,5 Au/TiO ₂	100:400:1 (NaOH)	10	60	4	100	15

Tabela 2.5: Resumo dos últimos estudos sobre a oxidação do HMF a FDCA.

¹ Catalisador comercial; ² Nanopartículas; ³ razão mássica; ⁴razão mássica (1,3 = 1 de SBA-NH₂-VO²⁺ e 0,3 SBA-NH₂-Cu²⁺); ⁵ 0,5 M NaOH/h;

2.3.1.1 - Mecanismo

Vários estudos sobre a oxidação do HMF a FDCA relatam a presença de compostos intermediários no decorrer da reação. No entanto, poucos autores se dedicaram a estudar especificamente o mecanismo reacional, propondo um modelo baseado nas condições da reação e na natureza do catalisador.

A elevada reatividade do HMF é proporcionada pelas suas características funcionais, ou seja, a presença dos grupos funcionais formil (-CHO) e hidroxila (-OH) ligados ao anel furânico. A parcial ou completa oxidação destes grupamentos conduz a formação dos produtos oxidativos desejados. Por outro lado, a quebra das ligações C-C causa o desvio da seletividade para compostos indesejáveis, através da abertura do anel furânico ou perda dos grupos funcionais, conforme apresentado na Figura 2.15.



Figura 2.15: Produtos de oxidação e de degradação do HMF. Baseado em Strasser&Vuyyuru (2012) e Pasini et al. (2011). (FDC:2,5-diformilfurano; HFCA: ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico FFCA: ácido 5-formil-2-furanocarboxílico; FDCA: ácido 2,5-furanodicarboxílico; HMF: 5-hidroximetilfurfural; Ác. Lev.: ácido levulínico; Ác. Fór.: ácido fórmico FC: furfural; AF: Furfural; F: furano).

STRASSER e VUYYURU (2012) avaliaram o papel do pH na seletividade destes produtos intermediários, muitos desses produtos são indesejáveis ou resíduos de difícil separação e identificação por HPLC (cromatografia líquida de alta resolução). Para tal, os autores acompanharam a estabilidade do HMF *in situ*, a 50 °C, pH 6 e 13, durante 10 h através de RMN ¹H. Em pH 6, o HMF mostrou-se estável neste período, não havendo alteração na amplitude dos picos característicos, conforme mostrado na Figura 2.16. Porém em pH 13 os autores tiveram a percepção de que com o passar do tempo ocorre a perda de intensidade até o completo desaparecimento dos picos referentes ao HMF e o surgimento de picos referentes a estruturas lineares. Neste ponto, foi observado também que a cor da solução de HMF se alterou conforme o tempo decorria. Antes amarela, a solução passa a possuir um tom castanho e, depois, castanho escuro, evidenciando a formação de huminas (polímeros sólidos insolúveis). Assim como em outros estudos, os autores tentaram identificar estes polímeros por espectrometria de massas, não obtendo, porém, sucesso.



Figura 2.16: Estudo cinético in situ de HMF por RMN ¹H. (a) pH 6 (b) pH 13 (Adaptado de Strasser&Vuyyuru, 2012).

Os estudos de oxidação relatam a evolução da reação quantificando os seguintes intermediários: HFCA ou HMFCA (ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico), DFF ou FDC (2,5-diformilfurano) e FFCA (ácido 5 -formil-2-furanocarboxílico). Com base na formação destes compostos, fica evidente que a oxidação do grupo aldeído é rápida, devido à máxima formação do HFCA na primeira hora de reação (Figura 2.17), indicando que a oxidação da hidroxila é a etapa limitante do processo, o que já era esperado, visto que o grupo formil é mais reativo do que a hidroxila (GUPTA *et al.*, 2011).



Figura 2.17: Evolução da oxidação do HMF utilizando Au/Hidrotalcita (Adaptado de GUPTA *et al.*, 2011).

Alguns estudos também apontam para a formação do DFF concomitantemente ao HFCA, na primeira etapa da oxidação, como mostrado na Figura 2.18. Contudo o DFF é detectado apenas em condições específicas: ausência de base homogênea e baixas pressões de oxigênio. Em condições mais favoráveis, a velocidade de formação deste intermediário é superior a do HFCA, no entanto sua oxidação é mais lenta (GORBANEV *et al.*, 2011; LILGA *et al.*, 2010).



Figura 2.18: Síntese de FDCA via oxidação do HMF (LILGA et al., 2010)

DAVIS *et al.* (2012) estudaram a oxidação do HMF a FDCA em meio aquoso, com pH elevado e catalisadores a base de ouro e platina, e propuseram um mecanismo de oxidação seletiva do HMF, apresentado na Figura 2.19. A partir de seus experimentos os autores concluíram que a água é uma fonte de oxigênio para oxidar o HMF (presumidamente, através da participação direta da base), assim como a presença de oxigênio molecular – responsável pela remoção dos elétrons depositados na superfície do metal suportado. Em resumo, o aldeído é oxidado com facilidade através da presença de íons hidróxido na solução, não havendo necessidade de oxigênio molecular nesta etapa. Em sequência, esses mesmos íons na presença de Pt ou Au promovem a ativação da ligação O-H e C-H do álcool, que por sua vez é convertido a aldeído e por fim há a formação do diácido.



Figura 2.19: Esquema da reação global e do mecanismo proposto para a oxidação de HMF em solução aquosa (Adaptado de DAVIS *et al.*, 2011).

Em relatos anteriores, VINKE *et al.* (1990) descreveram o mecanismo de formação do FFCA. Neste trabalho, a presença de elevadas concentrações de oxigênio no meio reacional não ocasionou a desativação do catalisador, o que foi atribuído à interação metal-substrato através dos elétrons π presentes no anel furânico. Além disso, os autores também afirmaram que é incomum que a oxidação do álcool ocorra antes da oxidação do aldeído e que o aldeído hidratado é estabilizado na superfície de platina por ionização do diol geminal.

2.4 - Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPAs) são superácidos que incorporam ânions polioximetalatos (POMs) (chamados de heteropoliânions). Eles possuem uma estrutura bem definida composta de um cátion central (heteroátomos: P, As, Si, Ge, B etc.) e poliânions ao redor (oxiânions de molibdênio e tungstênio).

Dentre as várias classes de HPAs, as que possuem maior importância para a catálise são as da série de Keggin. São compostos alternativos aos catalisadores ácidos tradicionais, pois apresentam uma série de vantagens, como: são menos corrosivos, são ácidos de Brønsted mais fortes, possuem facilidade de recuperação e podem ser utilizados em sistemas heterogêneos líquido/líquido e líquido/sólido na forma suportada (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO *et al.*,1988; EOM *et al.*, 2014).

A Figura 2.20 apresenta duas representações estruturais desta classe de HPAs. Os ácidos da série de Keggin apresentam uma estrutura característica, definida como unidade Keggin (U.K.), composta por um tetraedro central rodeado por 12 octaedros. O tetraedro central é formado a partir de quatro átomos de oxigênio ligados ao átomo central (Q) e os octaedros são compostos pelo metal de transição (M) ligado a seis átomos de oxigênio, formando a borda externa da unidade de Keggin (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO *et al.*,1988).



Estrutura secundária - H₃ [P(W₃O₁₀)₄]

Figura 2.20: Estrutra Keggin (Software CRYSMET).

Os compostos do ácido puro com estrutura Keggin (H₃PMo₁₂O₄₀ ou H₃PW₁₂O₄₀) possuem desvantagens como baixa área específica e alta solubilidade em meios polares, dificultando a sua separação dos mesmos. Por outro lado, a aplicação desses compostos no campo da catálise heterogênea é ampla, tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial, como por exemplo para reações de hidrocraqueamento de petróleo pesado, hidrogenação de olefinas, esterificação, transesterificação, desidratação, polimerização, Friedel-Crafts, etc. Sua utilização em processos heterogêneos é fundamentada na sua estrutura bem definida, uma vez que a mesma permite modificações bem controladas – como a substituição parcial de prótons por cátions metálicos (na estrutura secundária) ou do metal do poliânion (na estrutura primária) – que acarretam em melhorias de suas propriedades catalíticas (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO *et al.*,1988; EOM *et al.*, 2014).

A substituição parcial ou total de seus prótons por íons monovalentes (como K⁺, Br⁺, Cs⁺, Ag⁺ e NH₄⁺), por exemplo, modifica diretamente a solubilidade do HPA, sua acidez, resistência térmica e área específica em relação ao HPA original. No caso do césio, em especial, essa substituição altera, entre outras propriedades, a área específica, elevando o seu valor à medida que os prótons são substituídos (H_{3-x}Cs_xPW₁₂O₄₀ – 0<x<3). Além disso, essa substituição modifica a acidez do sólido, reduzindo seu valor original na medida em que os átomos de H são trocados por átomos de Cs. Em conjunto, essas modificações alteram a densidade ácida da superfície, propriedade que está diretamente relacionada com a atividade catalítica desses sólidos em processos químicos. De acordo com a literatura, valores de x maiores que 2 elevam a estabilidade térmica da estrutura Keggin e valores próximos a 2,5 reduzem a acidez do sólido em relação ao HPA original a um valor ótimo, para o qual a densidade ácida da superfície apresenta seu valor máximo, justificando a maior atividade deste catalisador frente ao ácido original (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO *et al.*,1988; EOM *et al.*, 2014).

Os relatos na literatura da utilização de HPAs na síntese de HMF são poucos. Já para a sua oxidação ainda não há nenhum estudo que avalie a ação catalítica desses sólidos. Contudo é sabido que sólidos a base do ácido fosfomolíbdico são empregados em vários processos oxidativos, como a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído e de ácido metracrílico a metacroleína, um processo com aplicação industrial (MIZUNO & MISONO, 1998; RAO et al., 2011).

SHIMIZU *et al.* (2009) estudaram a desidratação da frutose em dimetilsulfóxido (DMSO), a 120 °C, conseguindo 100 % de conversão e 90-95 % de rendimento em HMF, usando os catalisadores H₃PW₁₂O₄₀ e H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀, utilizando a relação mássica frutose:catalisador = 15:1, a 120 °C, por 2 h. Neste trabalho, os autores relataram que a remoção de água do sistema eleva o rendimento para HMF e reduz a obtençao de produtos não identificados, porém não restringe a formação de ácido levulínico, formado a partir do HMF na presença do catalisador, uma vez que o mesmo não sofre hidratação na ausência do catalisador. O grupo também investigou o efeito da acidez sobre a atividade catalítica com diferentes catalisadores (entre eles o H₃PW₁₂O₄₀ e o H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀) e concluíram que existe uma tendência de aumento da velocidade de reação com a força ácida do catalisador, ao passo que o rendimento final é superior a

90%, independentemente do ácido. Rendimento similar foi obtido com H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀. Nesse sistema reacional era feito vácuo de 0,97x10⁵ Pa para remoção da água formada, evitando a reidratação do HMF.

ZHAO *et al.* (2011) realizaram a desidratação da frutose em meio bifásico água:MIBK, a 115 °C, 30-50 m/m de substrato, tendo o H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀ como catalisador. Após 120 min de reação foi alcançada a maior conversão de frutose e rendimento para HMF: 94,5% e 77,6%, respectivamente. Comparando este resultado com aquele usando o ácido puro, os autores atribuíram a elevada acidez do H₃PW₁₂O₄₀ a menor conversão e rendimento, baseados na maior concentração dos produtos de hidratação – os ácidos fórmico e levulínico.

Nesse trabalho, ZHAO e seus colaboradores (2011) também avaliaram o efeito da temperatura sobre a desidratação e concluíram que a mesma apresenta um papel positivo para a conversão, pois uma conversão próxima a total é conseguida em menor tempo (60 min). Já para a seletividade, o aumento da temperatura ocasiona um perfil diferente. Primeiramente, a 145°C, ocorre um crescimento significativo nos primeiros 30 min, chegando a 95%, seguindo de queda, 75% em 60 min, resultado do favorecimento das reações paralelas.

FAN *et al.* (2011) também estudaram a desidratação da frutose em meio bifásico água:MIBK, obtendo conversão de 83% e seletividade de 94%, utilizando Ag₃PW₁₂O₄₀ como catalisador, a 120 °C por 60 min. Através da utilização desse sistema reacional, o equilíbrio da reação é deslocado para a formação dos produtos, uma vez que o HMF, sintetizado na fase aquosa, migra para a fase orgânica. Com isto, espera-se uma elevação do rendimento para HMF. Contudo, este efeito não foi relatado, pois os autores não conduziram a reação apenas em fase aquosa. Utilizando glicose como substrato, os autores relataram uma conversão e seletividade semelhantes, porém em temperatura de 130 °C por 4 h de reação. Ambos os resultados foram superiores aos obtidos com H₃PW₁₂O₄₀ e Cs₃PW₁₂O₄₀ como catalisadores. O catalisador Ag₃PW₁₂O₄₀ foi reutilizado 6 vezes na desidratação da frutose, sem perda significativa de atividade. Neste estudo, os autores também avaliaram a natureza dos sítios ácidos nessa síntese e relataram que a hidratação do HMF é catalisada pela presença de sítios ácidos de Brønsted, e que a presença exclusiva de sítios ácidos de Lewis não catalisa o processo.

Em 2014, XIAO & SONG relataram, com sucesso, a síntese de HMF em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio – [BMIM]Cl] –na presença de vários heteropoliácidos, como mostra a Figura 2.21. Este meio reacional apresentou os melhores resultados de desidratação da frutose a HMF dentre os trabalhos com heteropoliácidos encontrados na literatura, valores próximos a 100% para o H₃PW₁₂O₄₀ e o H₄SiW₁₂O₄₀, sob menores tempos reacionais (5 min) e temperaturas mais brandas (80 °C). Além disso, esses compostos foram superiores aos ácidos minerais, comumente relatados para essa síntese.

Contudo, os autores não discorreram sobre a relação da natureza (estrutura) ou da acidez dos heteropoliácidos nos resultados apresentados e as propriedades catalíticas do [BMIM]Cl], uma vez que foram realizados testes com outros líquidos iônicos e o rendimento para HMF não chegou a 15%. Os autores apenas atribuíram este fato a solvatação da frutose em [BMIM]Cl], através de ligações de hidrogênio formadas entre os íons cloreto e as hidroxilas da frutose.



Figura 2.21: Desidratação da frutose em líquido iônico na presença de diferentes heteropoliácidos e ácidos minerais (Adaptado de XIAO & SONG, 2014). Condições reacionais: 2,78 g frutose; 0,6 g de [BMIM]Cl]; 0,1 mmol de catalisador; 80 ∘C; 5 min.

REN *et al.* (2015) avaliaram o ácido fosfotungstico modificado com prata na síntese do 5-etoximetilfurfural (EMF) a partir da frutose. O EMF é um derivado do HMF visto como um promissor biocombustível, pois apresenta elevado número de cetano e boa estabilidade em relação aos processos oxidativos à temperatura ambiente. Além disso, o EMF apresenta uma densidade energética semelhante à da gasolina – 8,7 e 8,8 KWh/L, respectivamente. Outras aplicações desse derivado furânico é como composto aromático em vinhos e cerveja.

De acordo com os resultados obtidos (Figura 2.22), REN *et al.* (2015) concluíram que o catalisador Ag₁H₂PW₁₂O₄₀ não pode ser usado para catalisar a conversão de frutose em HMF com rendimentos elevados, pois ao comparar os rendimentos de EMF e HMF, percebe-se que a formação do EMF é notavelmente superior à do HMF. Contudo, o EMF é formado a partir do HMF, então, grande parte da frutose foi convertida a HMF. Este composto, porém, é rapidamente consumido a EMF nas condições avaliadas. Logo, a síntese do HMF utilizando o Ag₁H₂PW₁₂O₄₀ nas condições reacionais da desidratação tem grande potencial.



Figura 2.22: Síntese de EMF utilizado H₂AgPW₁₂O₄₀ (Adaptado de REN *et al.*, 2015). Condições reacionais: 180 mg de frutose; 24,5 mg H₂ Ag₁PW₁₂O₄₀; 5 mL de etanol; 100 °C.

Mais recentemente, LV *et al.* (2017) reportaram a síntese de HMF a partir da frutose em meio bifásico (água:MIBK) utilizando os ácidos fosfotungstico (H₃PW₁₂O₄₀ – HPW) e silicotungstico (H₄SiW₁₂O₄₀ – HSiW) suportado em sílica. De acordo com seus experimentos, o método sol-gel de impregnação dos ácidos no suporte ocasionou uma

forte interação entre as espécies químicas presentes, o que proporcionou a utilização dos sólidos em meio bifásico e a sua reutilização por 5 ciclos, com apenas 20% de perda de sua atividade catalítica. No método tradicional de impregnação (comentado anteriormente), em caso de contato do ácido suportado com a água, é observada a dissolução de parte do ácido, o que reflete negativamente na sua reutilização. Em seu estudo, LV et al. (2017) também avaliaram o efeito de diferentes parâmetros, tais como: temperatura de reação, tempo de reação, massa de catalisador e proporção água:MIBK. Como esperado, este co-solvente apresentou um efeito positivo no aumento da estabilidade do catalisador, pela supressão da formação e deposição de huminas sobre a superfície desse sólido. Com respeito ao catalisador, a acidez medida através de TPD-NH₃ apresentou um resultado similar para ambos os ácidos (cerca de 1000 µmol NH₃/g), com uma leve diferença para o HSiW. Fato este, que, de acordo com os mesmos, explica a maior seletividade do HSiW para a síntese do HMF. Por fim, a melhor condição para a síntese de HMF foi: 180 mg de frutose, 5 mL solvente (VMIBK/VH2O = 3), 170 °C, 160 min, 18 mg de 7,5% HSiW/SiO₂, com conversão de frutose e rendimento para HMF de 88 e 71 %, respectivamente.

Na literatura há estudos sobre oxidação em fase líquida utilizando hetepoliácidos do tipo Keggin, contudo, como comentado anteriormente, não há estudos sobre o seu emprego na oxidação do HMF a FDCA. Mas existem alguns relatos de oxidações de grupos funcionais similares aos encontrados no HMF, como a hidroxila, que fundamenta a escolha desta classe de catalisadores para a oxidação do HMF a FDCA. Alguns trabalhos desta linha serão apresentados a seguir.

Em 2002, KHENKIN & NEUMAN relataram a oxidação de álcoois benzílicos a aldeídos e cetona utilizando o ácido fosfomolibídico modificado com vanádio (H₅PV₂Mo₁₀O₄₀), tendo o DMSO como solvente. De acordo com os autores, o DMSO teve um papel importante na oxidação, pois além de ter o papel de solvente, também contribui cineticamente através da transferência de sulfóxidos, sendo um doador de oxigênio na reação. Foram utilizados diferentes substratos, contudo o estudo foi focado na utilização do álcool benzílico como parâmetro de comparações entre as variáveis do processo. Supreendentemente, os autores relatam elevada atividade catalítica do ácido fosfomolíbídico puro e do modificado para a oxidação do álcool a aldeído, diferentemente

do ácido fosfotungstico, como pode ser visto na Figura 2.23. A conversão do álcool benzílico em benzaldeído chega a 100%, com 85 % de rendimento, nas seguintes condições reacionais: 1M de substrato, 1mM de $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, 1 mL de DMSO, 1 atm de O_2 a 135 °C por 4 h.



Figura 2.23: Taxa de oxidação de álcool benzílico catalisada por diferentes heteropoliácidos (Adaptado de KHENKIN & NEUMAN, 2002). Condições reacionais: 1M de substrato, 1mM de cat., 1 mL de DMSO, 1 atm de O₂ a 135 °C por 4 h.

No ano seguinte, TRAKARNPRUK & JATUPISARNPONG (2013) relataram a oxidação do ciclohexano a cicloexanol e cicloexanona utilizando o ácido fosfotungstico puro e modificado com césio e/ou vanádio, suportados ou não em MCM-41, com H₂O₂ sob condição isenta de solvente. A oxidação na ausência de catalisador (apenas na presença de H₂O₂) não mostrou qualquer conversão do substrato. Apenas observou-se uma conversão superior a 10 % na presença dos catalisadores suportados, independente da modificação ou não do ácido. A máxima conversão relatada foi de 20% para o Cs₃V₁PW₁₀O₄₀/MCM, com cerca de 75 % de seletividade para a cicloexanona e 25% para o cicloexanol, utilizando as seguintes condições reacionais: 92 mmol de substrato, 0,4 g de catalisador, razão molar de H₂O₂:substrato igual a 4, a 80°C, por 8 h. De acordo com os autores, a presença de vanádio no catalisador trouxe um efeito benéfico sobre as propriedades de oxidação dos heteropoliácidos, devido as suas propriedades redox. Já o efeito combinado do césio e do vanádio trouxe um aumento da área superficial e redução da acidez do ácido fosfotungstico, o que explicaria o melhor resultado.

Um relato mais completo sobre a oxidação de álcoois utilizando heteropoliácidos substituídos foi feito por DONG *et al.* (2014). Em seu estudo, o ácido fosfotungstico substituído com vanádio ($H_{3+x}PV_xW_{12-x}O_{40}$, x = 1-3) e suportado em MCM-41 foi utilizado na oxidação do álcool benzílico com H_2O_2 , tendo o tolueno como solvente. Os primeiros ensaios mostraram que o peróxido de hidrogênio, sozinho, é incapaz de oxidar o substrato na ausência de catalisador. A MCM-41 também se mostrou inerte, com uma conversão desprezível. Já o ácido puro exibiu uma boa atividade catalítica deste para a produção de benzaldeído, com 60 % de conversão e 89 % de seletividade. A introdução de vanádio na estrutura Keggin mostrou-se benéfica para esta reação. As três modificações realizadas, x = 1, 2 e 3, apresentaram uma conversão de 70, 85 e 80 %, respectivamente, com seletividade em torno de 99%. A queda na conversão para o HPV₃W, de acordo com os autores, está associada a instabilidade estrutural da estrutura Keggin modificada. Para eles, a presença de vários átomos de vanádio na estrutura primária acarreta a desestabilização da estrutura.

Além desses resultados, DONG e seus colaboradores (2014) observaram uma redução na seletividade com o aumento da temperatura, o que seria justificado pela decomposição do H₂O₂ em temperaturas superiores a 100 °C. Este fato, para eles, também acontece à medida que a quantidade de catalisador é aumentada, devido a presença de mais sítios ativos. A razão molar peróxido:substrato também foi avaliada e de acordo com os resultados, valores maiores que 5 favorecem a continuação da oxidação e redução da seletividade. As melhores condições reacionais relatadas por esses autores foram: 0,43 g de substrato, 0,05 g de catalisador, H₂O₂/substrato = 5, 5 mL de tolueno, 80 ° C durante 8 h, utilizando o HP V₃W/MCM-41

O efeito de vários solventes na oxidação do álcool benzílico também foi objeto de estudo de DONG *et al.* (2014). Assim como em outros trabalhos de oxidação de álcoois, não foi detectada a geração de benzaldeído na ausência de solvente. Quando se utilizou água como meio reacional, apenas 5% de conversão foram obtidos, já para solventes orgânicos polares apróticos, como acetonitrila, que formam um sistema totalmente homogêneo com o álcool e o peróxido, o sistema foi um pouco mais eficaz (42 % de conversão e 95% de seletividade). Logo, a alta conversão e seletividade deste processo no tolueno (solvente apolar) se dá pela imiscibilidade do peróxido na solução e pela

polaridade semelhante do produto final com o solvente. Dong e seus colaboradores (2014) estenderam as condições reacionais otimizadas da oxidação do álcool benzílico a outros compostos e obtiveram resultados semelhantes, como mostra a Figura 2.24.

Substrato Produto		Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
ОН	o	8	97	99
ОН	0	8	96	99
ОН	o	8	96	99
OH	C C	8	93	100
ОН	°	8	90	100
ОН	o	8	82	100
ОН	o	8	85	100
он	 o	8	62	80

 $\label{eq:Figura 2.24: Oxidação seletiva de álcoois catalisada por $H_5PV_2W_{10}O_{40}$.$$ (Adaptado de DONG et al., 2014). Condições reacionais: 4 mmol de substrato, 0,05 g de catalisador, $H_2O_2/álcool = 5, 5 ml de tolueno, a 80 ° C por 8 h.$$$ h.$$$

Um resumo dos trabalhos descritos acima sobre a desidratação da frutose a HMF utilizando heteropoliácidos é apresentado na Tabela 2.6.

Autores	Catalisador	Sistema	[Substrato]	Cat:Sub (massa)	Temperatura	Tempo	Conv. (%)	Rend. (%)
ZHAO,	Sem catalisador	Bif. (MIBK - 1:3)	30% Frut.	-	100 °C	1 h	40	-
2011	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	Bif. (MIBK - 1:3)	30% Frut.	1:4,6	100 °C	1 h	78	74
	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	Bif. (MIBK - 1:3)	30% Frut.	1:4,6	100 °C	2 h	94	77
	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	Bif. (MIBK - 1:3)	10% Frut.	1:1,5	100 °C	1 h	84	71
	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	Bif. (MIBK - 1:3)	50% Frut.	1:7,8	100 °C	1 h	85	74
SHIMIZU,	FePW ₁₂ O ₄₀	DMSO	3% Frut.	1:15	120 °C	1 h	100	70
2009	FePW ₁₂ O ₄₀	DMSO	3% Frut.	1:15	120 °C	1 h	100	97
	FePW ₁₂ O ₄₀	DMSO	3% Frut.	1:15	120 °C	2 h	100	16
	FePW ₁₂ O ₄₀	DMSO	10% Frut.	1:50	120 °C	2 h	100	70
	FePW ₁₂ O ₄₀	DMSO	50% Frut.	1:250	120 °C	2 h	100	50
	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	DMSO	3% Frut.	1:15	120 °C	2 h	100	91
QU,	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	DMSO	0,5% Frut.	1:2	120 °C	2 h	98	97
2012	Cs3PW12O40	DMSO	0,5% Frut.	1:2	120 °C	2 h	96	73
	Zn _{1,5} H _{1,5} PW ₁₂ O ₄₀	DMSO	0,5% Frut.	1:2	120 °C	2 h	97	51
FAN,	Sem catalisador	Bif. (MIBK - 1:2,5)	30% Frut.	-	120 °C	1 h	47	33
2011	Ag3PW12O40	Bif. (MIBK - 1:2,5)	30% Frut.	1:30	120 °C	1 h	95	75
	Ag3PW12O40	Bif. (MIBK - 1:2,5)	30% Glic.	1:30	120 °C	4 h	89	76
11/ 2047	7,5% H4SiW12O40/SiO2	Bif. (MIBK – 1:3)	9 % Frut.	1:10	170 °C	2,6 h	88	71
LV, 2017	8 %H3PW12O40/SiO2	Bif. (MIBK – 1:3)	9 % Frut.	1:10	170 °C	2,6 h	96	27

Tabela 2.6: Resumo dos principais estudos sobre a desidratação de hexoses na presença de heteropoliácidos.

2.4.1 - Caracterização de catalisadores a base de heteropoliácidos

O estudo das características físicas e químicas dos catalisadores é fundamental para um melhor entendimento de um sistema catalítico – sem essas informações, a explicação dos ensaios experimentais é muita vaga – e para a confirmação que a síntese do catalisador foi realizada com sucesso. Quando se trabalha com heteropoliácidos, as seguintes características são consideradas essenciais e, portanto, serão foco desta pesquisa: composição química, características estruturais, morfológicas, térmicas e acidez. Existem diferentes técnicas que podem ser empregadas a fim de se obter essas informações, contudo, neste trabalho serão mencionadas – com um maior detalhamento – as mais abordadas na literatura.

2.4.1.1 - Composição química

A principal técnica quantitativa utilizada para determinar o teor dos elementos presentes nos heteropoliácidos, principalmente para os compostos modificados com outros metais (césio e vanádio, por exemplo), é a espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). É uma análise rápida, multielementar e com alta sensibilidade – com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 μg·L⁻¹ (SKOOG, *et al.*, 2006).

DIAS et al. (2004), em seu estudo sobre o efeito da troca de prótons por césio na acidez do H₃PW, garantiram, através de análises de ICP-MS, que a síntese dos sólidos, através do método da titulação partindo das soluções aquosas de H₃PW e Cs₂CO₃, foi realizada com sucesso, uma vez que o teor de Cs por unidade Keggin (U.K.) foi muito próximo ao esperado (Tabela 2.7). Outros trabalhos na literatura também relatam o sucesso da síntese desses sólidos utilizando o mesmo método, baseados nas análises de ICP-MS, como é o caso de OKUHARA *et al.* (2000), ZHANG *et al.* (2010), FAN *et al.* (2011) e KIM *et al.* (2012).

Amostra	Cs por U.K.*			
H ₂ CsPW	0,9			
H Cs ₂ PW	1,8			
H0,5 CS2,5PW	2,3			
Cs ₃ PW	2,7			
*Unidade Keggin				

Tabela 2.7: Teor de césio nos sólidos Cs_xH_{3-x}PW (Adaptado de DIAS *et al.*, 2004)

Outras técnicas para a quantificação do teor de metais em heteropoliácidos não são reportadas pela literatura. Porém, análises como a fluorescência de raios X (FRX) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) podem servir para fornecer uma estimativa do valor esperado, pois estas técnicas são apenas semiquantitativas. Entretanto, as análises do teor de césio por FRX são potencialmente afetadas por interferências, principalmente, de espécies poliatômicas de S e Cl.

2.4.1.2 - Análises estruturais

Como visto anteriormente, os heteropoliácidos apresentam uma estrutura cristalina bem definida, podendo variar com a temperatura de pré-tratamento (FOURNIER et al., 1992). Desse modo, a síntese de tais compostos pode ser confirmada através de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As modificações realizadas nesses sólidos também podem ser detectadas utilizando estas técnicas.

Estudando a estabilidade térmica de diferentes heteropoliácidos, FOURNIER *et al.* (1992) relataram que os mesmos são estáveis a temperatura ambiente na forma hidratada (13-14H₂O) e que seus parâmetros de rede são bastante próximos. Porém, quando aquecidos, a estrutura dos heteropoliácidos é modificada (Figura 2.25) – ou seja, a geometria da célula é governada pelo número de moléculas de água de hidratação – e percebe-se pequenas diferenças entre esses compostos, como por exemplo: em temperaturas inferiores a 100 °C o ácido fosfomolíbdico não se encontra no estado de equilíbrio termodinâmico (com a presença de duas fases concomitantes, a fase cúbica e a tetragonal), diferentemente do ácido fosfotungstico que apresenta apenas a fase cúbica. Este fato torna os compostos de molibdênio menos estáveis que os de tungstênio, e explica sua facilidade em voltar ao estado mais hidratado. Os autores também relataram que para que a estrutura seja altamente cristalina, o aquecimento deve ser lento, pois uma velocidade maior de aquecimento acarreta a formação de cristais desordenados durante o processo de desidratação.

Ácido fosfomolibídico	Ácido fosfotungstico				
H3PM012O40.29H2O	H3PW12O40.29H2O				
Cúbica	Cúbica				
25°C	25°C				
H3PM012O40.13H2O	H3PW12O40.13H2O				
Triclínica	Triclínica				
60 - 80°C	40 - 60°C				
H3PM012O40.7-8H2O	H3PW12O40.6H2O				
Instável (Cúbica?)	Cúbica				
100 - 350°C	100 - 350°C				
H3PM012O40	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀				
Tetragonal	Tetragonal				
450°C	550°C				
1/2 P2O5 + 12 MoO3	¹ / ₂ P ₂ O ₅ + 12 WO ₃				
Amorfo Ortorrômbica	Amorfo Ortorrômbica				

Figura 2.25: Proposta da modificação estrutural de heteropoliácidos com o aumento da temperatura (Adaptado de FOURNIER *et al.,* 1992).

A Figura 2.26 apresenta os difratogramas de catalisadores a base de ácido fosfotungstico puro e modificados com césio, reportados no trabalho de NARASIMHARAO *et al.* (2007). O difratograma do ácido puro caracteriza-se pela presença de picos intensos em baixo ângulo e picos menos intensos em alto ângulo – perfil da estrutura Keggin de fase cúbica – sendo os principais picos em $2\theta = 10,5$, 25,4, e 33,5°. De acordo com as análises de DRX, vários estudos apontam modificações no difratograma do ácido com a inserção de césio na estrutura como: diminuição significativa do pico característico do ácido livre ($2\theta = 10,5^{\circ}$), perda de cristalinidade (picos mais largos), pequeno deslocamento dos picos para ângulos maiores e leve diminuição dos parâmetros de rede. Desse modo, essa análise pode servir para confirmar a inserção de césio na estrutura Keggin. Porém, para uma maior certeza, necessita-se de uma análise de RMN.


Figura 2.26: Difratogramas de raios X de catalisadores a base de HPW trocados com Cs. (Adaptado de NARASIMHARAO *et al*, 2007).

De acordo com a literatura, é sabido que o ³¹P é bastante sensível ao nível de hidratação dos heteropoliácidos. Logo, as análises de RMN-³¹P são bastante úteis na caracterização dos sólidos modificados, pois qualquer alteração na estrutura do ácido modifica o perfil do espectro.

Através da Figura 2.27 é possível perceber o grau de hidratação dos compostos, uma vez que para o ácido puro há a presença de ombros sobre o pico δ = -15, indicando seu elevado grau de hidratação. Já para o ácido modificado a inserção de césio ocasionou um pequeno deslocamento do pico característico (δ = -15) e uma maior definição do mesmo, indicando um menor grau de hidratação do sólido, fato relacionado à troca dos prótons por Cs (DIAS *et al.*, 2006).



Figura 2.27: Espectro de RMN-³¹P dos sólidos a base de ácido fosfotungstico. (Adaptado de DIAS *et al.*, 2006)

Como comentado anteriormente, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também pode auxiliar na identificação de possíveis modificações estruturais realizadas nos heteropoliácidos.

A partir da estrutura Keggin é possível encontrar quatro tipos distintos de oxigênio, responsáveis pelas bandas características dos heteropoliácidos desta classe (Figura 2.28), são elas: v_{as} (P-O_a) (1080-1060 cm⁻¹); v_{as} (Mo–O_d) (990-960 cm⁻¹); v_{as} (Mo–O_b–Mo) (900-870 cm⁻¹) e v_{as} (Mo–O_c–Mo) (820-760 cm⁻¹). O termo O_a refere-se ao átomo de O ligado aos átomos de P e Mo (oxigênios centrais), presentes no tetraedro central (PO₄) e nos octaedros (MoO₆); O_d refere-se ao átomo de oxigênio que liga duas unidades de Mo₃O₁₃ (oxigênio de ponte externo); O_c refere-se ao átomo de oxigênio que liga duas unidades de Mo₃O₁₃ (oxigênio de ponte externo); O_c refere-se ao átomo de oxigênio de ponto interno) (DIMITRATOS & VÉRCRINE, 2003; EOM *et al.*, 2014; SRILATHA *et al.*, 2012; NAGARAJU *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2006).



Figura 2.28.: Espectro de FTIR dos ácidos fosfomolíbdico e fosfotungstico. (Adaptado de PIZZIO *et a*l., 2006)

Quaisquer modificações na estrutura desse material ocasiona uma leve alteração no espectro de FTIR – uma vez que a posição exata dessas bandas características depende do grau de hidratação e do tipo de contra-cátion inserido no composto – o que pode corroborar com outras técnicas para confirmar o sucesso das modificações desejadas. A inserção de vanádio na estrutura primária do ácido fosfomolíbdico, por exemplo, modifica a simetria do composto e ocasiona o deslocamento das bandas $v_{as}(P-O_a)$ e $v_{as}(Mo-O_d)$ para comprimentos de onda mais baixos, além do aparecimento de ombros na região entre 1080 e 996 cm⁻¹ (CASARINI *et al.*, 1993).

2.4.1.3 - Análises texturais

A caracterização textural de um catalisador é de fundamental importância para a compreensão do comportamento cinético deste material e exige a determinação de alguns parâmetros, como a área específica e a distribuição de tamanhos de poros.

Como citado anteriormente, uma das principais vantagens da inserção de contra-cátions na estrutura de um heteropoliácidos é o aumento da área específica do material. Logo, uma forma de confirmar a realização desta troca é através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pois o mesmo é capaz de fornecer a área específica de sólidos.

DIAS *et al.* (2004) e OKUHARA *et al.* (2012) relataram o aumento da área específica de catalisadores a base de ácido fosfotungstico trocados com césio, quando o teor do Cs foi superior a 2,5, passando de 6 para 135 m².g-¹. Para trocas abaixo de 2,5 a área específica dos sólidos foi a mesma encontrada para o catalisador puro. Já para os sólidos cujos prótons foram totalmente trocados por césio (Cs=3), o aumento foi menos expressivo (156 m².g-¹). De acordo com esses autores, o aumento na área específica é gerado pela redução drástica do tamanho de poro dos heteropoliácidos contendo um teor molar de césio superior a 2,5 – 2264 Å para o H₃PW₁₂O₄₀ e 69 Å para o Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀.

2.4.1.4 - Análises térmicas

O conhecimento das propriedades térmicas de um catalisador é de suma importância, pois permite obter algumas informações sobre composição e estabilidade após o processo de aquecimento. Pode ser citado como exemplo a possibilidade de prever a temperatura na qual o sólido é mais estável e/ou apresenta uma composição química bem defina, onde se iniciam os processos de decomposição, sinterização ou mudança de cristalinidade.

O comportamento térmico típico de heteropoliácidos do tipo Keggin é apresentado na Figura 2.29, que mostra a presença de duas etapas principais: a perda de água de cristalização e a constitucional. A primeira perda de água ocorre até 150 °C, acompanhada pela presença de picos endotérmicos. Em seguida, observa-se o ácido em seu estado anidro – até 270 °C para os compostos de molibdênio e até 350 °C para os compostos de tungstênio – seguida da perda de água constitucional (picos exotérmicos), que corresponde a perda dos prótons ligados aos oxigênios externos do poliânion. Por fim, temperaturas acima de 400 e 500 °C para os compostos de molibdênio e tungstênio, respectivamente, ocasionam a decomposição dos heteropoliácidos em seus compostos fundamentais, os óxidos, seguido do processo de cristalização (picos exotérmicos) (FOURNIER *et al.*, 1992).



Figura 2.29: Termogramas típicos de heteropoliácidos do tipo Keggin (Adaptado de FOURNIER et al., 1992). (a) TG - H₃PMo₁₂O₄₀.13H₂O, (b) TG - H₃PW₁₂O₄₀.14H₂O, (c) TG - H₄PMo₁₁VO₄₀.13H₂O, (d) TG - H₄PW₁₁VO₄₀.14H₂O, (e) H₄PMo₁₁VO₄₀.13H₂O (Adaptado de FOURNIER *et al.*, 1992).

Com base na Figura 2.29, os compostos de tungstênio são mais estáveis a temperaturas mais elevadas do que os compostos de molibdênio. Contudo, em geral, os heteropoliácidos puros não são indicados para processos em elevadas temperaturas, uma vez serão decompostos em seus óxidos, perdendo o efeito catalítico requerido para o processo. Ainda assim, várias modificações em sua estrutura podem ser feitas a fim de elevar sua estabilidade térmica, como é o caso da inserção de ferro, prata, césio, vanádio etc.

A Figura 2.30 apresenta os termogramas do ácido fosfotungstico modificado com césio – H_{3-x}Cs_xPW₁₂O₄, 1,8 < x< 3 – como exemplo. Assim como no ácido puro, há uma perda de água de cristalização até 200 °C, mas essa temperatura diminui com o aumento do teor de césio no sólido, bem como a perda de peso, devido à diminuição do grau de hidratação do composto. Já a segunda perda de água é ínfima, variando de 0,1 a 0,2 %. Ou seja, os sólidos trocados com césio são estáveis termicamente a elevadas temperaturas (> 600 °C) (ESSAYEM *et al.*, 1995; EOM *et al.*, 2014).



Figura 2.30: Termogramas de catalisadores a base de HPW trocados com Cs . (Adaptado de ESSAYEM *et al.*, 1995)

2.4.1.5 - Acidez

O objetivo central deste estudo é o uso de heteropoliácidos na síntese de desidratação da frutose a HMF e posterior oxidação a FDCA, reações de caráter ácido e básico, respectivamente. Logo, faz-se necessário o conhecimento das propriedades ácidas dos catalisadores para uma melhor interpretação da sua atividade e seletividade frente a cada etapa do processo. Encontram-se na literatura vários métodos de caracterização da acidez dos heteropoliácidos (titulação, adsorção de base e/ou espectroscopia de infravermelho). Alguns desses métodos serão explicados a seguir.

a) Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

A dessorção a temperatura programada de amônia é um dos métodos mais utilizados na quantificação da acidez de um catalisador. Neste tipo de análise, geralmente, os sítios ácidos são classificados quanto a sua força como fracos (150-300 °C), moderados (300-500 °C) e fortes (500-650 °C). A Figura 2.31 apresenta os perfis de dessorção de amônia de alguns HPAs apresentados por SHEN *et al.* (2012).

Para o ácido fosfotungstico, os autores observaram dois picos de dessorção de NH₃, uma a 329 e outro a 625 ° C, indicando que o ácido fosfotungstico apresenta sítios ácidos moderados, em maior quantidade, e fortes. Dois picos de dessorção apareceram nas temperaturas de 228 e 388 ° C para o ácido silicotungstico, o que significa que o ácido silicotungstico teve sítios ácidos fracos e moderados. O mesmo perfil foi encontrado para o ácido fosfomolíbdico – dois picos dessorção nas temperaturas de 224 e 363 °C. De acordo com os resultados de TPD-NH₃ (Tabela 2.8), os autores relataram a seguinte ordem de acidez: ácido fosfotungstico > ácido silicotungstico > ácido fosfomolíbdico.



Figura 2.31: Perfis de TPD de NH₃ dos ácidos fosfotungstico, silicotungstico e fosfomolíbdico. (Adaptado de SHEN *et al.*, 2012)

<u> </u>			
Acido	Posição do pico (°C)	[NH ₃] (mol NH ₃ /mol Cat.)	Acidez total (mol NH_3 /mol Cat.)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	329	4,12	5,40
	625	1,28	
H ₃ PSi ₁₂ O ₄₀	228	2,96	4,02
	388	1,06	
H ₃ PM0 ₁₂ O ₄₀	224	2,68	3,52
	363	0,84	

Tabela 2.8: Acidez dos heteropoliácidos baseada em TPD de NH₃ (Adaptado de SHEN *et al.*, 2012)

KIM *et al.* (2012) relacionaram cada pico de dessorção de amônia aos hidrogênios e aos diferentes tipos de oxigênios presentes na estrutura de um heteropoliácido. Segundos os autores, os picos entre 100-200 °C representam a dessorção da amônia ligada aos átomos de hidrogênio, os picos entre 200-465 °C representam a dessorção da amônia ligada aos átomos de oxigênios presentes no poliânion e os picos entre 465-600 °C são referentes a dessorção da amônia ligada aos átomos de oxigênio de ponte (localizados entre duas unidades Keggin).

b) Infravermelho de piridina

A adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelho, ao contrário dos outros métodos de medidas de acidez, permite distinguir os sítios ácidos Lewis dos sítios ácidos de Brønsted, além de sua força.

Através dos espectros gerados a diferentes temperaturas, na faixa de frequência de 1400 a 1600 cm⁻¹, é possível determinar a existência desses sítios ácidos nos catalisadores. A piridina exibe vibrações distintas nessa faixa de absorção e com isso pode-se distinguir os sítios de Brønsted (banda a 1540 cm⁻¹), os sítios de Lewis (banda a 1450 cm⁻¹) e a soma desses dois sítios ativos (banda a 1490 cm⁻¹) (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

A Figura 2.32 apresenta os espectros de infravermelho de piridina dos catalisadores sintetizados por Dias et al. (2004) em seu estudo sobre o efeito da inserção de césio na estrutura do ácido fosfotungstico. A adsorção de piridina nos heteropoliácidos não altera suas bandas características. Porém, esse grupo identificou bandas características da presença do íon piridínio – na região entre 1400-1700 cm⁻¹ – e das ligações de hidrogênio da piridina – na faixa de 1439-1586 cm⁻¹. As bandas presentes entre essas duas regiões podem sofrer contribuições dessas duas formas de adsorção de piridina.

Dias e seus colaboradores (2004) observaram que a banda a 1540 cm⁻¹ diminui em intensidade à medida que o teor de Cs aumenta e praticamente desaparece para o catalisador Cs₃PW. Também observaram a presença das bandas 1439 e 1488 cm⁻¹ nos catalisadores Cs₃PW e Cs_{2.5}H_{0.5}PW e apenas a presença dessa última banda para os CsH₂PW e Cs₂HPW. Desse modo, os autores puderam concluir que a presença de prótons residuais no catalisador Cs₃PW origina exclusivamente sítios ácidos de Lewis, enquanto que para os demais sólidos há a presença dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.



Comprimento de onda (cm⁻¹)

Figura 2.32: Espectros de infravermelho de sólidos a base de H₃PW₁₂O₄₀ trocados com Cs após a adsorção de piridina (Adaptado de DIAS *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

O presente capítulo tem como propósito apresentar os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste estudo, detalhando os métodos de preparo e de caracterização dos catalisadores, bem como os sistemas reacionais empregados.

3.1 - Síntese dos catalisadores

Os compostos base para o desenvolvimento deste trabalho – os ácidos hidratados fosfomolíbdico $(H_3[P(Mo_3O_{10})_4]\cdot xH_2O)$ e fosfotungstico $(H_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot xH_2O)$ – foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, ambos com pureza de 99,9 %.

Os suportes, o óxido de alumínio em pellet e a MCM-41 (CTF-04), são amostras comerciais, fornecidos pela Basf e pela Tianjin Chemist Scientific Ltda, respectivamente. Quanto aos solventes orgânicos, o metanol e o dimetilsulfóxido (DMSO) foram obtidos da Sigma-Aldrich, já a acetona (propanona) da Tedia LTDA.

3.1.1 - Heteropoliácidos puros

Para os testes em meio homogêneo, os sólidos HPW e HPMo foram previamente calcinados nas seguintes condições: temperatura de 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, por 3 h e vazão de ar igual a 60 mL.min⁻¹. Já para os testes em meio heterogêneo, os heteropoliácidos foram modificados com césio e/ou vanádio suportados e os compostos puros suportados em MCM-41 ou Al₂O₃. Os procedimentos de preparo destes sólidos serão apresentados a seguir.

3.1.2 – Heteropoliácidos modificados

A síntese do ácido fosfotungstico modificado com césio (H_{0,5}Cs_{2,5}[P(W₃O₁₀)₄] - HCsPW) foi realizada segundo a metodologia descrita por LI *et al.* (2006), por precipitação, a partir das soluções aquosas de HPW e carbonato

de césio (Cs₂CO₃), em quantidades estequiométricas, sob agitação. 10 g de H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O foram solubilizados em 100 mL de água destilada, a 50°C por 30 min, sob constante agitação. Nesta solução, foi adicionado, gota a gota, 30 mL de uma solução de Cs₂CO₃ a 0,15 mol·L⁻¹, sob agitação vigorosa à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de um evaporador rotativo, onde permaneceu em rotação por 20 h para perfeita homogeneização da mistura. Após este tempo, a mistura foi aquecida até 80 °C, sob vácuo, para a evaporação da água. Após o processo de secagem, o resíduo foi levado para aquecimento em estufa a 110 °C por 12 h. Por fim, o sólido foi calcinado nas condições relatadas anteriormente.

As modificações no ácido fosfomolíbdico foram realizadas de acordo com as metodologias apresentadas por CASARINI *et al.* (1983), para a inserção de vanádio, e por LI *et al.* (2006), para a inserção de césio, resultando no seguinte sal: H_{0,1}Cs_{2,5}(VO)_{0,2}[P(Mo₃O₁₀)₄] - HCsVPMo. Após a adição de Cs, realizada segundo os procedimentos descritos anteriormente, o vanádio foi adicionado ao sólido a partir da mistura da solução aquosa de VOCl₂ (0,1 mol·L⁻¹), em quantidades estequiométricas, sob agitação vigorosa por 20 h, a 50 °C, em um evaporador rotativo. Após esse tempo, a mistura foi aquecida até 80 °C, sob vácuo, para a evaporação da água. Após o processo de secagem, o resíduo foi levado a estufa (110 °C) por 12 h. Por fim, o sólido foi calcinado nas condições relatadas anteriormente.

Antes da inserção do vanádio, o precursor deste metal (VOCl₂) foi sintetizado a partir da reação entre óxido de vanádio e ácido clorídrico. 15 g de V₂O₅ foram dissolvidos a quente em 50 mL de HCl (30% m/m) sob refluxo, por 6 h. Em seguida a mistura foi filtrada a vácuo, para separar o V₂O₅ não dissolvido e o teor de VOCl₂ foi determinado por pesagem.

3.1.3 - Heteropoliácidos suportados

O ácido fosfotungstico puro foi suportado em MCM-41 e em pellets de Al₂O₃. Já o ácido fosfotungstico modificado foi suportado apenas em MCM-41, todos de acordo com a metodologia apresentada por KOZHEVNIKOV *et al.* (1996) e LIU *et al.* (2014). Com base nestes estudos, foi usado um percentual de 50% em peso para a impregnação do HPA nos suportes, tendo como solvente o metanol (0,5g HPA/30mLMeOH). A impregnação em ambos suportes foi realizada em rotavapor sob agitação constate por 24 h. Em seguida, a suspensão foi evaporada, sob vácuo, à 60°C. Após o processo de secagem, o resíduo foi levado a estufa (110 °C) por 12 h e, em seguida, calcinado nas condições referidas no item 3.1.1.

Na Tabela 3.1 são apresentados todos os catalisadores sintetizados neste trabalho e a nomenclatura que será usada nos demais capítulos. O ácido fosfomolibdico modificado (Cs e V) e suportado em MCM-41, presente nessa tabela, foi cedido pela Dr^a. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, membro do Centro de Caracterização em Nanotecnologia do Instituto Nacional de Tecnologia (CENANO-INT). Cabe ressaltar, que este sólido foi sintetizado da mesma forma que os demais catalisadores deste estudo.

Catalisador	Nomenclatura
$H_3[P(W_3O_{10})_4]$	HPW
H0,5Cs2,5[P(W3O10)4]	HCsPW
H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄] suportado em MCM-41	HPW/MCM
H _{0,5} Cs _{2,5} [P(W ₃ O ₁₀) ₄] suportado em MCM-41	HCsPW/MCM
H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄] suportado em Al ₂ O ₃	HPW/ Al ₂ O ₃
$H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$	НРМо
$H_{0,1}Cs_{2,5}(VO)_{0,2}[P(Mo_3O_{10})_4]$	HCsVPMo
H _{0,1} Cs _{2,5} (VO) _{0,2} [P(Mo ₃ O ₁₀) ₄] suportado em MCM-41*	HCsVPMo/MCM

Tabela 3.1: Catalisadores e suas nomenclaturas.

*Sólido cedido pela Dr^a. Fabiana M. T. Mendes (INT).

3.2 - Caracterização dos catalisadores

3.2.1 - Composição química

Com a finalidade de determinar a composição química dos catalisadores sintetizados foram realizadas análises de fluorescência de raios X (FRX) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os ensaios de FRX foram conduzidos em um espectrômetro Rigaku, modelo Primini, e as amostras analisadas sob a forma de pastilhas. Na preparação das pastilhas uma pequena quantidade de catalisador foi distribuída sobre a superfície do porta amostra e fixadas neste com a ajuda de um filme de polipropileno. No fim da análise a massa de catalisador foi recuperada. Já os ensaios de EDS foram realizados por microanálise em equipamento da Hitachi modelo TM-1000 munido de detector de energia dispersiva de raios X (EDS). O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra.

3.2.2 - Análise estrutural

3.2.2.1 - Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi aplicada neste estudo a fim de determinar as fases cristalinas dos compostos sintetizados e verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos mesmos. As medidas de difração foram executadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuK α (30 kV e 15 mA). A faixa de análise foi de 2 \leq 2 $\theta \leq$ 90° com passo de 0,05°, utilizando tempo de contagem de 1 segundo por passo. Para os sólidos suportados em MCM-41 foi realizada a difração de raios X em baixo ângulo (0,5 a 5°) no difratômetro Rigaku Dmax 2200 do Núcleo de Catálise do Programa de Pósgraduação em Engenharia Química da COPPE-UFRJ. A identificação das fases

cristalinas foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

3.2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourir (FTIR) foram obtidos com o propósito de corroborar as demais análises estruturais e assim verificar as alterações na estrutura dos heteropoliácidos.

Um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo PRESTIGE-21, foi usado para obter os espectros de FTIR. As amostram foram preparadas a partir da diluição de 3% (m/m) sólido em KBr (agente dispersante), e as análises obtidas na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Contudo, os resultados apresentados no trabalho se restringem a faixa de 1500 a 400 cm⁻¹, região que apresenta as bandas características associadas às estruturas dos materiais em estudo.

3.2.3 - Análise textural e morfológica

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N₂. As análises foram realizadas num equipamento da Micromeritics, modelo TriStar 3000, do Laboratório de Tecnologias Verdes – GREENTEC. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico de poros e o diâmetro médio de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 300 °C, sob vácuo de 5x10⁻³ torr, por um período de 24 h. Em seguida, as amostras foram pesadas e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, em diferentes pressões parciais de N₂.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Hitachi modelo TM-3030, utilizando detector de emissão do elétron secundário. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 200 e 1000 vezes.

3.2.4 – Análise térmica

Com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos catalisadores foram realizadas medidas termogravimétricas, em um equipamento de análise térmica TG-DTA, modelo SDT-Q600 da TA Instrument. As análises dos sólidos puros (HPMo e HPW) foram realizadas no LabTecH, sob as seguintes condições: a rampa de aquecimento foi de 10 °C·min⁻¹, a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, sob vazão de ar sintético de 50 mL·min⁻¹. As análises dos sólidos modificados foram realizadas no Laboratório da Divisão de Catálise e Processos Químicos (DICAP) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), em um equipamento de análise térmica TG-DTA, modelo SDT-Q600 da TA Instrument, nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, a partir da temperatura ambiente até 700 °C, sob vazão de ar sintético de 100 mL·min⁻¹.

3.2.5 - Acidez

O perfil da força ácida dos catalisadores utilizados na etapa de oxidação foi obtido a partir da dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia, utilizando um espectrômetro de massas QMG-200 Prisma Plus (Pfeiffer), com base nos estudos de BRAGA *et al.* (2012), SHEN *et al.* (2012) e KIM *et al.* (2012)

Primeiramente, a amostra (cerca de 300 mg) passou por uma etapa de prétratamento a 150 °C por 30 min (com uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹), sob vazão de He (30 mL·min⁻¹), e, em seguida, resfriadas até 70 °C. Após esta etapa, a adsorção de amônia foi conduzida a 70 °C sob fluxo de uma mistura de 4 % de NH₃ em He (30 mL·min⁻¹) por 30 min. Logo depois, a amostra foi aquecida a 100 °C (20 °C·min⁻¹), sob vazão de He (30 mL·min⁻¹), onde permaneceu por 1 h, e resfriada até a temperatura ambiente. Por fim, a dessorção da NH₃ ligada quimicamente a amostra foi realizada através do aquecimento, sob fluxo de He, até 800 °C a uma taxa de 20 °C·min⁻¹ e a sua quantificação foi feita através do acompanhamento da razão massa/carga = 15.

3.3 - Ensaios catalíticos

3.3.1 - Desidratação da frutose a HMF

Os ensaios da desidratação da frutose a HMF foram conduzidos em dois sistemas reacionais distintos. Deste modo, a etapa de desidratação foi separada em dois blocos. No primeiro bloco, as reações foram realizadas em meio aquoso com a presença de acetona como co-solvente. No segundo bloco, as reações foram conduzidas em meio orgânico, tendo o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente.

3.3.1.1 – Desidratação da frutose a HMF em meio aquoso

Os ensaios da desidratação em meio aquoso foram conduzidos em reator batelada, modelo 4848 da Parr Instruments (Figura 3.1), composto por um reator de aço com capacidade de 400 mL, equipado com sistemas de agitação mecânica e aquecimento, além de amostradores de gases e líquidos. Água e água/acetona, na proporção volumétrica de 1:1, foram usados como meio reacional destes ensaios, sempre com um volume total de 200 mL, sob pressão autógena.



Figura 3.1: Reator batelada da Parr, modelo 4848.

Os testes catalíticos de desidratação em meio aquoso foram realizados em dois subconjuntos de experimentos distintos: testes em meio homogêneo – utilizando os catalisadores HPW, HPW calcinado e HPMo – e testes em meio heterogêneo – usando o catalisadores HCsPW e HPW/MCM.

a) Ensaios em meio homogêneo

Os testes em meio homogêneo serviram como base para os testes em meio heterogêneo. Foram realizados com o intuito de discernir qual dos ácidos (HPW ou HPMo) seria mais apropriado para a síntese do HMF. Deste modo, os ensaios foram realizados tanto em meio aquoso, quanto na presença de acetona como cosolvente, usando ambos os ácidos. A agitação e tempo reacional foram fixados em 450 rpm e 120 min, respectivamente, e foram variadas a concentração de frutose, a relação mássica entre catalisador e substrato e a temperatura. As condições reacionais destas reações estão descritas na Tabela 3.2. Durante o tempo reacional, alíquotas foram coletadas a cada 15 min.

Ensaio	Catalisador	Frutose (g.L ⁻¹)	Cat:Sub (Massa)	Temperatura (°C)	Meio reacional	Pressão (bar) ^d
1	HPW	125	01:25	180	Água	8,8
2	НРМо	125	01:25	180	Água	8,6
3	HPW	125	01:25	180	Água:Acetona	16,4
4	HPW	50	01:10	120	Água:Acetona	3,7
5	HPW ^c	50	01:10	120	Água:Acetona	3,8
6	HPW	50	01:10	180	Água:Acetona	16,2
7	HPW ^c	50	01:10	180	Água:Acetona	16,7
8	HPW ^c	50	01:05	180	Água:Acetona	16,3
9 a	HPWc	50	01:10	180	Água:acetona	38,0

Tabela 3.2: Condições reacionais dos ensaios de desidratação da frutose.

^a Ensaio realizado a pressão inicial de 20 bar de N₂; ^c calcinado; ^d pressão autógena.

As condições apresentadas na Tabela 3.2 foram escolhidas com base nos trabalhos encontrados na literatura que utilizam heteropoliácidos para a desidratação de hexoses. Um resumo desses estudos pode ser visto na Tabela 2.6, no capítulo anterior.

b) Ensaios em meio heterogêneo

O ácido fosfotúngstico com átomos de hidrogênios trocados por césio (H_{0,5}Cs_{2,5}PW₁₂O₄₀ - HCsPW) e os sistemas suportados em MCM-41 foram utilizados nas reações em meio heterogêneo, também usando a acetona como co-solvente.

Primeiramente, foram conduzidos os ensaios difusionais, a fim de verificar a partir de qual agitação o sistema está em regime cinético e usá-la nos ensaios seguintes. Assim, variou-se apenas a agitação mecânica do sistema (500, 700 e 900 rpm) e o tempo reacional, com coletas de alíquotas reacionais a cada 15 mim, por 60 min. As demais condições reacionais foram fixadas em 46 g.L⁻¹ de frutose, razão mássica de catalisador:substrato de 1:18,4 e 241 °C. Tabela 3.3 apresenta as condições reacionais dos ensaios de difusão.

	Temperatura	Cat:Sub	Frutose	Rotação
Ensaio	(°C)	(m/m)	(g.L ⁻¹)	(rpm)
10	214	01:18,4	46	500
11	214	01:18,4	46	700
12	214	01:18,4	46	900

Tabela 3.3: Condições reacionais dos ensaios difusionais.

A partir dos resultados dos ensaios de difusão (Tabela 3.3), fixou-se a rotação do sistema em 700 rpm e 20 bar de N₂ de pressão inicial, e assim buscouse avaliar a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos no sistema água:acetona, a fim de buscar o sólido mais ativo e seletivo para a produção de HMF. As condições reacionais desses testes são apresentadas na Tabela 3.4.

Ensaio	Catalisador	Cat:Sub (Massa)	Frutose (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)
13	HCsPW	01:10	50	180
14	HPW/MCM	01:10	50	180
15	HCsPW/MCM	01:10	50	180

Tabela 3.4: Condições reacionais dos ensaios em reator batelada tipo Parr.

Condições reacionais: 20 bar de N₂; 700 rpm.

3.3.1.2 – Desidratação da frutose a HMF em DMSO

A desidratação da frutose em meio orgânico foi realizada com o intuito de avaliar a ação dos heteropoliácidos, suportados ou não, em DMSO. Os ensaios reacionais foram realizados em reator de vidro (100 mL), equipado com um condensador de refluxo, banho de óleo com um controle termostático de temperatura e um sistema de agitação magnética, de acordo com a Figura 3.2. Assim como o sistema aquoso, buscou-se avaliar a ação dos catalisadores a base de ácido fosfotungstico e as principais variáveis reacionais da etapa de desidratação em meio orgânico – temperatura e razão mássica de catalisador:substrato. A concentração de frutose, volume de solvente, agitação e tempo reacional foram fixados em 25 g.L⁻¹, 20 mL, 400 rpm e 120 min, respectivamente. Este ponto de partida foi obtido a partir dos ensaios em meio aquoso. As demais condições reacionais deste grupo de reações estão descritas na Tabela 3.5. Durante o tempo reacional, alíquotas foram coletadas em tempos variados.



Figura 3.2: Representação do sistema reacional da desidratação em meio orgânico.

Ensaio	Catalisador	Cat:Sub (Massa)	Temperatura (°C)
1	-	-	120
2	MCM-41	0,05 g ^a	120
3	HPW	01:10	120
4	HCsPW	01:10	120
5	HPW/MCM	01:10	120
6	HPW/MCM	01:10	100
7	HPW/MCM	01:10	140
8	HPW/MCM	01:30	120
9	HPW/MCM	01:50	120
10 ^b	HPW	01:02	120

Tabela 3.<u>5: Condições reacionais dos ensaios de desidratação da frutose em</u> DMSO.

a: massa de MCM-41 correspondente aos ensaios com HPW/MCM-41; b: ensaio realizado afim de reproduzir relatos da literatura.

3.3.2 - Oxidação do HMF a FDCA

Os primeiros ensaios catalíticos de oxidação do HMF a FDCA foram conduzidos com a finalidade de avaliar a atividade catalítica dos ácidos fosfomolíbdico puro, calcinado, e o modificado com césio e vanádio nesta reação. Os testes foram realizados de acordo com a condição padrão da síntese de FDCA utilizando metais nobres como catalisadores. Assim, os ensaios de 1 a 4 (Tabela 3.6) foram conduzidos em reator batelada pressurizado com ar (50 bar), sob agitação mecânica (700 rpm), e volume reacional de 150 mL. Os ensaios 1 e 2 foram realizados na presença de base homogênea, hidróxido de sódio, com proporção molar de substrato:base igual a 1:4.

Após estes testes, os demais ensaios foram baseados nas condições experimentais utilizadas na oxidação de álcoois na presença de heteropoliácidos abordadas no Capítulo 2, seção 2.4. Com isso, buscou-se avaliar a atividade dos diferentes sólidos sintetizados para a oxidação do HMF, bem como a ação de agentes oxidantes – peróxido de hidrogênio, H₂O₂, e terc-butil-hidroperóxido (TBHP), C₄H₁₀O₂ – e de outros meios reacionais – metanol, acetonitrila e DMSO. O sistema reacional utilizado foi o mesmo apresentado na Figura 3.2. A Tabela 3.6

apresenta as condições reacionais usadas nos experimentos de oxidação em batelada.

Ensaio	Catalisador	HMF	Cat:Sub	Temperatura	Solvente	Agente	Sub:Ag.Oxid.	Pressão de Ar
		(mol.L ⁻¹)	(Massa)	(°C)		oxidante	(Mol)	(bar)
1	HPMo	1.10-3	01:10	100	Água	Ar + NaOH	1:4	50
2	HCsVPMo	1.10-3	01:10	100	Água	Ar + NaOH	1:4	50
3	HCsVPMo	0,5	01:10	80	Metanol	Ar	-	50
4	HCsVPMo	0,5	01:10	80	Metanol	$Ar + H_2O_2$	1:4	50
5	HPMo	0,5	01:10	60	Metanol	H_2O_2	1:4	-
6	HCsVPMo	0,5	01:10	60	Metanol	H_2O_2	1:4	-
7	HCsVPMo/MCM	0,5	01:10	60	Metanol	H_2O_2	1:4	-
8	HCsVPMo	0,5	01:10	60	Metanol	TBHP	1:4	-
9	HCsVPMo/MCM	0,5	01:10	60	Metanol	TBHP	1:4	-
10	HPW	0,5	01:10	60	Metanol	H_2O_2	1:4	-
11	HCsPW	0,5	01:10	60	Metanol	H ₂ O ₂	1:4	-
12	HCsVPMo	0,05	01:10	120	DMSO	Ar + TBHP	1:4	-

Tabela 3.6: Condições reacionais dos ensaios de oxidação do HMF em batelada.

Na tentativa de conseguir oxidar o HMF com os sólidos propostos neste trabalho, foram realizados ensaios em meio contínuo simulando as condições de oxidação de outros catalisadores da literatura. Para isto, os sólidos deveriam ser peletizados, no entanto, as várias tentativas de peletizar os ácidos suportados na MCM-41 não foram bem-sucedidas. Portanto, o ácido fosfotungstico foi suportado em Al₂O₃ comercial já peletizada.

A oxidação do HMF a FDCA em sistema contínuo foi realizada em um reator de leito fixo (Inconel 625), utilizando uma solução de HMF a 1 % em massa. Uma bomba Eldex (modelo 1SM) foi utilizada para alimentar a unidade reacional e a vazão (0,041 mL/min) foi ajustada a fim de obter uma velocidade espacial, WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 2 h⁻¹. A velocidade espacial representa a massa de reagente alimentado por hora dividida pela massa de catalisador, que foi igual a 1,25 g. A Tabela 3.7 apresenta as demais condições reacionais destes ensaios e a Figura 3.3, um esquema do sistema reacional.

Tabela 3.7: Condições reacionais dos ensaios de oxidação do HMF em sistema co<u>ntínuo.</u>

Ensaio	Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Agente oxidante
13	HPW/Al ₂ O ₃	Metanol	80	Ar (50 bar)
14	HPW/Al ₂ O ₃	DMSO	80	Ar (50 bar)
15	HPW/Al ₂ O ₃	DMSO	80	Ar (50 bar) + TBHP*

* HMF:TBHP = 1:4 (mol).



Figura 3.3: Representação da unidade catalítica de sistema contínuo.

3.4 - Metodologia analítica

A literatura apresenta vários métodos analíticos para a identificação e quantificação de açúcares e dos compostos presentes nas reações de desidratação e oxidação abordadas neste trabalho, sendo a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a técnica mais indicada para tal análise.

3.4.1 - Desidratação da frutose a HMF

Estudos anteriores reportaram a presença dos ácidos fórmico e levulínico, além do HMF, como produtos quantificáveis da desidratação de hexoses a HMF. As huminas também são obtidas em quantidades significativas neste processo, porém ainda não há na literatura um método eficiente para quantifica-las.

A metodologia analítica foi estabelecida com base nos estudos de ROMÁN-LESHKOV e DUMESIC (2009) e MOREAU et al. (1996). Após a realização dos ensaios as alíquotas foram diluídas (50 vezes) e filtradas (filtro Millex - 0,22 μm) e, em seguida, analisadas em HPLC Shimadzu Prominence (Figura 3.4), com coluna Aminex HPX-87H, acoplado a detectores de índice de refração (RID) e de arranjo de fotodiodo (DAD). As condições operacionais utilizadas para as análises são especificadas na Tabela 3.8.



Figura 3.4: Aparelho de HPLC (Fabricante: Shimadzu).

Variável	Valor
Fase móvel	0,01 M H ₂ SO ₄
Vazão da fase móvel	1,0 mL·min ⁻¹
Temperatura da coluna	40 °C
Tempo de análise	30 min

Tabela 3.8: Condições operacionais do HPLC.

A determinação quantitativa da concentração dos principais compostos presentes no meio reacional foi obtida a partir da curva de calibração estabelecida para os compostos: frutose, ácido fórmico, ácido levulínico e HMF. A frutose foi quantificada através do RID e os demais compostos pelo DAD em diferentes comprimentos de onda (ácido fórmico - 208 nm; ácido levulínico - 190 nm; HMF - 268 nm), uma vez que a região de máxima absorção varia de acordo com a natureza dos compostos. Cromatogramas representativos de um dos pontos da curva de calibração são apresentados na Figura 3.5.



monitorados na desidratação da frutose.

3.4.2 - Oxidação do HMF a FDCA

Na literatura são encontrados poucos métodos analíticos para a identificação e quantificação dos compostos presentes na oxidação do HMF a FDCA. Contudo, assim como a desidratação da frutose, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é a técnica mais aplicada para tal fim. Com base em estudos anteriores, os compostos intermediários da reação foram identificados. Dentre destacam-se principais 0 HFCA (ácido 5-hidroximetil-2eles. como furanocarboxílico), DFF (2,5-diformilfurano) FFCA (ácido 5-formil-2е furanocarboxílico).

A metodologia analítica foi estabelecida com base no estudo de GUPTA *et al.* (2011). Após a realização dos ensaios, as alíquotas foram diluídas (2,5 vezes) em uma mistura 1:1 de metanol e água e filtradas (filtro Millex - 0,22 μm) antes de serem analisadas em HPLC (Shimadzu) com coluna Aminex HPX-87H, acoplado a detectores de índice de refração (RID) de arranjo de fotodiodo (DAD). As condições operacionais utilizadas para as análises foram as mesmas especificadas na Tabela 3.9.

A determinação quantitativa da concentração dos compostos presentes na oxidação do HMF a FDCA foi obtida a partir da curva de calibração estabelecida para todos os compostos (HMF, HFCA, DFF e FDCA) utilizando o DAD em diferentes comprimentos de onda (HMF - 268 nm; HFCA - 258 nm; DFF - 288 nm; FFCA - 281 nm; FDCA - 260 nm), uma vez que a região de máxima absorção varia de acordo com a natureza dos compostos. Cromatogramas típicos de um dos pontos da curva são apresentados na Figura 3.6.



Figura 3.6: Cromatogramas representativos de um ponto da curva de calibração dos compostos monitorados na oxidação do HMF.

3.5 - Tratamento de dados

As concentrações dos compostos presentes no sistema reacional utilizadas no tratamento de dados foram calculadas a partir dos resultados das análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3.5.1 – Desidratação da frutose

A conversão da frutose (C_F), para reações em meio aquoso e meio orgânico, foi calculada através da equação 3.1.

$$C_F(\%) = \frac{Mols \ de \ frutose \ reagidos}{Mols \ de \ frutose \ iniciais} \cdot 100 \quad (Eq. 3.1)$$

A seletividade (SHMF) e rendimento (RHMF) para o HMF foram calculados conforme as equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$S_{HMF}$$
 (%) = $\frac{Mols \ de \ HMF \ produzidos}{Mols \ de \ frutose \ reagidos} \cdot 100$ (Eq. 3.2)

$$R_{HMF} (\%) = \frac{Mols \ de \ HMF \ produzidos}{Mols \ de \ frutose \ iniciais} \cdot 100 \quad (Eq. 3.3)$$

3.5.2 - Oxidação do HMF

A conversão do 5-hidroximetilfurfural (Смнг), para reações de oxidação do mesmo a FDCA, foi calculada através da equação 3.4.

$$C_{HMF} (\%) = \frac{Mols \ de \ HMF \ reagidos}{Mols \ de \ HMF \ iniciais} \cdot 100 \quad (Eq. 3.4)$$

A seletividade (S_x) e rendimento (R_x) para os intermediários de reação e para o FDCA foram calculados conforme as equações 3.5 e 3.6, respectivamente, onde x pode representar os seguintes compostos: HFCA, DFF, FFCA, FDCA.

$$S_x(\%) = \frac{Mols \ de \ x \ produzidos}{Mols \ de \ HMF \ reagidos} \cdot 100 \ \therefore \ x = HFCA, DFF, FFCA, FDCA \quad (Eq. 3.5)$$

$$R_{x}(\%) = \frac{Mols \ de \ x \ produzidos}{Mols \ de \ HMF \ iniciais} \cdot 100 \ \therefore \ x = HFCA, DFF, FFCA, FDCA \quad (Eq. 3.6)$$

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussões referentes à caracterização físico-química dos catalisadores homogêneos e heterogêneos sintetizados durante a realização deste estudo, bem como, os resultados dos ensaios de desidratação da frutose e oxidação do 5-hidroximetilfurfural, utilizando os heteropoliácidos.

4.1 - Caracterização dos catalisadores

4.1.1 - Composição química

A determinação da composição química dos heteropoliácidos puros (na forma anidra) e modificados, usando a técnica de fluorescência de raios (X), não foi precisa e por isso tais resultados foram desconsiderados. Contudo, a quantificação do teor mássico dos catalisadores suportados através dessa técnica foi realizada com sucesso. Esta relação foi calculada com base nos teores mássicos de WO₃, componente principal do ácido fosfotungstico, e SiO₂, para a MCM-41, ou Al₂O₃, para a alumina. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.1, percebe-se que os teores nominal e real para os catalisadores suportados ficaram bastante próximos, evidenciando a eficácia do método de impregnação. As pequenas divergências estão diretamente relacionadas com perdas durante o preparo.

	HPA/Suporte				
Catalisador	(% em massa)				
	Nominal	Real			
HPW/MCM	50	49			
HPW/Al ₂ O ₃	30	28			
HCsPW/MCM	50	45			

Tabela 4.1: Razão mássica dos catalisadores suportados.

A composição química dos sólidos também foi determinada através das análises por EDS, cujos resultados apresentaram-se consistentes com o valor nominal, considerando que esta análise é semiquantitativa e uma pequena variação do teor real é aceitável. Para o HCsVPMo, o teor de vanádio não pode ser quantificado, o que pode ser compreensível visto que o teor deste metal no heteropoliácido é muito baixo – apenas 0,4% da massa referente a 1 mol do HCsVPMo. Estes resultados estão expostos na Tabela 4.2. Por mais que esta técnica seja semiquantitativa, os teores de contra cátions determinados através dela para os heteropoliácidos modificados com césio e/ou vanádio foram confirmados pelas demais técnicas de caracterização, como será visto a seguir.

		W ou Mo/P		Cs/P		V/P	
Catalisador	Fórmula molecular	Nominal	Real	Nominal	Real	Nominal	Real
HPW	$H_3[P(W_3O_{10})_4]$	12	11	-	-	-	-
HCsPW	$H_{0,5}Cs_{2,5}[P(W_3O_{10})_4]$	12	12	2,5	2,5	-	-
НРМо	$H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$	12	13	-	-	-	-
HCsVPMo	$H_{0,1}Cs_{2,5}(VO)_{0,2}[P(Mo_3O_{10})_4]$	12	11	2,5	2,3	0,2	0,0

Tabela 4.2: Razão atômica entre os componentes dos catalisadores.

4.1.2 - Análise termogravimétrica

Os resultados das análises térmicas dos heteropoliácidos puros (HPW e HPMo) e modificados (HCsPW e HCsVPMo) são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

O perfil apresentado pelos sólidos puros (HPW e HPMo) é típico dos heteropoliácidos de estrutura Keggin (FOURNIER *et al.*, 1992). Para estes compostos, observa-se uma primeira perda de massa até 200 °C, relacionada a eliminação da água de hidratação – responsável pela cristalização desses sólidos – e a presença de picos endotérmicos no DTA. Após essa temperatura, os heteropoliácidos se encontram em seu estado anidro até 400 °C.

A segunda perda de massa ocorre entre 400-500 °C e é relacionada à perda da água constitucional e a formação dos óxidos metálicos, ou seja, a estrutura Keggin foi rompida e os heteropoliácidos decompostos. Este processo de decomposição resulta na formação de picos exotérmicos no DTA ocasionadas pela liberação de energia. Após essa segunda queda, o perfil de perda de massa segue constante até o final da análise. Logo, de acordo com as análises térmicas, a calcinação dos sólidos HPW e HPMo foi realizada a 350 °C, ponto no qual pode-se afirmar que o ácido está na sua forma anidra.



Figura 4.1: Termogramas do ácido fosfotungstico puro e modificado.

Os resultados das análises termogravimétricas para os sólidos modificados com césio e/ou vanádio mostraram um perfil padrão de heteropoliácidos de estrutura Keggin trocados por esses contra cátions (LANGPAPE *et al.*, 1999; EOM *et al.*, 2014).



Figura 4.2: Termogramas do ácido fosfomolibdico puro e modificado.

Assim como os ácidos puros, os termogramas do HCsPW e do HCsVPMo apresentaram uma perda de massa antes de 200 °C, referente a eliminação da água de hidratação; porém, a massa perdida foi bem inferior à dos compostos usados em suas sínteses. Este fato está relacionado à troca parcial dos prótons (H⁺) por contra cátions, uma vez que o grau de hidratação dos heteropoliácidos é reduzido à medida que o H⁺ é trocado por outros elementos. Assim, a primeira perda de massa também é diminuída (EOM et al, 2014). Após 200 °C não houve perdas de massa e picos no DTA que representassem a decomposição dos ácidos em seus óxidos fundamentais. Logo, além da redução do grau de hidratação, a presença do césio e/ou vanádio torna os sólidos termicamente estáveis a maiores temperaturas, o que está de acordo com a literatura (LANGPAPE *et al.*, 1999; EOM *et al.*, 2014).

4.1.3 - Análise estrutural

As estruturas dos sólidos usados neste estudo foram investigadas através da difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

4.1.3.1 - Difração de raios X

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas dos catalisadores a base de ácido fosfotungstico, revelando o efeito da calcinação e da troca de parte dos prótons por césio sobre a estrutura do HPW.



Figura 4.3: Difratogramas de raios X dos catalisadores a base de ácido fosfotungstico.

O processo de calcinação não acarreta quaisquer modificações na estrutura cristalina do HPW. Os picos coincidem com os do ácido hidratado e estão em concordância com a literatura (JCPDS - #7521-25). Para todas as amostras, os picos principais no difratograma foram $2\theta = 10,5^\circ$, 18,3°, 23,7°, 26,1°, 30,2°, 35,6° e 38,8°, que são atribuídos aos heteropoliácidos de estrutura cúbica (FOURNIER *et al.*, 1992; LANGPAPE *et al.*, 1999).

Para o ácido fosfotungstico modificado com césio (HCsPW), os picos de difração apresentaram uma significativa redução de intensidade, em conjunto com um pequeno deslocamento para ângulos maiores e alargamento. A literatura reporta esses fatos e os associa a um decréscimo no valor do parâmetro da rede cúbica, devido à inserção de césio na estrutura secundária – uma vez que a intensidade dos picos também depende da composição química de cada composto (DIAS *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2010) – contudo os valores dos parâmetros da rede cúbica não são citados.

O teor de prótons trocados não pode ser quantificado por DRX, mas de acordo com os difratogramas apresentados na literatura para diferentes teores de Cs, pode-se concluir que esse sólido apresenta um teor molar de césio maior que 2, pois há uma redução significativa da intensidade do pico característico do ácido livre, em $2\theta = 10,5$ ° (DIAS *et al.*, 2004; SRILATHA *et al.*, 2012). Logo, existe um indicativo para afirmar que a síntese desse catalisador foi bem-sucedida.

Os difratogramas do ácido fosfomolíbdico não calcinado, calcinado e do modificado com césio e vanádio são apresentados na Figura 4.4. Assim como o ácido fosfotungstico, o ácido fosfomolíbdico também apresentou os picos característicos da estrutura Keggin, porém de fase triclínica – ácido na sua forma hidratada – (H₃[P(Mo₃O₁₀)₄].14H₂O) – estando em concordância com o banco de dados JCPDS (#43-0317) (FOURNIER *et al.*, 1992; LANGPAPE *et al.*, 1999; NAGARAJU *et al.*, 2007).



Figura 4.4: Difratogramas de raios X dos catalisadores a base de ácido fosfomolibdico.

Em seu estudo sobre a estabilidade térmica dos heteropoliácidos a base de tungstênio e molibdênio, FOURNIER et al. (1992) relataram a dificuldade de se obter padrões de DRX reprodutíveis para o ácido fosfomolíbdico, pois este composto não se encontra em equilíbrio termodinâmico em temperaturas inferiores a 100 °C, diferentemente do ácido fosfotungstico, que apresenta a fase cúbica a temperatura ambiente.

De acordo com a Figura 4.4, o HPMo calcinado exibiu um difratograma diferente do ácido a temperatura ambiente. As linhas de difração sofreram um deslocamento para ângulos superiores e um alargamento dos picos, resultando em uma estrutura hexagonal (JCPDS #46-0482). A instabilidade do ácido fosfomolíbdico é amplamente relatada na literatura e é explicada pela sua grande capacidade de reabsorver água e voltar a sua forma hidratada, o que não ocorre com o ácido fosfotungstico (FOURNIER *et al.*, 1992; LANGPAPE *et al.*, 1999).

De acordo com a literatura, à medida que os prótons são substituídos por cátions, a fase cristalina do HPMo é modificada, passando a ser cúbica – fase correspondente à forma anidra desse ácido. Como o difratograma do HCsVPMo é muito similar aos dos HPW modificados, a literatura supõe que o HCsVPMo apresente a mesma estrutura cristalina, ou seja, cúbica. Além disso, para teores molares de césio menores que 2 há a coexistência de duas fases, cúbica e triclínica (LANGPAPE *et al.*, 1999; MENDES *et al.*, 2013). Deste modo, pode-se verificar que o teor de césio do sólido sintetizado está dentro do esperado, uma vez que o difratograma do HCsVPMo apresentou apenas a fase cúbica.

Com relação a inserção de vanádio no HPMo, é sabido que, por motivos de compensação de carga, a troca de prótons por átomos de V na estrutura secundária pressupõe a introdução de V na forma (VO)²⁺. Estas espécies exibem função semelhante à dos metais alcalinos na promoção da atividade catalítica dos heteropoliácidos e também são responsáveis pela redução da intensidade do pico característico do ácido livre, em 2 θ = 10,5 ° (LI et al. 2006). O alto grau de troca de prótons por átomos de Cs e/ou V nos heteropoliácidos avaliados neste estudo pode ser confirmado através de outra técnica, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico, puro e trocado com Cs, suportado em MCM-41. O difratograma da MCM-41 em baixo ângulo apresenta um pico acentuado a $2\theta = 2,2$ ° (1 0 0), resultante de uma forte reflexão, e um pico mais fraco $2\theta = 4,0$ °. De acordo com a literatura, este pico é resultante da combinação de três picos menos intensos atribuídos a reflexões da estrutura hexagonal desse sólido – (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) – (MA *et al.*, 2017). Este perfil não pode ser observado nesta análise devido à baixa sensibilidade do equipamento utilizado.

O padrão de DRX do ácido suportado na MCM-41 não apresenta reflexões correspondentes ao HPW, uma clara evidência da distribuição uniforme do mesmo sobre o suporte e alta dispersão, como descrito na literatura (JUAN *et al.*, 2007; CHEN, *et al.*, 2013). Nota-se também uma redução pronunciada da intensidade do pico $2\Theta = 2,2$ ° (1 0 0), característico da MCM-41, após a impregnação, indicando que houve um decréscimo da ordem de longo alcance deste suporte (MA *et al.*, *et al.*, *et al.*, 2007; CHEN, *et al.*, 2007; CHEN, *et al.*, 2013).
2017). No entanto, sua estrutura hexagonal foi mantida. Este perfil de difração também foi exibido pelo HCsPW/MCM, como pode ser visto na Figura 4.6.

As observações anteriores mostram que a ancoragem do ácido na MCM-41 pelo método de umidade incipiente, tendo o metanol como solvente, é eficaz na distribuição homogênea do heteropoliácido no suporte. O método de impregnação aquosa para cargas elevadas de HPW (> 20% em peso) sobre MCM-41, por exemplo, pode causar hidrólise de suporte e/ou uma distribuição não homogênea de espécies aniônicas sobre o mesmo (BRAGA *et al.*, 2012).



Figura 4.5: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico suportado em MCM-41.

Diferentemente do HPW/MCM, o ácido fosfotungstico modificado com césio e suportado em MCM-41 apresentou um difratograma com reflexões do HCsPW sobrepondo-se as do suporte, fato também relatado por PARIDA *et al.* (2010). Esses picos de difração mais intensos indicam uma menor dispersão, com a formação de cristalitos tridimensionais sobre a superfície da MCM-41. MENDES et al. (2013) também observaram, em seu estudo sobre a síntese de ácidos fosfomolibdico modificados (V e/ou Cs) e suportados na MCM-41, a presença de picos referentes ao HPMo apenas quando o césio estava presente no ácido. Deste modo, pode-se concluir que a modificação de heteropoliácidos com césio pode ocasionar a uma distribuição não homogênea do sólido sobre a superfície da MCM-41.



Figura 4.6: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico modificado com Cs suportado em MCM-41.

A Figura 4.7 apresenta o difratograma do ácido fosfotungstico suportado em alumina (HPW/Al₂O₃). Observa-se que, assim como o HPW/MCM, o heteropoliácido está bastante disperso na superfície do catalisador, uma vez que o perfil exposto pelo HPW/Al₂O₃ não exibe os picos característicos do heteropoliácido, indicando boa dispersão do HPW sobre o suporte. Os picos presentes nesse difratograma são referentes as reflexões da estrutura cúbica do Al₂O₃, em 2 Θ = 46,6° (4 0 0) e 66,7° (4 4 0) (JCPDS # 10-0425). Resultados semelhantes foram relatados por LIU *et al.* (2015) na impregnação do H4SiW₁₂O₄₀ em alumina e por QIN *et al.* (2016) na síntese do HPW/NH₂–Al₂O₃.



Figura 4.7: Difratogramas de raios X do ácido fosfotungstico suportado em alumina.

4.1.3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os espectros de FT-IR dos sólidos usados neste estudo. A partir da estrutura Keggin é possível encontrar quatro tipos distintos de oxigênio, responsáveis pelas bandas características dos heteropoliácidos desta classe, são elas: vas(P-Oa) (1080-1060 cm⁻¹); vas(X=Od) (990-960 cm⁻¹); v_{as}(X–O_b–X) (900-870 cm⁻¹) e v_{as}(X–O_c–X) (820-760 cm⁻¹), onde X representa os átomos de tungstênio ou molibdênio. O termo Oa refere-se ao átomo de O ligado aos átomos de P e X (oxigênios centrais), presentes no tetraedro central (PO₄) e nos octaedros (XO₆); O_d refere-se ao átomo de oxigênio terminal, responsável pelas interações entre as estruturas; Ob refere-se ao átomo de oxigênio que liga duas unidades de X₃O₁₃ (oxigênio de ponte externo); O_c refere-se ao átomo de oxigênio que liga duas unidades de XO₆, presentes na unidade X₃O₁₃ (oxigênio de ponto interno). A exata posição das bandas depende do grau de hidratação e da presença de contra cátions, resultado de modificações na estrutura dos heteropoliácidos (ESSAYEM et al. 2001; DIMITRATOS & VÉRCRINE, 2003; DIAS et al., 2004; LI et al., 2006; NAGARAJU et al., 2007; SRILATHA et al., 2012; EOM et al., 2014).



Figura 4.8: Espectros de FT-IR dos catalisadores a base de ácido fosfotungstico.

Modificações na estrutura Keggin, por inserção de metais ou devido a troca dos prótons por contra cátions, ocasionam, geralmente, deslocamentos das bandas características. A literatura reporta que de acordo com a natureza do contra cátion Mⁿ⁺ e a sua inserção na estrutura do heteropoliácido, pode-se observar um pequeno deslocamento das bandas características e, particularmente, uma possível divisão da banda u_{as}(X=O_d), vibração característica das espécies hidratadas (ESSAYEM *et al.*, 2001; DIAS *et al.*, 2004; SRILATHA *et al.*; 2012; EOM, *et al.*, 2014).

De acordo com a Figura 4.8, pode-se observar que os ácidos fosfotungstico puro, calcinado e trocado com césio apresentaram um espectro de FTIR comparável com os heteropoliácidos de estrutura Keggin. Para o HCsPW, é vista uma divisão na banda v_{as} (W=O_d), correspondente a inserção de Cs⁺ na estrutura do ácido fosfotungstico. De acordo com ESSAYEM *et al.* (2001) esta divisão corresponde a duas interações distintas. Os autores sugerem que a banda em 984 cm⁻¹ (Tabela 4.2) é resultado da ligação de hidrogênio que ocorre entre o W=O_a e prótons residuais H⁺(H₂O)_n, enquanto que a banda em 992 cm⁻¹ é resultado da interação entre o W=O_a e os contra cátions (Cs⁺). Para DIAS *et al.* (2004), a interação mais fraca entre o W=O_a e o Cs⁺ causa um fortalecimento da ligação dupla W=O_a, o que resulta na mudança da banda para uma frequência mais alta. A Figura 4.9 apresenta os espectros de FT-IR do ácido fosfomolíbdico puro, calcinado e trocado com césio e vanádio. Através desta análise pode-se afirmar que esses sólidos exibiram um espectro padrão análogo ao dos heteropoliácidos a base de molibdênio de estrutura Keggin (LI *et al.*, 2006).



Figura 4.9: Espectros de FT-IR dos catalisadores a base de ácido fosfomolíbdico.

A inserção de vanádio na estrutura dos heteropoliácidos pode ser realizada na estrutura primária – como por exemplo, pela troca de um átomo de Mo por um de V – ou na estrutura secundária na forma de VO²⁺, atuando como um contra cátion (CASARINI *et al.*, 1993). Neste estudo, almeja-se a inserção de vanádio na estrutura secundária do ácido fosfomolíbdico.

De acordo com a Figura 4.9, pode-se perceber que a estrutura primária do ânion de Keggin foi preservada após a inserção do vanádio, uma vez que não houve nenhuma modificação nas bandas $v_{as}(P-O_a)$ e $v_{as}(Mo-O_d)$. Além disso, existiria um ombro em 1085 cm⁻¹, o que não foi observado para o sólido sintetizado neste trabalho (CASARINI *et al.*, 1993; DIMITRATOS & VÉRCRINE, 2003).

A troca de prótons por átomos de césio e vanádio (na forma VO²⁺) no ácido fosfomolíbdico provocou um deslocamento nas bandas associadas à estrutura secundária, estando de acordo com a literatura (MENDES *et al.*, 2013). A banda v_{as} (Mo=O_d) apresentou um pequeno descolamento, pois a mesma é a banda mais sensível ao grau de hidratação do sólido, uma vez que as ligações de hidrogênio referentes a hidratação diminuem a intensidade da ligação Mo=O, ocasionando redução na frequência das vibrações dessa banda para o ácido puro. Desse modo, essa pequena mudança na frequência desta banda é associada a troca dos prótons por outros cátions, neste caso césio e vanádio (Tabela 4.3).

Com base nos estudos da literatura, pode-se perceber que as modificações na estrutura secundária no ácido fosfomolíbdico não são bem perceptíveis utilizando o FTIR, ou seja, os espectros do ácido puro e do modificado são muito próximos. Análises de RMN-P são mais indicadas para a certificação das alterações pretendidas.

Catalisadores	Bandas características (cm ⁻¹)			
	$v_{as}(P-O_a)$	$\upsilon_{as}(X=O_d)$	$v_{as}(X-O_b-X)$	$v_{as}(X-O_c-X)$
HPW	1080	984	887	811
HCsPW	1078	992/984	887	805
НРМо	1062	960	870	794
HCsVPMo	1062	965	870	794

Tabela 4.3: Número de onda das bandas características dos heteropoliácidos (X = W ou Mo).

Os espectros de FT-IR dos sólidos suportados em MCM-41 e do suporte puro são apresentados na Figura 4.10. O espectro da MCM-41 apresentou uma banda larga entre 1300 - 1100 cm⁻¹, atribuída a uma vibração assimétrica das ligações Si-O-Si, e bandas menos intensas em 970 cm⁻¹ e 810 cm⁻¹, referentes a vibrações simétricas das ligações Si-O-Si e Si-OH, respectivamente (MA *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2014). Após a adição dos ácidos na MCM-41, nota-se uma redução das bandas características do suporte e algumas sobreposições, principalmente, na região entre 1000 e 700 cm⁻¹, com leve predominância das bandas características dos HPAs.



suportados em MCM-41.

A Figura 4.11 apresenta o espectro de FT-IR do HPW/Al₂O₃ e dos compostos puros. Na faixa de número de onda observada nesta figura, percebe-se, para o suporte, bandas característica do óxido de alumínio em 890 cm⁻¹ e 550 cm⁻¹, referentes as vibrações por estiramento dos grupos AlO₄ e AlO₆, uma vez que o íon alumínio possui diferentes estados de coordenação com o oxigênio em seus óxidos (NASCIMENTO, 2005; QUIN *et al.*, 2016). Estas observações podem ser estendidas ao HPW/Al₂O₃, uma vez que houve uma sobreposição de bandas do suporte com as do ácido, um indicativo da boa dispersão do HPW sobre o suporte. Esta mesma observação também foi realizada por QUIN *et al.* (2016).



Figura 4.11: Espectros de FT-IR do ácido fosfotungstico suportado em alumina.

4.1.4 - Análise textural e morfológica

A análise textural dos catalisadores a base de heteropoliácidos foi realizada através da técnica de fisissorção de N₂, visando à quantificação da área específica, volume e diâmetro médio de poro. A área específica foi determinada através da metodologia de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume e diâmetro médio de poros pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os resultados obtidos para as amostras calcinadas são apresentados na Tabela 4.4.

Amostro	Área	Volume de poros	Diâmetro médio
Amostra	(m ² ·g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	de poros (nm)
HPW	< 5	-	12,5
HCsPW	135	0,16	7,9
МСМ	996	1,03	2,8
HPW/MCM	350	0,16	6,0
HCsPW/MCM	410	0,37	4,4
Al ₂ O ₃	192	0,69	11,8
HPW/Al ₂ O ₃	128	0,38	15,1
НРМо	< 5	-	13,8
HCsVPMo	34	0,05	9,6
HCsVPMo/MCM ^a	427	0,44	3,4

Tabela 4.4: Análise textural dos catalisadores a base de heteropoliácidos

^aMENDES, et al., 2013.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.4, percebe-se um aumento significativo da área do HPW após a troca com césio e uma diminuição do diâmetro de poro. Estas mudanças são indicações que a troca dos prótons por átomos de Cs foi realizada com sucesso e que o teor molar deste elemento é o estimado (Cs_{2,5}), pois para teores menores do que 2 a área do ácido é inferior a 25 m²·g⁻¹ e para teores maiores do que 2,5 a área é superior a 150 m²·g⁻¹ (OKUHARA *et al.*, 2000; DIAS *et al.*, 2006).

O perfil da isoterma de adsorção também é alterado completamente à medida que o césio é inserido na estrutura do HPW. A literatura reporta que o

ácido puro apresenta isotermas do tipo II, característica de sólidos não porosos ou macroporosos (DIAS *et al.*, 2010). Já o HCsPW apresenta isoterma do tipo IV (Figura 4.12), com a presença de histerese (OKUHARA *et al.*, 2000; DIAS *et al.*, 2006). Este fenômeno se caracteriza pela diferença de caminho entre as curvas de adsorção e dessorção e está associado ao fenômeno de condensação capilar, característica de mesoporos.



Figura 4.12: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos heteropoliácidos modificados, HCsPW e HCsVPMo.

Assim como ocorreu a alteração do perfil da isoterma para o HPW após a modificação com césio, a troca parcial dos prótons do HPMo por Cs⁺ e (VO)²⁺ também provocou a alteração da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ do ácido fosfomolibdico puro. Há pouco relatos na literatura que avaliam a inserção de (VO)²⁺ na estrutura secundária do HPMo, e os que o fazem não discorrem sobre este tipo de análise. LI *et al.* (2006) estudaram a modificação do HPMo com césio e vanádio, no entanto, relataram apenas os valores de área específica para o ácido modificado com césio (72 m²·g⁻¹). Quando comparado ao HCsPW, percebe-se que a inserção de césio no HPMo, nas mesmas proporções, resulta em uma menor área específica. LANGPAPE *et al.* (1999) e HUYNH *et al.* (2009) avaliaram a presença de dois metais na estrutura secundária do ácido fosfomolibdico – sendo um dele o Cs e o outro Te, Cu ou Fe – e observaram uma redução da área superficial após a inserção de um segundo metal na estrutura do ácido. Desse modo, pode-se

presumir que a presença do (VO)²⁺ na estrutura secundária do ácido fosfomolibdico resultou em uma redução da área específica quando comparado ao ácido fosfomolibdico modificado apenas com o césio. Contudo, percebe-se também que há uma redução do diâmetro médio de poro do HCsVPMo em comparação com o ácido puro.

A Figura 4.13 apresenta as micrografias dos ácidos fosfotungstico e fosfomolibdico puros e após a modificação por inserção de césio e/ou vanádio. Através dessas imagens, observa-se que houve uma pulverização morfológica dos heteropoliácidos após a troca parcial de seus prótons, ou seja, houve um decréscimo aparente do tamanho de partícula.

A metodologia utilizada para calcular o diâmetro médio de cristalito a partir dos difratogramas não pode ser usada no estudo em questão, uma vez que a equação de Scherrer, usada neste método, é aplicada para partículas esféricas e os heteropoliácidos apresentam uma estrutura tridimensional diferente. (A) HPW





Figura 4.13: Micrografias dos catalisadores HPW (A), HCsPW (B), HPMo (C) e HCsVPMo (D).

A Figura 4.14 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os suportados em MCM-41 do suporte puro. As ácidos e curvas de adsorção/dessorção de N₂ apresentam o mesmo perfil, mesmo após a ancoragem dos ácidos na superfície do suporte, havendo apenas uma redução da quantidade de N2 adsorvida, o que resultou na diminuição da área específica quando comparados a MCM-41 (Tabela 4.4). Logo, todos esses sólidos possuem isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, com a presença de histerese.



Figura 4.14: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do ácido fosfotungstico puro e modificado suportados em MCM-41.

A redução de 75% da área específica da MCM-41 após a impregnação com o HPW era esperado e está de acordo com a literatura (MA et al., 2017). O HPW possui um diâmetro de partícula muito superior a MCM-41 e o alto teor da impregnação do ácido no suporte explicam esta redução. O decréscimo de 84% do volume de poro do HPW/MCM indica que o HPW obstruiu uma fração dos canais mesoporosos da MCM-41.

As mesmas observações anteriores podem ser estendidas ao HCsPW/MCM e os valores da Tabela 4.3 estão em conformidade com a literatura (PARIDA *et al.*, 2010). A menor redução da área específica e do volume de poro quando comparado a MCM-41 – 59 e 64 %, respectivamente – está relacionada com o menor tamanho das partículas do ácido modificado, como foi comentado anteriormente. Além destes fatos, essa redução pode estar combinada com o menor grau de dispersão do HCsPW sobre a MCM-41, como pôde ser observado pelo seu difratograma apresentado na Figura 4.7. As micrografias (Figura 4.15) também permitiram observar uma diminuição do tamanho de partícula após a impregnação dos ácidos puros e modificados sobre a MCM-41 e as análises de EDS, realizadas em vários pontos das amostras, indicam uma boa dispersão desses compostos sobre o suporte.



Figura 4.15: Micrografias dos catalisadores HPW/MCM-41 (A) e HCsPW/MCM (B).

As propriedades texturais da alumina são concordantes com dados da literatura, podendo ser definida como um pó mesoporoso (QIN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2015). De acordo com a Figura 4.16, pode-se concluir que as isotermas de adsorção são do tipo IV e apresentam ciclos de histerese. Assim como os outros catalisadores suportados, houve apenas uma redução da quantidade de N₂ adsorvida/dessorvida – uma indicação do preenchimento dos mesoporos do suporte. Para o HPW/Al₂O₃ a redução da área específica foi de 35%, valor semelhante ao relatado por LIU *et al.* (2015).



Figura 4.16: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do ácido fosfotungstico suportado em alumina.

4.1.5 - Acidez

Os perfis de acidez dos heteropoliácidos, obtidos por TPD-NH₃, são apresentados na Figura 4.17. De acordo com a temperatura de dessorção de NH₃, os sítios ácidos são geralmente classificados, quanto a sua força ácida, em três tipos: fraco (150-300 °C), moderado (300-500 °C) e forte (> 500 °C) (SHEN *et al.*, 2012).

O perfil do ácido fosfotúngstico apresentou dois pequenos picos a 180 e 400 °C, atribuídos, respectivamente, a dessorção de NH₃ ligada à unidade Keggin por pontes de hidrogênio e a dessorção do NH₄⁺ ionicamente ligado aos átomos de oxigênio da unidade Keggin. De acordo com a literatura, esses picos representam a existência de sítios ácidos fracos e moderados, respectivamente. Além disso, o HPW apresentou um pico intenso a 630 ° C (sítio ácido forte), resultante da decomposição do NH₄⁺ ionicamente ligado aos átomos de oxigênio situado entre duas unidades Keggin vizinhas (KIM *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2012).



Figura 4.17: Perfis de TPD-NH₃ dos heteropoliácidos puros e modificados.

Diferentemente, o perfil do ácido fosfomolíbdico expôs apenas dois picos de dessorção entre 150 e 350 °C, revelando a existência de sítios ácidos fracos e moderados. Em suma, os ácidos fosfotungstico e fosfomolíbdico apresentaram perfis de TPD-NH₃ característicos dos heteropoliácidos, com a seguinte ordem de acidez (Tabela 4.5): HPW (466 µmol.g⁻¹) > HPMo (257 µmol.g⁻¹).

A modificação na estrutura do ácido fosfotungstico alterou o perfil de TPD-NH₃ do mesmo. Houve uma redução significativa dos picos de dessorção, em particular do pico associado a sítios ácidos fortes (> 500°C), devido à substituição parcial dos prótons do HPW pelos íons Cs⁺. Este resultado já era esperado, uma vez que um dos objetivos deste estudo é a adequação da acidez dos heteropoliácidos para as reações estudadas e está de acordo com a literatura, que mostra que a substituição dos prótons por átomos de Cs em teores atômicos acima de 2,3 na unidade de Keggin (estrutura secundária) reduz significativamente a acidez do HPW (NARASIMHARAO *et al.*, 2007). Por fim, a densidade ácida total foi reduzida de 466 para 52 μmol.g⁻¹ (Tabela 4.4), sendo mais uma confirmação da inserção de césio na estrutura do ácido fosfotungstico no valor desejado (Cs_{2,5}).

Catalisador	Acidez (µmolNH3.g _{cat} ⁻¹)	
HPW	466	
HPMo	257	
HCsPW	52	
HCsVPMo	53	
MCM-41	403	
HPW/MCM	816	
HCsPW/MCM	427	
Al ₂ O ₃	362	
HPW/Al ₂ O ₃	667	

Tabela 4.5: Densidade de sítios ácidos dos catalisadores.

Assim como a troca parcial dos prótons do ácido fosfotungstico acarretou na redução da acidez deste sólido, a troca dos prótons do ácido fosfomolibdico também resultou na diminuição desta propriedade. LI *et al.* (2006), estudando a acidez deste sólido através da adsorção de piridina, relataram que após esta troca há uma redução significativa dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted presentes no ácido puro. Contudo, sugerem uma maior presença de sítios de Bronsted na superfície do catalisador, sítios com maior força ácida.

O perfil de TPD-NH₃ do suporte MCM-41(Figura 4.18) exibiu um pico pequeno e largo de 180 a 500 ° C, correspondente a sítios ácidos fracos e médios (403 μmol.g⁻¹). BRAGA *et al.* (2012), estudando a acidez deste suporte através de adsorção de piridina, associaram este resultado à presença de ligações de hidrogênio dos grupos silanois (Si-OH) na estrutura hexagonal desse suporte. Após a impregnação do ácido puro ou do modificado sobre a MCM-41 observa-se um aumento na quantidade total de sítios ácidos– 815 e 427 μmol.g⁻¹, respectivamente. Contudo, o pico característico do HPW não é observado. Após a impregnação, há uma predominância de sítios fracos e moderados para o HPW/MCM. De acordo com a literatura, à medida que o HPW é ancorado sobre este suporte, cria-se uma interação entre os ânions do HPW com os grupos silanois da MCM-41, formando novos sítios ácidos e para cargas maiores (> 20% HPA), formam-se aglomerados nos canais do suporte e cria-se uma maior quantidade de prótons disponíveis que não estão ligados diretamente a estrutura da MCM-41 (BRAGA *et al.*, 2012; DIAS *et al.*, 2006).



Figura 4.18: Perfis de TPD-NH₃ dos heteropoliácidos suportados.

De acordo com a Figura 4.18, nota-se a presença de um pico de dessorção de NH₃ largo para a alumina, que se inicia em 150°C e se estende até 550°C. Em geral, este suporte apresenta uma leve predominância de sítios ácidos fracos e moderados, estando de acordo com a literatura (GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2017). Assim como a MCM-41, esta acidez é associada a ligações de hidrogênio superficiais resultantes das hidroxilas coordenadas ao alumínio - Al_x-OH \therefore X = 1, 2 ou 3 (CASTEL, 1990).

Após a impregnação do HPW na alumina, nota-se uma alteração do pico característico do HPW. THANASILP *et al.* (2013) também relatam uma modificação deste pico para temperaturas mais baixas, com perda de intensidade, indicando um enfraquecimento dos sítios ácidos devido as interações com o suporte de alumina. Contudo, a intensidade dos sítios ácidos fracos e moderados do HPW/MCM foi superior a intensidade do ácido puro, 466 para 667 μmol.g⁻¹, respectivamente.

4.2 - Ensaios catalíticos

A avaliação da atividade catalítica dos catalisadores propostos foi realizada em duas etapas. A primeira composta pelos ensaios de desidratação da frutose a 5hidroximetilfurfural (HMF) e a segunda pelos testes de oxidação do HMF ao ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA).

4.2.1 - Desidratação da frutose a HMF

Como exposto anteriormente, a frutose é o substrato mais propício para a formação de HMF, devido a sua conformação furanose ser mais reativa que a estrutura cíclica formada pela glicose. Deste modo, optou-se por avaliar a atividade catalítica dos heteropoliácidos na síntese de HMF a partir da frutose.

Catalisadores a base de heteropoliácidos (HPAs) apresentam uma série de vantagens em relação aos ácidos tradicionais utilizados na síntese de HMF, pois sua acidez pode ser ajustada de acordo com a troca de seus prótons por contra cátions, além de serem menos corrosivos e poderem ser facilmente recuperados do meio reacional. Embora os HPAs venham sendo utilizados em diversas reações, inclusive com aplicações industriais, poucos estudos relatam o uso desses catalisadores para a síntese do HMF. Desse modo, o presente trabalho optou em avaliar a utilização de dois compostos desta classe como catalisadores da desidratação, o ácido fosfotungstico (HPW) e o ácido fosfomolibdico (HPMo). A escolha desses ácidos foi baseada, principalmente, na sua diferença de acidez, uma vez que a síntese de HMF a partir da frutose está diretamente relacionada com a força ácida dos catalisadores.

Visando um aprimoramento da técnica de desidratação, com o objetivo de contornar as principais barreiras para a produção comercial do HMF – hidratação e polimerização – decidiu-se conduzir este estudo em dois blocos de experimentos distintos. No primeiro, os ensaios de desidratação foram realizados em dois sistemas, um aquoso e um outro composto por dois solventes, água e acetona, com proporção volumétrica de 1:1. A utilização da acetona como co-solvente foi

baseada em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa e em estudos relatados na literatura, como os apresentados por ROMÁN-LESHKOV et al. (2006) e ROMÁN-LESHKOV & DUMESIC (2009), nos quais a utilização deste solvente ocasionou melhoras significativas no rendimento para HMF, sem modificar a conversão da frutose. Além disso, a acetona tem um preço acessível e é separada facilmente do HMF, já que seus pontos de ebulição são bem distintos, facilitando a reutilização da acetona no processo.

No segundo bloco, a desidratação foi conduzida em um sistema puramente orgânico, utilizando o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. O DMSO é um dos solventes mais reportados na literatura para a desidratação de açúcares a HMF, devido à alta solubilidade desses compostos no mesmo e ao não favorecimento das reações de reidratação do HMF a ácidos orgânicos. Além disto, a utilização desse solvente orgânico fornece uma base para a comparação com os demais relatos da literatura que utilizam os heteropoliácidos. Com base na Tabela 2.5, os poucos trabalhos que usam esses sólidos como catalisadores para a síntese de HMF, utilizam o DMSO ou um sistema bifásico como meio reacional.

4.2.1.1 - Desidratação da frutose em água:acetona

a) Testes em meio homogêneo

Primeiramente foram realizados testes preliminares utilizando os ácidos fosfotúngstico e fosfomolíbdico puros, a fim de avaliar alguns parâmetros reacionais favoráveis a desidratação da frutose e obter dados que pudessem apontar qual dos heteropoliácidos seria mais apropriado para a síntese de HMF. Os ensaios preliminares foram realizados em diferentes condições reacionais.

Os ensaios 1 e 2 foram realizados em meio aquoso utilizando como catalisadores os ácidos HPW e HPMo puros, respectivamente. A utilização da água como solvente único nestes testes foi realizada com o intuito de propiciar algumas conclusões iniciais como, por exemplo, verificar o efeito da acetona como co-solvente e avaliar o efeito da acidez dos diferentes ácidos.

A utilização dos ácidos puros resultou em um meio homogêneo, uma vez que os mesmos são bastante solúveis em água. As condições reacionais utilizadas nos ensaios 1 e 2 foram baseadas em estudos anteriores, que usaram o ácido fosfórico como catalisador homogêneo, são elas: 125 g.L⁻¹ de frutose, relação mássica de catalisador:substrato igual a 01:25, 450 rpm, por 2 h a 180 °C. Os resultados desses testes estão apresentados na Figura 4.19.



Figura 4.19: Desidratação da frutose em meio aquoso utilizando HPW e HPMo como catalisadores. Condições reacionais: 125 g.L⁻¹ frutose, catal:subs = 01:25, 2 h, 180 °C, 450 rpm.

Avaliando o ensaio 1 – desidratação na presença de HPW – percebe-se que a produção de HMF apresenta um pico de máximo próximo a 15 min, seguido de uma queda acentuada, fato justificado pela sua hidratação e polimerização (processos catalisados pelo HPW e pelos próprios ácidos formados na hidratação – autocatálise). Estas reações derivadas da formação do HMF são resultantes, em parte, da elevada acidez do HPW, uma vez que ácidos minerais moderados são mais seletivos para este processo, pois não favorecem a quebra do anel furânico (TAKEUCHI *et al.*, 2007).

Neste ensaio, também, ocorreu o escurecimento da solução com o tempo, deixando a solução com uma cor marrom no final dos 120 min. Este fato pode ser explicado pelas reações de caramelização da frutose que ocorrem concomitantemente à desidratação, levando a frutose a polímeros solúveis e huminas. Compostos estes que são amplamente relatados na literatura pela sua elevada dificuldade de quantificação. Essas reações paralelas foram as responsáveis pelo baixo rendimento para HMF, uma vez que a presença dos ácidos fórmico e levulínico – produtos da reidratação do HMF – foi muito pequena.

As reações de caramelização são, basicamente, um complexo conjunto de desidratações, hidrólises, condensações e polimerizações, que são iniciadas acima de 150 °C e passam pela formação de anidridos ou de anéis insaturados, responsáveis pela cor nos sistemas reacionais. Ao final do processo tem-se a predominância de ácidos orgânicos, aldeídos e grupos enólicos (GERMANO *et al.*, 2004; OETTERER, 2008).

Notou-se no ensaio utilizando HPMo (Ensaio 2) a ocorrência de um fato singular. No início da reação, a solução homogênea ficou levemente amarelada, correspondente a cor do heteropoliácido dissolvido, porém, logo nos primeiros momentos a solução passou a ter uma cor azulada. Conforme comentado anteriormente, este ensaio resultou na formação de produtos que não foram identificados e, possivelmente, este fato está relacionado a mudança do número de oxidação do molibdênio (+IV para +V). Isto afetou diretamente a formação de HMF e de outros compostos que são comumente encontrados na desidratação da frutose (huminas e ácidos orgânicos, por exemplo).

A mudança do número de oxidação pode ser notada devido a alteração da cor da solução, uma vez que solução ácidas de molibdatos levam a formação de uma coloração azulada, característica da presença de óxidos mistos contendo Mo nos estados de oxidação + IV e +V, sendo o primeiro mais estável em água. Sabe-se que a mudança de número de oxidação do tungstênio também pode ocorrer, mas, em soluções ácidas, o potencial de redução do W é bem inferior ao do Mo (LEE, 1990), o que explica a baixa estabilidade hidrolítica do HPMo frente aos demais heteropoliácidos de estrutura Keggin (KOZHEVNIKOV, 1998).

De acordo com os resultados apresentado na Figura 4.19, ambos os catalisadores HPW e HPMo apresentam elevada atividade catalítica para a conversão de frutose, com uma pequena desvantagem para o HPMo. Mesmo apresentando uma elevada atividade catalítica para a conversão da frutose, o HPMo apresentou uma conversão bastante elevada a compostos que não puderam ser identificados e quantificados pelo HPLC. O ensaio utilizando o HPW também apresentou compostos não quantificados, no entanto, possuiu um rendimento para HMF superior ao HPMo. Este resultado pode ser explicado pela acidez dos catalisadores e pela estabilidade hidrolítica, uma vez que as demais propriedades destes compostos são semelhantes.

Como visto anteriormente, através das análises de TPD-NH₃, o HPW apresenta sítios catalíticos com uma força ácida superior aos do HPMo. Além disto, o HPW possui uma maior estabilidade hidrolítica em relação ao HPMo, ou seja, o HPW tende a permanecer em sua estrutura tipo Keggin, enquanto que o HPMo na presença de água tende a se decompor em óxidos de molibdênio e fósforo (KOZHEVNIKOV, 1998). Logo, pode-se assegurar que a atividade catalítica superior apresentada pelo HPW para a conversão da frutose a HMF está diretamente relacionada a sua acidez e sua alta estabilidade hidrolítica em meio aquoso. TAKEUCHI et al. (2007), avaliando a desidratação de açucares na presença de ácidos minerais, também relataram resultados semelhantes. Para estes autores, catalisadores ácidos com força moderada conduzem a formação de HMF, enquanto que ácidos minerais fortes e fracos favorecem as reações paralelas. Com base nesses resultados o HPW foi escolhido como catalisador base para a desidratação da frutose, tendo em vista que sua acidez será alterada (controlada) com a troca parcial dos prótons do HPW por átomos de césio.

O ensaio 3 foi realizado para verificar a influência da acetona como cosolvente, utilizando o HPW como catalisador. Com exceção do meio reacional, as condições reacionais foram as mesmas dos dois primeiros ensaios. De acordo com a Figura 4.20, a utilização da acetona como co-solvente ocasionou um pequeno aumento no rendimento para HMF, cerca de 10 %. Com base em trabalhos anteriores (GOMES, 2012), esperava-se um aumento de 20-30% no rendimento para HMF, resultado conseguido na presença de ácido fosfórico. No entanto, o pequeno aumento na produção de HMF pode ser explicado pela maior força ácida do HPW em comparação ao H₃PO₄.



Figura 4.20: Desidratação da frutose em água e no sistema água:acetona utilizando HPW como catalisador. Condições reacionais: 125 g.L⁻¹ frutose, catal:subs = 01:25, 2 h, 180 °C, 450 rpm.

Mesmo com esse resultado, a presença da acetona no meio reacional é fundamental, visto que este solvente também atua na dissolução das huminas, uma vez que estes polímeros são insolúveis em água. Esta propriedade é de grande valia para as reações em meio heterogêneo, pois previne a perda de atividade do catalisador, principalmente, pela deposição das huminas em sua superfície. A partir desse ensaio, todas as reações foram conduzidas utilizando o sistema água:acetona, como solvente, na proporção volumétrica de 1:1.

A partir do ensaio 4 as condições reacionais foram baseadas nos trabalhos da literatura que reportam a síntese de HMF utilizando os heteropoliácidos. Além disso, optou-se por avaliar o efeito da calcinação dos catalisadores na reação. De acordo com a Tabela 2.5, as condições de temperatura e de relação mássica catalisador:substrato médias são 120 °C e 1:10. Logo, optou-se por avaliar estas condições utilizado o sistema água:acetona na presença do HPW puro (Ensaio 4) e do HPW calcinado (Ensaio 5). O efeito da temperatura também foi avaliado: os ensaios 6 e 7 foram realizados com os ácidos puro e calcinado, respectivamente, a 180 °C. As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os resultados destes ensaios.



Figura 4.21: Desidratação da frutose em água:acetona a 120 °C, utilizando o HPW puro e calcinado como catalisadores. Condições reacionais: 50 g.L⁻¹ frutose, catal:subs = 01:10, água:acetona=1:1, 2 h, 450 rpm.



Figura 4.22: Desidratação da frutose em água:acetona a 180 °C, utilizando o HPW puro e calcinado como catalisadores. Condições reacionais: 50 g.L⁻¹ frutose, catal:subs = 01:10, água:acetona=1:1, 2 h, 450 rpm.

De maneira geral, avaliando apenas o efeito da temperatura no rendimento para HMF no sistema água:acetona (Figuras 4.21 e 4.22), percebe-se que o mesmo é favorecido a temperaturas mais elevadas, independente do estado de hidratação do ácido. Utilizando o HPW hidratado, pode-se observar que a elevação da temperatura também provocou um aumento do rendimento, porém a produção do HMF passou por um máximo (51%) seguindo de uma pequena redução (Figura 4.22). Este perfil pode indicar que o HPW hidratado induz, em temperaturas elevadas, as reações paralelas. As moléculas de água presente na estrutura terciária deste catalisador podem favorecer a reidratação do HMF. O HPW calcinado também apresentou um perfil similar, no entanto, a 180 °C, o rendimento máximo chegou a 60 %, seguido de queda. Neste caso, a maior disponibilidade de sítios ácidos ocasionou o consumo do HMF.

A relação mássica catalisador:substrato também foi avaliada neste trabalho, para isso foi realizado o ensaio 8, fixando-a em 01:05. De acordo com os resultados (Figura 4.23), a conversão da frutose é muito pouco influenciada por essa relação, dentro da faixa analisada. No entanto, o rendimento a HMF apresentou um valor máximo em torno de 30 a 40 min, seguido de queda. Assim, a maior disponibilidade de sítios ácidos, devido a utilização do HPW calcinado e de uma solução de frutose mais diluída, favoreceu o consumo do HMF em reações de reidratação e polimerização. Estas reações também ocorreram na proporção 01:10, no entanto, com uma redução menor.



Figura 4.23: Resultados dos ensaios 7 e 8 utilizando HPW calcinado como catalisador nas proporção mássicas cat:sub de 01:10 e 01:05, respectivamente. Condições reacionais: 1 g de HPW cal. 2 h, 180 °C, 450 rpm.

Como exposto anteriormente, a presença de um co-solvente orgânico na desidratação da frutose resultaria em uma redução das reações paralelas, pois é sabido que o teor de água do sistema influencia diretamente o rendimento para HMF (GOMES et al., 2015), o que ficou comprovado através dos ensaios anteriores. No entanto, foi observado um alto valor de pressão autógena para o sistema água:acetona na proporção volumétrica igual a 1:1 a 180°C, chegando a 16,7 bar, como apresentado na Tabela 3.1. Este fato indicou que grande parte dos solventes se encontrava em fase gasosa, principalmente a acetona que possui um ponto de ebulição menor do que o da água. Neste estado, o solvente orgânico não exerceu, em totalidade, a sua função de solvatar as moléculas de HMF e reduzir seu consumo. Logo, percebe-se a necessidade de avaliar o equilíbrio físico-químico do sistema água acetona. Assim, para estimar a composição da fase líquida e vapor no interior do reator batelada, foi realizada uma simulação em simulador comercial – Aspen HYSYS[®] – utilizando as condições reacionais experimentais. Foi utilizado um reator de equilíbrio, que minimiza a energia livre de Gibbs com todos os componentes do meio reacional. Para descrever a não idealidade do sistema, empregou-se os modelos de excesso UNIQUAC e NRTL. Para ambos os modelos, os valores encontrados para a composição e a fração vaporizada foram semelhantes. A Tabela 4.6 apresenta os resultados do modelo NRTL para diferentes valores de pressão de nitrogênio (N₂).

Pressão (bar)	Fração líquida	Fração vapor
17 ^a	0,61	0,39
20	0,71	0,29
30	0,91	0,09
35	0,93	0,07
40	0,94	0,06
50	0,95	0,05

Tabela 4.6: Fração das fases líquida e vapor para o sistema água:acetona a 180 °C para diferentes valores de pressão de N₂.

^a pressão autógena do ensaio 7.

De acordo com o resultado da Tabela 4.6, pode-se observar que na pressão autógena do sistema água:acetona a 180 °C, 39 % da mistura de solventes estava na fase vapor, que de acordo com o mesmo modelo, era composta, em termos de frações volumétrica, por 0,60 de água e 0,40 de acetona. Nesta condição, a fase líquida é constituída apenas por água. Em outras palavras, a 180°C e sob pressão autógena, a acetona não está em fase líquida e, assim, não atua como co-solvente.

Apenas a partir de 40 bar, o sistema estaria, quase que em sua totalidade, na fase líquida. Neste ponto, a composição da fase líquida é constituída de 0,80 de água, 0,19 de acetona e 0,01 de N₂. Desse modo, foi realizado o ensaio 9 com pressão inicial de 20 bar de N₂ com o intuito de avaliar o real efeito do co-solvente para a desidratação da frutose a HMF; as demais condições reacionais foram idênticas a do ensaio 7, utilizando o HPW calcinado como catalisador. Com base nos ensaios anteriores, mesmo pressurizando o sistema inicialmente, existiu um aumento de pressão (pressão autógena), cuja diferença entre o valor inicial e o final é comparável aos ensaios com pressão de N₂ (17 bar). Após o aquecimento, a pressão do sistema chegou a 38 bar, valor próximo ao almejado (40 bar). Os resultados desse ensaio estão expostos na Figura 4.24.



Figura 4.24: Resultados dos ensaios 7 e 9 utilizando HPW calcinado como catalisador sob pressão autógena e pressurizado, respectivamente. Condições reacionais: 1 g de HPW cal. 2 h, 180 °C, 450 rpm.

Como pode ser observado na Figura 4.24, a presença da acetona como cosolvente na fase aquosa elevou o rendimento para HMF em 16%, além do rendimento máximo ter sido alcançado em menor tempo. Um resultado positivo, pois apenas uma pequena modificação nas condições reacionais elevou o rendimento para HMF. Desta forma, os ensaios de desidratação em meio heterogêneo utilizando o sistema reacional água:acetona foram realizados a 20 bar de N₂ como pressão inicial.

Os poucos trabalhos da literatura que reportam heteropoliácidos como catalisadores da síntese de HMF utilizam apenas solventes orgânicos de alto ponto de ebulição, como DMSO e MIBIK. Os testes em meio homogêneo utilizando água e acetona como co-solvente apresentaram resultados expressivos quando comparados a esses estudos. A Figura 4.25 traz um comparativo entre os ensaios 4, 6 e 9, e a melhor condição de síntese do HMF relatado por QU et al. (2012) utilizando o HPW hidratado em DMSO.

QU *et al.* (2012) foram os únicos autores que utilizaram o ácido fosfotungstico anidro e hidratado na síntese de HMF. No entanto, a desidratação foi conduzida em DMSO. As demais condições reacionais foram: relação mássica cat:substrato de 01:02, 16,6 g·L⁻¹ de frutose, a 120 °C, por 2 h. Qu e seus colaboradores relataram conversão e rendimento superiores a 97 % na primeira hora de reação a 120 °C.



Figura 4.25: Comparação entre o sistema água:acetona deste estudo (ensaios 4, 6 e 9) e o trabalho de QU et al. (2012), com DMSO. Condições reacionais: 1 g de HPW cal. 1 h, 450 rpm.

De acordo com a Figura 4.25, percebe-se que o teor de água é, de fato, relevante na síntese do HMF, uma vez que a utilização de DMSO como solvente apresentou os melhores resultados. Porém, resultados mais expressivos de conversão e rendimento para HMF (Ensaio 6 - 98 % de conversão e 51 % de rendimento) podem ser conseguidos com o aumento da temperatura (de 120 para 180 °C), mesmo utilizando o sistema água:acetona. Com isso, pode-se valer de todas as vantagens descritas anteriormente da utilização da acetona como co-

solvente. Além disto, o rendimento para HMF pode ser aumentado para 72%, com uma pressurização inicial do sistema e calcinação do catalisador. Cabe salientar que QU *et al.* (2012) não relataram a atividade catalítica do DMSO neste processo e esta observação é extremamente importante para um maior esclarecimento do que ocorre no sistema reacional proposto, visto que o DMSO possui propriedades catalíticas para esta reação (como será visto no item 4.2.1.2). Além disto, a concentração de frutose utilizada por QU e seus colaboradores (16,6 g.L⁻¹) é inferior a utilizada neste estudo (50 g.L⁻¹) e a quantidade mássica de catalisador foi superior as dos ensaios de desidratação aqui apresentados, condições que podem ter favorecido o maior rendimento para HMF obtido por esses pesquisadores.

b) Testes em meio heterogêneo

A utilização de catalisadores heterogêneos resulta numa série de vantagens, como a fácil separação entre os produtos e o catalisador e a possibilidade da reutilização deste sólido. No entanto, apresenta alguns ônus, como a necessidade de maiores tempos reacionais e uma cinética mais complexa.

Visando a utilização do ácido fosfotungstico trocado com césio na síntese do HMF – modificação que altera, além de sua acidez, a sua solubilidade em solventes polares – foram feitos testes difusionais. Esses ensaios são de fundamental importância para um estudo da atividade catalítica de catalisadores heterogêneos. É importante salientar que o resultado almejado pode não ser alcançado caso haja restrições de transferência de massa. Neste caso, por exemplo, a existência de limitações difusionais pode alterar a seletividade para HMF.

As condições reacionais dos ensaios 10 a 12 foram baseadas na matriz do planejamento experimental proposto no Capítulo 3 e representam as condições mais extremas propostas pelo planejamento - 46 g·L⁻¹ de frutose, 214 °C, 1 h, relação volumétrica água: acetona de 1:1, relação mássica catalisador: substrato de 1:18,4 - variando a rotação em 500, 700 e 900 rpm (Figura 4.26).



Figura 4.26: Testes difusionais (ensaios 10-12) utilizando HCsPW, como catalisador. Condições reacionais são 46 g·L·¹ frutose, 214 °C, 1 h, água:acetona=1:1 (Vol), catal:subs=1:18,4 (mássica).

De acordo com a Figura 4.26 o fenômeno de difusão externa é observado para valores de agitação inferiores a 500 rpm, ou seja, existem limitações à transferência de massa (sistema restringido pela difusão). Já para agitações superiores a 700 rpm, o sistema passa para o regime cinético, onde não há qualquer barreira de transferência de massa. Desse modo, para a realização dos ensaios em meio heterogêneo, a agitação foi fixada em 700 rpm.

Após os testes difusionais, buscou-se avaliar a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos no sistema água:acetona, a fim de buscar o sólido mais ativo e seletivo para a produção de HMF. Deste modo, foram realizados os ensaios 13 a 15 com os seguintes catalisadores: HCsPW, HPW/MCM, HCsPW/MCM, respectivamente.

Diferentemente do esperado, os resultados desses testes foram inconclusivos. Todos os ensaios deste bloco de experimentos foram realizados em triplicata, e foi observado que o perfil de rendimento para HMF não foi reprodutível para os catalisadores heterogêneos avaliados. A literatura relata que a ancoragem de heteropoliácidos em suportes e as modificações estruturais, como a realizada neste estudo, modificam a solubilidade desta classe de catalisadores em meio polares (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO et al.,1988; EOM et al., 2014). Assim, frente aos resultados obtidos nos ensaios em meio heterogêneos, buscou-se avaliar a solubilidade do ácido fosfotungstico modificado com césio (HCsPW).

Um simples teste provou que o ácido fosfotungstico modificado com césio é solúvel em água. Neste teste, 1 g do HCsPW foi adicionado em 100 mL de água e a mistura heterogênea foi colocada sob agitação (450 rpm). Após 30 min, verificouse que a mistura passou de turva para incolor, ou seja, o sistema anteriormente heterogêneo passou a ser um sistema totalmente homogêneo. Este resultado prova que, mesmo após a substituição parcial de seus prótons, o ácido fosfotungstico modificado com césio (HCsPW) continua solúvel em solventes polares próticos. CHIKIN *et al.* (2012) sugerem uma certa mobilidade dos átomos de césio dentro da estrutura do heteropoliácido. Para eles, o transporte de prótons ocorre tanto dentro dos grãos quanto ao longo da sua superfície. Desse modo, pode-se supor que o Cs⁺ presente dentro da estrutura do ácido fosfotungstico modificado com césio catalisador, onde é lixiviado pela água. Fato que justifica a solubilidade do mesmo neste solvente e os resultados inconclusivos da desidratação da frutose usando esse catalisador.

4.2.1.2 - Desidratação da frutose em DMSO

A desidratação da frutose em HMF, catalisada por heterepoliácidos, também foi avaliada tendo o dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente aprótico. De acordo com a literatura, o DMSO é um bom solvente para a desidratação de hexoses, pois o mesmo pode suprimir as reações secundárias não desejadas na síntese de HMF. Além disto, em DMSO, a conformação de furanose da frutose é predominante, o que favorece a formação de HMF, uma vez que esta conformação é mais reativa do que outras estruturas da frutose (SHIMIZU *et al.*, 2009; VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

De acordo com vários relatos da literatura, o DMSO possui propriedades catalíticas que o fazem atuar como catalisador na desidratação da frutose. Um estudo sobre a desidratação da frutose em DMSO acompanhado com análises de RMN, realizado por AMARESEKA *et al.* (2008), mostrou que o mecanismo é muito semelhante ao caminho cíclico em meio aquoso em pH ácido. Deste modo, optou-se por iniciar os testes em DMSO por um ensaio sem a presença de qualquer catalisador, apenas uma solução de frutose em DMSO (Ensaio 1) a 120 °C.

Os resultados do ensaio sem a presença de qualquer catalisador (teste em branco) e a avaliação catalítica da desidratação de frutose em DMSO a 120 °C (ensaios 1 a 5 da Tabela 3.5) são apresentados na Figura 4.27. Assim como relatado na literatura, nota-se que o DMSO apresenta uma elevada atividade catalítica para a conversão de frutose em HMF; a frutose é totalmente convertida após 40 min de reação e o rendimento máximo em HMF (80%) foi alcançado em 80 min. Alguns trabalhos relataram bons rendimentos de HMF na ausência de catalisador em sistemas diferentes, mas com tempos de reação muito mais longos do que neste estudo, pelo menos várias horas (SHIMIZU *et al.*, 2009; VAN PUTTEN *et al.*, 2013).

O alto rendimento para HMF na ausência de catalisador pode ser explicado por algumas propriedades singulares do DMSO, como:

- Alta capacidade de solvatação de cátions, ou seja, o solvente pode estabilizar os intermediários reacionais do HMF carregados positivamente, e assim inibir as reações secundárias – como citado por DIAS *et al.* (2006) na desidratação da xilose a furfural.
- Presença de espécies ácidas derivadas da decomposição do DMSO a temperaturas moderadas (> 80 °C) na presença do ar, como o H₂SO₄ (ZHANG *et al.*, 2016).



Figura 4.27: Desidratação da frutose a HMF em DMSO na presença de catalisadores a base de heteropoliácidos. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:10, 400 rpm e 120°C.

A utilização do HPW resultou em um aumento da conversão de frutose e do rendimento de HMF em um menor tempo em relação ao teste em branco; 100% de conversão de frutose em apenas 10 min e rendimento máximo para HMF igual a 92% em 30 min. QU *et al.* (2012) relataram 98% de conversão de frutose e 97% de rendimento para HMF em 120 min com o mesmo catalisador, temperatura e solvente. No entanto, esses autores usaram uma solução de frutose muito diluída

(0,5%), maior proporção de catalisador: frutose (1:2) e não relataram os resultados do teste em branco.

Como era esperado, a troca parcial dos prótons do HPW por Cs (HCsPW) resultou em uma grande redução da atividade catalítica para a síntese de HMF, fato que, como comentado anteriormente, pode estar relacionado diretamente à sua menor acidez (Tabela 4.4). QU *et al.* (2012) também observaram uma diminuição na atividade catalítica do Cs₃PW₁₂O₄₀ em relação ao HPW para a desidratação de frutose em DMSO. Para o mesmo catalisador e solvente utilizados neste trabalho, SHIMIZU *et al.* (2009) não relataram qualquer diminuição da atividade catalítica do HCsPW em relação ao HPW, contudo a reação foi realizada sob vácuo. Avaliando a atividade catalítica do FePW₁₂O₄₀, Shimizu e seus colaboradores concluíram que a remoção de água por uma evacuação suave suprime duas reações secundárias: a hidrólise do HMF a ácido levulínico e a reação de intermediários parcialmente desidratados a produtos de condensação.

Deve-se notar que HPW forma, com o DMSO, um sistema homogêneo, enquanto o HCsPW forma uma mistura heterogênea pois, diferentemente do que aconteceu no sistema água:acetona, o HCsPW não sofreu dissolução neste solvente. SHIMIZU *et al.* (2009), por exemplo, também relataram a insolubilidade do HCsPW em DMSO. Já o FePW₁₂O₄₀ formou, de acordo com esses autores, um sistema homogêneo com o DMSO. Estes fatos corroboram a ideia de que a modificação parcial dos prótons do ácido fosfotungstico não é uma garantia de sua insolubilidade em solventes polares próticos ou apróticos e mostram que ainda existe a necessidade de estudos mais aprofundados sobre essas modificações estruturais e suas consequências nas propriedades dos heteropoliácidos.

Surpreendentemente, a conversão e o rendimento utilizando a MCM-41 foram inferiores ao teste em branco, apesar deste suporte apresentar sítios ácidos. Este resultado sugere uma forte adsorção da frutose nos poros da MCM-41 – uma vez que o mesmo possui uma eleva área específica (Tabela 4.3) – tornando a conversão da frutose a HMF mais lenta. SHIMIZU *et al.* (2009) também relatam baixa conversão da frutose e rendimento para HMF em testes que utilizaram compostos tidos como suportes catalíticos, como o óxido de alumínio e de magnésio. Para eles, a presença de sítios catalíticos básicos desses compostos propicia reações indesejadas.

Quando o HPW é suportado na MCM-41, a conversão e o rendimento são um pouco inferiores aos valores encontrados para o HPW e próximos aos valores do HCsPW (Figura 4.27). Com base nos resultados anteriores, essa redução da seletividade para HMF era esperado. A elevada área específica deste catalisador (Tabela 4.3) e o resultado do ensaio com a MCM-41 sugerem uma forte interação entre o catalisador e o substrato. Contudo, considerando as vantagens de um catalisador heterogêneo e de sua síntese mais fácil em comparação ao HCsPW, o HPW/MCM se destaca como uma boa opção para a desidratação da frutose. Desse modo, os ensaios catalíticos subsequentes foram focados na utilização deste catalisador na síntese do HMF.

As taxas de reação iniciais foram calculadas com base nas curvas de concentração de HMF em função do tempo. Os valores obtidos foram 0,34, 0,08 e 0,22 mol.h⁻¹g⁻¹ para HPW, HCsPW e HPW/MCM, respectivamente. Estes valores mostram claramente que o HCsPW é o catalisador menos ativo para a desidratação da frutose para HMF, e o HPW/MCM é uma boa escolha devido à sua taxa de reação relativamente alta e heterogeneidade nos meios de reação. SHIMIZU et al. (2009) relataram uma taxa de reação de aproximadamente 0,9 mol.h⁻¹g⁻¹ para o HPW usando DMSO como solvente, a 120 ° C, mas em condições de vácuo. Outros catalisadores, tais como Amberlyst-15, WO₃/ZrO ₂ e H-BEA apresentaram velocidades de reação muito mais baixas, na ordem de 0,05 a 0,2 mol.h⁻¹g⁻¹. Essa faixa é comparável a taxa de reação relatada por MOREAU *et al.* (1996), de aproximadamente 0,03 mol.h⁻¹g⁻¹, para a desidratação da frutose utilizando H-MOR como catalisador, em um sistema bifásico composto por MIBK e água, a 165 °C.

O efeito da temperatura na desidratação da frutose catalisada por HPW/MCM também foi avaliado (ensaios 5 a 7), como mostra a Figura 4.28. De acordo com os dados experimentais, é possível observar que a temperatura de
reação influencia tanto a conversão da frutose, como o rendimento para HMF. A 140 °C, obteve-se 98% de conversão da frutose em 10 min de reação, enquanto que em temperaturas mais baixas, 120 e 100 °C, a conversão da frutose em 10 min atingiu cerca de 86 e 27%, respectivamente. Este resultado confirma que um aumento da temperatura favorece a conversão de frutose, conforme relatado na literatura (GOMES *et al.*, 2015; FAN et al., 2012; ZHAO *et al.*, 2011)



Figura 4.28: Efeito de temperatura na desidratação da frutose a HMF em DMSO na presença de HPW/MCM. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, cat:sub de 1:10 e 400 rpm.

Em relação ao rendimento para HMF, o aumento de temperatura apresenta um efeito positivo. Por exemplo, a 100 °C, o rendimento para HFM é de 65 % em 80 min, enquanto que a 120 ou 140 ° C, o mesmo rendimento é atingido em 10 min, ou seja, o aumento da temperatura acelera a formação de HMF. De acordo com a literatura, a taxa de formação de HMF é aumentada em temperaturas mais elevadas, pois há uma maior taxa de enolização dos intermediários reacionais, bem como por uma maior proporção da forma furanose da frutose (AMARASEKARA *et al.*, 2008). Deste modo, pode-se afirmar que este efeito é aumentado na presença de DMSO, uma vez que a proporção de furanose da frutose já é bastante elevada a temperatura ambiente (70% a 20 ° C) e aumenta com a elevação da mesma. Logo, o aumento da temperatura desempenha um papel positivo no rendimento de HMF.

De acordo com a Figura 4.28 B, após 30 min, não há uma diferença significativa no rendimento para HMF a 120 ou 140 °C, o que sugere uma mudança da via de reação. A elevação da temperatura juntamente com tempos reacionais longos causa uma diminuição no rendimento de HMF devido a reações secundárias que conduzem a frutose e o HMF a subprodutos. Esse resultado está em concordância com a literatura, que relata que as reações de reidratação são favorecidas pelo aumento da temperatura (ROMÁN-LESHKOV & DUMESIC, 2009; ZHAO *et al.*, 2011; GOMES *et al.*, 2015). O rendimento máximo de 80% foi obtido a 120 ° C após 60 min.

Por fim, foi avaliado o efeito da razão mássica catalisador:substrato na faixa de 1:10-50, utilizado o HPW/MCM (ensaios 5, 8 e 9), e os resultados são apresentados na Figura 4.29. Para este conjunto de ensaios, a concentração de frutose foi fixada em 25 g.L⁻¹ e variou-se a massa de catalisador. De acordo com esta figura, observa-se que, na temperatura de 120 °C, a quantidade de catalisador praticamente não tem influência sobre a conversão da frutose. O maior rendimento para HMF (80%) foi obtido utilizando uma razão de 1:10 em 60 min, valor obtido em um tempo mais curto do que no ensaio em branco (80 min). Contudo, um aumento adicional na razão de massa para 1:30 ou 1:50 diminuiu o rendimento de HMF para 65 e 60%, respectivamente. Este resultado pode estar associado com a ausência da quantidade suficiente de sítios catalíticos necessários para converter

os compostos intermediários em HMF, uma vez que não houve formação de subprodutos, tais como ácidos levulínico e fórmico. Por conseguinte, a proporção mássica ótima de catalisador:substrato foi de 1:10.



Figura 4.29: Efeito da relação mássica catalisador:substrato na desidratação da frutose a HMF em DMSO na presença de HPW/MCM. Condições reacionais: 25 g.L⁻¹ de frutose em DMSO, 400 rpm e 120°C.

4.2.1.3 – Estudo cinético da desidratação da frutose em DMSO

Com base nos resultados experimentais da desidratação da frutose a HMF em DMSO, utilizando o HPW/MCM como catalisador, buscou-se obter um modelo cinético que representasse a taxa dessa reação. De acordo com a literatura, a desidratação da frutose a HMF pode ser modelada como uma reação irreversível de primeira ondem, pois o passo determinante para esta reação é a desidratação da frutose para o enol correspondente (LOPES *et al.*, 201; XIAO *et al.*, 2014; VAN PUTTE et al, 2013; BICKER *et al.*, 2003). Desta forma, para estimar os parâmetros cinéticos, admitiu-se que a desidratação da frutose em reator batelada é uma reação de primeira ordem irreversível, a volume constante e sistema homogêneo.

Representando a desidratação da frutose pela equação 4.1, uma vez que a frutose pode ser convertida a diferentes produtos (polímeros, HMF, ácidos orgânicos etc.), a taxa dessa reação química pode ser expressa pela redução da concentração da frutose (C_{Frutose}) pelo tempo, ou seja, o desaparecimento do substrato com o tempo. Desse modo, a taxa de reação de primeira ordem pode ser expressa de acordo com a equação 4.2 (SCHMAL, 2009), onde C_{Frutose}, t e k representam, respectivamente, a concentração de frutose, tempo e a constante cinética.

$$Frutose \rightarrow Produtos \qquad (Eq \ 4.1)$$

$$\frac{dC_{Frutose}}{dt} = -kC_{Frutose} \qquad (Eq. 4.2)$$

Integrando a Equação 4.2 com relação a conversão fracionada da frutose (X_{Frutose}), tem-se:

$$\int -\frac{1}{C_{Frutose}} dC_{Frutose} = -k \int dt \qquad (Eq. 4.3)$$

$$\ln(1 - X_{Frutose}) = -k t + constante \qquad (Eq. 4.4)$$

A partir da Equação 4.4, pode-se determinar a constante cinética k para a conversão de frutose a HMF – tendo o HPW/MCM como catalisador – em diferentes temperaturas. Utilizando os dados de desidratação em 100, 120 e 140 °C, referentes aos ensaios 5, 6 e 7 (Tabela 3.5), pode-se construir o gráfico de ln (1 - X_{frutose}) *vs.* tempo (Figura 4.30) e determinou-se a constante cinética k através do coeficiente angular da reta formada. Cabe ressaltar que para a construção deste gráfico foi utilizada apenas a faixa linear dos dados de conversão da frutose.



Figura 4.30: Logaritmo natural de (1-X_{frutose}) em função do tempo reacional,

O modelo aproximadamente linear, representado pelo logaritmo natural de (1-X_{frutose}), sugere que o modelo cinético de primeira ordem considerado neste trabalho pode ser utilizado para reproduzir o processo de desidratação da frutose a HMF. Para todas as curvas expressas nesta figura, os coeficientes de determinação (R²) apresentaram valores maiores do que 0,96, confirmando o bom ajuste dos dados ao modelo proposto.

De acordo com SCHMAL (2009), a energia de ativação pode ser calculada com usando a equação de Arrhenius (Eq. 4.5):

$$K = A \ e^{-Ea/_{RT}} \tag{Eq. 4.5}$$

em que A representa a constante de Arrhenius ou fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação (KJ.mol⁻¹), R = Constante dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) e T a temperatura absoluta (K).

A partir da equação de Arrhenius em sua forma linearizada, Equação 4.6, foi possível obter o fator pré-exponencial e a energia de ativação aparente para o processo: A = $85,37\cdot10^5$ min⁻¹ e E_a = 58,7 kJ.mol⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,997 (Figura 4.31).

(Eq. 4.6)

 $\ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$



Figura 4.31: Dependência das constantes cinéticas em relação à temperatura.

O valor da energia de ativação para o sistema estudado é bastante inferior aos observados por MOREAU *et al.* (1996), que usando zeólitas relataram uma energia de ativação igual a 141 kJ.mol⁻¹, e por BICKER *et al.* (2003), 99 kJ.mol⁻¹, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, em uma mistura de água e acetona. Em geral, para a desidratação ácida da frutose em meio aquoso, a energia de ativação é normalmente relatada na faixa de 124-152 kJ.mol⁻¹ (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). Por outro lado, o valor encontrado neste estudo é superior ao calculado por XIAO *et al.* (2014). Estes autores relataram um valor de 31,88 kJ.mol⁻¹ para a energia de

ativação da desidratação da frutose a HMF utilizando o HPW em líquido iônico. Deste modo, o valor calculado para a energia de ativação neste estudo refere-se a uma energia aparente global de consumo de frutose a diferentes produtos e não a energia de desidratação da frutose a HMF.

4.2.2 – Oxidação do HMF a FDCA

De acordo com a literatura, a produção do ácido 2,5-furanodicarboxílico é baseada, em sua maioria, em estudos tendo como substrato de partida o HMF puro e no uso de metais nobres como catalisadores. A utilização do HMF obtido a partir da frutose como substrato é escassa, assim como o emprego de catalisadores mais competitivos economicamente.

Dessa forma, um dos objetivos propostos nesta tese foi a produção de FDCA a partir da frutose na presença de heteropoliácidos como catalisadores. Esta classe de compostos pode ser utilizada em reações de oxidação, pois os mesmos são oxidativamente estáveis e possuem alta capacidade de doar e receber elétrons em diferentes condições. Além disto, a possibilidade de alteração de sua estrutura com outros metais (vanádio, ferro, césio, etc.) permite modificar a suas propriedades redox (NEUMANN, 2010; SUN *et al.*, 2014). No entanto, o mecanismo redox e sua relação com a oxidação catalítica permanecem não esclarecidos em sua totalidade.

Na literatura existem vários mecanismos propostos para a oxidação catalítica de substratos utilizando heteropoliácidos. Em geral, os mecanismos consistem em uma série de reações de oxidação com transferência de elétrons, como pode ser observado na Figura 4.32. Primeiramente, ocorre a oxidação do substrato, seguida da redução do HPA. Por fim, o HPA é reoxidado na presença de um agente oxidante, oxigênio, peróxido de hidrogênio, terc-butil-hidroperóxido (TBHP), ozônio etc. (NEUMANN, 2010; SUN *et al.*, 2014).



Figura 4.32: Mecanismo de oxidação simplificado utilizando heteropoliácidos.

Heteropoliácidos contendo molibdênio e vanádio, como modificação, são normalmente utilizados nos estudos de reações de oxidação, pois o V melhora as propriedades de oxidação do ácido fosfomolibdico. Outra modificação amplamente realizada é a troca parcial ou total dos prótons presentes na estrutura dos HPAs por átomos de césio para aumentar a estabilidade térmica e área específica desses catalisadores. A oxidação de metacroleína a ácido metacrílico e do etileno a ácido acético são exemplos de aplicações industriais desta classe de catalisadores (MIZUNO *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2014). Desse modo, optou-se por avaliar a atividade catalítica do ácido fosfomolibdico puro e o modificado com césio e vanádio na oxidação do HMF a FDCA.

Como a utilização desta classe de catalisadores na oxidação do HMF é inovadora, primeiramente, procurou-se avaliar as condições reacionais mais favoráveis a esta proposta utilizando o HMF puro, como substrato de partida. Pois, como exposto anteriormente, existe uma enorme dificuldade em se trabalhar com o HMF obtido pela desidratação da frutose, devido à presença de uma série de compostos que são produzidos concomitantemente a esse derivado furânico e são de difícil separação.

As condições reacionais da oxidação, especialmente a pressão de oxigênio, temperatura e relação molar HMF:NaOH, foram motivos de vários estudos encontrados na literatura. De posse destas informações, as condições reacionais preliminares do trabalho foram estabelecidas. Dados da literatura relatam que a pressão ótima de O₂ puro para a oxidação de HMF a FDCA é de 10 bar. Com base nisso, calculou-se a pressão de ar correspondente a pressão de O₂ utilizada e definiu-se 50 bar como valor equivalente, já que o ar é composto por 21% de O₂. Já a relação molar HMF:NaOH e a temperatura mais propícias à formação de FDCA são, respectivamente, 1:4 e 100 °C. Estas observações podem ser vistas na Tabela 2.5.

Os primeiros testes catalíticos de oxidação do HMF a FDCA foram conduzidos com a finalidade de avaliar a atividade dos ácidos fosfomolibdico hidratado (HPMo) e do modificado com césio e vanádio (HCsVPMo) nesta reação. A escolha destes catalisadores foi fundamentada nas propriedades oxidativas superiores às do ácido fosfomolibdico e de suas modificações frente ao ácido fosfotungstico (KOZHEVNIKOV, 1998; MIZUNO et al.,1988). Sólidos a base de vanádio - como, por exemplo (V₂O₅), (VO(OPr)₃). (VO(acac)₂) – foram utilizados, com sucesso, na oxidação de álcoois, aminas e olefinas (ALAGIRI & PRABHU, 2011). Logo, espera-se que a modificação do HPMo com vanádio melhore as propriedades oxidativas deste heteropoliácido.

Os ensaios de oxidação 1 e 2 foram realizados em reator batelada pressurizado com ar (50 bar), sob agitação mecânica (700 rpm), com concentração inicial de HMF e NaOH equivalente a 0,01 e 0,04 mol·L⁻¹ (volume reacional de 150 mL), a 100 °C, por 6 h.

A Tabela 4.7 apresenta um resumo dos resultados obtidos na oxidação do HMF a FDCA.

Ensaio	Catalisador	Temperatura (°C)	Solvente	Agente oxidante	Pressão de Ar (bar)	Tempo Reacional (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
								HFCA	DFF	FDCA
1ª	НРМо	100	Água	Ar + NaOH	50	6	100	0	0	0
2 a	HCsVPMo	100	Água	Ar + NaOH	50	6	83	0	0	0
3 a	HCsVPMo	80	Metanol	Ar	50	6	10	0	0	0
4 a	HCsVPMo	80	Metanol	$Ar + H_2O_2$	50	6	45	0	0	0
5 a	НРМо	60	Metanol	H_2O_2	-	24	0	0	0	0
6 a	HCsVPMo	60	Metanol	H_2O_2	-	24	77	0	2,4	0
7 a	HCsVPMo/MCM	60	Metanol	H_2O_2	-	24	30	0	2,5	0
8 a	HCsVPMo	60	Metanol	TBHP	-	24	100	0	0	0
9 a	HCsVPMo/MCM	60	Metanol	TBHP	-	24	100	0	0	0
10 a	HPW	60	Metanol	H_2O_2	-	24	100	9	0	0
11 a	HCsPW	60	Metanol	H_2O_2	-	24	80	12	0	0
12 a	HCsVPMo	120	DMSO	Ar	-	24	20	0	1	0
13 ^b	HPW/Al ₂ O ₃	80	Metanol	Ar	50	8	15	0	0	0
14 ^b	HPW/Al ₂ O ₃	80	DMSO	Ar	50	8	21	0	0	0
15 ^b	HPW/Al ₂ O ₃	80	DMSO	Ar + TBHP	50	8	25	0	0	0

TABELA 4.7: Resultados da oxidação do HMF a FDCA na presença de heteropoliácidos.

^aEnsaios em batelada; ^bEnsaios em sistema contínuo.

O ácido fosfomolíbdico hidratado apresentou elevada atividade catalítica para a conversão de HMF (Ensaio 1) – em menos de 15 min todo o HMF foi consumido e o valor do pH caiu de 13 para 9 – no entanto, não houve formação de nenhum dos intermediários de reação ou do FDCA durante as 6 h do ensaio. Diferentemente da reação de desidratação, a cor da solução passou de amarela para marrom, indicando que houve a formação de polímeros solúveis a partir do HMF. A mudança do número de oxidação não ocorreu como na etapa de desidratação, pois em solução básica o ganho de elétrons por parte do Mo é desfavorecido (LEE, 1990)

A oxidação na presença do ácido modificado, HCsVPMo (Ensaio 2), também não apresentou bons resultados de rendimento para HMF. A conversão de HMF e o pH foram caindo gradativamente durantes as 6 h de reação, chegado a 83% de conversão e pH 9 – um comportamento já esperado quando se utiliza catalisadores heterogêneos – mas, assim como o ensaio anterior, não houve a formação de qualquer um dos compostos esperados (FDCA e seus intermediários).

Assim como o HCsPW, um simples teste provou que o ácido fosfomolibdico modificado com césio e vanádio é solúvel em água. Neste teste, 1 g do HCsVPMo foi adicionado em 100 mL de água e a mistura heterogênea foi colocada sob agitação (450 rpm). Após 30 min, verificou-se que o HCsVPMo é totalmente solúvel em água com pH neutro ou básico. Mais um resultado que comprova que, mesmo após a substituição parcial de seus prótons, o ácido fosfomolibdico modificado (HCsVPMo) também é solúvel em meio aquoso.

Com base nos resultados dos primeiros ensaios de oxidação e a solubilidade do catalisador proposto para a oxidação, tornou-se necessário obter novos parâmetros que pudessem ser trazidos para a oxidação do HMF a FDCA. Em primeiro lugar, optou-se pela utilização de solventes orgânicos visando reduzir a solubilidade dos catalisadores. Para isto, as demais reações de oxidação foram realizadas em metanol ou em dimetilsufóxido (DMSO). Outros agentes oxidantes também foram avaliados neste processo. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) possui 47% de oxigênio ativo, sendo um agente oxidante superior ao cloro e permanganato de potássio. Certamente, é o oxidante mais utilizado em sistemas sustentáveis, pois, o produto de sua oxidação é a água. Em conjunto, o peróxido e os heteropoliácidos podem conduzir diferentes rotas reacionais dependendo da composição, estrutura e potencial redox dos HPAs (MATTOS et al., 2003; NEUMANN, 2010).

O terc-butil-hidroperóxido (TBHP), um hidroperóxido de alquila, é um outro agente oxidante comumente usado na presença de heteropoliácidos modificados com metais de transição, principalmente, na oxidação de alcanos a álcoois. Uma das vantagens do uso do TBHP é a sua alta solubilidade em meios orgânicos (NEUMANN, 2010). Para BALAGA et al. (2016), o TBHP é o agente oxidante mais eficiente para a oxidação a ligação C-H na presença de HPAs.

Primeiramente, a oxidação foi realizada em metanol sem a presença de base dissolvida no meio reacional. Uma vez que o catalisador é ácido, a presença de íons OH⁻ pode atuar na neutralização do heteropoliácido e, assim, anular o seu poder oxidativo. Os ensaios 3 e 4 foram realizados em reator batelada pressurizado com ar (50 bar), tendo o metanol e o HCsVPMo como solvente e catalisador, respectivamente. Neste primeiro ensaio, o único agente oxidante foi o ar. Já no segundo, havia a presença de peróxido de hidrogênio na mesma proporção molar dos ensaios de oxidação com metais nobres. Contudo, em ambos os ensaios houve apenas o consumo do HMF, sem a formação de qualquer intermediário reacional ou mesmo do FDCA. Na ausência do H₂O₂, a conversão do HMF não ultrapassou 10 %. Já na presença deste agente oxidante, houve uma conversão do HMF de 45% na primeira hora de reação, valor que se manteve até o final do ensaio.

A partir do ensaio 5 até o 11 da Tabela 3.7, todos os testes foram realizados em reator de vidro sob refluxo, sob pressão atmosférica. Procurou-se avaliar o efeito dos diferentes catalisadores (HPMo, HCsVPMo e HCsVPMo/MCM) utilizando o metanol como solvente, além do efeito do agente oxidante (H₂O₂ ou TBHP). De acordo com os resultados, o ácido fosfomolibdico puro (HPMo) – ensaio 5 – não apresentou atividade catalítica para a conversão de HMF em metanol e na presença de peróxido de hidrogênio. Em contrapartida, o ácido modificado com césio e vanádio (HCsVPMo) – ensaio 6 – apresentou atividade catalítica para a conversão de HMF, contudo os produtos reacionais não foram identificados. Os cromatogramas apresentaram picos que não puderam ser identificados pelos detectores RID e DAD. De acordo com a Figura 4.33, para o HCsVPMo, a conversão de HMF segue um perfil linear nas primeiras horas de reação, atingindo o valor de 77% na 24° hora reacional. O único intermediário reacional (Figura 4.34) quantificado neste ensaio foi o 2,5-diformilfurano (DFF), resultado da oxidação da hidroxila presente no HMF. Contudo, a seletividade para este composto fui muito baixa, inferior a 2,5 %. Desse modo, percebe-se que a inserção de césio e vanádio na estrutura secundária do ácido fosfomolibdico influenciou positivamente a conversão de HMF, contudo o substrato foi convertido majoritariamente a produtos desconhecidos.



Figura 4.33: Oxidação do HMF em metanol na presença do ácido fosfomolibdico modificado, suportado ou não em MCM-41. Condições reacionais: 0,5 mol.L de HMF; relação mássica catalisador:substrato = 1:10, relação molar H₂O₂:HMF = 1:4. 60 °C, 24 h.



Figura 4.34: Oxidação do HMF a FDCA e seus intermediários (LILGA et al., 2010). HMF: 5-hidroximetilfurfural; HFCA: ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico; DFF: 2,5diformilfurano; FFCA: ácido 5-formil-2-furanocarboxílico; FDCA: ácido 2,5-furanodicarboxílico.

A literatura aponta a formação do DFF concomitantemente ao HFCA, porém em condições especiais: baixo teor de oxigênio no meio reacional e ausência de base homogênea (GORBANEV et al., 2011; LILGA et al., 2010). Como quase a totalidade dos testes oxidativos foi realizada em meio orgânico, sem qualquer traço de NaOH ou Na₂CO₃ (compostos usados para elevar o pH nas reações de oxidação do HMF em meio aquoso), a presença desse intermediário reacional era esperada.

Para o HCsVPMo suportado em MCM-41 (HCsVPMo/MCM), percebe-se através da Figura 4.33, que a conversão do HMF se manteve constante após atingir o patamar de ± 30 %, que ocorreu na segunda hora de reação, e permaneceu neste valor durante todo o ensaio (24 h). Assim como ocorreu com a desidratação da frutose a HMF, há uma forte tendência de o substrato ser adsorvido na superfície do catalisador suportado, bloqueando os sítios ativos e reduzindo a conversão de HMF, ou seja, existe uma forte interação entre o catalisador e o substrato. Assim como no ensaio com o HCsVPMo, o DFF foi o único intermediário reacional quantificado neste teste e, da mesma forma que a conversão, o valor da seletividade para DFF não foi alterado após a segunda hora. Mais um fato que corrobora a forte interação dos compostos presentes no meio reacional com o catalisador suportado.

As condições reacionais utilizadas nos ensaios anteriores foram estendidas aos ensaios 8 e 9, variando apenas a natureza do agente oxidante. Para estes testes foi usado o terc-butil-hidroperóxido (TBHP). No entanto, este novo agente oxidante acelerou a conversão do HMF a produtos desconhecidos. O HMF foi totalmente consumido antes da quarta hora reacional em ambos os ensaios, indicando que, na presença do TBHP, a natureza do catalisador não interfere na conversão do HMF. De acordo com BALAGA et al. (2016), na presença de heteropoliácidos, o TBHP é o agente oxidante mais eficiente para a oxidação da ligação C-H. Logo, supõe-se que este sistema pode ter favorecido a quebra do anel furânico, degradando rapidamente o HMF.

De acordo com a literatura, a substituição dos átomos de Mo⁶⁺ por V⁵⁺, na estrutura primária do ácido fosfomolibdico, controla as propriedades redox e suprime oxidações elevadas pela criação de ligações V-O-V inter-unidades Keggin (MIZUNO & MISONO, 1998). A síntese do ácido fosfomolibdico modificado com vanádio relatada na literatura, quase que em sua totalidade, parte de sais precursores de molibdênio, fósforo e vanádio - em proporções estequiométricas para a formação do heteropoliácidos (DONG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014; CHOI *et al.*, 2014; DEWAN *et al.*, 2011; YAMAGUCHI *et al.*, 2005). No entanto, a metodologia de síntese do ácido fosfomolibdico modificado empregada neste estudo prevê a inserção de vanádio na estrutura secundária na forma de (VO)²⁺.

Modificações na estrutura secundária dos heteropoliácidos com espécies metálicas ainda não está bem esclarecida, visto os resultados obtidos em simples testes de solubilidade em meio aquoso. Como reportado anteriormente, as alterações dos ácidos fosfotungstico e fosfomolibdico com césio e/ou vanádio não modificaram a sua solubilidade em solventes próticos, como assegurava a literatura. Esta conjuntura pode estar diretamente relacionada as tentativas ineficientes de oxidar o HMF a FDCA.

A atividade catalítica do ácido fosfotungstico puro e modificado com césio também foi avaliada na oxidação do HMF a FDCA. A Figura 4.35 apresenta os resultados dos ensaios 10 e 11, referentes ao emprego do HPW e ao HCsPW, respectivamente. Como pode ser observado, o HPW apresenta uma elevada atividade catalítica para a conversão do HMF. Em menos de seis horas reacionais, a conversão chegou a 50%, com conversão próxima a total em 24 h reacionais. Já para o HCsPW, a conversão do HMF foi um pouco mais lenta e, após 24 h, chegou ao 80%. Essa maior conversão está diretamente relacionada a sua acidez, como pode ser visto na Tabela 4.5.



Figura 4.35: Oxidação do HMF em metanol na presença do ácido fosfotungstico. Condições reacionais: 0,5 mol.L de HMF; relação mássica catalisador:substrato = 1:10, relação molar H_2O_2 :HMF = 1:4. 60 °C, 24 h.

Diferentemente do que ocorreu nos ensaios com o ácido fosfomolibdico modificado com césio e vanádio (HCsVPMo) nos ensaios 6 e 7, o único produto da oxidação do HMF quantificado foi o ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico (HFCA). Para o HPW, a seletividade para o HFCA ficou próxima a 9% nas primeiras 6 h e apresentou uma queda ao final do ensaio. Diferentemente do que ocorreu com o HCsPW, onde a seletividade apresentou um crescimento durante todo o teste catalítico. Com base nesses resultados, pode-se concluir que a redução da acidez favoreceu o processo de oxidação do HMF. Além disto, na presença desses sólidos houve a oxidação preferencial do aldeído a ácido carboxílico (HMF a HFCA), resultando em um composto que apresenta uma maior facilidade de oxidação do que o DFF, presente nos ensaios 6 e 7. A ação oxidativa do HPW e do HCsPW já era esperada, visto os relatos de DONG et al. (2014) e TRAKARNPRUK et al. (2013). Os primeiros autores relataram, com sucesso, a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído na presença do HPW (60% de conversão e 89% seletividade). Já Trakarnpruk e seus colaboradores (2013) relataram síntese do ciclohexanol a partir do ciclohenaxo, com conversão e rendimento na faixa de 20%. De acordo com estes estudos, os resultados da oxidação do HMF a FDCA podem ser melhorados com a substituição parcial de átomos de tungstênio por átomos de vanádio na estrutura primária.

O DMSO também foi usado como meio reacional da oxidação do HMF. O ensaio 12 foi realizado com base em trabalhos da literatura que relatam a oxidação em fase líquida de álcool benzílico a benzaldeído em DMSO na presença de TBHP. Neste sistema, o DMSO também atuaria como agente oxidante, através da oxidação por transferência de sulfóxidos. As condições reacionais desse ensaio foram baseadas nos relatos da literatura (KHENKIN et al., 2001; SOUSA et al., 2012). A oxidação em DMSO seria um ponto positivo para o processo global de síntese do FDCA a partir da frutose, uma vez que a desidratação da frutose ocorre, com sucesso, nesse solvente. Contudo, a oxidação do HMF na presença do HPCsVPMo, como catalisador, não apresentou o resultado esperado. A conversão do HMF foi muito lenta e não ultrapassou 20 %. Assim como em outros ensaios, houve a formação de apenas um intermediário reacional, o DFF, com seletividade inferior a 1% ao final das 24 h de reação. Contudo, cabe ressaltar que os trabalhos citados anteriormente, conduzem, com alto rendimento e seletividade, a oxidação do álcool benzílico na presença do ácido fosfomolibdico modificado. Esta alteração foi realizada inserindo átomos de V na estrutura primária do heteropoliácido, diferentemente, do catalisador sintetizado neste trabalho (HCsVPMo).

Com base nos resultados apresentados pelo ácido fosfotungstico puro, foi avaliada a ação do HPW suportado em pellets de alumina (HPW/Al₂O₃) na oxidação em meio contínuo (Ensaios 13 a 15). Como relatado no Capítulo 3, as tentativas de peletizar o HPW/MCM foram ineficientes. De acordo com a literatura, pellets de MCM-41 são conseguidos apenas com a aplicação de uma força superior a 40 bar. As condições reacionais empregadas nestes ensaios foram baseadas nos relatados na literatura que utilizam catalisadores metálicos para oxidação do HMF, sem a presença de base homogênea. Contudo, essas condições não foram efetivas para a oxidação do HMF na presença do HPW/Al₂O₃, tanto em metanol, quanto em DMSO. Assim como em ensaios anteriores, a conversão do HMF foi inferior a 25 % e não houve a formação de nenhum intermediário reacional durantes as 8 horas de reação. Nota-se que assim como o sistema em batelada, a oxidação em meio contínuo deve apresentar condições reacionais diferenciadas das condições de síntese do FDCA na presença de metais nobres.

Em geral, os estudos na literatura sobre oxidação em fase líquida utilizando heteropoliácidos relatam a alta atividade catalítica desses compostos modificados com vanádio na estrutura primária para a oxidação de álcoois de cadeia cíclica, substrato similar ao HMF (DEWAN *et al.*, 2011; YAMAGUCHI et al., 2005; NEUMANN & LEVIN 1991). DONG et al. (2014), por exemplo, descreve, com sucesso, a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído utilizando o $H_{3+x}PV_xW_{12-x}O_{40}$ (onde x = 1, 2 ou 3), H_2O_2 , a 80°C por 8 h, com relação mássica catalisador:substrato de 1:10. Como é sabido, a oxidação da hidroxila (R-C-OH) ao radical formilo (R-CHO) é muito menos favorável do que a oxidação deste radical a carboxila (R-COOH) (SOLOMUS, 2000) e como este catalisador foi altamente seletivo a conversão do álcool benzílico ao benzaldeído, espera-se que uma possível oxidação deste produto a ácido carboxílico fosse mais favorável. No entanto, ainda não há relatos na literatura que utilizem este tipo de catalisador para este tipo de reação, oxidação de um aldeído a ácido carboxílico.

Com base em relatos da literatura, os heteropoliácidos puros possuem uma elevada atividade catalítica para a clivagem de ligações carbono-carbono (KOZHEVNIKOV, 1998). Logo, pode-se inferir que após a perda dos contra-cátions para a solução, os compostos resultantes (mistura de óxidos) atuariam diretamente nas ligações do HMF, quebrando as ligações C-C e, na presença de uma grande concentração de agentes oxidantes, haveria a formação de dióxido de carbono. A formação de CO₂ a partir do HMF também é relatada por VINKE *et al.* (1990), em seu estudo sobre a estabilidade do HMF em condições de pH elevado.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

O uso de heteropoliácidos se mostrou promissor na desidratação da frutose a HMF, principalmente, o ácido fosfotungstico (HPW). No entanto, esta afirmação não pode ser estendida ao ácido fosfomolíbdico, uma vez que este heteropoliácido, mesmo apresentando elevada conversão do substrato, levou a frutose a produtos indesejados. As diferenças nas propriedades desses heteropoliácidos explicam a maior seletividade do HPW.

O ácido fosfomolíbdico apresenta baixa estabilidade hidrolítca, logo, em soluções aquosas com baixo pH, há a formação de óxidos misto de molibdênio a partir da decomposição do HPMo, modificando o número de oxidação do Mo. Após esta modificação estrutural, todas as propriedades catalíticas deste catalisador são alteradas, principalmente, a acidez, que está diretamente relacionada a obtenção de altos rendimentos de HMF. O HPW apresenta um maior número de sítios ácidos fortes – o que explica sua maior seletividade para HMF – enquanto que o HPMo apresenta um número menor de sítios ácidos e estes possuem força moderada a fraca. Mesmo com uma acidez menor, era esperado que o HPMo apresentasse uma certa seletividade para o HMF. No entanto, pode-se afirmar que a formação de óxidos de molibdênio afetou diretamente os sítios ácidos do HPMo, reduzindo a formação de HMF.

Outros fatores também estão relacionados com o sucesso da síntese de HMF na presença dos heteropoliácidos. O processo de calcinação do HPW, por exemplo, influenciou diretamente o rendimento para HMF. Este heteropoliácido não apresenta efeito memória como o HPMo em relação ao seu estado hidratado, ou seja, uma vez em seu estado anidro o HPW não sofre reidratação, e com isso há uma maior disponibilidade de sítios ácidos, favorecendo o rendimento para HMF. Os ensaios em meio homogêneo, utilizando o sistema água:acetona, também revelaram que a síntese do HMF é diretamente influenciada pelo teor de água no sistema reacional, pois em meio aquoso há a reidratação deste derivado furânico a ácidos orgânicos. Na literatura encontram-se vários sistemas orgânicos utilizados como meio reacional desta desidratação, trazendo como vantagens o alto rendimento para HMF, conseguido a temperaturas médias e tempo reacionais relativamente pequenos. Neste sentido, a utilização da acetona como co-solvente, a alta pressão, mostra-se como um sistema com grande potencial de aplicação, pois proporcionou um aumento no rendimento para HMF quando comparado ao meio aquoso. Contudo, este resultado só foi alcançado com a elevação da temperatura e do tempo reacional quando comparado ao uso de solventes orgânicos como meio reacional.

As tentativas de modificar a homogeneidade do HPW através da troca parcial dos seus prontos por átomos de césio (HCsPW) ou pela ancoragem do HPW e do HCsPW em MCM-41 (HPW/MCM) foram ineficazes. Apesar das modificações parciais dos prótons preverem a insolubilidade dos heteropoliácidos em meio aquoso (solvente polar prótico), os resultados provaram o contrário. O comportamento dos sólidos suportados também foi bastante semelhante. De acordo com a literatura, os átomos trocados na estrutura secundária possuem uma certa mobilidade dentro da estrutura cristalina e, com base nos relatos da literatura, esta instabilidade se mostra alta quando o sólido modificado é sintetizado a partir do heteropoliácido pré-sintetizado e não das soluções de seus respectivos sais, assim como a interação entre o catalisador e o suporte é menos favorecida. Deste modo, não foi possível avaliar a atividade catalítica desses sólidos heterogêneos no sistema água:acetona.

Com o objetivo de analisar a ação catalítica desses catalisadores heterogêneos, este trabalho também se propôs a estudar a desidratação da frutose em DMSO (solvente polar aprótico). A utilização de HPW na síntese de HMF em DMSO, em meio homogêneo, mostrou ser promissora (92% de rendimento de HMF a 120 ° C). A troca de prótons por Cs no HPW (HCsPW) resultou em uma diminuição significativa da atividade catalítica para a conversão da frutose, que

pode estar relacionada à sua menor acidez. Diferentemente do que ocorreu em meio aquoso, não foi observado a solubilidade do HCsPW no DMSO, ou seja, a troca parcial dos prótons por Cs a partir do ácido fosfotungstico puro altera a solubilidade deste ácido em solventes polares. Já o HPW/MCM apresentou o mesmo perfil de conversão da frutose, quando comparado ao HPW. No entanto, ambos os catalisadores heterogêneos (HCsPW e HPW/MCM) mostraram valores de rendimentos para HMF semelhantes a 120 ° C em 1 h de reação (80% de rendimento de HMF). Assim, foi demonstrado que o HPW/MCM-41 apresenta elevada atividade catalítica para a conversão de frutose em HMF, com vantagem de que a sua síntese é muito mais simples do que a síntese do HCsPW.

No que tange aos ensaios de oxidação do HMF a FDCA utilizando o ácido fosfomolíbdico hidratado e o modificado com césio e vanádio, notou-se que as condições oxidativas comumente utilizadas para a síntese do FDCA, na presença de metais nobres como catalisadores, não são favoráveis a síntese deste derivado furânico com os ácidos utilizados. A utilização de diferentes agentes oxidativos (ar, H₂O₂ e TBHP) e solventes (água, metanol e DMSO) não influenciou positivamente este processo. As condições oxidativas comuns de oxidação do HMF (meio aquoso com pH elevado) ocasionam a decomposição do HPMo em seus óxidos correspondentes e a suas propriedades catalíticas são reduzidas. Comumente, a substituição de átomos de molibdênio presentes na estrutura primária dos heteropoliácidos por átomos de vanádio elevam o potencial oxidativo desta classe de catalisadores. Contudo, a modificação na estrutura secundária proposta neste estudo – troca parcial dos prótons do HPMo por átomos de vanádio – não alterou o potencial redox do HPMo.

5.1 – Sugestões

Apesar do grande avanço na química verde, em especial, na transformação catalítica de carboidratos em compostos furânicos, ainda há a necessidade de estudos mais profundos para ultrapassar as barreiras existentes à implementação desse processo em escala industrial, como a busca por: catalisadores mais seletivos, técnicas de separação e purificação dos produtos formados. Logo, o presente trabalho sugere alguns estudos que podem ajudar nesse desenvolvimento:

- Avaliação econômica do processo de síntese do HMF a partir da frutose utilizando o ácido fosfotungstico suportado em MCM-41, em DMSO.
- Estabelecer uma metodologia de preparação reprodutiva e de fácil aplicação que possibilite o scale up da desidratação do HMF utilizando o ácido fosfotungstico suportado em MCM-41, em DMSO, para que possa ser utilizado em processos industriais de grande porte;
- Desenvolvimento de catalisadores a base de ácido fosfotungstico, trocados ou não com césio, não suportados e suportados em carvão, para a síntese do HMF por desidratação de monossacarídeos (frutose e glicose), utilizando o sistema água:acetona pressurizado;
- Desenvolvimento de catalisadores a base ácido fosfomolibdico modificado com césio e vanádio, a partir de sais precursores de molibdênio, fósforo e vanádio, e avaliação catalítica na oxidação do HMF a FDCA.

BIBLIOGRAFIA

ALADIRI, K.; PRABHU, K. R. Efficient synthesis of carbonyl compounds: oxidation of azides and alcohols catalyzed by vanadium pentoxide in water using tertbutylhydroperoxide. **Tetrahedron**, v. 67, p. 8544-8551, 2011.

ALBONETTI, S.; LOLLI, A.; MORANDI, V.; MIGLIORI, A.; LUCARELLI, C.; CAVANI, F. conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Aubased catalysts: Optimization of active phase and metal–support interaction. **App. Catal. B**, v. 163, p. 520-530, 2015.

ALBONETTI, S.; PASINI, T.; LOLLI, A.; BLOSI, M.; PICCININI, M.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; MORGAN, D. J.; CARLEY, A. F.; HUTCHINGS, J. G.; CAVANI, F. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO2-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: effect of Au/Cu ratio. **Catal. Today**, v. 195, p. 120-126, 2012.

AMMAM, M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing[†]. **J. Mat. Chem. A.**, v. 1, p.6291-6312, 2013.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. **Carb. Res.**, v.1, p. 91-109, 1990.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites. Amsterdam: **Elsevier**, 2008.

BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in sub-and supercritical acetone. Green Chem., v. 5, p. 280-284, 2003.

BINDER, J. B.; CEFALI, A. V.; BLANK, J. J.; RAINES, R.T. Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural. **Energy Environ. Sci.**, v. 3, p. 765-771, 2010.

BOISEN, A. C., FU, W., GORBANEV, Y. Y., HANSEN, T. S., JENSEN, J. S., KLITGAARD, S. K., WOODLEY, J. M. (87 de 2009). Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chem. Eng. Res. Des**., pp. 1318–1327.

BOISEN, A., CHRISTENSEN, T. B.; FU, W.; GORBANEV, Y. Y.; HANSEN, T. S.; JENSEN, J. S.; KLITGAARD, S. K.; PEDERSEN, S.; RIIASGER, A.; STAHLBERG, T.; WOODLEY, J. M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 87, p. 1318–1327, 2009.

BRAGA, P. R. S.; COSTA, A. A.; FREITAS, E. F.; ROCHA, R. O.; MACEDO, J. L.; ARAUJO, A. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Intramolecular cyclization of (+)-citronellal using supported 12-tungstophosphoric acid on MCM-41. J. Mol. Catal. A, v. 358, p. 99–105, 2012.

CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A.M.R.; SBRANA, G. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. **App. Catal. A**, v. 183, p. 295-302, 1999.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: fructose dehydration reaction. **Catal. Today**, v. 118, p. 373-378, 2006.

CASARINI, D.; CENTI, G.; JIRU, P.; LENA, V.; TVARUZKOVA, Z. Reactivity of molybdovanadophosphoric acids: influence of the presence of vanadium in the primary and secondary structure. **J. of Catal.**, v. 143, p. 325-344, 1993.

CASTEL, B. Les Alumines et leurs applications. Paris: Nathan. Communication, 1990.

CHEN, F.; HONG, M.; YOU, W.; LI, C.; YU, Y.; Simultaneous efficient adsorption of Pb²⁺ and MnO₄⁻ ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride. **App. Surf. Scien**., v. 357, p. 856-865, 2015.

CHIKIN, A.; CHERNYAK, A.; JIN, Z.; NAUMOVA, Y.; UKSHE, A.; SMIRNOVA, N.; VOLKOV, V.; DOBROVOLSKY, Y. Mobility of protons in 12-phosphotungstic acid and its acid and neutral salts. **J. Sol. Stat. Electrochem**., v. 16, p. 2767-2775, 2012.

CHOI, J. H.; KANG, T. H.; SONG, J. H.; BANG, Y.; SONG, I. K. Redox behavior and oxidation catalysis of $H_nXW_{12}O_{40}$ (X=Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. **Catal. Comm.**, v. 43, p. 155-158, 2014.

CROCKER, M., ANDREWS, R. The Rationale for Biofuels. **RSC Energy and Environment Series**, v. 1 p. 1-25, 2010.

DAVIS, S. E.; HOUK, L. R.; TAMARGO, E. C.; DATYE, A. K.; DAVIS R. J. Oxidation of 5hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. **Catal. Today**, v.160, p. 55-60, 2011.

DAVIS, S.E.; ZOPE, B.N.; DAVIS, R.J. On the mechanism of selective oxidation of 5hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. **Green Chem**., v. 14, p. 143-147, 2012. DIAS, A. S.; LIMA, S.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A. Acidic cesium salts of 12tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural. **Carbo. Res**., v. 341, p 2946-2953, 2006.

DEWAN, A.; SARMA, T.; BORA, U.; KAKATI, D. K. Rapid and selective oxidation of benzyl alcohols to aldehydes and ketones with novel vanadium polyoxometalate under solvent-free conditions. **Tetrah. Letters**. v. 52, p. 2563-2565, 2011.

DIAS, J. A., CALIMAN, E.; DIAS, S. C. L. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. **Microp. Mesop. Mat**., v. 76, p. 221–232, 2004.

DJEBAILI, K.; MEKHALIF, Z.; BOUMAZA, A.; A. DJELLOUL. XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on PM2000 Alloy. **J. of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1-16, 2015.

DONG, X.; WANG, D.; LI, K.; ZHEN, Y.; HU.; XUE, G. Vanadium-substituted heteropolyacids immobilized on aminefunctionalized mesoporous MCM-41: A recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols with H₂O₂. **Mat. Res. Bul.**, v. 57, p. 210-220. 2014.

EERHART, A. J. J. E.; FAAIJ, A. P. C.; PATEL, M. K. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance. **Energy Environ**. **Scien**., v. 5, p. 6407-6422, 2012.

EOM, A. H.; LEE, D.; KIM, S.; CHUNG, S.; HUR, Y. G.; LEE, K. H. Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid (CsxH_{3-x}PW₁₂O₄₀, x = 13) catalysts. **Fuel**, v. 126, p. 263–270, 2014.

ESSAYEM, N.; COUDURIER, G.; FOURNIER, M.; VÉDRINE, J. C. Acidic and catalytic properties of Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ heteropolyacid compounds. **Catal. Let**., v. 34, p. 223-235, 1995.

ESSAYEM, N.; HOLMQVIST, A.; GAYRAUD, P. Y.; VEDRINE, J. C.; TAARIT. Y. B. In Situ FTIR Studies of the Protonic Sites of H3PW12O40 and Its Acidic Cesium Salts $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. J. of Catal., v. 197, p. 273–280, 2001.

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**, v. 35, p. 2659-2665, 2012.

FERREIRA, H. S; RANGEL, M. DO C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quim. Nova**, v.32, p.1860-1870, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOURNIER, M.; FEUMI-JANTOU, C.; RABIA, C.; HERVÉ, G.; LAUNAY, S. Polyooxometalates catalyst materiais: x-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids. **J. Mater. Chem.**, v. 2, p. 971-978, 1992,

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos. **Rer. Virtual de Quimica**, v. 9, p.xx-xx, 2017.

GANDINI, A. Biocatalysis in Polymer Chemistry. **Wiley-VCH**, v. 1, p.1-34, 2011.

GANDINI, A. Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress. **Polymer Chem.**, v. 1, p. 245–251, 2010.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v. 41, p. 9491-9516, 2008.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furans in Polymer Chemistry. Progr. Polym., v. 22, p. 1203-1379, 1997.

GANDINI, A.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; SOUSA, A F.; GOMES, M. The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): an alternative material based on renewable resources. **Polym. Sci. Part A: Polym. Chem**., v. 47, p.295-298, 2009.

GARCÍA-SANCHOA, C.; FÚNEZ-NÚNEZ, I.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; PÉREZ-INESTROSAC, D. E.; FIERROA, J.L.G.; MAIRELES-TORRES, P. Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst. **App. Catal B**. v. 206, p. 6117-625, 2017.

GERMANO, M. A.; PASTRE; I. A.; GODOY, J. L. F.; HOJO, O. ; FERTONANI, F. L..Thermal degradation of sucrose: a preliminary study. In: Brasilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, 5, 2004, São Carlos. **Anais do V Brasilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages**. São Carlos, v.5, p. 139, 2004.

GOMES, F. N. D. C.; MENDES, F. M. T.; SOUZA, M. M. V. Synthesis of 5hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid. **Catalysis Today**, v. 270, p. 296–304, 2017. GOMES, F. N. D. C.; PEREIRA, L. R.; SOUSA, Y. T.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 32, p. 119-126, 2015.

GOMES, F. N. D. C.; PEREIRA, L. R.; SOUSA, Y. T.; RIBEIRO, N. F. P; SOUZA, M. M. V. M. Avaliação do solvente na desidratação da frutose a 5-hidroximetilfurfural (HMF). In: Congresso Brasileiro de Catálise, 17, 2013, Gramado. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise**, Gramado, 2013a.

GOMES, F. N. D. C.; PEREIRA, L. R.; SOUSA, Y. T.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. . Síntese do ácido 2,5-dicarboxílico furânico (FDCA) por oxidação do 5hidroximetilfurfural (HMF) obtido a partir da frutose. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 17, 2013, Gramado. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise**, Gramado, 2013b.

GOMES, F. N. D. C. **Produção de ácido 2,5 dicarboxílico furânico (FDCA) e 5hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose**. 2012. Dissertação-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GOMES, F. N. D. C.; SOUSA, Y. T.; SOUZA, M. M. V. M.; RIBEIRO, N. F. P. . Efeito do sistema orgânico água-acetona e da técnica salting-out desidratação de frutose a 5hidroximetilfurfural. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis, 2014.

GORBANEV, Y.Y.; KEGNÆS, S.; RIISAGER, A. Selective aerobic oxidation of 5hydroxymethylfurfural in water over solid ruthenium hydroxide catalysts with magnesium-based supports. **Catal. Lett**., v.141, p.1752–1760, 2011.

GRUTER, G.-J. M., SIPOS, L., DAM., M. A., JONG, E. Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters. **Biob. Mon. Polym. and Mat.,** v. 1105, p. 15-26, 2012.

GUPTA, N.K; EBITIANI, K.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly eficiente base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. **Green Chem**., v. 13, p. 824-827, 2011.

HAN, X.; GENG, L.; GUO, Y.; JIA, R.; LIU, X.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Pt/C–O–Mg catalyst. **Gren Chem**., v. 18, p. 1597–1604, 2016.

HAN, X.; LI, C.; GUO, Y.; LIU, X.; ZHANG, Y.; WANG, Y. N-doped carbon supported Pt catalyst for base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. **App. Catal. A**, v. 526, p. 1-8, 2016.

HUYNH, Q.; SCHUURMAN, Y.; DELICHERE, P.; LORIDANT, S.; MILLET, J. M. M. Study of Te and V as counter-cations in Keggin type phosphomolybdic polyoxometalate catalysts for isobutane oxidation. J. Catalysis, v. 261, p. 166-176, 2009.

KAMM, B.; GERHARDT, M; LEIB, S. Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. **RSC Publishing**, v. 1, p. 49-56, 2010.

KAMM, B.; GERHARDT, M; LEIB, S. Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. **RSC Publishing**, v. 1, p. 49-56, 2010.

KIM, J. K.; CHOI, J. H.; SONG, J. H.; YI, J.; SONG, I. K. Etherification of n-butanol to din-butyl ether over $H_nXW_{12}O_{40}$ (X = Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. **Catal. Comm.**, v. 27, p. 5–8, 2012.

KHENKIN, A. M.; NEUMANN, R. Oxygen Transfer from Sulfoxides: Selective Oxidation of Alcohols Catalyzed by Polyoxomolybdates. J. Org. Chem., v. 67, p. 7075-7079, 2002.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chem. Rev.** v. 98, p. 171-198, 1998.

KRÖGER, M.; PRÜßE, U.; VORLOP, K.D. A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose. **Topics in Catal.**, v. 13, p. 237-242, 2000.

LANGPAPE, M.; MILLET, J. M. M.; OZKAN, U. S.; BOUDEULLEZ, M.. Study of Cesium or Cesium-Transition Metal-Substituted Keggin-Type Phosphomolybdic Acid as Isobutane Oxidation Catalysts. **J. of Catal**., v. 181, p. 80–90, 1999.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blucher Edito. 1999.

LEWKOWSKI, J., Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethyl-furfuraland Its Derivatives. **Arkivoc**, v. 1, p. 17-54, 2001.

LI, X. K.; ZHAO, J.; JI, W. J.; ZHANG, Z. B.; CHENA, Y.; AU, C. T.; HAN, S.; HIBST, H. Effect of vanadium substitution in the cesium salts of Keggin-type heteropolyacids on propane partial oxidation. **J. of Catal.**, v. 237, p. 58–66, 2006.

LI, Y.; WANG, Z. CHEN, R.; WANG, Y.; XING, W.; WANG, J.; HUANG, J. The hydroxylation of benzene to phenol over heteropolyacid encapsulated in silica. **Catal. Comm.**, v. 55, p. 34-37, 2014.

LILGA, M.A.; HALLEN, R.T.; GRAY, M. Production of oxidized derivatives of 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **Top Catal**., v. 53, p. 1264–1269, 2010.

LIU, X.; XIAO, J. DING, H.; ZHONG, W.; XU, Q.; SU, S.; YIN, D. Catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over VO²⁺ and Cu²⁺ immobilized on amino functionalized SBA-15. **Chem. Eng. J**., v. 283, p.1315-1321, 2016.

LOLLI, A.; AMADORI, R.; LUCARELLI, C.; CUTRUFELLO, M. G.; ROMBI, E.; CAVANI, F.; ALBONETTI. Hard-template preparation of Au/CeO2 mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. **Micro. and. Meso. Mat.**, v. 226, p. 466-475, 2016.

MATTOS, I. L.; SHURAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Quim. Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MENDES, F. M. T.; SILVA, E. D.; COIMBRA, M. D. J.; MENDONÇA, D. L.; COSTA, A. S.; CARVALHO, S. S.; SANTOS, F. C. S. C.; FERREIRA, C. M.; OLIVEIRA, P. G. P. Preparo de heteropoliácidos H₃PMo₁₂O₄₀ modificados por V e Cs e suportados na MCM-41 e sua avaliação catalítica na transesterificação do óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 17, 2013, GRAMADO. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul.** Gramado, 2013.

MENDES, L. V. P. **Produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) por desidratação da frutose através de catálise heterogênea e homogênea**. 2012. Dissertação-Escola de Química, Univesidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MENDONÇA, A. D. M.; SIQUEIRA, P. M.; SOUZA, M. M. V. M.; PEREIRA JR., N.; optimization of production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in a water: acetone biphasic system. **Braz. J. of Chem. Engin.**, v. 32, p. 501-508, 2015.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis**. Chem. Rev.,** v. 98, p. 199-217, 1998.

MIZUNO, N.; KAMATA, K.; YAMAGUCHI, K. Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts. **Top. Catal**., v. 53, p.876-893, 2010.

MOREAU, C.; DURAND, R.; RAZIGADE, S.; DUHAMET, J.; FAUGERAS, P.; RIVALIER, P.; ROS, P.; AVIGNON, G. Dehydration of fructose to 5-HMF over hmordenites. **App. Catal**., v. 145, p. 211-224, 1996.

MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L.; Dehydration of fructose and sucrose into 5hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. **J. Mol. Catal. A**., v. 253, p.165-169, 2006.

NARASIMHARAO, K.; BROWN, D. R.; LEE, A. F.; NEWMAN, A. D.; SIRIL, P. F.; TAVENER, S. J.; WILSON, K. Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. J. of Catal., v. 248, p. 226–234, 2007.

NEUMANN, R.; LEVIN, M. Selective aerobic oxidative dehydrogenation of alcohols and amines catalyzed by a supported molybdenum-vanadium hetepolyanion salt Na₅PMo₂V₂O₄₀. J. **Org. Chem.**, v. 56, p. 5707-5710, 1991.

NEUMANN, R., Activation of Molecular Oxygen, Polyoxometalates, and Liquid-Phase Catalytic Oxidation. **Inorg. Chem**., v. 49, p. 3594-3601, 2010.

OKUHARA, T.; WATANABE, H.; NISHIMURA, T.; INUMARU, K.; MISONO, M. Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis. **Chem. Mater**., v. 12, p. 2230-2238, 2000.

PARK, D. R.; PARK, S.; BANG, Y.; SONG, I. K. Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells–Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts. **App. Catal. A.** v. 373, p. 201-207, 2010.

PASINI, T.; PICCININI, M.; BLOSI, M.; BONELLI, R.; ALBONETTI, S.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; SANKAR, M.; ELE, Q.; KIELY, C. J.;, HUTCHINGS, G. J.; CAVANI, F. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. **Green Chem**., v.13, p. 2091-2099, 2011.

PEDERSEN, A. T.; RINGBORG, R.; GROTKJÆR, T.; PEDERSEN, S.; WOODLEY, J. M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. **Chem. Engineer. J.**, v. 273, p. 455-464, 2015.

PEREZ, L. L.; VAN ECK, E. R. H.; MELIAN-CABRERA, I. On the hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects. **Microp. and Mesop. Mat.** v. 220, p. 88-98, 2016.

PIZZIO, L.; ROMANELLI, G.; VÁZQUEZ, P.; AUTINO, J.; BLANCO, M.; CÁCERES, C. Keggin heteropolyacid-based catalysts for the preparation of substituted ethyl barylaminocrotonates, intermediates in the synthesis of 4-quinolones. **App. Catal. A**, v. 308, p. 153–160, 2006.

QI, X. H.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH, R. L. Efficient Catalytic Conversion of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids at Room Temperature. **Chem Sus Chem**., v. 2, p. 944–946, 2009(a).

QI, X. H.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH, R. L. Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids. **Green Chem**., v.11, p. 1327–1331, 2009(b).

QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; JR. SMITH, R. L.; Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating[†]. **Green Chem**., v. 10, p. 799-805, 2008.

QIAN, X.; NIMLOS, M. R.; DAVIS, M.; JOHNSON, D. K.; HIMMEL, M. E. Ab initio molecular dynamics simulations of beta-D-glucose and beta-D-xylose degradation

mechanisms in acidic aqueous solution. Carb. Research, v. 340, p. 2319-2377, 2005.

QU, Y.; HUANG, C.; ZHANG, L.; CHEN, B. Efficient dehydration of fructose to 5hydroxymethylfurfural catalyzed by a recyclable sulfonated organic heteropolyacid salt. **Biores. Tech.,** v. 106, p. 170–172, 2012.

RAO, P. S. N.; RAO, K. T. V.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N. The Role of Vanadia for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol over Heteropolymolybdate Supported on Alumina. **Chinese J. of Catal.**, v. 32, p. 1719-1726, 2011.

REN, Y.; LIU, B.; ZHANG, Z.; LIN, J. Silver-exchanged heteropolyacid catalyst (Ag₁H₂PW): An efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 5ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose. **J. Ind. Engin. Chem.**, v. 21, p. 1127-1131, 2015.

ROCH, C. M.; MILLET, J-M. Phosphomolybdic heteropolycompounds as oxidation catalysts. Effect of transition metals as counter-ions. **C. R. Acad. Sci. Paris, Chimi**, v. 4, p. 321-329, 2001.

ROMAN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. **Science**, v. 312, p.1933–1937, 2006.

ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. **Top Catal**., v. 52, p. 297-303, 2009.

SAHA, B.; DUTTA, S.; ABU-OMAR, M. M. Aerobic oxidation of 5hydroxylmethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalystsw. **Catal. Sci. Techonol,** v. 2, p. 79-81, 2012.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores, Aplicação na Engenharia Química**, 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Synergia. 2009.

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H., Polyoxometalate catalyzed ozonation of chemical pulps in organic solvent media. **Chem. Eng. J.**, v. 155, p. 380-387. 2009.

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; FENG, Y.; SHEN, Y.; WU, Z.; JIANG, T. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids. **Chem. Engin. J.**, v. 180, p. 277-283, 2012.

SHIMIZU, K.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catal. Comm.** v. 10, p. 1849-1853, 2009.

SIANKEVICH, S.; SAVOGLIDIS, G.; FEI, Z.; LAURENCZY, G.; ALEXADER, D. T. L.; DYSON, P. J. A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. J. Catal., v. 315, p. 67-74, 2014.

SIYO, b.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; POHL, M.; LANGER, P.; STEINFELDT, N. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. **App. Catal. A**, v. 478, p. 107-116, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; Holler F. J. e Crouch, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

SOUSA, S. BERNARDO, J. R.; FERNANDES, A. Highly efficient oxidation of benzyl alcohols using the catalytic system sulfoxide/oxo-complexes. **Tetrah. Letters**, v. 53, p.6205-6208, 2012.

SRILATHA, K. SREE, R., DEVI, B. L. A. P.; PRASAD, P. S. S.; PRASAD, R. B. N.; LIGAIAH, N. Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungstophosphoric acids. **Biores. Techn**., v. 116, p. 53-57, 2012.

STRASSER, P., VUYYURU, K.R. Oxidation of biomass derived 5hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. **Cat. Today**, v 15 p. 144-154, 2012.

SUN, M.; ZHANG, J.; PUTAJ, P.; CAPS, V.; LEFEBVRE, F.; PELLETIER, J.; BASSET, J. Catalytic Oxidation of Light Alkanes (C_1 – C_4) by Heteropoly Compounds. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 981-1019, 2014.

TAKEUCHI, Y.; JIN, F.; TOHJI, K.; ENOMOTO, H. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. **J. Mat. Scien**., p. 2472–2475, 2007.

THANASILP, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.; PENGPANICH, S.; HUNSOM, M. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid. J. Mol. Catal. A., v. 380, p. 49-56, 2013.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic Processes. **App. Catal. A**, v. 385, p. 1-13, 2010.

TOPSOE, N.; TOPSOE, H. FTIR studies of Mo/ Al₂O₃-based catalysts. **J. of Catalysis**, v. 139, p.641-651, 1993.

TRAKARANPRUNK, W.; JATUPISARNPONG, J. Acidic and cesium salts of polyoxometalates with and without vanadium supported on MCM-41 as catalysts for oxidation of cyclohexane with H₂O₂. **App. Petrochem. Res.**, v. 3, p. 9-15, 2013.

VAN PUTTEN, R.; VAN DER WAAL, J. C.; JING, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; VRIES, J. G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chem. Rev**., v. 113, p. 1499-1597, 2013.

VAZ JUNIOR, S., Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis. Embrapa, 2010. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>

VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; ROMANELLI, G.; AUTINO, J.; CÁCERES, C.; BLANCO, M. Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3propanediones. App. Catal. A, v. 235, p. 233-240. 2002.

VINKE, P.; VAN DAM, H.E.; VAN BEKKUM, H. Platinum Catalyzed Oxidationof 5-Hydroxymethylfurfural. **Studies in Surf. Scien. Catal**., v. 55, p. 147-158, 1990.

WANG, F.; YUAN, Z.; LIU, B.; CHEN, S.; ZHANG, Z. Catalytic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over Ru^{III}-incorporated zirconium phosphate catalyst. **J. Ind. and Eng. Chem**., v. 38, p.181-185, 2016.

WEASTRA. **Determination of market potential for selected platform chemicals**. União Europeia: BioConSept, 2013. Disponível em: <www.bioconsept.eu>

WEI, Z.; LI, Y.; THUSHARA, D.; LIU, Y.; REN, Q.; Novel dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by Ir and Au chlorides in ionic liquids. **J. Tai. Ins. Chem. Eng.,** v. 42, p. 363-370, 2011.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I— Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Departamento de Energia dos Estados Unidos, 2004. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>

YANG, Z.; QI, W.; HUANG r.; FANG, J.; SU, R.; HE, Z. Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Chem. Eng. J**. v. 296; p. 29-216, 2016.

YAMAGUCHI, S.; SUMIMOTO, S.; ICHIHASHI, Y.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S. Liquid-Phase Oxidation of Benzene to Phenol over V-Substituted Heteropolyacid Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p.1-7, 2005.

XIAO, Y.; SONG, Y. Efficient catalytic conversion of the fructose into 5hydroxymethylfurfural by heteropolyacids in the ionic liquid of 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride. **App. Catal. A**., v. 484, p. 74-78, 2014.

ZHANG, S.; ZU, Y.; FU, Y.; LUO, M.; ZHANG, D.; EFFERTH, T. Rapid microwaveassisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Biores. Tech.**, v. 101, p 931-936, 2010.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SU, D. 5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion. **J. of Energy Chem.**, v. 24, p. 548-551, 2015.

ZHAO, Q.; WANG, L.; ZHAO, S.; WANG, X.; WANG, S. High selective production of 5hydroymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst. **Fuel**, v. 90, p. 2289-2293, 2011.

ZHOU, L.; WAN, L.; ZHANG, S.; YAN, R.; DIAO, Y. Effect of vanadyl species in Keggintype heteropoly catalysts in selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid. J. Catalysis, v. 3229, p. 431-440, 2015

ZHAOA, J.; ZHOUB, C.; HEA, C.; DAI, Y.; JIAA, X.; YANGA, Y. Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **Catal. Today**, v. 264, p. 123-130, 2016.