

SÍNTESE DE HIDROXIMETILFURFURAL PELA DESIDRATAÇÃO DE AÇÚCARES

INTRODUÇÃO

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto presente na natureza que pode ser utilizado na produção do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) que substitui o ácido tereftálico na produção de polímeros, bem como, o Poli(tereftalato de etileno) (PET) [1]. O objetivo deste trabalho é produzir o HMF a partir de açúcares, tais como, a glicose e a frutose, criando uma alternativa barata e de fonte renovável para a produção de plásticos.

METODOLOGIA

As sínteses de HMF foram realizadas sob atmosfera inerte, agitação e aquecimento constante a 120°C. Como solvente foram utilizados os líquidos iônicos cloreto de 1-R-3-metilimidazol onde R é um grupamento butil, dodecil ou hexadecil e como catalisadores os compostos A e B que foram testados separadamente para analisar o efeito causado sob o açúcar. Testou-se diferentes tempos reacionais, tais como, 8 minutos para o catalisador A e 30, 60, 120 e 180 minutos para o catalisador B.

REAÇÃO

A síntese do HMF a partir da frutose é uma reação de eliminação na qual um mol de açúcar perde três mols de águas para produzir um mol de HMF. A síntese a partir da glicose precisa passar por uma outra etapa, para a produção do HMF primeiro é preciso acontecer a isomerização da glicose até frutose para então ocorrer a desidratação e obtermos o produto desejado. Na figura 1, observa-se todas as etapas pela qual a glicose passa até converter-se à frutose e ao HMF, respectivamente.

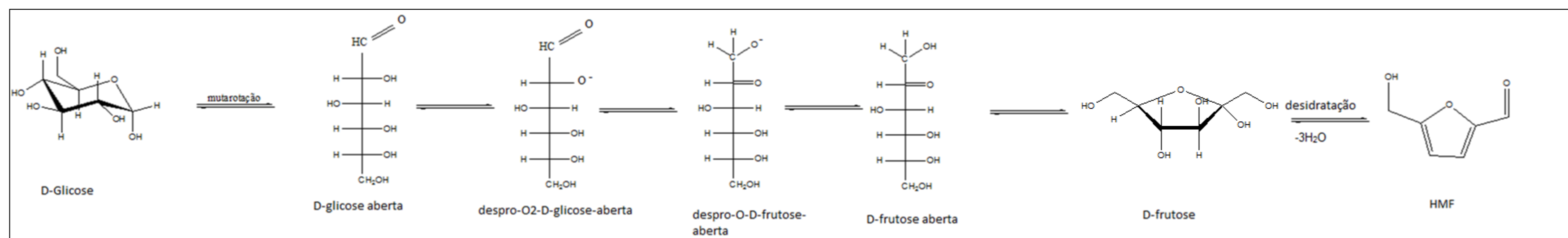


Fig. 1: Síntese do HMF a partir da glicose, via isomerização glicose-frutose [2].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram realizadas no equipamento de cromatografia líquida (HPLC) por índice de refração e uma solução de H₂SO₄ pH=2 como fase móvel. Para fazer os cálculos desenvolveu-se as curvas de calibração, para quantificarmos o HMF, a glicose e a frutose.

Foram analisadas as reações nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos para o catalisador B e no tempo de 8 minutos para o catalisador A. Utilizando os líquidos iônicos BMI.Cl, C₁₂MI.Cl e C₁₆MI.Cl. As reações foram feitas com frutose e glicose e os resultados são apresentados abaixo.

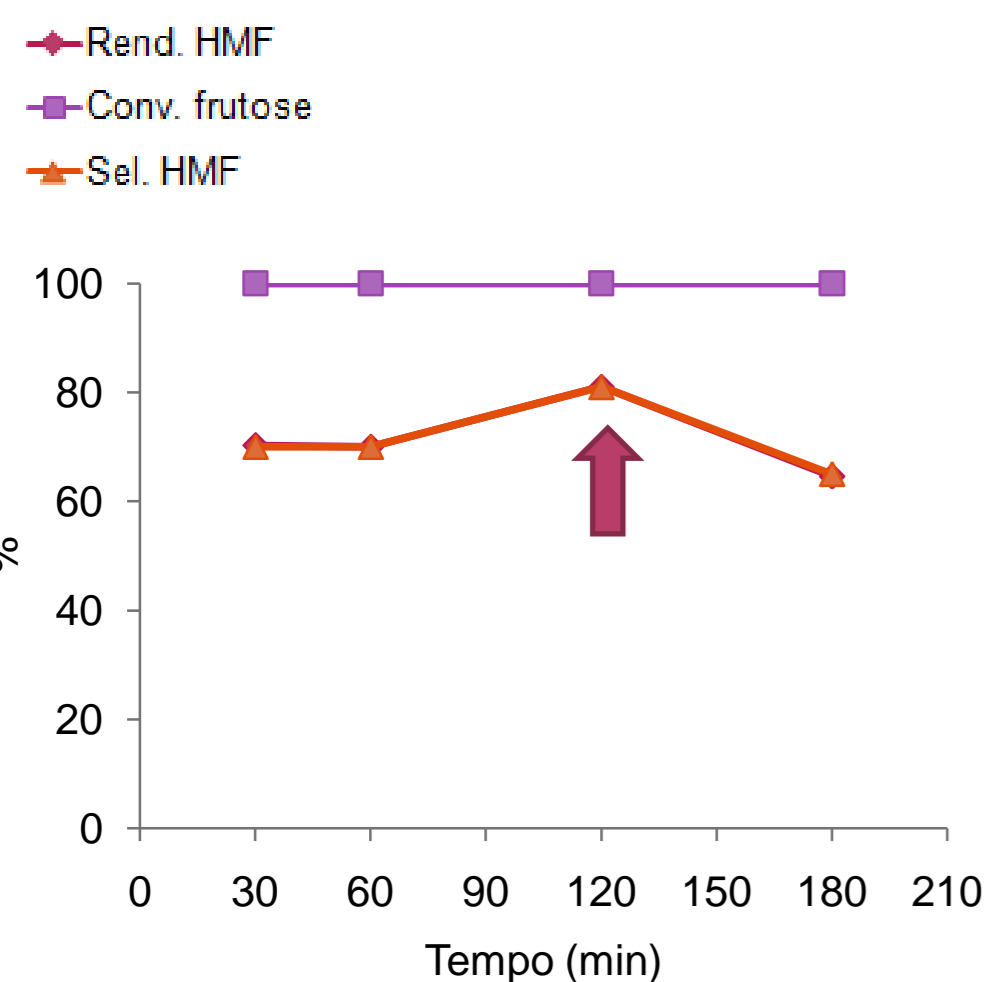


Fig. 2: Síntese do HMF utilizando frutose, BMI.Cl e o catalisador B.

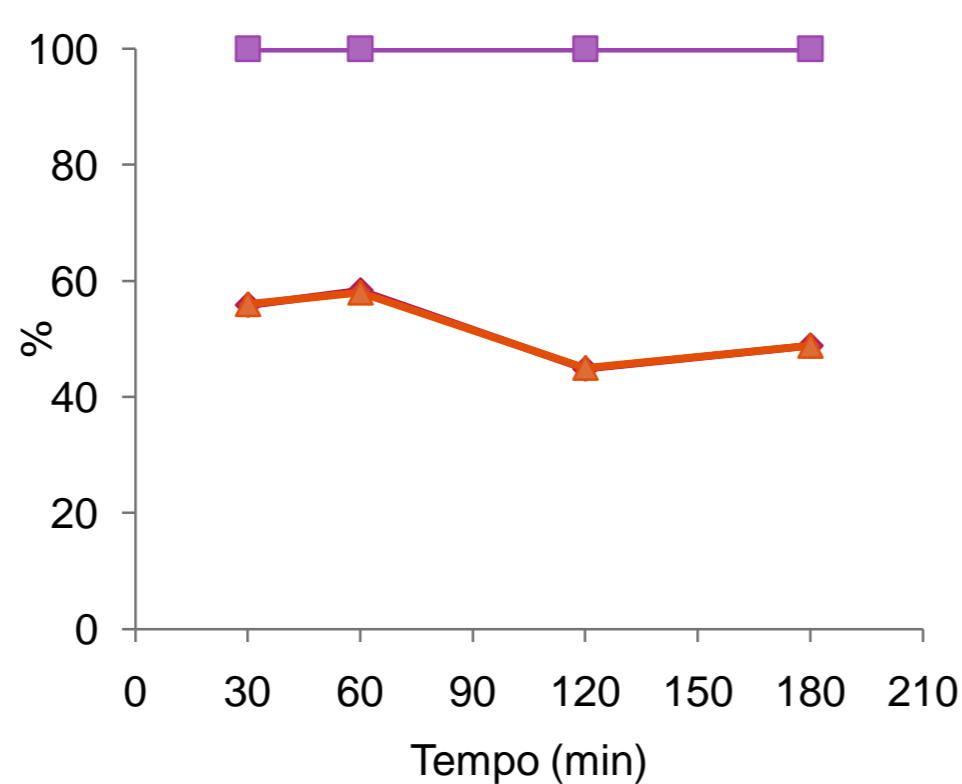


Fig. 3: Síntese do HMF utilizando frutose, C₁₂MI.Cl e o catalisador B.

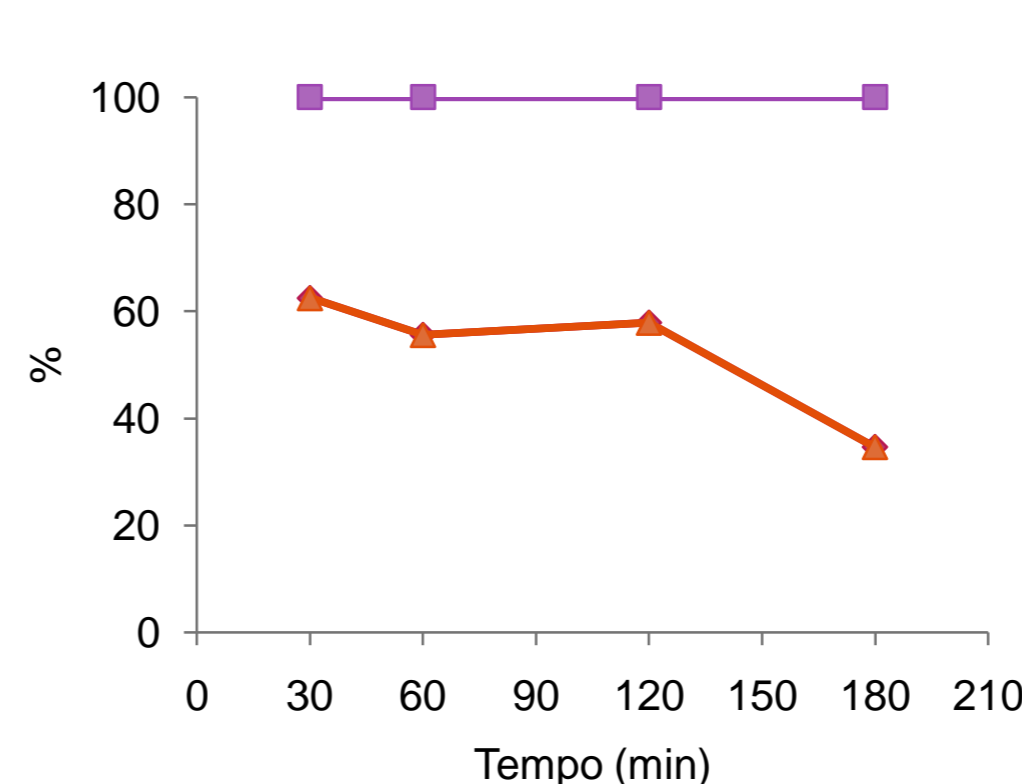


Fig. 4: Síntese do HMF utilizando frutose, C₁₆MI.Cl e o catalisador B.

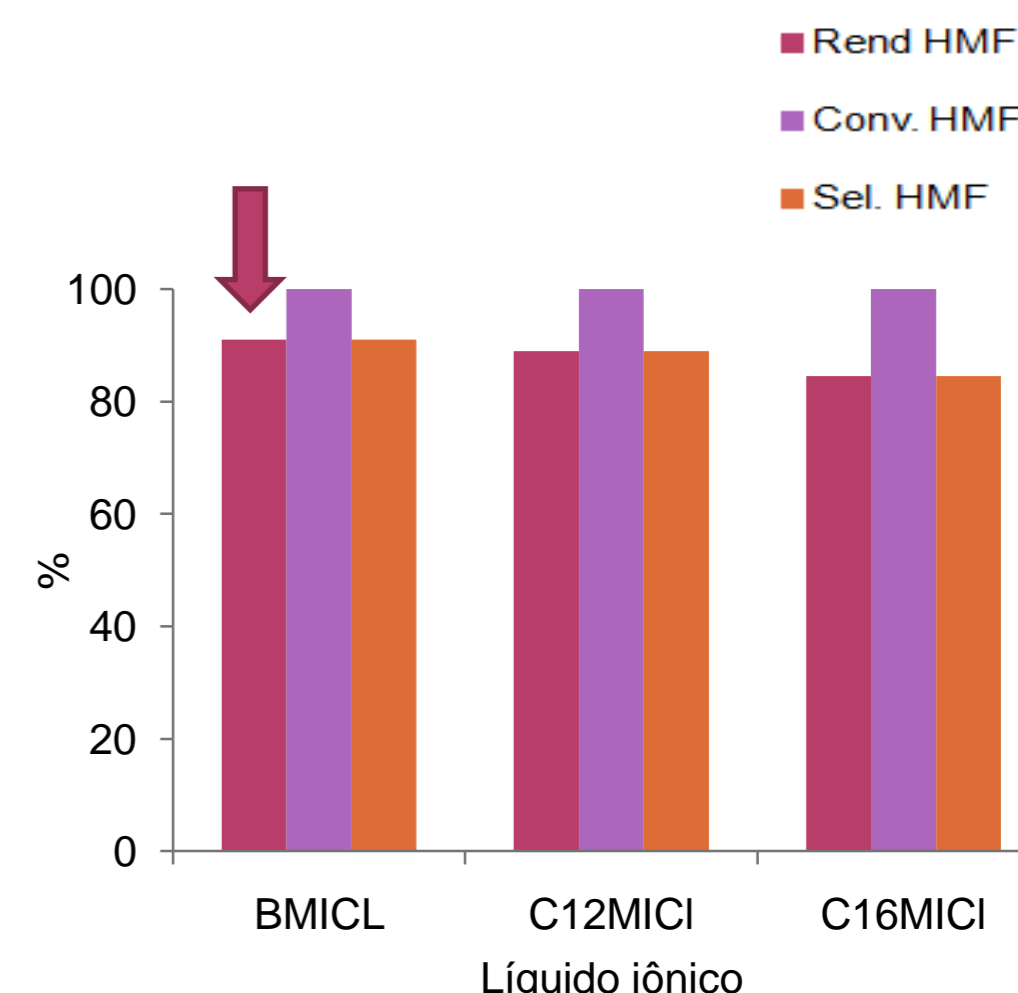


Fig. 5: Síntese do HMF utilizando frutose, e o catalisador A.

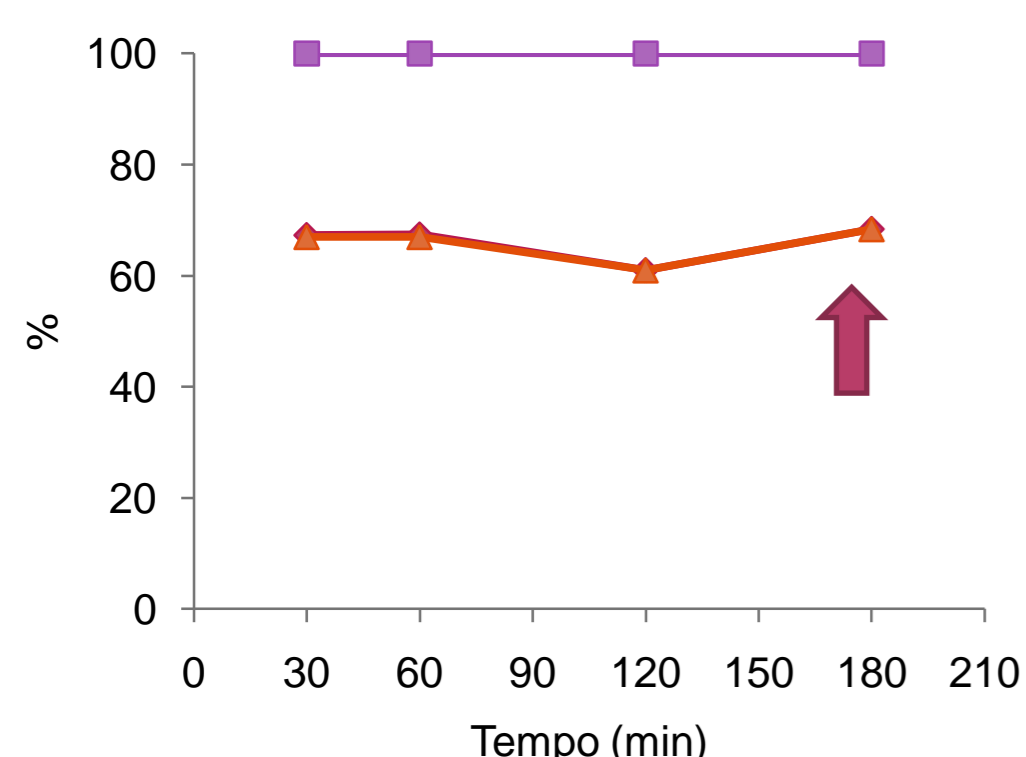


Fig. 6: Síntese do HMF utilizando glicose, BMI.Cl e o catalisador B.

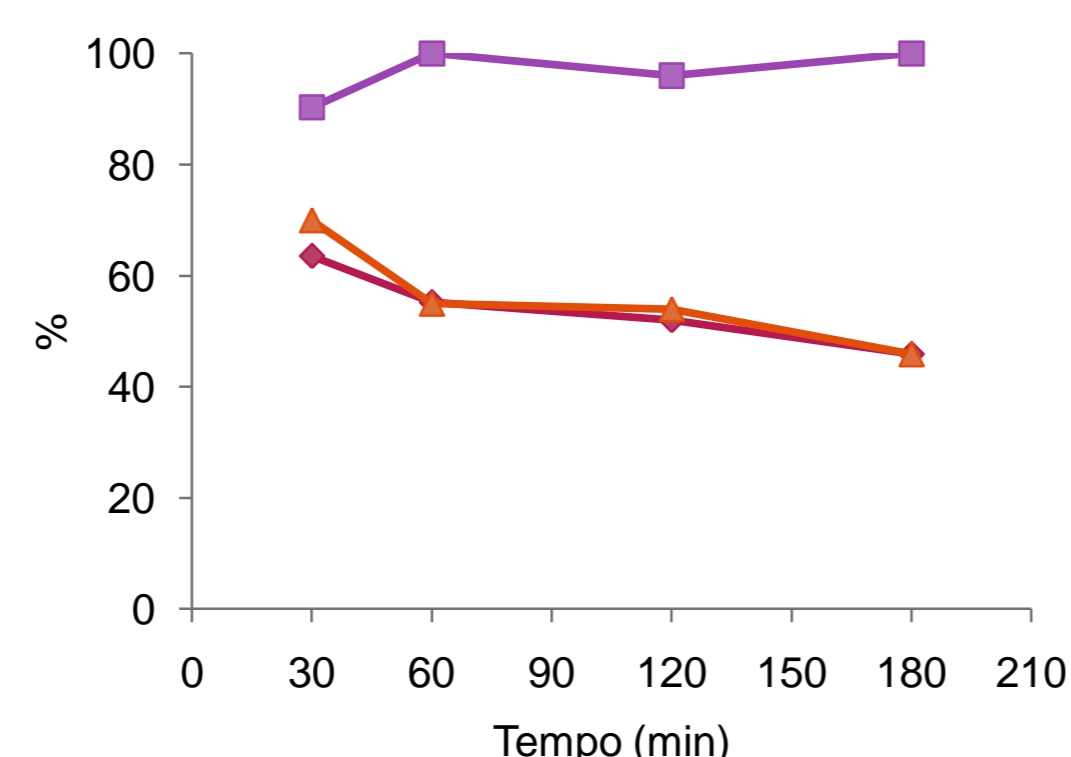


Fig. 7: Síntese do HMF utilizando glicose, C₁₂MI.Cl e o catalisador B.

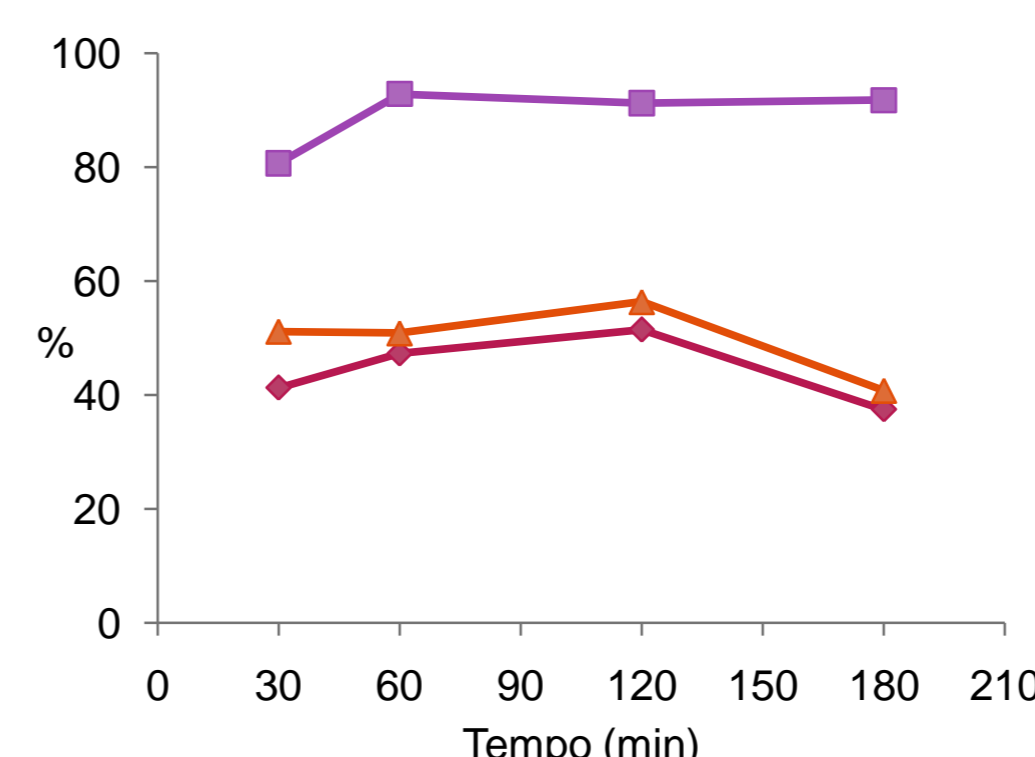


Fig. 8: Síntese do HMF utilizando glicose, C₁₆MI.Cl e o catalisador B.

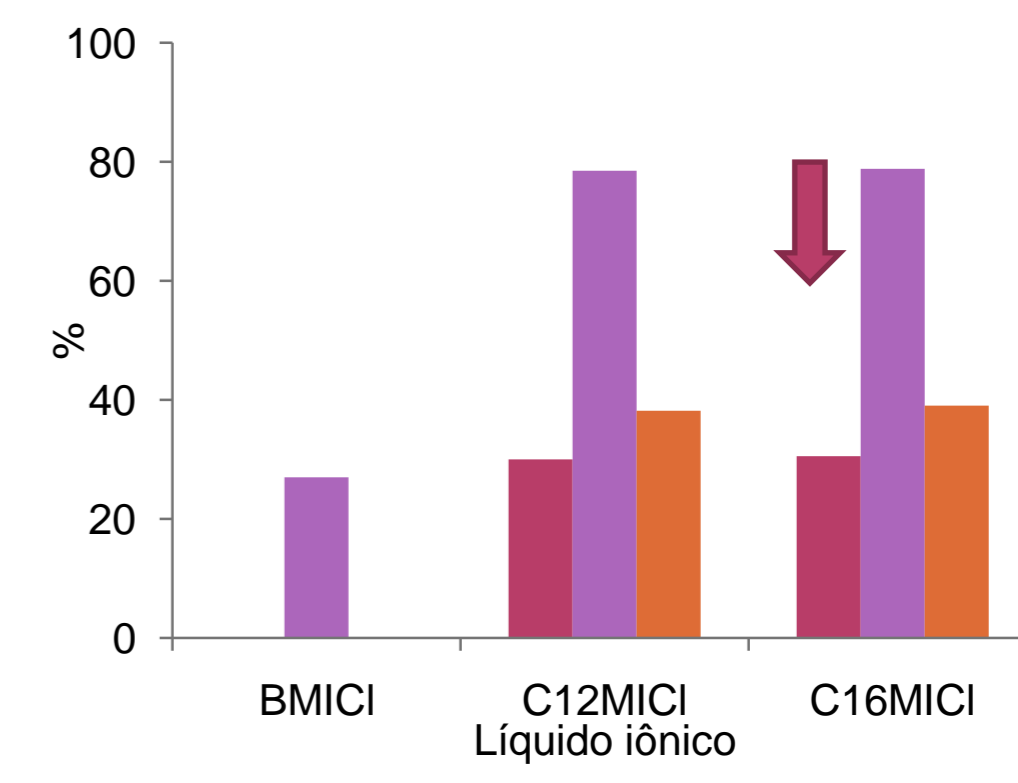


Fig. 9: Síntese do HMF utilizando glicose, e o catalisador A.

CONCLUSÃO

Comparando as reações feitas com a glicose e a frutose é nota-se que a frutose apresenta em geral melhores resultados que a glicose. Esperava-se estes resultados, pois a síntese é mais simples, pois a frutose não precisa passar pela etapa de isomerização. Observa-se também que o catalisador A apresentou resultados melhores que o B para a frutose, chegando a rendimentos de 90% com o primeiro e a 81% com o segundo. O mesmo não ocorre com a glicose, está reage melhor com o catalisador B obtendo rendimentos de 68% com este e de 30% com o catalisador A. Analisando os resultados com o tempo vemos que em geral eles decaem, isto ocorre pois o produto começa a sofrer degradação. Comparando os líquidos iônicos percebemos que o BMI.Cl apresenta melhores resultados.

PERSPECTIVAS

Sintetizar o HMF utilizando a sacarose, como substrato, com os catalisadores A e B, também fazer as sínteses com a glicose e a frutose usando os líquidos iônicos C₈MI.Cl e C₁₀MI.Cl e recuperar os líquidos iônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] TONG, X; MA, Y; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. Applied Catalysis A: General, 2010.
- [2] ZHANG, Y; PIDKO, E; HENSEN, E. Molecular Aspects of Glucose Dehydration by Chromium Chlorides in Ionic Liquids. Chem. Eur. J. : v.17, p. 5281-5288, 2011.
- [3] LI, C; ZHAO, Z; WONG, A; ZHENG, M; ZHANG, T. Production of 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids under high fructose concentration conditions. Carbohydrate Research: v.345, p. 1846-1850, 2010.

AGRADECIMENTOS

Ideom, CNPQ-Fapergs/Pronex, INCT-Catálise.