

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FLÁVIA COSTA SONAGLIO

**DEGRADAÇÃO DE CELULOSE UTILIZANDO SAL DE IMIDAZÓLIO COMO
CATALISADOR ÁCIDO**

Porto Alegre, Janeiro de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FLÁVIA COSTA SONAGLIO

**DEGRADAÇÃO DE CELULOSE UTILIZANDO SAL DE IMIDAZÓLIO COMO
CATALISADOR ÁCIDO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Orientador

Porto Alegre, Janeiro de 2018.

À Maria do Carmo Carbone Costa e Zair Sonaglio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Zair Sonaglio, agradeço os esforços para tornar minha vida e de meu irmão normal novamente após o caos e por sempre me incentivar a crescer. E também à minha mãe, Maria do Carmo Carbone Costa, por todas as suas bênçãos onde quer que ela esteja e pelo carinho e amor de mãe que jamais esquecerei. *Mãe, seguirei com a lembrança de sua coragem e bondade.*

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten pela confiança depositada, por todos os conhecimentos e orientação transmitidos e por ter me direcionado no desenvolvimento do projeto tecnológico.

Ao meu namorado, Wellington Douglas, agradeço pela paciência, pelo carinho e ajuda incondicionais, pelo companheirismo em todos os momentos e principalmente pelo incentivo constante.

Ao Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira pela compreensão, por todo carinho que tem pelos seus alunos e por me introduzir à pesquisa acadêmica. Ao grupo L3FNano, em especial ao Renato Vitalino Gonçalves, pelos conhecimentos transmitidos que me ajudaram durante o curso, contribuindo para minha formação como química.

Ao Eduardo Maurina Morais por me auxiliar e ceder os reagentes necessários para a etapa final de síntese do catalisador.

Ao Lamoca pelo espaço cedido para a realização deste projeto.

Aos meus padrinhos Vilma Sonaglio e Ênio Rubbo por todo apoio e carinho. À minha tia, Diva Sonaglio, pelo carinho e pelos conhecimentos transmitidos. Aos meus avós Flora Dondoni Sonaglio e Severino Sonaglio pela atenção, pelo carinho e conselhos.

E finalmente aos amigos que a química me apresentou, especialmente Laís Dias Ferreira pela amizade e carinho, Jéssica Cardoso, Paula Consul, Luana Benetti, Neimar Metz e Lucas Barnet.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a utilização de um novo catalisador para sistemas homogêneos baseado no sal de imidazólio Tosilato de 1-*H*-3-metil-5-nitroimidazólio ([NO₂Hmim][TsO]) para promover a hidrólise da celulose e a sua conversão em HMF (5-hidroxi-metil-2-furaldeído), um dos principais produtos químicos obtidos a partir de biomassa que pode ser convertido em combustíveis. O catalisador utilizado ([NO₂Hmim][TsO]) é livre de metal em sua composição química, apresenta característica ácida favorável à reação de hidrólise de celulose, ótima reatividade, além de ser menos nocivo que ácidos inorgânicos. A reação de degradação de celulose no líquido iônico (LI) cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ([BMI]Cl) utilizando 10,8 mol% de catalisador a 130 °C produziu 17 % de HMF, valor que se mostrou coerente com os demais rendimentos da literatura para catalisadores ácidos à base de LI. Medidas de espectroscopia no infravermelho mostraram que, além da produção de HMF, houve a produção de ácidos levulínico e fórmico a partir da hidrólise de celulose, o que explica o rendimento de HMF. Finalmente, a produção de HMF através de hidrólise de celulose catalisada por sal de imidazólio ácido, abre caminho para utilização de biomassa lignocelulósica para obtenção de produtos com valor agregado, reduzindo com isso a dependência de recursos fósseis e contribuindo com os princípios da química verde.

Palavras-chave: 5-hidroxi-metil-2-furaldeído, celulose, sal de imidazólio ácido, biomassa.

LISTA DE ABREVIACOES

LI	Líquido Iônico
HMF	5-hidróximetil-2-furaldeído
[NO₂Hmim][TsO]	Tosilato de 1- <i>H</i> -3-metil-5-nitroimidazólio
2,5-DMF	2,5-dimetilfurano
[BMI]Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
CG-FID	Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chamas
IV	Espectroscopia no Infravermelho
UV	Espectroscopia no Ultravioleta
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	N,N-dimetilformamida
ART	Açúcares Reduzidos Totais

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da composição da parede celular de uma planta. Adaptado de: <i>Folch-Mallol et al.</i> ¹⁶	3
Figura 2. Ligações entre as cadeias de celulose e ligações β -1,4-glicosídicas. ¹⁷	4
Figura 3. HMF como precursor para diversos compostos químicos comerciais. Adaptado de: <i>Poletto, M. et al.</i> ²⁵	5
Figura 4. Cronograma histórico da síntese de HMF. Adaptado de: <i>Teong, S. P. et al.</i> ²⁶	6
Figura 5. Etapas de degradação da celulose via hidrólise ácida. ³³	7
Figura 6. Conversão de celulose em HMF utilizando diversos líquidos iônicos ácidos como catalisadores. Condições de reação: 0,5 g de celulose, 1,5 g de LI, 1mL H ₂ O, 9 ml de 4-metil-2-pentanona, T = 150 °C, t = 300 min e P = 2,5 atm. ³⁵	8
Figura 7. Conversão de celulose utilizando líquidos iônicos ácidos como catalisadores. À esquerda: LIs utilizados nos experimentos. (A) [BMI]Cl, (B) [C ₁ COOHmim]Cl, (C) [BMI]HSO ₄ , (D) [C ₄ SO ₃ Hmim]Cl e (E) [C ₄ SO ₃ Hmim]HSO ₄ . À direita: rendimentos de açúcares totais, glicose e HMF utilizando os catalisadores à esquerda. ³²	9
Figura 8. Esquema de produção de HMF a partir de carboidratos. ³⁷	10
Figura 9. Tosilato de 1- <i>H</i> -3-metil-5-nitroimidazólio ([NO ₂ Hmim][TsO]). ¹⁴	14
Figura 10. Imagem ilustrativa da amostra já extraída antes da injeção no CG-FID. Esquerda: 27,1 mol% de catalisador e direita: 5,4 mol% de catalisador.	15
Figura 11. Espectro de absorções no UV do bruto reacional e de [NO ₂ Hmim][TsO]. ^a 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,05 g de [NO ₂ Hmim][TsO] (27,1 mol%) e 0,2 g de água deionizada.	17
Figura 12. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,01 g de [NO ₂ Hmim][TsO] (5,4 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.	19
Figura 13. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,02 g de [NO ₂ Hmim][TsO] (10,8 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.	19
Figura 14. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,05 g de [NO ₂ Hmim][TsO] (27,1 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.	20

Figura 15. Comparativo de rendimentos de HMF em diferentes quantidades de catalisador em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.....	21
Figura 16. Rendimento de HMF em função da quantidade de catalisador. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl e 0,2 g de água deionizada, 130 °C, 300 minutos de reação.	21
Figura 17. Acompanhamento por espectroscopia IV do bruto reacional para 27,1 mol% de catalisador.....	24
Figura 18. Zoom da região de estiramento C-O de celulose e glicose.	24
Figura 19. Zoom da região de estiramento C=O de HMF e ácido levulínico e C-O de ácidos orgânicos.....	25
Figura 20. Fluxograma industrial de produção de HMF a partir de material celulósico.....	26
Figura 21. Detalhamento de tubulações do fluxograma industrial.....	27
Figura 22. Visão do processo principal e abastecimento.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais sistemas de hidrólise de celulose utilizando LIs ácidos para fins de comparação com o apresentado no presente trabalho.	22
Tabela 2. Relação de preços de reagentes e solventes para a produção de 1 g de HMF.	29

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO.....	1
2	ESTADO DA ARTE	3
2.1	BIOMASSA E CELULOSE	3
2.1.1	Líquidos Iônicos para Dissolução da Celulose.....	4
2.2	HMF, UMA IMPORTANTE MATÉRIA PRIMA.....	5
2.3	LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE EM HMF	7
3	SITUAÇÃO ATUAL TECNOLÓGICA	10
4	OBJETIVOS	11
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	12
5.1	MATERIAS	12
5.1.1	Síntese do Catalisador [NO₂Hmim][TsO]	12
5.1.2	Reações Catalíticas	12
5.2	EQUIPAMENTOS	12
5.3	SÍNTESE DO CATALISADOR [NO ₂ Hmim][TsO].....	13
5.3.1	Síntese do 4(5)-nitroimidazol.....	13
5.3.2	Síntese do 1-metil-4-nitroimidazol	13
5.3.3	Síntese do Tosilato de 1-<i>H</i>-3-metil-5-nitroimidazólio ([NO₂Hmim][TsO]) .	13
5.4	REAÇÕES CATALÍTICAS DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE	14
5.4.1	Variação da Quantidade de Catalisador [NO₂Hmim][TsO]	15
5.4.2	Cálculos de Rendimento de HMF por Padronização Externa	15
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
6.1	REAÇÕES CATALÍTICAS DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE	17
6.1.1	Análise de HMF por Espectroscopia no UV	17
6.1.2	Quantificação de HMF por CG-FID.....	18
6.1.3	Análise por Infravermelho.....	23
7	VIABILIDADE INDUSTRIAL E ANÁLISE DE CUSTOS.....	26
7.1	VIABILIDADE INDUSTRIAL.....	26
7.1.1	Descrição do processo principal	27

7.2	ANÁLISE DE CUSTOS.....	28
8	CONCLUSÃO	31
9	PERSPECTIVAS	32
10	REFERÊNCIAS	33

1 APRESENTAÇÃO

Atualmente, a maioria dos combustíveis essenciais e produtos químicos usados pela sociedade é predominantemente produzida a partir de recursos fósseis não renováveis que incluem, principalmente carvão, petróleo e gás natural. No entanto, as reservas desses recursos fósseis estão diminuindo, enquanto que as demandas de energia e de produtos químicos estão continuamente aumentando. Portanto, a busca de alternativas sustentáveis para frear o esgotamento dos recursos fósseis para a produção de produtos químicos e fornecimento de energia representa um grande desafio, tanto na pesquisa acadêmica quanto, principalmente no âmbito industrial.

Neste contexto, a biomassa vem exercendo papel importante na substituição gradual dos combustíveis fósseis para suprimento das matrizes energética e de insumos para indústria química. A biomassa atraiu atenção significativa como um recurso renovável para produzir uma variedade de produtos químicos de valor agregado, materiais funcionais e produtos combustíveis,¹⁻⁴ além de seu papel como a quarta maior fonte de energia do mundo, perdendo para o petróleo, o carvão e o gás natural.⁵ Além disso, a utilização de biomassa como matéria-prima renovável para geração de produtos de valor agregado também aplica os princípios da química verde no contexto de sustentabilidade.⁶⁻⁹ Entre os diferentes tipos de matérias-primas de biomassa, a biomassa lignocelulósica (biomassa de madeira e outras plantas) representa a forma mais abundante de biomassa.^{10,11}

A biomassa lignocelulósica é essencialmente um material composto constituído, principalmente, de três polímeros orgânicos: celulose, hemicelulose e lignina. Por exemplo, a biomassa típica da madeira contém 30-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 15-30% de lignina.¹² Diferentes produtos químicos de valor agregado e combustíveis de alta qualidade podem ser gerados a partir de biomassa lignocelulósica, tais como ácidos orgânicos (por exemplo, ácido fórmico, ácido láctico, ácido levulínico) e álcoois.

Especificamente a partir da celulose são formados compostos derivados do furfural, como, por exemplo, o HMF (5-hidroximetil-2-furaldeído) servindo este como um excelente intermediário para a produção de diversas moléculas importantes, como ácido levulínico, ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDA), 2,5 diformilfurano (DFF), diidroximetilfurano, e o importante 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), um potencial biocombustível com poder energético 40% maior que do etanol, tornando-se comparável à gasolina.¹³

O presente trabalho propõe a utilização de um novo catalisador para sistemas homogêneos baseado em um sal de imidazólio para promover a hidrólise da celulose e a sua conversão em HMF. Tal catalisador é livre de metal em sua composição química, apresenta característica ácida favorável à reação de hidrólise de celulose, apresenta ótima reatividade, além de ser menos nocivo que ácidos inorgânicos.¹⁴

2 ESTADO DA ARTE

2.1 BIOMASSA E CELULOSE

Os materiais lignocelulósicos, como resíduos agrícolas (por exemplo, casca de arroz, palha de milho e de trigo), resíduos de papel, resíduos de madeira e culturas energéticas foram reconhecidos como recursos importantes para a produção de combustíveis. Conforme mostrado na Figura 1, a biomassa é composta de celulose, hemicelulose e lignina. Entre estes componentes, celulose e hemicelulose compõem 60-90% em peso de biomassa.¹⁵

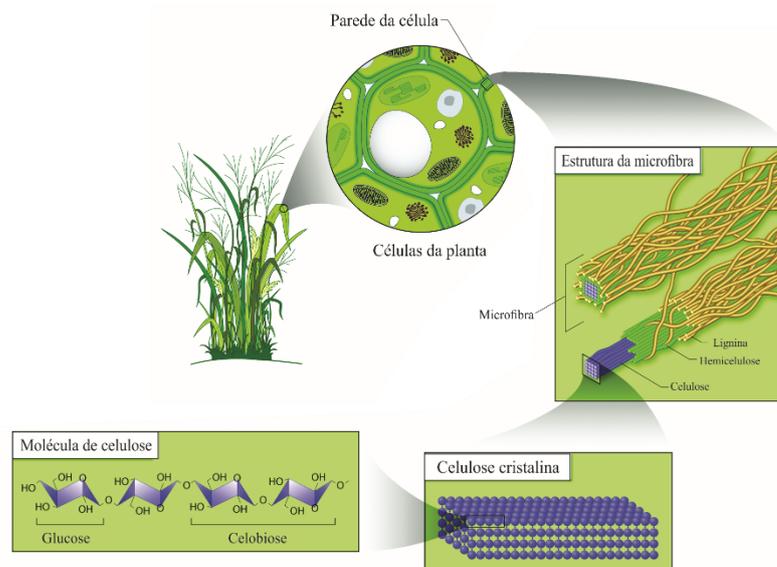


Figura 1. Esquema da composição da parede celular de uma planta. Adaptado de: *Folch-Mallol et al.*¹⁶

A celulose é um polímero natural (polissacarídeo) de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ composta de unidades de glicose ligadas na posição 1,4 através de uma ligação β (Figura 2). As cadeias de celulose podem conter até 10.000 moléculas de glicose. A unidade repetitiva da celulose é a celobiose, constituída de duas unidades de glicose. É naturalmente apresentada sob forma de fibras altamente orientadas e, devido à sua estrutura sindiotática, apresenta alta cristalinidade.

A regularidade da disposição dos grupos hidroxila permite a interação entre as cadeias vizinhas através de numerosas ligações de hidrogênio, que também caracteriza o alto grau de cristalinidade da celulose (Figura 2).¹⁷ Além disso, as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das cadeias justapostas de glicose, fazem com que a água não penetre e, portanto, a torna insolúvel, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais.¹⁷ As

fibras (muitas cadeias associadas) são extremamente resistentes ao estiramento e praticamente insolúveis na maioria dos solventes, o que dificulta a maior utilização da celulose.

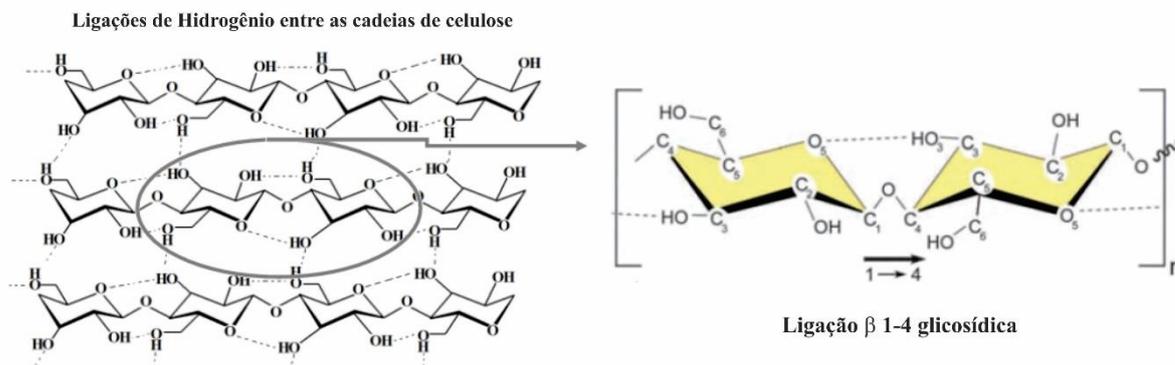


Figura 2. Ligações entre as cadeias de celulose e ligações β-1,4-glicosídicas.¹⁷

2.1.1 Líquidos Iônicos para Dissolução da Celulose

Uma alternativa atraente para solventes orgânicos com alto ponto de ebulição é o uso de líquidos iônicos (LIs). Devido às suas propriedades físico-químicas únicas, como pressão de vapor insignificante e não inflamabilidade, os LIs tornam-se particularmente adequados como solventes para a produção em larga escala. Existe a possibilidade de projetar e funcionalizar os íons do LI, dando-lhes capacidade de trabalhar como solvente e reagente para certas reações. Existem vários exemplos de líquidos iônicos que possuem a capacidade de solubilizar polímeros naturais, como celulose. Isso abre uma excelente oportunidade para converter a biomassa bruta em produtos de química fina.¹⁸

Em 1934, *Graenacher*¹⁹ descobriu que o cloreto de N-etilpiridínio fundido poderia ser usado para dissolver a celulose na presença de bases contendo nitrogênio.²⁰ No entanto, essa descoberta não atraiu muita atenção devido ao conhecimento limitado das estruturas e interações de celulose.

Em 2002, *Swatloski e colaboradores* descobriram que o LI cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ([BMI]Cl) mostrou um excelente desempenho para a dissolução da celulose, com até 25% da celulose dissolvida nesse LI com o auxílio de aquecimento com microondas e 10% sem microondas.²¹ Desde então, os LIs receberam atenção mundial e são considerados como solventes promissores na dissolução da celulose sob condições brandas.²² *Zhang et al.* sintetizaram cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMI]Cl), para dissolver prontamente cerca de 30% de celulose abaixo de 100 °C.²³

Até agora, dezenas de LIs foram reportados para a dissolução de celulose. Entre todos, [BMI]Cl, [AMI]Cl e [EMI][OAc] são os mais comumente estudados.

2.2 HMF, UMA IMPORTANTE MATÉRIA PRIMA

Recentemente, foi dada muita atenção ao 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF), que é considerado um dos principais produtos químicos obtidos a partir de biomassa, podendo ser convertido em combustíveis. Por exemplo, a hidrogenação de HMF produz 2,5-dimetilfurano e a condensação de HMF seguida de hidroxidação conduz a alcanos líquidos C7-C15, enquanto que a hidratação leva a ácido levulínico e ácido fórmico.²⁴

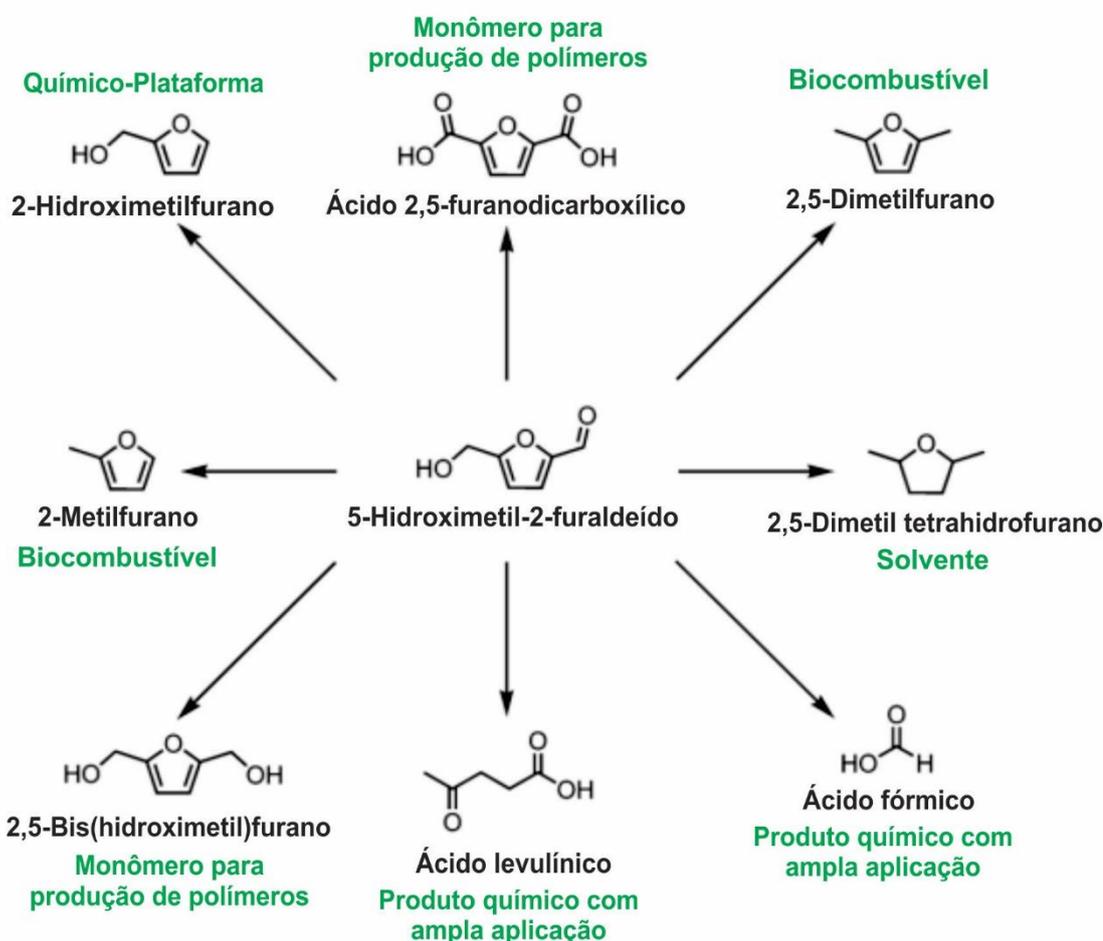


Figura 3. HMF como precursor para diversos compostos químicos comerciais. Adaptado de: *Poletto, M. et al.*²⁵

Considerado pelo departamento de energia dos Estados Unidos como um dos 10 principais produtos químicos com maior valor agregado, o HMF descoberto em 1875, pode ter

sua produção resumida em 3 períodos: antes de 1980, entre 1980-2000 e dos anos 2000 até os dias de hoje, conforme Figura 4.²⁶

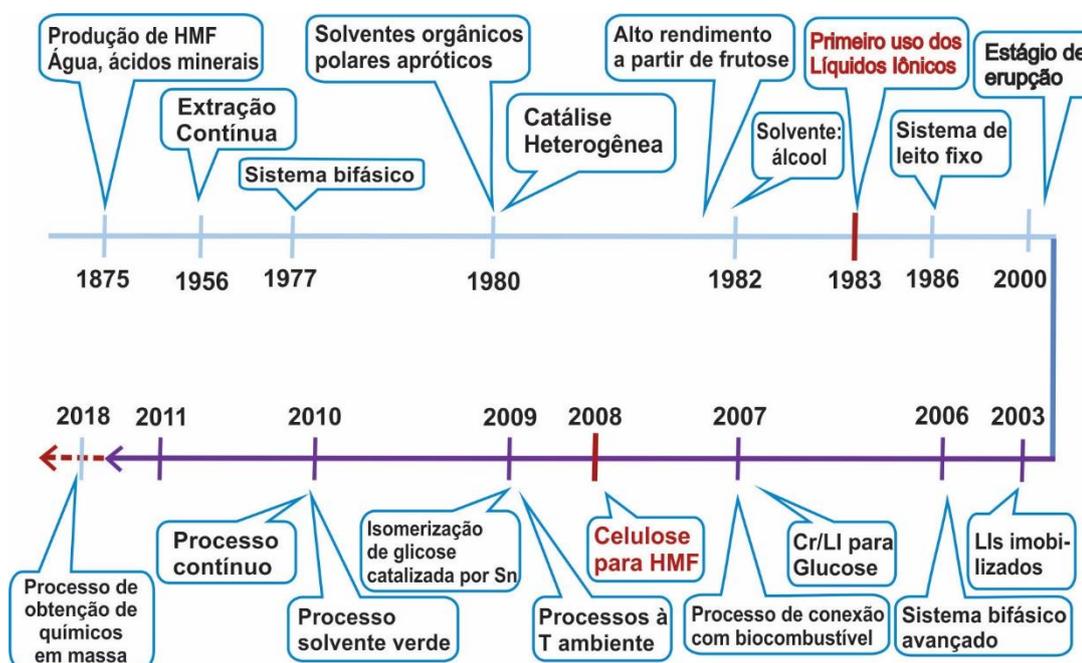


Figura 4. Cronograma histórico da síntese de HMF. Adaptado de: *Teong, S. P. et al.*²⁶

De acordo com a Figura 4, em 1983, *Fayet e Gelas* utilizaram o primeiro LI à base de cloreto de piridínio na desidratação de frutose para produção de HMF.²⁷

Somente em 2003, *Moreau et al.*²⁸ realizaram a desidratação de frutose em tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ([BMI]BF₄) e Amberlyst 15 como catalisador, obtendo um rendimento de HMF de 52% em 3 h.

Em 2006, *Moreau et al.*²⁹ relataram a desidratação de frutose e sacarose em cloreto de metil-imidazólio ([HMI]Cl), um tipo de LI com característica de ácido de Brønsted proporcionou mais de 90% de rendimento de HMF sendo obtido a partir da frutose sem catalisador adicional necessário. Desde então, uma variedade de líquidos iônicos à base de imidazólio tem sido utilizada na desidratação da frutose, da glicose e de polissacarídeos.^{30,31}

Os sais de imidazólio também foram modificados para se tornarem catalisadores ácidos de Brønsted na reação de desidratação. Por exemplo, *Jiang et al.*³² relatou a hidrólise de celulose em [BMI]Cl com catalisador [C₄H₈SO₃HMI]Cl e obteve 15% de HMF.

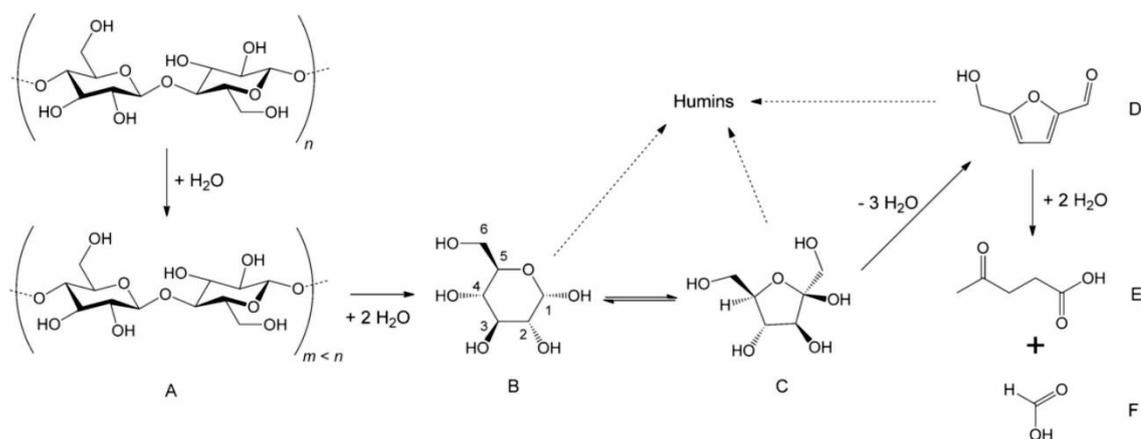


Figura 5. Etapas de degradação da celulose via hidrólise ácida.³³

O HMF pode ser obtido via hidrólise ácida da celulose. De acordo com o esquema da Figura 5, o processo inicia-se com a hidrólise da celulose na presença de catalisador ácido e água para formar celulose com um comprimento de cadeia reduzido (A). No decorrer da hidrólise há a formação e acumulação de glicose (B), a isomerização de glicose para frutose (C) e subsequente desidratação resultando na formação de HMF (D). A hidrólise de HMF resulta na formação de ácido levulínico (E) e ácido fórmico (F).

O baixo rendimento do HMF, eventualmente, é acompanhado por um alto rendimento de ácido levulínico e ácido fórmico. Além disso, o HMF também pode auto polimerizar-se ou polimerizar com açúcares, obtendo-se subprodutos sólidos, chamados de *humins*. *Humins* são uma classe de compostos orgânicos insolúveis em água em todos os pHs. São sólidos castanhos escuros não-homogêneos que surgem pela condensação de açúcares com HMF. No momento, as aplicações mais prováveis para os *humins* são como combustível, especialmente para gerar calor para as várias operações unitárias da produção de HMF ou como composto.³⁴

2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS COMO CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE EM HMF

Em seu trabalho, *Tao et al.* fizeram hidrólise de celulose com diversos líquidos iônicos à base de imidazólio funcionalizados com o grupo $-SO_3H$, cujo solvente utilizado foi 4-metil-2-pentanona, com utilização de 2,5 atm de pressão e temperatura de 150 °C. Os rendimentos de HMF obtidos para cada LI utilizado, nessas condições de reação, são demonstrados na Figura 6, e o rendimento máximo obtido de HMF em 5 horas de reação foi, aproximadamente, 30%

para o LI-14. Nesse artigo, além de HMF, ainda foram quantificados açúcares totais, ácido levulínico, ácido fórmico e furfural.³⁵

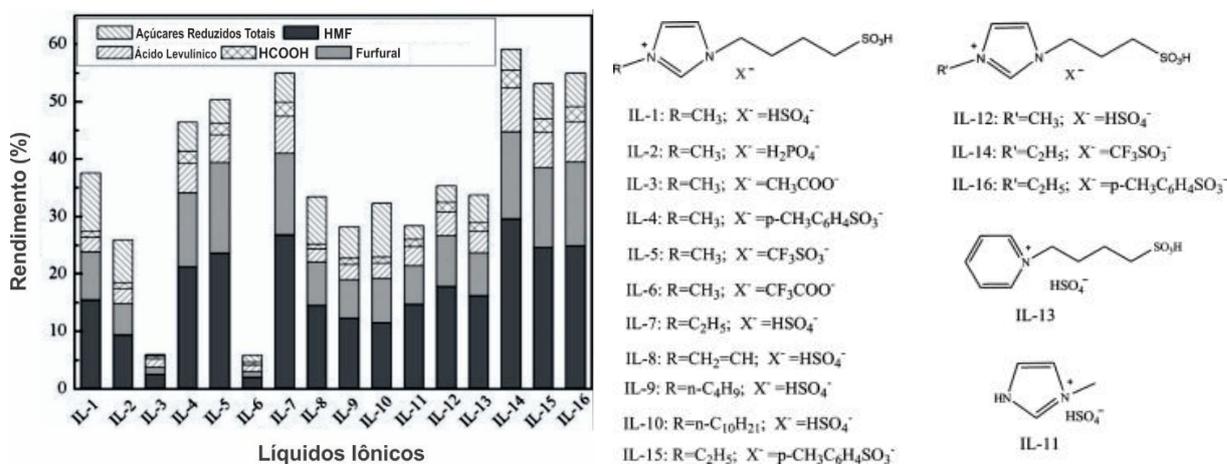


Figura 6. Conversão de celulose em HMF utilizando diversos líquidos iônicos ácidos como catalisadores. Condições de reação: 0,5 g de celulose, 1,5 g de LI, 1 ml H_2O , 9 ml de 4-metil-2-pentanona, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 300\text{ min}$ e $P = 2,5\text{ atm}$.³⁵

Jiang et al. realizaram a conversão da celulose, utilizando 4 diferentes LIs com características ácidas, de acordo com a Figura 7, para obtenção de glicose, HMF e outros açúcares. Para tal, a melhor condição de reação utilizada foi: 0,4 g de celulose, 8 g de solvente [BMI]Cl com a utilização de 2 ml de co-solvente dimetilformamida (DMF), 0,08 g de água e 1 ml de catalisador. A temperatura de reação foi $100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 60 minutos de reação. De acordo com a Figura 7, somente dois dos quatro catalisadores testados levaram à produção de HMF, que são o Cloreto de ácido 1-butilsulfônico-3-metilimidazólio ([$\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}$] Cl) e o Hidrogenossulfato de ácido 1-butilsulfônico-3-metilimidazólio ([$\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}$] HSO_4). Para esses catalisadores, os rendimentos de HMF foram aproximadamente 15% e 10%, respectivamente. *Jiang e colaboradores* realizaram, ainda, um teste branco (sem a presença de catalisador), utilizando somente o solvente da reação ([BMI]Cl). De acordo com a **Figura 7**, observa-se que houve uma baixa produção de açúcares totais (cerca de 1%) e nenhuma produção de HMF.³²

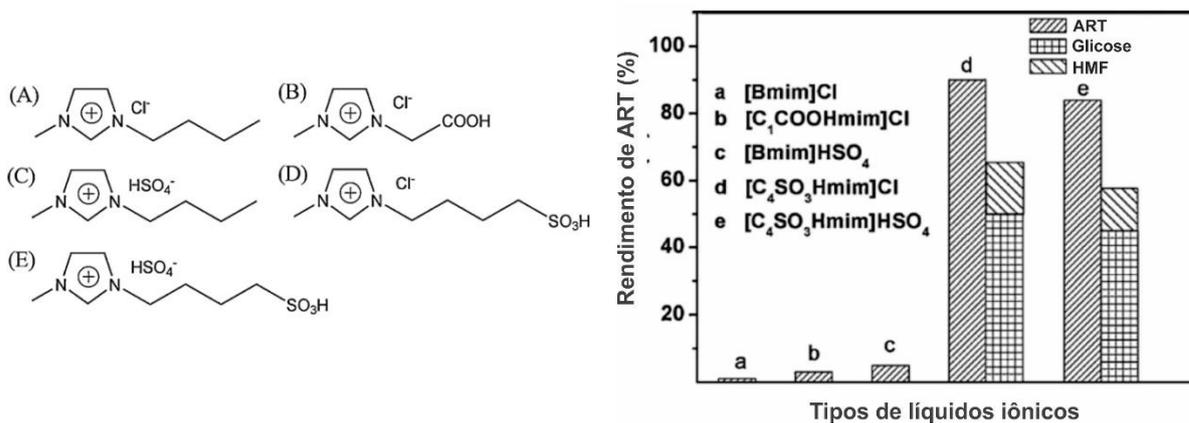


Figura 7. Conversão de celulose utilizando líquidos iônicos ácidos como catalisadores. À esquerda: LIs utilizados nos experimentos. (A) [Bmim]Cl, (B) [C₁COOHmim]Cl, (C) [Bmim]HSO₄, (D) [C₄SO₃Hmim]Cl e (E) [C₄SO₃Hmim]HSO₄. À direita: rendimentos de açúcares totais, glicose e HMF utilizando os catalisadores à esquerda.³²

3 SITUAÇÃO ATUAL TECNOLÓGICA

Em março de 2014, ICIS Chemical Business publicou um relatório especial sobre o crescimento de materiais e produtos químicos baseados em biocompostos (*do inglês, BBMC*).³⁶

Dentre eles, foi destacada a produção industrial de HMF pela empresa *AVA Biochem*, que iniciou a produção de HMF em escala comercial em sua planta Biochem-1 em Muttenz, na Suíça. Segundo o relatório, após a fase de inicialização, a Biochem-1 produzirá 20 toneladas/ano de HMF, podendo aumentar para 40 toneladas/ano com melhorias no processo. Ressalta-se que a *AVA Biochem* é a primeira empresa a produzir HMF com base no processo hidrotermal a uma escala comercial.

Segundo a empresa, a tecnologia é projetada para converter carboidratos em produtos químicos. A obtenção de HMF envolve três etapas principais:

- Desidratação catalítica de carboidratos em solução aquosa;
- Processo de extração de HMF;
- Purificação opcional para várias purezas de HMF cristalino.

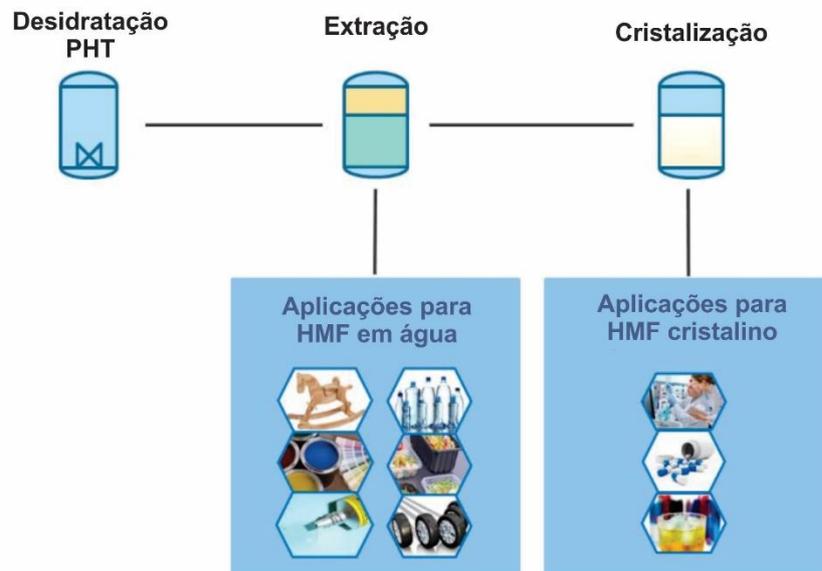


Figura 8. Esquema de produção de HMF a partir de carboidratos.³⁷

A Biochem-1, produz HMF com uma pureza de até 99,9%. Como matéria-prima, a empresa usará diversos tipos de biomassa de resíduos que não competem com a produção de alimentos.

4 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a obtenção de HMF a partir da hidrólise ácida de celulose em LI, utilizando o sal de imidazólio [NO₂Hmim][TsO] como catalisador ácido.

Portanto, os objetivos específicos do projeto são:

1. Aplicar o sal de imidazólio [NO₂Hmim][TsO] sintetizado previamente na reação de hidrólise da celulose;
2. Variar a quantidade de catalisador para tal reação e verificar qual a melhor quantidade para o sistema proposto;
3. Quantificar o produto HMF via CG-FID;
4. Avaliar a produção de outros produtos (ácido levulínico e ácido fórmico) via Espectroscopia IV;
5. Propor uma forma de obtenção industrial para o mesmo.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 MATERIAS

5.1.1 Síntese do Catalisador [NO₂Hmim][TsO]

Os reagentes que não foram sintetizados foram adquiridos de diversos fornecedores e utilizados sem nenhuma purificação adicional.

- Ácido nítrico;
- Imidazol;
- Ácido sulfúrico;
- Carbonato de potássio;
- Acetonitrila;
- Iodometano;
- Ácido *p*-toluenossulfônico.

5.1.2 Reações Catalíticas

- Celulose, em pó, ~ 20 micron, Sigma Aldrich, lote: MKBB4236;
- Cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio;
- [NO₂Hmim][TsO], sintetizado previamente no Laboratório de Catálise Molecular (assunto da Dissertação de Mestrado de Eduardo Maurina Morais);
- Água deionizada;
- Acetona UV/HPLC Vetec, lote: DCBD2154V;
- Álcool metílico 99,8% Vetec, lote: DCBD1569V;
- 5-hidróximetil-2-furaldeído 99%, Sigma Aldrich (Padrão).

5.2 EQUIPAMENTOS

- RMN 400 MHz, Varian 400MR;
- Espectrofotômetro UV-Vis 2450, Shimadzu;
- GC-FID, Agilent Technologies 7890A System, Autosampler 7693; Coluna Capilar DBWAX (30 m, 250 µm, 0,25 µm). Condições de análise: Temperatura inicial da coluna 50 °C por 2 minutos, rampa de aquecimento de 10 °C/min até 250 °C, modo de injeção *Split* com taxa de 35. Nitrogênio como gás de arraste a uma taxa de 1 mL/min.
- Infravermelho Alpha Fourier – T, Bruker.

5.3 SÍNTESE DO CATALISADOR [NO₂Hmim][TsO]

O sal de imidazólio [NO₂Hmim][TsO] foi sintetizado previamente em três etapas, conforme descrito em um trabalho de Dissertação de Mestrado.¹⁴ Para maiores detalhes com respeito à síntese do catalisador, consultar a dissertação citada.

5.3.1 Síntese do 4(5)-nitroimidazol

4(5)-nitroimidazol foi sintetizado pela adição de ácido nítrico (0,93 mol) ao imidazol (0,15 mol), com agitação magnética sobre banho de gelo. Após adição de todo o ácido nítrico, adicionou-se ácido sulfúrico (0,41 mol). A mistura reacional foi em seguida colocada em refluxo durante à noite. Ao final, a mistura reacional foi então resfriada no freezer e o precipitado branco formado foi então filtrado e lavado com água destilada e seco sob vácuo a 60 °C para obter cristais esbranquiçados de 4(5)-nitroimidazol.

5.3.2 Síntese do 1-metil-4-nitroimidazol

Para essa próxima etapa, 4(5)-nitroimidazol (88,4 mmol) e carbonato de potássio (0,13 mol) foram dispersos em 150 mL de acetonitrila. Adicionou-se, gota a gota, uma solução de iodometano (6,6 mL dissolvido em 50 mL de acetonitrila; 106,0 mmol) à mistura reacional com agitação magnética sobre banho de gelo. A mistura reacional foi então aquecida até 65 °C durante a noite e, após, foi filtrada. O produto foi extraído da mistura reacional sólida utilizando uma mistura de diclorometano e metanol (95:5 v/v). Os solventes foram, então, removidos sob vácuo e o sólido que permaneceu foi recristalizado com 2-propanol.

5.3.3 Síntese do Tosilato de 1-*H*-3-metil-5-nitroimidazólio ([NO₂Hmim][TsO])

Por fim, [NO₂Hmim][TsO] (Figura 9) pode ser sintetizado adicionando-se um 1-metil-4-nitroimidazol (7,9 mmol) disperso em 4 mL de acetonitrila à uma quantidade equimolar de uma dispersão de de ácido *p*-toluenossulfônico monohidratado em 7 mL de acetonitrila. A solução então foi aquecida a 60 °C e mantida sob agitação *overnight*. Após o fim da reação, o solvente foi retirado sob vácuo a 60°C, resultando em um sólido. O sal foi lavado 4 vezes com

éter etílico e, após isso, o sal foi seco à vácuo em banho a 60 °C. Ponto de fusão 119,6 - 120,4 °C.

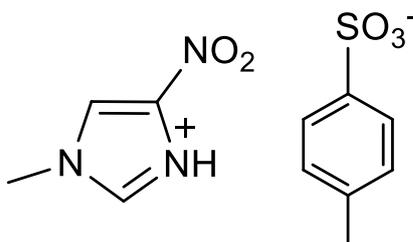


Figura 9. Tosilato de 1-*H*-3-metil-5-nitroimidazólio ([NO₂Hmim][TsO]).¹⁴

5.4 REAÇÕES CATALÍTICAS DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE

Esse método foi baseado em um artigo publicado anteriormente por *Cai, H. et al.*³⁸. Em um balão de duas bocas, adicionou-se previamente celulose (0,1 g, 0,62 mmol, calculado como glicose anidra, C₆H₁₀O₅) e [BMI]Cl (2,0 g, 11,45 mmol). Estes foram mantidos sob agitação magnética em banho a 100 °C até a completa dissolução da celulose. Após isso, adicionou-se água deionizada (0,2 g, 11,1 mmol) e o catalisador [NO₂Hmim][TsO] na quantidade desejada (0,033, 0,066 ou 0,167 mmol). A temperatura do banho foi, então, ajustada para temperatura final de trabalho (130 °C, com refluxo) e o tempo de reação foi medido a partir do momento em que a temperatura de trabalho foi estabelecida. Alíquotas foram retiradas, durante o andamento das reações, de hora em hora, até o total de 5 horas. As alíquotas, assim que retiradas, foram imediatamente arrefecidas com água gelada, a fim de interromper a reação, foram pesadas e armazenadas em refrigerador (entre 5 a 10 °C) até extração.

Para separar o [BMI]Cl, realizou-se uma extração por recristalização com acetona HPLC e gotas de metanol atuando este como um co-solvente, pois somente a adição de acetona não solubiliza o [BMI]Cl. A quantidade de acetona HPLC utilizada para a recristalização foi cerca de 25 vezes a massa de alíquota. A separação de [BMI]Cl foi obtida pela adição de acetona HPLC às alíquotas, em tubo de ensaio graduado, e posterior aquecimento dessa mistura até que fosse atingido o ponto de fervura. À mistura quente, foram adicionadas gotas de metanol (aproximadamente 4 gotas para cada mL de acetona ou até que ocorra a completa solubilização do [BMI]Cl) que solubilizou, instantaneamente, o [BMI]Cl. Os tubos de ensaio foram levados ao refrigerador e lá permaneceram *overnight*. Após, a mistura foi centrifugada para decantar qualquer resquício de celulose e [BMI]Cl que possam ter ficado dispersos. O sobrenadante foi retirado e diluído para injeção no CG-FID.

Também foi realizado um teste branco (sem o catalisador $[\text{NO}_2\text{Hmim}][\text{TsO}]$), onde foram utilizadas as mesmas condições reacionais com posterior etapa de extração de $[\text{BMI}]\text{Cl}$ e injeção em CG-FID. A análise do teste branco por CG-FID não apontou produção de HMF.



Figura 10. Imagem ilustrativa da amostra já extraída antes da injeção no CG-FID. Esquerda: 27,1 mol% de catalisador e direita: 5,4 mol% de catalisador.

5.4.1 Variação da Quantidade de Catalisador $[\text{NO}_2\text{Hmim}][\text{TsO}]$

A fim de estabelecer a melhor quantidade de catalisador a ser utilizada para aumentar a eficiência na produção de HMF, foram testadas 3 diferentes quantidades de catalisador:

- 5,4% em mol (0,01 g ou 0,033 mmol)
- 10,8% em mol (0,02 g ou 0,066 mmol)
- 27,1% em mol (0,05 g ou 0,167 mmol)

Em todas as reações, as massas de $[\text{BMI}]\text{Cl}$, celulose e água adicionados foram mantidas constantes, bem como a temperatura ($130\text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de reação (300 minutos) também foram mantidos constantes.

Ao final das reações, foram realizadas as mesmas etapas de arrefecimento, extração por recristalização, centrifugação, diluição e injeção no CG-FID.

5.4.2 Cálculos de Rendimento de HMF por Padronização Externa

Para a quantificação de HMF por CG-FID, utilizou-se o método de padronização externa com HMF 99% adquirido da Sigma Aldrich. A equação da reta foi obtida através da injeção de

volumes de 1 a 5 μL de soluções de concentrações de $2 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$ e $4 \cdot 10^{-4}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, obtendo-se curvas de calibrações dentro da escala de análise da reação.

Alíquotas previamente pesadas foram submetidas a solubilização com acetona e gotas de metanol visando a solubilização dos produtos e do LI ([BMI]Cl). Após a recristalização da solução e separação por centrifugação do LI ([BMI]Cl), uma alíquota de 1 mL foi retirada do sobrenadante e dissolvida em 1 mL adicional de acetona, sendo a solução resultante transferida para o vial de injeção no CG-FID.

O rendimento de HMF foi calculado pela seguinte fórmula (Equação 1)³⁹, considerando que toda celulose reagiu.

$$\text{Rendimento}_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\text{massa HMF na reação} / \text{Massa molar HMF}}{\text{massa celulose na reação} / \text{Massa molar glicose}} \times 100 \quad (1)$$

Onde Massa molar de HMF é $126,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, e por Massa molar da glicose entende-se massa molar da glicose anidra, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 REAÇÕES CATALÍTICAS DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE

6.1.1 Análise de HMF por Espectroscopia no UV

O produto de maior interesse na reação de hidrólise da celulose, o HMF, absorve no comprimento de onda 284 nm na região do ultravioleta.^{40,41} Portanto, para a primeira tentativa de quantificação de HMF utilizou-se espectroscopia no UV na região entre 400-190 nm. Para isso, o bruto reacional foi diluído em água deionizada 1500 vezes e centrifugado, após 2 horas de reação. De acordo com o espectro da Figura 11, a banda em aproximadamente 215 nm do bruto reacional representa o anel imidazólio do [BMI]Cl, podendo alterar de acordo com o contra-íon.^{42,43} Entretanto, para confirmar se a banda de absorção em 284 nm encontrada seria de HMF, realizou-se uma medida somente do catalisador ([NO₂Hmim][TsO]). Com isso, observou-se que as bandas de absorção do catalisador e do HMF estão praticamente sobrepostas, o que poderia interferir na quantificação de HMF. Assim sendo, partiu-se para a quantificação por CG-FID.

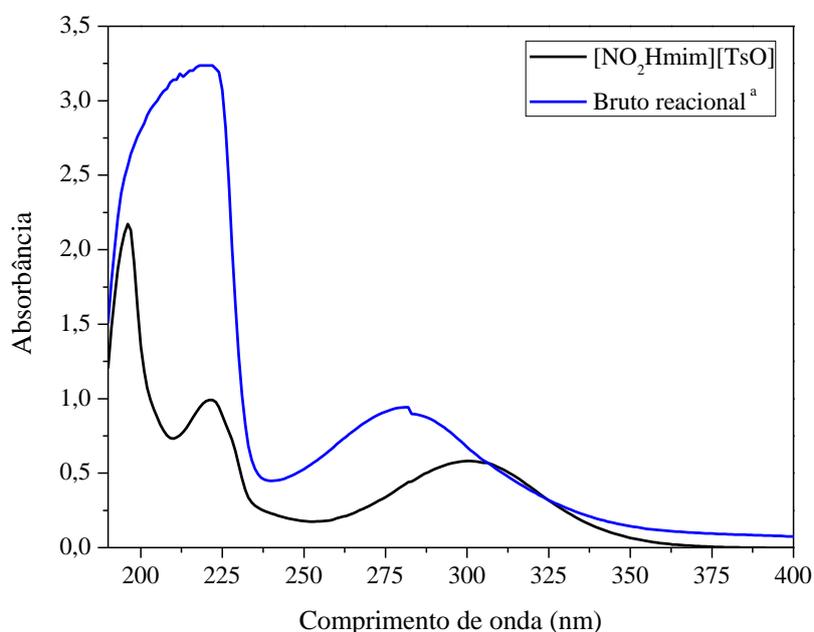


Figura 11. Espectro de absorções no UV do bruto reacional e de [NO₂Hmim][TsO]. ^a 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,05 g de [NO₂Hmim][TsO] (27,1 mol%) e 0,2 g de água deionizada.

6.1.2 Quantificação de HMF por CG-FID

Para quantificação por CG-FID, cada amostra extraída, conforme descrito no item 5.4, foi injetada em triplicata por meio de injeção automática, e os rendimentos de HMF foram calculados de acordo com a Equação 1.

O gráfico da Figura 12 representa o rendimento de HMF com o passar do tempo de degradação, para 5,4 mol% de catalisador utilizado. Com uma hora de reação praticamente não houve a formação de HMF, visto que a área de HMF estava próxima ao limite de ruído da linha de base do cromatograma. É possível observar que até 240 minutos de reação ocorre um leve aumento na quantidade de HMF produzida. Em 300 minutos ocorre uma diminuição na produção de HMF ou ainda, é possível que, como a produção de HMF foi baixa, esse valor esteja dentro do erro da análise. A baixa produção de HMF ao utilizar 5,4 mol% de catalisador pode estar associada à maior produção de glicose ou oligômeros provenientes da celulose, segundo esquema da Figura 5, ou seja, sugere-se que a quantidade de catalisador utilizada foi tão baixa que não teve capacidade suficiente para converter esses compostos em quantidades maiores de HMF.

No gráfico da Figura 13, as alíquotas começaram a ser retiradas de 10 em 10 minutos até 60 minutos de reação e, após, de hora em hora até completar 300 minutos de reação. Nota-se, ao comparar com o gráfico da Figura 12, que em apenas 10 minutos de reação utilizando 10,8 mol% de catalisador, a produção de HMF foi superior à produção de HMF em 300 minutos de degradação de celulose utilizando 5,4 mol% de catalisador. Nota-se, ainda, que o rendimento de HMF aumenta com o passar do tempo, mas esse aumento é cada vez menor, tendendo à uma estabilização na quantidade de HMF produzida em, aproximadamente, 16,5%.

Utilizando 27,1 mol% de catalisador (Figura 14), nota-se que o máximo de HMF formado nessas condições ocorre em 180 minutos de reação, o que pode ser explicado pelo fato de que o HMF possa estar sendo convertido em ácidos, como ácido levulínico ou ácido fórmico, conforme esquema da Figura 5.

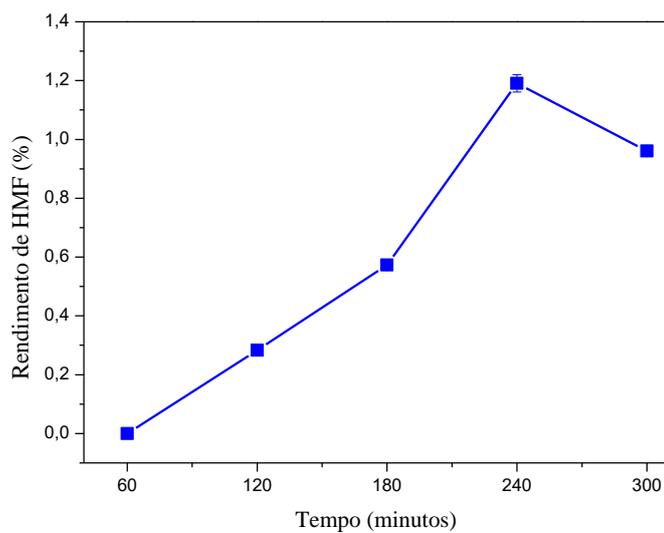


Figura 12. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,01 g de [NO₂Hmim][TsO] (5,4 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.

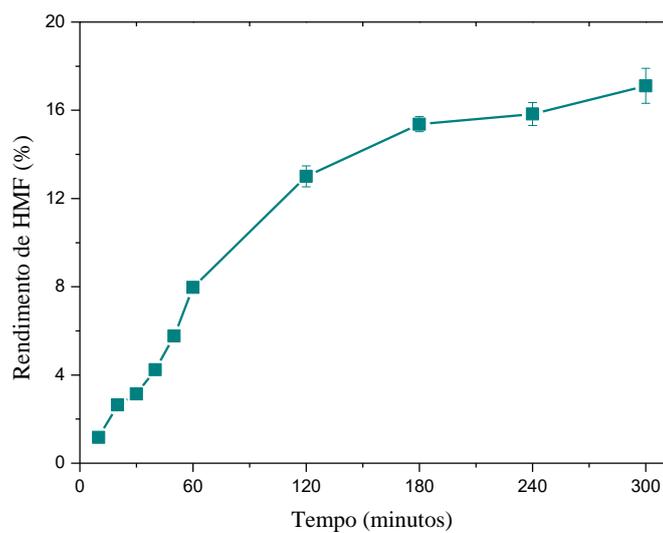


Figura 13. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,02 g de [NO₂Hmim][TsO] (10,8 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.

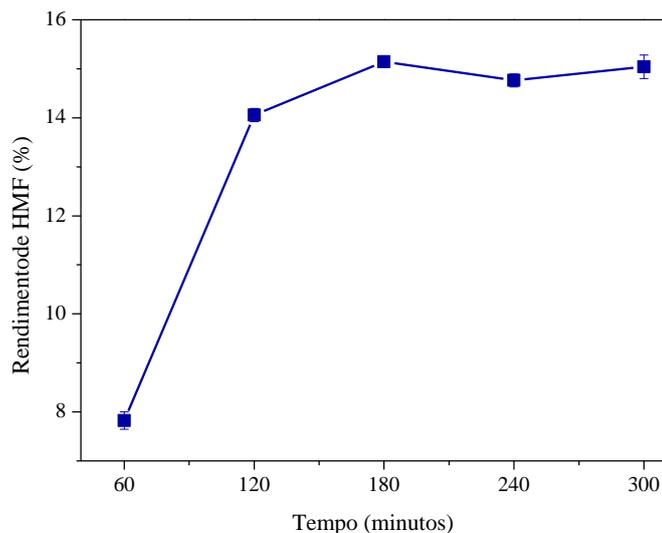


Figura 14. Rendimento de HMF em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl, 0,05 g de [NO₂Hmim][TsO] (27,1 mol%) e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.

Comparando-se as três quantidades de catalisador utilizadas, observa-se que, a produção de HMF não é proporcional ao aumento da quantidade de catalisador. De acordo com a Figura 16, a linha de tendência mostra que há um máximo de catalisador a ser utilizado para produção de HMF, o que seria em, aproximadamente, 17 mol% de catalisador.

É importante ressaltar que, de acordo com o esquema da Figura 5, pode ocorrer a produção de outros compostos derivados da hidrólise da celulose além de HMF, tais como: cadeias menores de celulose, glicose e frutose, ácido levulínico e ácido fórmico.

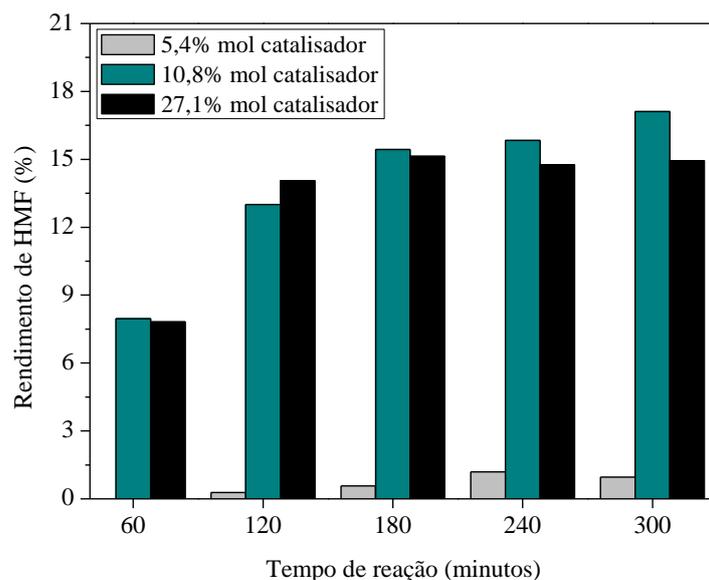


Figura 15. Comparativo de rendimentos de HMF em diferentes quantidades de catalisador em função do tempo. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl e 0,2 g de água deionizada, 130 °C.

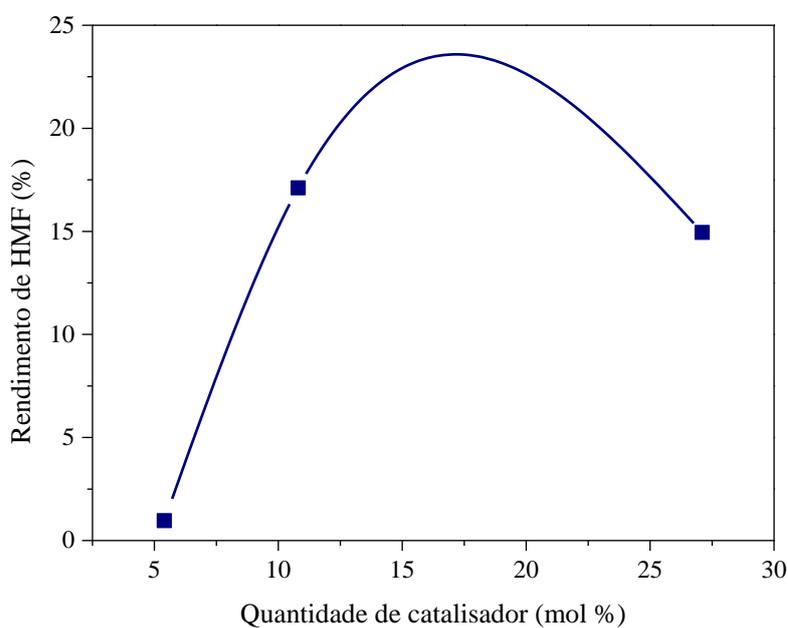


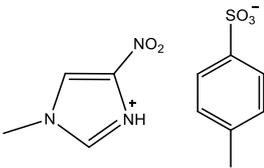
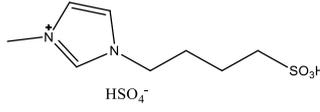
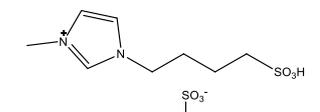
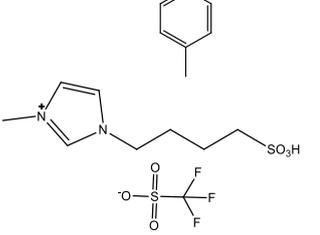
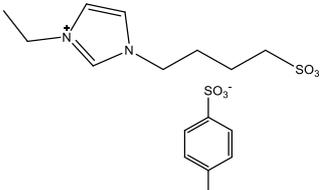
Figura 16. Rendimento de HMF em função da quantidade de catalisador. Condições de reação: 0,1 g de celulose, 2 g de [BMI]Cl e 0,2 g de água deionizada, 130 °C, 300 minutos de reação.

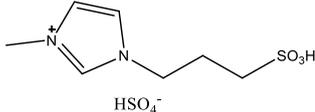
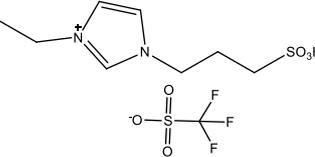
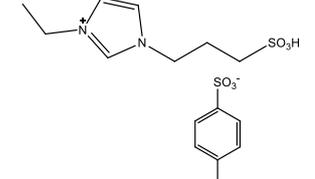
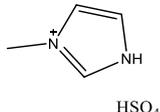
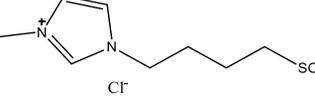
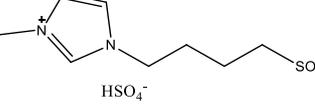
A Tabela 1 descreve os principais sistemas já publicados na literatura utilizando LIs ácidos com grupo $-SO_3H$ como catalisadores e o sistema proposto neste trabalho.

De acordo com a Tabela 1, ao compararmos os rendimentos obtidos por *Tao et al.* com o que foi obtido nesse trabalho, vimos que eles não diferem muito, visto que as condições de reação utilizadas por *Tao et al.* são mais severas. A pressão e a temperatura utilizadas por eles é 2,5 atm e 150 °C, respectivamente, enquanto que no presente trabalho utilizou-se 1 atm e 130 °C. Deve-se levar em consideração que o solvente é diferente, além da quantidade de catalisador utilizada ser maior.

Jiang et al. obtiveram 15% de rendimento de HMF com seu melhor catalisador, sob condições brandas de temperatura e tempo de reação (100 °C e 60 minutos, respectivamente). Entretanto, a quantidade de catalisador utilizada é relativamente alta, o que pode ter favorecido tal rendimento de HMF em apenas 60 minutos de reação.

Tabela 1. Principais sistemas de hidrólise de celulose utilizando LIs ácidos para fins de comparação com o apresentado no presente trabalho.

Referência	Solvente	Condições	Catalisador	Rendimento de HMF (%)
Esse trabalho	[BMI]Cl	-0,1 g celulose - 2 g solvente - 0,2 g H ₂ O - 0,02 g cat. - T = 130 °C - t = 300 min		17
Tao et al ³⁵	4-metil-2-pentanona	-0,5 g celulose -1,5 g de LI -1 g H ₂ O -9 mL solvente -T = 150 °C -t = 300 min -P = 2,5 atm		~16
				~22
				~23
				~25

			 HSO_4^-	~17
			 $\text{O}=\text{S}(\text{O})(\text{F})_3$	~28
			 SO_3^-	~25
			 HSO_4^-	~15
Jiang et al ³²	[BMI]Cl Co-solvente: DMF	-0,4 g celulose	 Cl^-	~15
		-8 g solvente		 HSO_4^-
-1 mL cat.				
-0,08 g H ₂ O				
-2 mL co-solvente				
-T = 100 °C				
-t = 60 min				

6.1.3 Análise por Infravermelho

Conforme anteriormente citado, a partir da hidrólise da celulose, outros produtos podem ser obtidos além do HMF. A fim de se investigar tais produtos formados, acompanhou-se a reação com maior quantidade de catalisador (27,1 mol%) através de medidas de IV-ATR. Foram retiradas alíquotas em intervalos de 30 min até 120 min de reação conforme apresentado pela Figura 17.

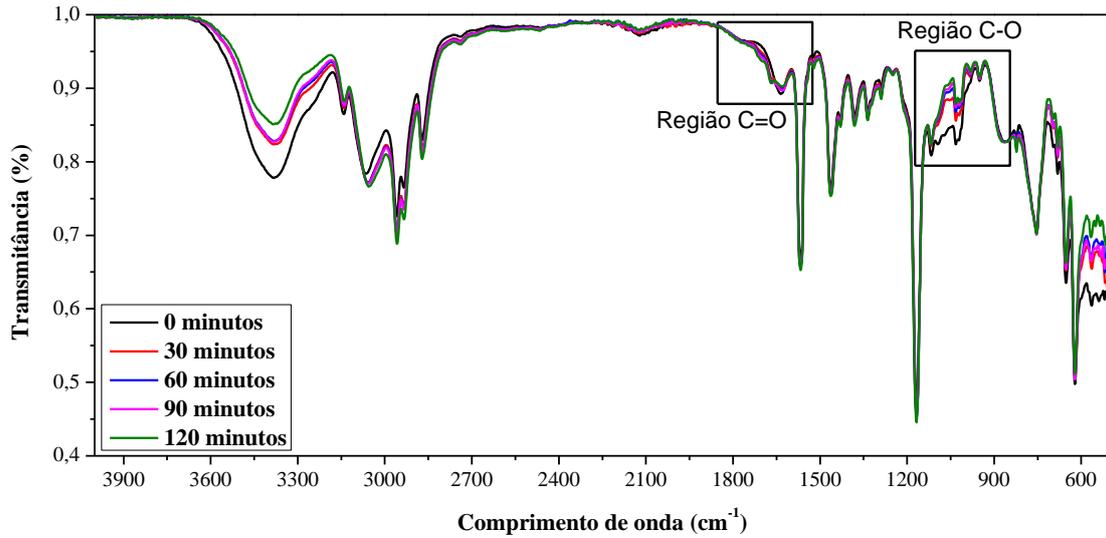


Figura 17. Acompanhamento por espectroscopia IV do bruto reacional para 27,1 mol% de catalisador.

No espectro da Figura 17 é possível observar a presença de duas regiões distintas que variam suas intensidades durante o processo de reação, a região característica de estiramentos de ligação C-O e a região característica de estiramento C=O. Através destas regiões é possível observar a quebra da ligação β -1,4-glicosídica apresentada pela Figura 2 e a formação das ligações C=O de HMF e ácido levulínico no meio reacional.

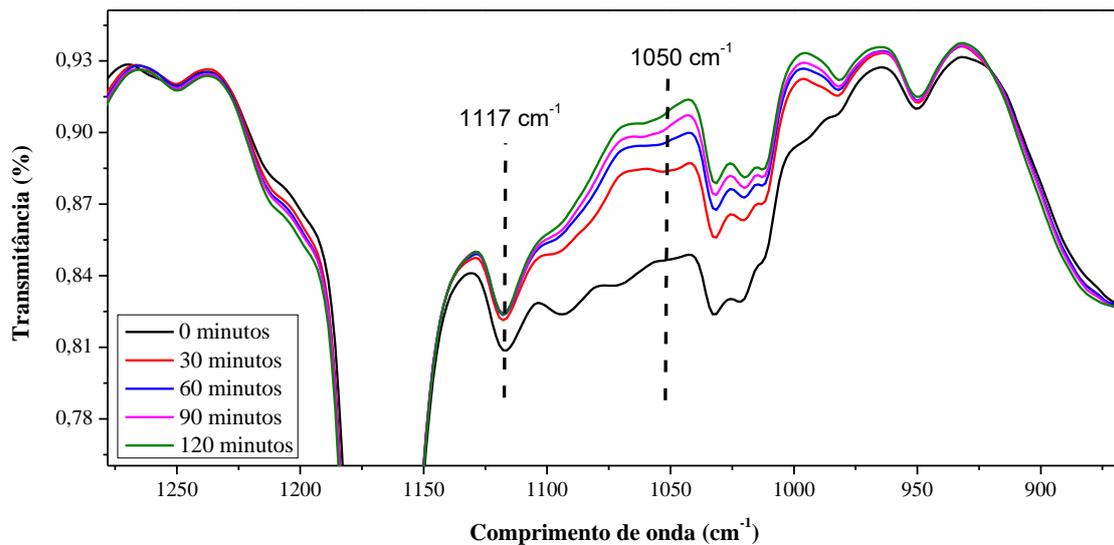


Figura 18. Zoom da região de estiramento C-O de celulose e glicose.

A Figura 18 apresenta um aumento da região entre 1300 e 800 cm^{-1} . A região demarcada no gráfico, localizada entre 1117 a 1050 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C-O em celulose, polissacarídeos de menor peso molecular que a celulose e glicose. A diminuição da intensidade relativa ao tempo zero de tais sinais indica a conversão da celulose em outros produtos.

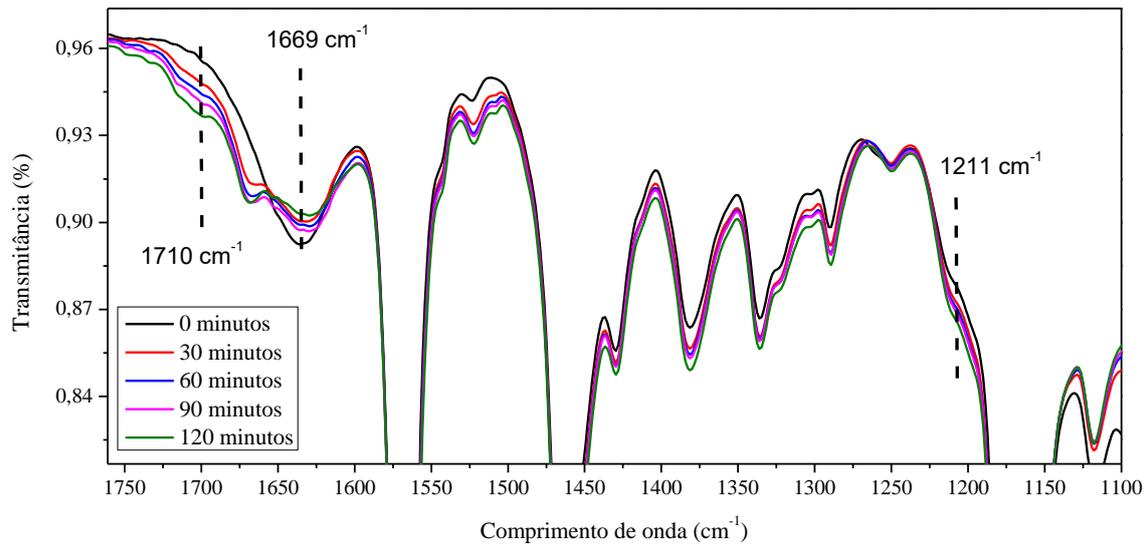


Figura 19. Zoom da região de estiramento C=O de HMF e ácido levulínico e C-O de ácidos orgânicos.

Os produtos de reação podem ser identificados pelas regiões da Figura 19 próximas a 1211 cm^{-1} características de estiramento C-O de ácidos orgânicos, mais precisamente de ácido fórmico, da região em 1669 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C=O de aldeído no caso HMF e da região em 1710 referente ao estiramento C=O de grupos ácidos.³³

Neste caso, é válido afirmar que o rendimento de HMF obtido ocorre em consequência de sua conversão em outros compostos como o ácido levulínico e ácido fórmico, sendo estes também de interesse industrial.³²

A presença de ácido levulínico e ácido fórmico está representada pela banda em 1710 cm^{-1} característica de estiramento da ligação C=O de grupos ácidos.³³ Portanto, é válido afirmar que, o rendimento de HMF encontrado está associado à formação de outros compostos, inclusive ácidos levulínico e fórmico, que também são de interesse industrial.

7 VIABILIDADE INDUSTRIAL E ANÁLISE DE CUSTOS

7.1 VIABILIDADE INDUSTRIAL

Nesta seção será proposto um projeto com base nos procedimentos experimentais realizados em laboratório, dispostos em sequência lógica de natureza química e física. Para elaboração de todos os fluxogramas apresentados nessa seção foi utilizado o *Software Microsoft® Office Visio® 2013*. O fluxo principal compreende três etapas:

1. Solubilização da celulose em LI para posterior adição de catalisador e água;
2. Reação de hidrólise;
3. Purificação do HMF.

Foram propostas também etapas secundárias de reutilização de solventes e catalisador, bem como o aquecimento e arrefecimento de equipamentos necessários. O fluxograma de obtenção de HMF a partir da celulose é proposto na Figura 20.

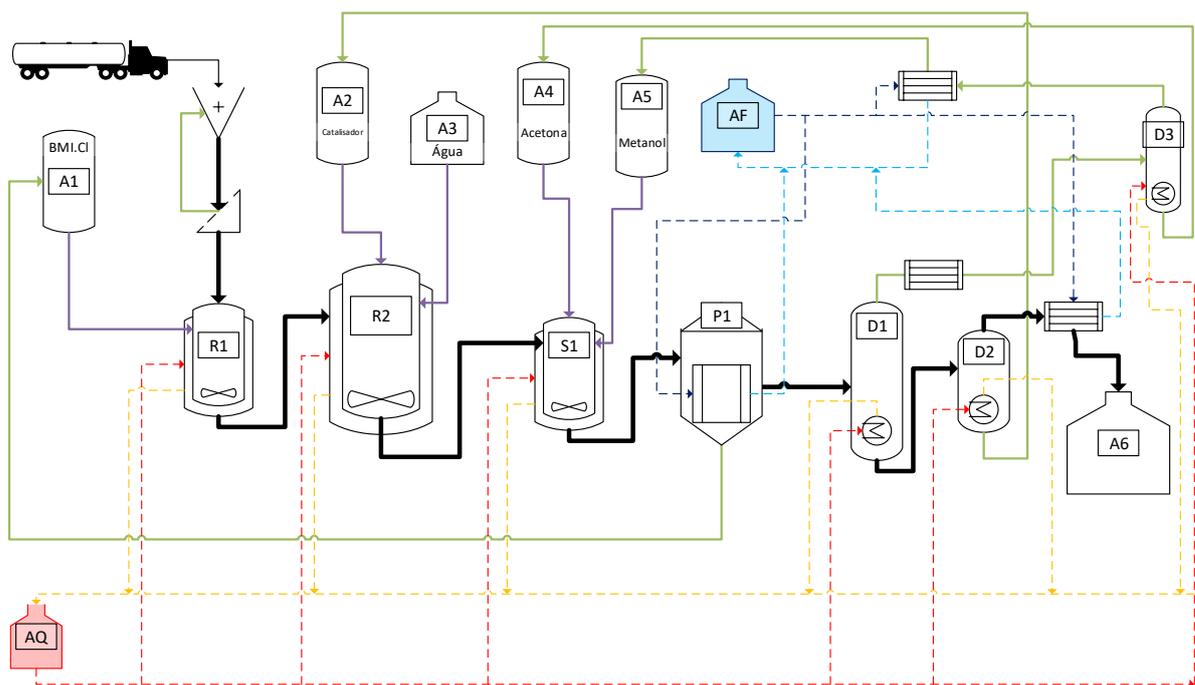


Figura 20. Fluxograma industrial de produção de HMF a partir de material celulósico.

As tubulações do processo foram separadas em dois tipos principais: as linhas contínuas indicam processos de transferência de massa e linhas tracejadas indicam processos de transferência de calor. A identificação das cores e os respectivos transportes realizados pelos tubos são detalhados na Figura 21.

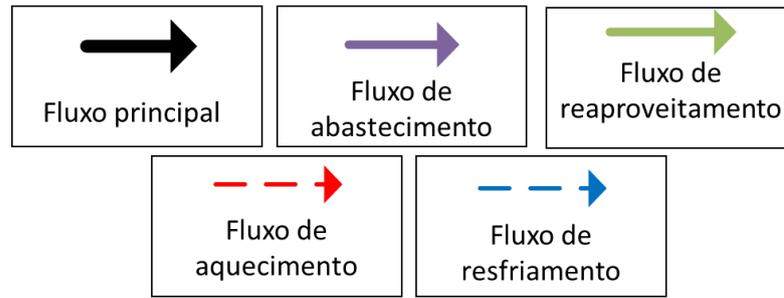


Figura 21. Detalhamento de tubulações do fluxograma industrial

7.1.1 Descrição do processo principal

O processo principal apresentado pela Figura 22 inicia-se com o carregamento do triturador (∇) com o material celulósico. A fim de se obter a granulometria desejada, o material proveniente do triturador passa por uma peneira (\triangleleft) seguindo para um pré-reator (R1) capaz de tornar líquido o [BMI]Cl (armazenado no tanque A1) a uma temperatura de 100 °C e assim solubilizar a celulose.

Em sequência, o material solubilizado avança para o reator R2 a uma temperatura de 130 °C sendo este, abastecido pelos tanques A2 e A3 que estão, respectivamente, preenchidos de catalisador e água de reação.

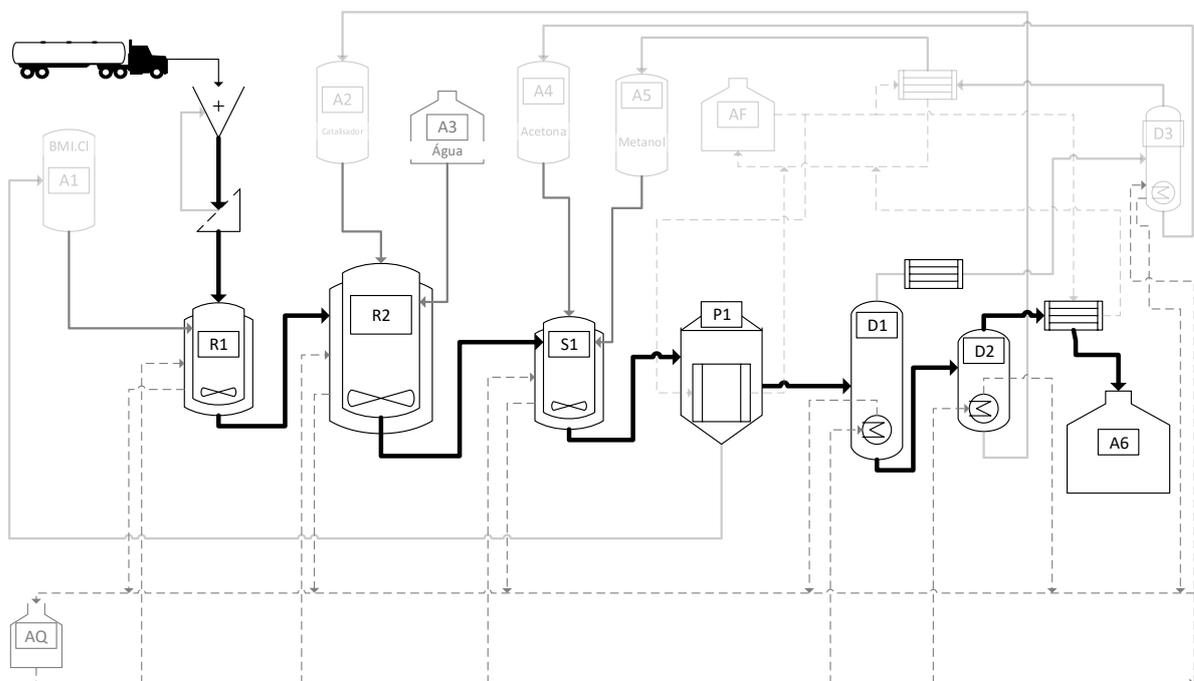


Figura 22. Visão do processo principal e abastecimento.

O produto do reator R2 agora inicia seu processo de purificação para a separação do HMF. Desta forma, o produto entra em um reservatório de solubilização (S1) que solubiliza todos os componentes da mistura em acetona (tanque A4) através da utilização do co-solvente metanol (tanque A5), na temperatura de ebulição da acetona.

A solução obtida de S1 é transferida para um precipitador com resfriamento (P1), onde precipitará cristais de [BMI]Cl, uma vez que o abaixamento da temperatura favorece a insolubilidade do [BMI]Cl em acetona.

A solução sem [BMI]Cl proveniente do precipitador P1 avança para o sistema de destilação (D1) onde evapora-se uma solução acetona/metanol, separando-a de catalisador/HMF. A solução não evaporada (catalisador/HMF) avança para o destilador (D2) onde ocorre a evaporação do HMF, que é recolhido no reservatório A6, e a separação do catalisador para reutilização.

Um processo adicional de purificação da mistura acetona/metanol proveniente do destilador (D1) é necessário, este processo é realizado pelo destilador D3 possibilitando suas respectivas reutilizações.

Neste processo também são utilizados componentes básicos para os processos de destilação como trocadores de calor () e condensadores () , sendo estes aquecidos e arrefecidos pelos tanques de água quente (AQ) e água fria (AF).

Vale salientar que a proposta de implementação do processo em escala laboratorial para escala industrial, através do fluxograma da Figura 20, é apenas um esboço e requer muito mais estudos embasados em cálculos de balanço de massa e energia, além de conhecimentos mais aprofundados sobre equipamentos a fim de encontrar o melhor sistema, que garanta o maior rendimento possível aliado ao menor custo viável de operação. Além disso, de acordo com o esquema da Figura 5, a hidrólise de celulose produz outros compostos como açúcares e ácidos levulínico e fórmico, o que foi desconsiderado no fluxograma proposto, sendo necessário maiores estudos envolvendo a separação de todos os produtos após identificação dos mesmos.

7.2 ANÁLISE DE CUSTOS

A análise de custo total somente das matérias primas, tanto para síntese do catalisador quanto para reação de hidrólise de celulose, para obtenção de 1 g de HMF é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Relação de preços de reagentes e solventes para a produção de 1 g de HMF.

Reagente ou Solvente	Custo / L ou Kg de reagente ou solvente (R\$)	Quantidade utilizada (Kg ou L)	Custo para 1 g de HMF (R\$)
HNO ₃	207,00	0,086	17,83
Imidazol	991,00	0,01	9,91
H ₂ SO ₄	180,00	0,022	3,96
K ₂ CO ₃	527,00	0,018	9,50
Acetonitrila	321,00	0,016	51,36
Iodometano (L)	4.020,00	0,0066	26,53
Ácido <i>p</i> -toluenosulfônico	726,00	0,0012	0,83
1-metilimidazol	1.544,00	0,088	135,90
1-clorobutano	472,00	0,111	52,40
Água deionizada	80,00	0,015	1,20
Acetona	30,00	4,30	129,00
Celulose	799,00	7,40	5,91
Total			413,13

As cotações para todos os reagentes e solventes foram adquiridas pela Sigma Aldrich.

Primeiramente, é preciso salientar que uma comparação direta entre o valor final da Tabela 2 com o valor comercial não é a ideal, uma vez que os preços comerciais agregam os custos de mão de obra, equipamentos, empacotamento, lucro da companhia, entre outros, enquanto que o valor proposto para o HMF obtido nesse trabalho é baseado apenas nas matérias primas utilizadas. Entretanto, uma comparação, mesmo que superficial pode fornecer uma ideia inicial da viabilidade, com respeito aos custos, de produção industrial em larga escala do material obtido.

Tendo em vista que, de maneira geral, a matéria prima de um dado processo representa grande parte do custo associado à tal processo, os acréscimos com relação à funcionários, maquinário, lucros e etc, ainda permitiriam que o produto obtido apresentasse um preço que pudesse competir com o mercado (R\$ 368,00 por 1 g de HMF 99% pela Sigma Aldrich). É válido ressaltar que o custo total apresentado na Tabela 2 é referente a um rendimento de 17% de HMF, portanto, com melhorias nas condições reacionais e no processo proposto na seção 7.1, o rendimento pode ser maior, reduzindo o custo. Além disso, a hidrólise de celulose produz outros compostos de interesse industrial que poderiam, também, ser comercializados.

Considerando que o HMF é comercializado em pequena e média escala e que o valor obtido é uma estimativa baseada na produção em pequena escala em laboratório e considerando

a utilização de biomassa, a viabilidade de uma produção industrial pode ser positiva de acordo com este trabalho.

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolveu-se a reação de degradação de celulose via catálise ácida para produção de HMF. Para isso, utilizou-se o catalisador homogêneo à base de um sal de imidazólio $[\text{NO}_2\text{Hmim}][\text{TsO}]$, que se mostrou eficiente para hidrólise de celulose, além de possuir características apreciáveis, tais como: ser livre de metal em sua composição química, apresentar característica ácida favorável à reação de hidrólise de celulose, apresentar ótima reatividade, além de ser menos nocivo que ácidos inorgânicos.

No processo de produção de HMF via hidrólise da celulose, além da utilização de $[\text{BMI}]\text{Cl}$ como solvente, utilizou-se água e variou-se a quantidade de catalisador (5,4, 10,8 e 27,1 mol%), avaliando a produção de HMF com o tempo reacional. A condição que proporcionou maior rendimento de HMF foi 10,8 mol% de catalisador, 0,02 g de água, 2 g de $[\text{BMI}]\text{Cl}$ e 0,1 g de celulose. Com isso, obteve-se 17% de HMF, valor que se mostrou coerente com os demais rendimentos da literatura para catalisadores ácidos à base de LIs. Entretanto, as condições reacionais utilizadas em trabalhos da literatura foram mais severas que as utilizadas neste trabalho. Portanto, pode-se afirmar que o catalisador $[\text{NO}_2\text{Hmim}][\text{TsO}]$ foi eficiente para obtenção de HMF via hidrólise de celulose.

Com base nos procedimentos experimentais em escala laboratorial, propôs-se, por meio de um fluxograma, a obtenção de HMF em escala industrial, onde nele constam a reação de hidrólise seguindo o que foi realizado em laboratório e a purificação de HMF. O fluxograma proposto é um esboço inicial que necessita melhor investigação do sistema, entretanto, é coerente com o trabalho realizado em laboratório.

Além disso, foi realizada análise de custos das matérias primas utilizadas no presente trabalho, e verificou-se que, mesmo que superficial, tal análise pode fornecer uma ideia inicial da viabilidade, com respeito aos custos, de produção industrial em larga escala do material obtido. De acordo com os cálculos realizados, para 17% de rendimento, o valor final HMF produzido via hidrólise de celulose se mostrou aceitável comparando com o valor de mercado, considerando apenas análise de custos com matérias primas.

Por fim, este trabalho apresentou uma eficiente obtenção de HMF através de hidrólise de celulose catalisada por um sal de imidazólio ácido, abrindo caminho para utilização de biomassa lignocelulósica para obtenção de produtos com valor agregado, reduzindo com isso a dependência de recursos fósseis e contribuindo com os princípios da química verde.

9 PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi produzido HMF por meio da reação de hidrólise de celulose utilizando um catalisador à base de sal de imidazólio ácido. Para estudos futuros, sugere-se investigar as condições reacionais para melhorar o rendimento de HMF. Tais como:

- Temperatura reacional: utilizar temperaturas mais brandas e investigar sua influência no rendimento de HMF;
- Quantidade de água: testar quantidades acima e abaixo da utilizada neste trabalho;
- Quantidade de catalisador: realizar mais alguns testes para determinar se a melhor condição de catalisador é realmente a proposta pelo gráfico da Figura 16 (cerca de 17 mol%).

Além das condições reacionais, sugere-se identificar e quantificar todos os produtos provenientes da reação de hidrólise de celulose, como ácido levulínico e ácido fórmico – que estão sendo produzidos de acordo com o espectro de IV – e açúcares. Para isso, o ideal seria a utilização de Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Espectrômetro de Massas para identificação e quantificação.

Por fim, testar o catalisador proposto em matrizes mais complexas, como biomassa lignocelulósica, ou seja, resíduo agrícola, resíduos de papel e resíduos de madeira.

10 REFERÊNCIAS

- (1) Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. *Science* **2012**, *337* (6095), 695–699.
- (2) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (24), 8075.
- (3) Wang, H.; Ruan, H.; Pei, H.; Wang, H.; Chen, X.; Tucker, M. P.; Cort, J. R.; Yang, B. *Green Chem.* **2015**, *17* (12), 5131–5135.
- (4) Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1538–1558.
- (5) Brower, M.; Green, D.; Hinrichs-rahlfes, R.; Sawyer, S.; Sander, M.; Taylor, R.; Ginerreichl, I.; Teske, S.; Lehmann, H.; Alers, M.; Hales, D. *Renewables 2014, Global Status Report; Tech Rep 2014*.
- (6) Luterbacher, J. S.; Martin Alonso, D.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2014**, *16* (12), 4816–4838.
- (7) Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 584–611.
- (8) De Lasa, H.; Salaices, E.; Mazumder, J.; Lucky, R. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (9), 5404–5433.
- (9) Straathof, A. J. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (3), 1871–1908.
- (10) Amidon, T. E.; Liu, S. *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27* (5), 542–550.
- (11) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502.
- (12) Upton, B. M.; Kasko, A. M. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2275–2306.
- (13) Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A. *Nature* **2007**, *447* (7147), 982–985.
- (14) Morais, E. M. Acetilação seletiva do glicerol utilizando sais de imidazólio como catalisadores ácidos (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017).
- (15) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1493.
- (16) Estela, R.; Luis, J. In *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization*; InTech, 2013.

- (17) Poletto, M.; Pistor, V.; J., A. In *Cellulose - Fundamental Aspects*; InTech, 2013.
- (18) Liu, Q.; Janssen, M. H. A.; van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2005**, *7* (1), 39.
- (19) Graenacher, C. Cellulose solution. US1943176A, Janeiro de 1934.
- (20) Schlufte, K.; Schmauder, H. P.; Dorn, S.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (19), 1670–1676.
- (21) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (18), 4974–4975.
- (22) Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5* (6), 520–525.
- (23) Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. *Macromolecules* **2005**, *38* (20), 8272–8277.
- (24) Binder, J. B.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (5), 1979–1985.
- (25) Boisen, A.; Christensen, T. B.; Fu, W.; Gorbanev, Y. Y.; Hansen, T. S.; Jensen, J. S.; Klitgaard, S. K.; Pedersen, S.; Riisager, A.; Ståhlberg, T.; Woodley, J. M. *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87* (9), 1318–1327.
- (26) Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 2015.
- (27) Fayet, C.; Gelas, J. *Carbohydr. Res.* **1983**, *122* (1), 59–68.
- (28) Lansalot-Matras, C.; Moreau, C. *Catal. Commun.* **2003**, *4* (10), 517–520.
- (29) Moreau, C.; Finiels, A.; Vanoye, L. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *253* (1–2), 165–169.
- (30) Tyrlik, S. K.; Szerszen, D.; Olejnik, M.; Danikiewicz, W. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *106* (3), 223–233.
- (31) Zakrzewska, M. E.; Bogel-Yukasik, E.; Bogel-Yukasik, R. *Energy and Fuels* **2010**, *24* (2), 737–745.
- (32) Jiang, F.; Zhu, Q.; Ma, D.; Liu, X.; Han, X. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *334* (1–2), 8–12.
- (33) Zakzeski, J.; Grisel, R. J. H.; Smit, A. T.; Weckhuysen, B. M. *ChemSusChem* **2012**, *5* (2), 430–437.
- (34) Van Putten, R. J.; Van Der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 1499–1597.

- (35) Tao, F.; Song, H.; Chou, L. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (19), 9000–9006.
- (36) Julia Allen; Packham, I.; Wilson, J. *ICIS Chemical Business*. 2014.
- (37) AVALON Industries AG. Hydrothermal processing - High pressure chemistry <http://www.avalonindustries.com/web/pages/en/technology/hydrothermalprocessing.php?lang=EN> (Acessado em 24 de janeiro de 2018).
- (38) Cai, H.; Li, C.; Wang, A.; Xu, G.; Zhang, T. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *123–124*, 333–338.
- (39) Rinaldi, R.; Palkovits, R.; Schüth, F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (42), 8047–8050.
- (40) Zhou, L.; He, Y.; Ma, Z.; Liang, R.; Wu, T.; Wu, Y. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *117*, 694–700.
- (41) Zhang, J.; Li, J.; Tang, Y.; Xue, G. *Sci. World J.* **2013**, *2013* (Ic), 1–6.
- (42) Cao, Y.; Chen, Y.; Sun, X.; Mu, T. *Clean - Soil, Air, Water* **2014**, *42* (8), 1162–1169.
- (43) Katoh, R. *Chem. Lett.* **2007**, *36* (10), 1256–1257.