UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JÉSSICA SIQUEIRA MANCILHA NOGUEIRA

Aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos para a conversão de glicose e celulose em hidroximetilfurfural

Lorena
2020

JÉSSICA SIQUEIRA MANCILHA NOGUEIRA

Aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos para a conversão de glicose e celulose em hidroximetilfurfural

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientadora: Profª Drª Livia Melo Carneiro

Versão Original

Lorena
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Siqueira Mancilha Nogueira, Jéssica
Aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos para a conversão de glicose e celulose em hidroximetilfurfural / Jéssica Siqueira Mancilha Nogueira; orientadora Livia Melo Carneiro - Versão Original. - Lorena, 2020.
154 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2020

1. Biorrefinarias. 2. Materiais lignocelulósicos. 3. Hidroximetilfurfural. 4. Catalisadores heterogêneos Ácidos. 5. Heteropoliácidos. I. Título. II. Carneiro, Livia Melo, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais, Marcelo e Célia, ao meu irmão, Marcelo e ao meu noivo, Matheus, pelo amor, suporte e apoio que sempre me deram para conquistar meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que iluminou meu caminho durante esta etapa e me deu força para lutar e não desistir do meu sonho.

Aos meus pais, Marcelo e Célia, por todo amor, apoio e dedicação nesses anos todos e por serem sempre exemplos de pessoas integras e competentes, tanto na vida pessoal, quanto na profissional. Ao meu irmão, Marcelo, por me apoiar em cada decisão.

Ao meu noivo, Matheus Muniz, pelo amor, apoio e por estar ao meu lado, apesar da distância, durante esses dois anos de mestrado.

Aos amigos e companheiros de laboratório, que fizeram estes dois anos de mestrado muito mais felizes: Vinícius, Paulo, Raianni, Beatriz, Celso, Guilherme, Bruno, Igor, Ana Paula, Lloisy, Ananda, Denise, Larissa, entre outros, que me ajudaram a não desistir.

Ao Vinícius, aluno de iniciação científica, que foi meu braço direito durante o mestrado.

Aos amigos do INPE, que me receberam muito bem e me auxiliaram em diversas análises de caracterização dos catalisadores: Dr. Ricardo Vieira, Dra. Adriana Maria da Silva, Dr. Márcio Steinmetz Soares, Dr. Leandro, Rafaela e Matheus.

A Prof. Dra. Livia Melo Carneiro que me orientou durante estes dois anos e me ajudou a concretizar esse sonho, que me deu apoio e liberdade na execução do trabalho, mesmo diante das dificuldades, e que trouxe ao grupo de pesquisa um espírito colaborativo, onde todos são unidos e se ajudam.

Ao Prof. Dr. João Paulo Alves Silva que também me auxiliou e me deu suporte durante a graduação e durante estes dois anos mestrado.

A Prof. Dra. Solange I. Mussatto por todo auxílio e suporte durante a execução do projeto de mestrado.

A Prof. Dra. Inês Conceição Roberto por me receber em seu laboratório e me auxiliar com as análises em HPLC.

Ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki pelo auxílio nos ensaios de difratometria de raios X e na análise dos resultados.

Ao Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar pelo auxílio nas análises de cinética da reação.

A Escola de Engenharia de Lorena pelos anos de graduação e de pós-graduação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela oportunidade de estudo.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), número do projeto 2018/03714-8 e 2017/24050-8, pelo financiamento do trabalho.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e a Alcoa, pelo pentóxido de nióbio hidratado (HY-340) e alumina cedidos.

A todos que de alguma forma contribuíram nessa jornada.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".

(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

NOGUEIRA, J. S. M. **Aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos para a conversão de glicose e celulose em hidroximetilfurfural.** 2020. 154 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

O hidroximetilfurfural (HMF) é uma molécula plataforma (*building block)* a partir da qual é possível sintetizar uma grande variedade de compostos de elevado valor agregado, como por exemplo o 2,5-ácido furanodicarboxílico, monômero precursor do bioplástico, que é capaz de substituir o polímero polietileno tereftalato (PET). O HMF pode ser produzido pela reação de desidratação de glicose ou celulose na presença de catalisadores ácidos. Um grupo de catalisadores ainda pouco explorado para a produção de HMF são os catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos, que se destacam pela elevada acidez e pela possibilidade de reuso do catalisador. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo a avaliação da aplicação de catalisadores heteropoliácidos na produção de HMF a partir de glicose e celulose, para o estabelecimento de condições reacionais que maximizem a obtenção de tal produto. Inicialmente, no estudo das condições de preparo dos catalisadores foi evidenciado que o catalisador HPW/Nb_2O_5 – 300 °C apresentou o melhor desempenho na produção de HMF a partir de glicose, resultado atribuído principalmente à alta dispersão do ânion de Keggin do HPW, além de ter apresentado uma das maiores áreas superficiais e acidez entre os catalisadores produzidos. Como segunda etapa, foi realizado o estudo da avaliação dos parâmetros reacionais para a produção de HMF a partir de glicose, por meio de um planejamento Taguchi L_{16} utilizando o catalisador de melhor desempenho (HPW/Nb_2O_5 – 300 °C). Neste estudo, foi possível alcançar um rendimento em HMF de 40,8% na condição de melhor ajuste, representada por uma temperatura de 160 °C, proporção volumétrica acetona:água de 50:50, concentração de glicose e de catalisador de 5% (m/v). O catalisador HPW/Nb_2O_5 – 300 °C também foi avaliado quanto à sua estabilidade no meio reacional por meio de reações de reciclo, sendo que após a realização de quatro reações consecutivas utilizando o mesmo catalisador, foi possível alcançar um rendimento em HMF próximo a 40% em todas as reações. Na avaliação dos parâmetros reacionais para a produção de HMF a partir de celulose microcristalina, foi possível determinar modelos matemáticos adequados para todas as variáveis avaliadas, por meio de metodologia de superfície de resposta. Nesta etapa, o rendimento em HMF obtido na condição de melhor ajuste foi 20,6 %. Este rendimento foi cerca de metade do obtido na conversão da glicose, o que pode ser atribuído a etapa adicional de reação (hidrólise da celulose) e a estrutura menos acessível da celulose pelo catalisador. Com o estudo cinético, verificou-se que, a 200 °C, o tempo de 10 min é o mais adequado para a obtenção de HMF a partir de celulose e que a produção de humina e a decomposição do HMF são etapas que competem com a produção de HMF a partir de celulose nas condições reacionais avaliadas. Como etapa final do trabalho, o desempenho do catalisador também foi avaliado na produção de HMF a partir de celulose provenientes de diferentes fontes de biomassa (celulose comercial de eucalipto e celulose de bagaço de malte). Neste estudo foram alcançados rendimentos em HMF de 14,1% para celulose de eucalipto comercial e 11,7% para celulose proveniente de bagaço de malte, sendo estes resultados superiores à maioria dos estudos reportados na literatura. Com os resultados alcançados no presente trabalho foi possível demonstrar o potencial de aplicação de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos e sua contribuição para o desenvolvimento de tecnologia de produção de HMF a partir de glicose e celulose.

Palavras-chave: Biorrefinarias. Materiais Lignocelulósicos. Hidroximetilfurfural. Catalisadores Heterogêneos Ácidos. Heteropoliácidos.

ABSTRACT

NOGUEIRA, J. S. M. **Heterogeneous acid catalysts applied to glucose and cellulose conversion for hydroxymethylfurfural production.** 2020. 154 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Hydroxymethylfurfural (HMF) is a building blocks molecule from which is possible to synthesize a wide variety of high value-added compounds, such as 2,5-furanedicarboxylic acid, precursor monomer of bioplastic, which is able to replace the polyethylene terephthalate polymer (PET). HMF can be produced by the dehydration reaction of glucose or cellulose in the presence of acid catalysts. A group of catalysts that still little explored for the HMF production are the heterogeneous catalysts based on heteropolyacids, which stand out for their high acidity and the possibility of reusing the catalyst. In this context, the present work had as main objective the evaluation of the heteropolyacid catalysts application in HMF production from glucose and cellulose, for the establishment of reaction conditions that maximize the obtaining of such product. Initially, in the study of the catalysts preparation conditions, it was evidenced that the HPW/Nb_2O_5 - 300 °C catalyst presented the best performance in the HMF production from glucose, a result attributed mainly to the high dispersion of the Keggin anion HPW, besides having presented one of the largest surface areas and acidity among the produced catalysts. As a second step, the study of the reaction parameters evaluation for the production of HMF from glucose was carried out, according to a Taguchi's L_{16} experimental design using the best performance catalyst (HPW/Nb_2O_5 - 300 °C). In this study, it was possible to achieve an HMF yield of 40.8% in the best condition, represented by a temperature of 160 °C, acetone:water volumetric proportion of 50:50, glucose and catalyst concentration of 5% (m/v). The HPW/Nb_2O_5 - 300 °C was also evaluated in terms of its stability in the reaction medium by means of recycling tests. After performing four consecutive reactions using the same catalyst, it was possible to achieve an HMF yield close to 40% in all reactions. In the reaction parameters evaluation for the HMF production from microcrystalline cellulose, it was possible to determine mathematical models suitable for all evaluated variables, using the response surface methodology. In this step, the HMF yield obtained in the best condition test was 20.6%. This yield was around half of the HMF yield obtained in the glucose conversion, which can be attributed to the additional reaction step (cellulose hydrolysis) and the less accessible cellulose structure by the catalyst. With the kinetic study, it was found that, at 200 °C, the time of 10 min is the most suitable for obtaining HMF from cellulose and that the humin production and the HMF decomposition are steps that compete with the HMF production from cellulose under the evaluated reaction conditions. As a final step in the work, the catalyst performance was also evaluated in the HMF production from cellulose coming from different biomass sources (commercial eucalyptus cellulose and brewer's spent grain cellulose). In this study, HMF yields of 14.1% were achieved for commercial eucalyptus cellulose and 11.7% for brewer's spent grain cellulose, which were superior to most studies reported in the literature. With the results achieved in the present work, it was possible to demonstrate the potential for the application of heterogeneous catalysts based on heteropolyacids and their contribution to the development of HMF production technology from glucose and cellulose.

Keywords: Biorrefineries. Lignocellulosic Materials. Hydroxymethylfurfural. Acid Heterogeneous Catalysts. Heteropolyacids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema simplificado do clico do CO_2 para as refinarias de petróleo e biorrefinarias..... 25

Figura 2.2 – Estrutura da parede celular dos vegetais; arranjo das microfibras de celulose, cadeias de hemicelulose e da lignina; e exemplo de monossacarídeos presentes nestas estruturas..... 26

Figura 2.3 – Hidrólise da biomassa, produção de HMF e compostos químicos derivados..... 30

Figura 2.4 – Etapas de conversão de celulose e glicose em HMF, com formação de humina e posterior hidratação de HMF em ácido levulínico e ácido fórmico..... 31

Figura 2.5 – Estrutura do heteropoliácido tipo Keggin..... 45

Figura 2.6 – Etapas de decomposição térmica do HPMo..... 46

Figura 2.7 – Etapas de decomposição térmica do HPW..... 46

Figura 4.1 – Gráfico linear de Taguchi L_{16}..... 55

Figura 5.1 – Gráfico de análise termogravimétrica (TGA – linha vermelha) e de análise termogravimétrica derivada (DTG – linha azul) do HPMo (a) e do HPW (b)..... 63

Figura 5.2 – Difratogramas de raios X dos suportes Nb_2O_5 (a) e Al_2O_3(b) hidratado, calcinado a 300 ºC e a 500 ºC..... 65

Figura 5.3 – Difratograma de raios X da fase ativa HPMo (a) e HPW (b) calcinado a 300 ºC e a 500 ºC..... 67

Figura 5.4 – Difratogramas de raios X: (a) do catalisador 1 (HPMo/Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPMo); (b) do catalisador 2 (HPW/ Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPW); (c) do catalisador 3 (HPMo/ Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPMo); (d) do catalisador 4 (HPW/Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPW) todos calcinados a 300 ºC..... 68

Figura 5.5 – Difratogramas de raios X: (a) do catalisador 5 (HPMo/Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPMo); (b) do catalisador 6 (HPW/ Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPW); (c) do catalisador 7 (HPMo/ Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPMo); (d) do catalisador 8 (HPW/Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPW) todos calcinados a 500 ºC..... 69

Figura 5.6 – Cinética de produção de HMF a partir de glicose empregando o catalisador HPMo/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC..... 75

Figura 5.7 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a concentração de HMF do planejamento Taguchi L_8..... 79

Figura 5.8 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre o rendimento em HMF de acordo com o planejamento Taguchi L_8..... 80

Figura 5.9 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a seletividade em HMF de acordo com o planejamento Taguchi L_8..... 81

Figura 5.10 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a conversão de glicose do planejamento Taguchi L_8..... 81

Figura 5.11 – Micrografia do catalisador HPW/Nb_2O_5-300 °C com: (a) ampliação de 200x (barra de escala: 500 μm), (b) ampliação de 2000× (barra de escala: 30 μm), e mapeamento de emissão de raios X do nióbio (c) e do tungstênio (d) obtidos com ampliação de 2000x (barra de escala: 40 μm)..... 83

Figura 5.12 – Espectros de FTIR do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C, do suporte Nb_2O_5 calcinado a 300 °C e da fase ativa HPW..... 84

Figura 5.13 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da concentração de HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose..... 91

Figura 5.14 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) do rendimento em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose..... 91

Figura 5.15 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da seletividade em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose..... 92

Figura 5.16 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da conversão de glicose do planejamento Taguchi L_{16} da glicose..... 92

Figura 5.17 – Desempenho do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC em quatro reações consecutivas do teste de reciclo..... 94

Figura 5.18 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da concentração de HMF do planejamento Taguchi L_{16} da celulose..... 100

Figura 5.19 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) do rendimento em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da celulose..... 101

Figura 5.20 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre o rendimento em HMF..... 104

Figura 5.21 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre a seletividade em HMF..... 104

Figura 5.22 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre a conversão de celulose..... 105

Figura 5.23 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre o rendimento em HMF..... 107

Figura 5.24 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre a seletividade em HMF..... 108

Figura 5.25 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre a conversão de celulose..... 109

Figura 5.26 – Mecanismo de reação para o estudo cinético de conversão de celulose em HMF..... 111

Figura 5.27 – Gráfico das concentrações de celulose e HMF experimentais e destas concentrações obtidas pelo modelo proposto no estudo cinético a temperatura de 180 ºC (a) e 200 ºC (b)..... 113

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais..... 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos..... 53

Tabela 4.2 – Valores e níveis das variáveis estudadas no planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos..... 53

Tabela 4.3 – Fatores e interações do Arranjo Ortogonal de Taguchi L_{16}..... 54

Tabela 4.4 – Valores e níveis das variáveis estudadas no planejamento Taguchi L_{16} para a seleção das variáveis de maior influência na síntese de hidroximetilfurfural a partir de glicose ou celulose..... 54

Tabela 4.5 – Planejamento Fatorial 2^2 rotacional e 3 repetições no ponto central para a otimização das condições reacionais para produção de HMF a partir de celulose..... 56

Tabela 5.1 – Área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores e suportes calcinados a 300 ºC e 500 ºC..... 71

Tabela 5.2 – Acidez titulável dos catalisadores e suportes..... 73

Tabela 5.3 – Resultado do planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos..... 76

Tabela 5.4 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a concentração de HMF..... 77

Tabela 5.5 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre o rendimento em HMF..... 77

Tabela 5.6 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a seletividade em HMF..... 78

Tabela 5.7 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a conversão de glicose..... 78

Tabela 5.8 – Resultado do planejamento Taguchi L_{16} para avaliação das condições reacionais para a conversão de glicose em hidroximetilfurfural..... 87

Tabela 5.9 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a concentração de HMF..... 88

Tabela 5.10 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre o rendimento em HMF..... 89

Tabela 5.11 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a seletividade em HMF..... 89

Tabela 5.12 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a conversão de glicose..... 90

Tabela 5.13 – Resultado do planejamento Taguchi L_{16} para avaliação das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural..... 97

Tabela 5.14 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para celulose sobre a concentração de HMF..... 98

Tabela 5.15 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a celulose sobre o rendimento em HMF..... 98

Tabela 5.16 – Resultado do planejamento Fatorial 2^2 rotacional com triplicata no ponto central para otimização das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural..... 102

Tabela 5.17 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre o rendimento em HMF..... 106

Tabela 5.18 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre a seletividade em HMF..... 106

Tabela 5.19 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre a conversão de celulose..... 106

Tabela 5.20 – Concentração (mol/L) e conversão (%) de celulose, concentração (mol/L e g/L) e rendimento (%) em HMF obtidos nas reações de conversão de celulose em HMF a 180 e 200 ºC com tempo variando de 10 a 60 minutos..... 110

Tabela 5.21 – Constantes cinéticas da reação de produção de HMF a partir de celulose nas temperaturas avaliadas..... 112

Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da reação de produção de HMF a partir de celulose..... 115

Tabela 5.23 – Resultados dos testes realizados com diferentes matérias-primas de origem celulósica..... 116

Tabela 5.24 – Comparação dos resultados dos testes realizados com diferentes matérias-primas de origem celulósica no presente trabalho com os reportados na literatura recentemente..... 118

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ANOVA – Análise de variância

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

[BMIM]Cl – Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

$C_{10}MI.CF_3SO_3$ – Trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio

$C_{12}MI.Cl$ – Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difratometria de raios X

DTG – Análise termogravimétrica derivada

[EMIM]Cl – Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio

FDCA – Ácido 2,5-furano-dicarboxílico

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HMF – 5-hidroximetilfurfural

HPMo – Ácido fosfomolíbdico ($H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$)

HPW – Ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$)

HSiW – Ácido silicotúngstico ($H_4SiW_{12}O_{40}.xH_2O$)

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido

MEV- EDS – Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X

MIBK – Metil isobutil cetona

NMP – N-metil-2-pirrolidona

PEF – Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), polímero verde

PET – Poli(tereftalato de etileno)

R_{HMF} – Rendimento em HMF

S_{HMF} – Seletividade em HMF

S/N – Sinal/ruído

THF – Tetrahidrofurano

TGA – Análise termogravimétrica

X_{gli} – Conversão de glicose

X_{Cel} – Conversão de celulose

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23

2.1 BIORREFINARIA 23

2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS 24

2.3 PRODUÇÃO DE HIDROXIMETILFURFURAL 29

2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS 42

2.4.1 Catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos 44

2.4.2 Suporte para catalisadores 47

3 OBJETIVOS 51

3.1 OBJETIVO GERAL 51

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 51

4 MATERIAIS E MÉTODOS 52

4.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PREPARO DE CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDOS 52

4.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA A CONVERSÃO DE GLICOSE E CELULOSE EM HIDROXIMETILFURFURAL 53

4.3 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR 55

4.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA A CONVERSÃO DE CELULOSE EM HIDROXIMETILFURFURAL 55

4.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PRODUÇÃO DE HMF A PARTIR DE CELULOSE 56

4.6 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HMF A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE CELULOSE 57

4.7 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE GLICOSE, CELULOSE E HIDROXIMETILFURFURAL 57

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 58

4.8.1 Adsorção de N_2 58

4.8.2 Difratometria de raios X - DRX 59

4.8.3 Acidez 59

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV – EDS) 59

4.8.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR 60

4.8.6 Termogravimetria 60

4.9 Análise estatística dos resultados 60

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 61

5.1 Caracterização dos catalisadores 61

5.2 Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos 74

5.3 Caracterização do catalisador de melhor desempenho 82

5.4 Avaliação das condições reacionais para a conversão de glicose em hidroximetilfurfural 84

5.5 Teste de reciclo do catalisador de melhor desempenho 93

5.6 Avaliação das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural 95

5.7 Otimização das condições reacionais para a conversão de celulose em HMF 101

5.8 Determinação dos parâmetros cinéticos da produção de HMF a partir de celulose 109

5.9 Avaliação da produção de HMF a partir de diferentes tipos de celulose 115

6 CONCLUSÕES 119

REFERÊNCIAS 121

APÊNDICE A 134

APÊNDICE B 136

APÊNDICE C 137

1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental associado à utilização de matéria-prima de origem fóssil, além das possíveis limitações das reservas de petróleo têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas para biorrefinarias baseadas em biomassa lignocelulósica, tanto para a produção de biocombustíveis, quanto para a produção de insumos químicos de ampla aplicação na indústria química (MUSSATTO, 2016a). As biorrefinarias apresentam-se como uma alternativa à indústria petroquímica, utilizando matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo, como os materiais lignocelulósicos. Estes materiais são amplamente disponíveis na forma de resíduos agroindustriais e florestais, como o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, a palha de trigo ou arroz, entre outros.

Os materiais lignocelulósicos podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de um grupo de moléculas, as quais podem servir como base para diversos processos químicos industriais, tendo, portanto, uma grande importância no desenvolvimento de biorrefinarias (JONG et al., 2012; MUSSATTO; DRAGONE, 2016). Dentre os compostos derivados de materiais lignocelulósicos encontram-se os furanos, tais como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural, os quais possuem um elevado potencial para diversas aplicações na indústria química (WERPY; PETERSEN, 2004).

Furanos como o HMF, considerado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como uma das dez moléculas-plataforma de maior valor agregado, possuem grande potencial para desempenharem um papel de molécula precursora para diversas aplicações em biorrefinarias (SWEYGERS et al., 2018; CANDU et al., 2019). O HMF pode ser utilizado na obtenção de combustíveis líquidos ou produtos de elevado valor agregado, como poliésteres, fármacos, dialdeídos, éteres, entre outros compostos orgânicos atualmente produzidos a partir de matéria-prima não renovável (WERPY; PETERSEN, 2004; JONG et al. 2012; MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2015; SONG et al., 2016).

Atualmente existe um grande interesse por processos para obtenção de hidroximetilfurfural por empresas líderes em tecnologias renováveis como a Avantium e Ava Biochem as quais têm buscado processos de produção de HMF a partir de biomassa lignocelulósica em escala piloto, visando à produção de bioplásticos e outras aplicações (JONG et al., 2012; LOPES et al., 2017). Em particular, a produção do ácido 2,5-furano-dicarboxílico (FDCA) tem grande destaque, devido à sua aplicação como monômero precursor do bio-plástico (polímero verde) 2,5-furanodicarboxilato (PEF), em substituição ao polímero

convencional polietileno tereftalato (PET) (RIBEIRO; SCHUCHARDT, 2003; CHHEDA; ROMÁN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; MELO et al., 2014; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SU, 2015). Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias que visam à produção de HMF de forma competitiva representa um grande desafio atual, capaz de contribuir para o desenvolvimento de biorrefinarias baseadas em biomassa lignocelulósica.

O HMF pode ser produzido, utilizando catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos, a partir da reação de desidratação de açúcares como a glicose, ou a partir de celulose, a principal fração de polissacarídeo presente nos materiais lignocelulósicos (MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2015). A escolha do catalisador para reação de conversão de açúcares em HMF é bastante relevante. Dentre os possíveis catalisadores que podem ser empregados para este fim, os catalisadores heterogêneos se destacam como uma alternativa promissora por sua maior simplicidade na etapa de recuperação do produto de reação e pela possibilidade de reutilização do catalisador. Apesar de ainda serem pouco explorados, os catalisadores heterogêneos ácidos, baseados em heteropoliácidos, apresentam elevada acidez de Brønsted, comparável aos ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico, e grande potencial para ser aplicado na produção de HMF (SHEN et al., 2019). Dentro deste contexto, o presente trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de tecnologia de produção de HMF a partir de glicose e celulose, utilizando catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biorrefinaria

Na tentativa de reduzir a dependência mundial dos produtos derivados de petróleo, matéria-prima não renovável e associada a elevado impacto ambiental, novas tecnologias foram desenvolvidas na áera de biorrefinarias. O conceito de biorrefinaria está associado a instalações que integram os processos de conversão de biomassa (materiais lignocelulósicos, resíduos florestais e agrícolas, etc.) em produtos comercializáveis, por exemplo: insumos químicos, alimentos, combustíveis, eletricidade, entre outros (EMBRAPA, 2011; ALVIM et al.\ 2014; IEA, 2017).

As biorrefinarias são uma alternativa sustentável as refinarias que utilizam petróleo como matéria-prima, uma vez que os insumos utilizados por elas são de fonte renovável, estão amplamente disponíveis e apresentam baixo custo de aquisição. Assim como as refinarias, as biorrefinarias são capazes de produzir insumos com alto valor agregado e baixo volume, e insumos com baixo valor agregado e alto volume, que determinam a escala da biorrefinaria e auxiliam no atendimento da demanda global de energia (FERNANDO et al., 2006; OLIVEIRA, 2016; IEA, 2017). Estas instituições são uma abordagem eficiente e inovadora para a aplicação da biomassa para coprodução de energia, biocombustíveis, alimentos, rações animais, insumos químicos, fármacos, entre outros produtos. Além disso, são consideradas uma importante parte de uma bioeconomia sustentável, integrando a produção, o uso eficiente e a reutilização de recursos renováveis. As usinas de açúcar, etanol e bioeletricidade a partir de cana-de-açúcar, bem como as indústrias produtoras de óleo, biodiesel e rações, são exemplos de biorrefinarias que já funcionam no Brasil (EMBRAPA, 2011; SIQUEIRA, 2014; IEA, 2017).

As principais classificações encontradas para as biorrefinarias estão relacionadas ao tipo de matéria-prima, tipo de plataforma, principal produto e processo de conversão. Quanto à matéria-prima, as biorrefinarias podem ser classificadas em dois grandes grupos: as que processam uma cultura específica (cultura de lignocelulósicos, gramíneas, grãos, entre outros) e as que processam resíduo (resíduos orgânicos, lignocelulósicos e óleo residual). As plataformas, referem-se aos intermediários obtidos a partir das matérias-primas, os quais são utilizados para obtenção de uma série de bioprodutos. Biogás, açúcar C6, açúcar C5, HMF e lignina, são alguns exemplos de plataformas nas biorrefinarias. Quanto ao produto principal, essas indústrias podem ser classificadas em dois grandes grupos: produção de energia, quando

a biorrefinaria é focada na produção de biocombustíveis, energia e calor (energias alternativas), e produção de bioprodutos, com foco na obtenção de biomateriais, alimentos, ração animal, insumos químicos, entre outros (CHERUBINI et al., 2009; DEMIRBAS, 2009; ALVIM et al., 2014; OLIVEIRA, 2016).

Os processos de conversão de biomassa em uma biorrefinaria podem ser classificados em quatro grupos: processos mecânicos ou físicos, os quais não alteram a estrutura química da biomassa, por exemplo destilação, moagem, separação; processos termoquímicos, como pirólise e combustão, na qual a matéria-prima é submetida à alta temperatura e/ou pressão; processos químicos, que alteram a estrutura química da biomassa, como hidrólise e oxidação; e processos bioquímicos, como fermentação e conversão enzimática, que utilizam microrganismos ou enzimas para processar a biomassa (CHERUBINI et al., 2009; ALVIM et al., 2014; OLIVEIRA, 2016). Apesar das diferentes classificações apresentadas, as biorrefinarias podem combinar um ou mais processos de conversão, obter diversos tipos de plataforma, utilizar várias matérias-primas e obter diversos produtos, visando o melhor aproveitamento da biomassa e do mercado em que a empresa atua (EMBRAPA, 2011).

A biomassa, matéria-prima utilizada nas biorrefinarias, pode ser definida como qualquer tipo de matéria orgânica renovável de origem vegetal, animal ou produtos da sua transformação natural ou artificial que possam ser utilizados para obtenção de energia mecânica, térmica ou elétrica. Esta matéria-prima, produzida direta ou indiretamente pela fotossíntese, trata-se de material com tempo inferior a 100 anos derivado de organismos vivos, o que exclui compostos de origem fóssil como o petróleo, mas inclui toda fração biodegradável de produtos, detritos e resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos de origem biológica (SIQUEIRA, 2013; MELO, 2016; IEA, 2017).

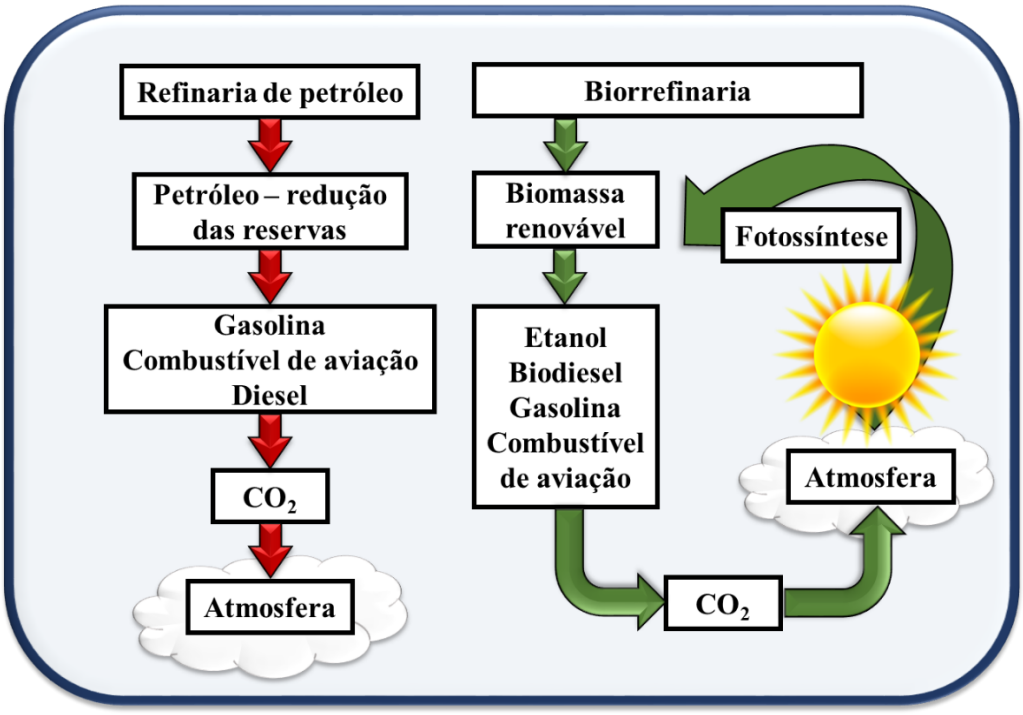
Por se tratar de um recurso renovável com elevada produção, baixo custo e grande potencial de obtenção de produtos de interesse comercial, a biomassa tem se tornado cada vez mais importante no mercado. Dentro desse contexto, um dos tipos de biomassa que mais se destacam para aplicação em biorrefinarias são os materiais lignocelulósicos, que são abundantes, apresentam baixo custo e podem ser utilizados para obtenção de uma gama de produtos (MUSSATTO; DRAGONE, 2016; JONG et al., 2012; LI et al, 2019).

2.2 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são uma das fontes mais abundante e amplamente distribuída de matéria-prima renovável do planeta, com uma produção mundial estimada em

cerca de 2×10^{11} toneladas por ano, podendo ser usada para a produção sustentável de biocombustíveis e produtos químicos (GARCÍA-SANCHO et al., 2017; LI et al., 2019). Além de diminuir o custo de obtenção desses produtos nas biorrefinarias, a utilização dos materiais lignocelulósicos também contribui para a redução da emissão de dióxido de carbono quando comparada aos produtos obtidos das refinarias de petróleo, já que as plantas consomem o CO_2 durante a fotossíntese, fechando o ciclo do CO_2, como apresentado na Figura 2.1 (GARCÍA-SANCHO et al., 2017; LI et al., 2019).

Figura 2.1 – Esquema simplificado do clico do CO_2 para as refinarias de petróleo e biorrefinarias.

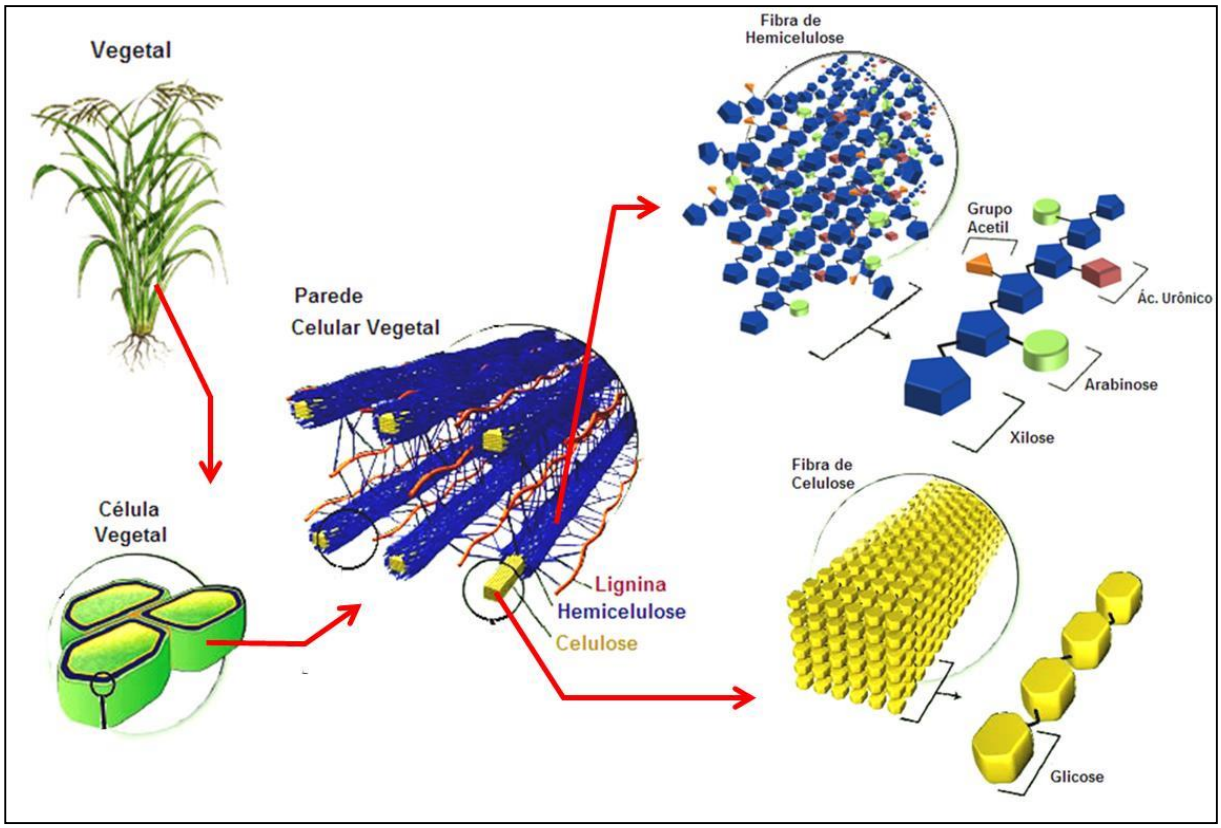


Fonte: Adaptado de Alonso, Bond e Dumesic (2010).

A biomassa lignocelulósica é composta por fibras de carboidratos (celulose e hemicelulose) ligadas por uma estrutura fenólica complexa denominada lignina, as quais estão presentes na parede celular dos vegetais. A Figura 2.2 apresenta o arranjo dos principais constituintes presentes nestas estruturas. A composição estrutural e química dos materiais lignocelulósicos é altamente variável devido a alterações genéticas da planta e influência do meio ambiente e suas interações. As três frações orgânicas com composições representativas na biomassa lignocelulósica em base de porcentagem de peso seco são: 30% a 60% de celulose, 20% a 35% de hemicelulose e 12% a 20% de lignina, correspondentes a 90% da matéria seca,

em média (GÍRIO et al., 2010; GARCÍA-SANCHO et al., 2017; LI et al., 2019; PONNUSAMY et al., 2019).

Figura 2.2 – Estrutura da parede celular dos vegetais; arranjo das microfibras de celulose, cadeias de hemicelulose e da lignina; e exemplo de monossacarídeos presentes nestas estruturas.



Fonte: Adaptado de Yarris (2010).

A celulose e a hemicelulose, que normalmente compõem dois terços da matéria seca da parede celular, são polissacarídeos que podem ser hidrolisados para a obtenção de açúcares (GOLDSTEIN, 1981; GÍRIO et al., 2010). A celulose é o componente presente em maior proporção na biomassa vegetal e o principal constituinte da parede celular, desempenhando uma função estrutural nas células. A celulose consiste exclusivamente de unidades de D-glicopiranose unidas por ligações β-1-4-glicosídicas, formando um polímero linear de glicose de alta massa molar e alta cristalinidade que confere rigidez às fibras deste polímero (BALAT, M.; BALAT, H., 2009).

O segundo componente mais abundante nos materiais lignocelulósicos é a hemicelulose. As hemiceluloses são heteropolissacarídeos formados por unidades de hexoses (D-glicose, D-manose e D-galactose), pentoses (D-xilose e L-arabinose) ou desoxiriboses (L-ramnose ou 6-desoxi-L-manose e raramente L-fucose ou 6-desoxi-L-galactose). Também estão presentes em

sua estrutura pequenas quantidades de alguns ácidos urônicos (ácido 4-O-metil-D-glucurônico, ácido D-galacturônico e ácido D-glucurônico) e grupos acetilas (YOSHIDA et al., 1990). A hemicelulose é mais rapidamente hidrolisada comparada com a celulose, visto que a sua estabilidade química e térmica é geralmente menor, provavelmente, devido à sua estrutura amorfa, menor grau de polimerização (100-200 unidades) e a ramificações presentes na molécula. A xilose é o açúcar predominante na hemicelulose da maioria dos materiais lignocelulósicos como as gramíneas e folhosas, porém a arabinose também pode constituir uma quantidade significante destes materiais. A arabinose geralmente constitui de 2 a 4% do total de pentoses, porém pode chegar a um conteúdo de 20 a 30% em fibras de milho (BALAT, M.; BALAT, H., 2009; DEMIRBAS; BALAT, M.; BALAT, H., 2009).

O terceiro componente mais abundante nos materiais lignocelulósicos é a lignina, uma estrutura polifenólica amorfa que difere de outras macromoléculas constituintes dos materiais, responsável pela sustentação e proteção da planta (SUN et al, 2016, FERNANDES, 2018). Ao contrário dos carboidratos, a estrutura química da lignina é irregular no sentido de que diferentes elementos estruturais (unidades de fenilpropano) não estão ligados uns aos outros ordenadamente (HON; SHIRAISHI, 2001). As unidades básicas de fenilpropano na lignina, principalmente siringil, guaiacil e p-hidroxifenol, são unidas por um conjunto de ligações que formam uma matriz muito complexa (BALAT, 2011). Esta matriz compreende uma variedade de grupos funcionais, tais como hidroxilas, metoxilas e carbonilas que concedem uma alta polaridade a esta macromolécula. Além dos três principais componentes, a parede celular da biomassa vegetal apresenta outros constituintes, em menor proporção, que podem ser classificados como extrativos (ácidos graxos, resinas, taninos, etc.) e não-extrativos (sílica, oxalatos, carbonatos, etc.) que variam suas composições de acordo com cada tipo de material (MUSSATTO; DRAGONE, 2016).

Para que os materiais lignocelulósicos possam ser utilizados em processos químicos, eles precisam passar por processos de separação, com o intuito de obter suas principais frações (celulose, hemicelulose e lignina). Os processos de fracionamento ou separação destas frações podem ser baseados em métodos físicos, químicos, físico-químicos, biológicos, bem como em diversas combinações destes (MUSSATTO, 2016a; BRODIN et al., 2017). Os métodos físicos geralmente são empregados como uma etapa inicial dos processos de fracionamento. Tais processos, como a moagem e a trituração, são processos que tem por finalidade a redução de tamanho da biomassa, o que pode acarretar também em modificações estruturais como a

redução da cristalinidade da celulose, mudanças estas capazes de facilitar etapas posteriores de tratamentos químicos ou enzimáticos (SUN; CHENG, 2002; BINOD et al., 2010).

Métodos químicos que envolvem a utilização de ácidos ou álcalis têm sido amplamente estudados para o fracionamento dos materiais lignocelulósicos em seus principais componentes. Processos empregando hidróxido de sódio permitem a solubilização da lignina, levando a um aumento da área superficial e a redução do grau de polimerização e cristalinidade do material, obtendo-se uma polpa rica em celulose como material sólido (MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). Os processos químicos que empregam ácidos, como o ácido sulfúrico ou clorídrico, são capazes de promover a quebra das ligações hidrogênio nas regiões cristalinas das fibras dos materiais. Estes processos ocorrem em temperaturas mais baixas que os processos que utilizam ácidos diluídos e são capazes de quebrar tanto a fração de hemicelulose quando a celulose (ISIKGOR; BECER, 2015; PRADO et al., 2016). Já os tratamentos com ácido diluído são os processos mais estudados para a separação da fração hemicelulósica da celulignina, apresentando boa seletividade para a separação desta fração (KUMAR; SINGH; GHOSH, 2009; ZHENG; REHMANN, 2014; MUSSATTO, 2016b).

Os tratamentos físico-químicos combinam processos físicos e químicos para obtenção de maior eficiência no processo de separação, como, por exemplo, a solubilização da lignina que pode ser feita com a utilização de álcalis e pressão. Os tratamentos hidrotérmicos, que utilizam soluções aquosas sob elevada pressão e temperatura (explosão a vapor, água subcrítica e supercrítica, etc.), também são classificados como processos físico-químicos de separação (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016; FERNANDES, 2018). Os tratamentos biológicos, por sua vez, utilizam-se de microrganismos e/ou enzimas para degradação do material lignocelulósico, visando a obtenção de monossacarídeos, que consistem em uma única unidade de açúcar sem ligações glicosídicas com outras unidades (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016; MENDES, 2012).

Dentre os monossacarídeos que podem ser obtidos pelo fracionamento de materiais lignocelulósicos, destacam-se a glicose e a frutose. Estes carboidratos são importantes do ponto de vista econômico por serem usados como matérias-primas de diversos produtos químicos, incluindo o hidroximetilfurfural (HMF), importante molécula plataforma nas biorrefinarias (MENDES, 2012; SWEYGERS et al., 2018).

A glicose é o monossacarídeo mais abundante na natureza, sendo essencial para a vida, como fonte primária para a síntese de energia, além de apresentar grande importância no setor industrial (MENDES, 2012; MORA; CRUZ; DIMATÉ, 2018). Este carboidrato, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, é constituído por seis carbonos (hexose) e um grupo aldeído. Este açúcar é

produzido em larga escala e apresenta grande interesse econômico, uma vez que modificações da sua estrutura permitem a obtenção de importantes compostos, como: solventes, biopolímeros, combustíveis, hidrogel, adoçante artificial, tensoativos, resinas, entre outros (MELO, 2016; FERREIRA; SILVA, 2013).

A frutose é um monossacarídeo presente em diversas frutas e plantas e possui a mesma fórmula molecular da glicose $C_6H_{12}O_6$, sendo constituído por seis carbonos e um grupo cetona. A frutose também apresenta grande interesse no setor industrial, principalmente no setor alimentício e de bebidas, mas também pode ser utilizado na obtenção de furanos, como o HMF (MELO, 2016; SCOLARI, 2019). A glicose, por ser mais abundante e apresentar custo mais baixo comparado a frutose, apresenta-se como uma alternativa mais promissora para a obtenção de diversos produtos no setor industrial, incluindo o HMF.

2.3 Produção de hidroximetilfurfural

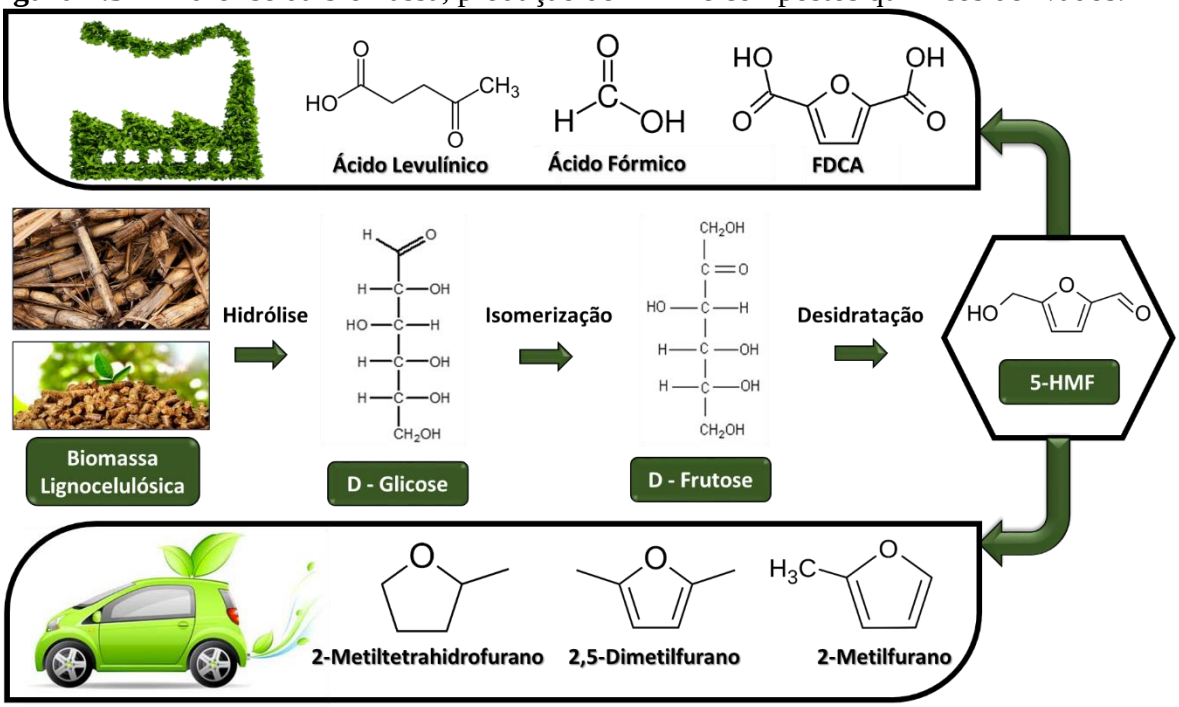
O hidroximetilfurfural (HMF) é um intermediário chave para a obtenção de diversos produtos químicos, sendo considerado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos como uma das dez moléculas-plataforma de maior valor agregado (SWEYGERS et al., 2018; CANDU et al., 2019). Dentre diversas aplicações, o HMF pode ser empregado na produção de poliésteres, fármacos, dialdeídos, éteres, como alternativa para o formaldeído na produção de resinas, e na conversão a 2,5-dimetilfurano, composto usado como biocombustível. Além disso, o HMF pode ser utilizado como precursor do ácido 2,5-furano-dicarboxílico (FDCA), monômero usado na produção do bio-plástico PEF, o qual é considerado um potencial substituto ao polímero convencional PET (MELO et al., 2014; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; SU, 2015; SWEYGERS et al., 2018; CANDU et al., 2019). Devido a versatilidade do 5-HMF, podendo ser aplicado nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia, é que empresas como a Avantium e a Ava Biochem, líderes em tecnologia renovável, foram atraídas pela sua produção e/ou de seus derivados (JONG et al., 2012; LOPES et al., 2017).

A frutose, a glicose, a celulose e até mesmo a biomassa lignocelulósica podem ser utilizadas como matéria-prima para obtenção de HMF, o qual é produzido a partir da desidratação de hexoses na forma do isômero furanose (anel de cinco membros). A glicose em solução aquosa apresenta baixas quantidades de furanose (cerca de 1% em água), enquanto que a frutose apresenta 21,5% (PAGÁN-TORRES et al., 2012). Devido a seu elevado teor de

furanose, a conversão de frutose em HMF apresenta maior rendimento quando comparado à produção deste composto a partir da desidratação direta da glicose com a utilização de ácidos de Brønsted (VIEIRA et al., 2018). Apesar da maior conversão da frutose, seu custo é bastante elevado em comparação à glicose, o que torna esta última uma interessante matéria-prima de grande atratividade para o processo de obtenção de HMF em grande escala. Uma alternativa para elevar o rendimento da glicose em HMF é acrescentar a etapa de isomerização da glicose em frutose, para isso, faz-se necessário utilizar um catalisador que combine ácido de Lewis, responsável pela isomerização de glicose em frutose, e ácido de Brønsted, responsável pela desidratação de frutose em HMF (PAGÁN-TORRES et al., 2012; VIEIRA et al., 2018).

No caso da celulose e da biomassa lignocelulósica, deve-se incluir uma etapa prévia ao processo de obtenção de HMF, que consiste na hidrólise do material em glicose promovida por ácido de Brønsted. A Figura 2.3 ilustra uma proposta para uma possível rota de processamento para a conversão de biomassa lignocelulósica em HMF, a qual compreende três etapas principais: a hidrólise da biomassa em açúcares, com destaque para a conversão de celulose em glicose; a isomerização de glicose em frutose e a desidratação da frutose para formação do HMF (LOPES et al., 2017; VIEIRA et al., 2018). Nesta Figura são também apontados os derivados químicos do HMF de maior interesse econômico.

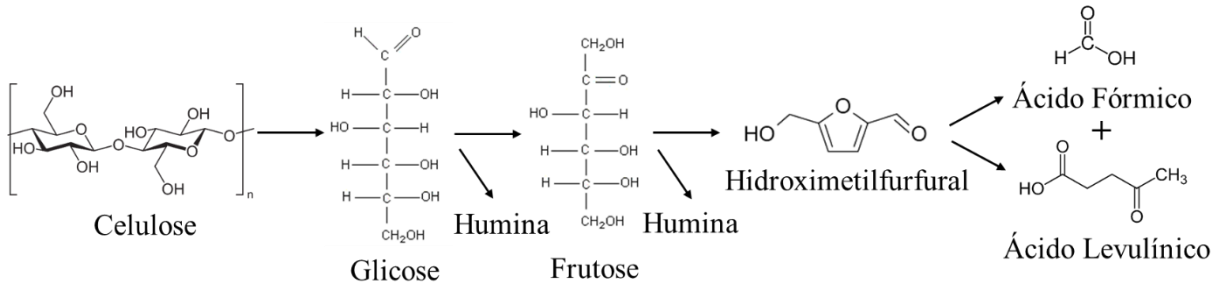
Figura 2.3 – Hidrólise da biomassa, produção de HMF e compostos químicos derivados.



Fonte: Adaptado de Lopes et al. (2017).

A conversão de glicose e de celulose em hidroximetilfurfural pode ser influenciada por diversas variáveis de processo, como: a composição do meio reacional, temperatura, catalisador, tempo, entre outras. Quanto ao meio reacional, uma grande variedade de solventes tem sido estudada, como: os sistemas aquosos, orgânicos, bifásicos (misturas de água e solventes orgânicos), além dos líquidos iônicos (BOISEN et al., 2009; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). A conversão de glicose em HMF costuma ser mais seletivas na presença de solventes apróticos, como: o dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano, acetona, n-butanol, entre outros (YANG et al., 2011; DUTTA et al., 2014). No caso da conversão de celulose em HMF, verifica-se uma tendência em utilizar solventes bifásicos ou ainda solvente orgânico com líquido iônico para obtenção de maiores rendimentos em HMF (HU et al., 2013; ATANDA et al., 2015; FANG et al., 2020). Em contrapartida, para ambas matérias-primas, os trabalhos que utilizam meios unicamente aquosos têm apresentado rendimentos menores, próximos a 20% para a conversão de glicose e inferiores a este resultado para a conversão de celulose (SOUZA et al., 2012; DAORATTANACHAI et al., 2015; YANG et al., 2015; KAWAMURA et al., 2017; LOPES et al., 2017). Isso se deve ao fato de que a utilização de meios aquosos favorece a formação de produtos indesejáveis e reações paralelas, como a produção de humina e furfural, além das reações de reidratação de HMF que produzem ácido levulínico e ácido fórmico, apresentadas na Figura 2.4 (GOMES et al., 2015; MELO, 2016; SWEYGERS et al., 2018).

Figura 2.4 – Etapas de conversão de celulose e glicose em HMF, com formação de humina e posterior hidratação de HMF em ácido levulínico e ácido fórmico.



Fonte: Adaptado de Sweygers et al. (2018).

No Quadro 2.1 são apresentados resultados recentes da produção de HMF a partir de glicose e celulose em diversos meios reacionais. De um modo geral, os trabalhos sobre a produção de HMF a partir de glicose apontam para uma tendência do uso de solventes apróticos, os quais têm mostrado resultados de conversão em HMF acima de 45% (YANG et al., 2011; DUTTA et al., 2014; GARCÍA-SANCHO et al., 2017). A vantagem do uso de solventes apróticos é que a ausência de água impede a reidratação do HMF e a produção de ácido

levulínico e ácido fórmico, contudo, a solubilidade de açúcares nestes solventes é baixa, além da etapa de separação do produto final ser complicada (GOMES et al., 2014; 2015). Quando se trata da produção de HMF a partir de celulose em solvente orgânico, verifica-se que resultados são mais variados, Zhang et al. (2016) que utilizaram DMSO como solvente obtiveram elevados rendimentos em HMF (40,1%), já Wang et al. (2012), que trabalharam com mistura de THF e DMSO, dois solventes apróticos, obtiveram rendimentos abaixo de 2%, o que indica que não é somente a composição do meio que influencia o rendimento em HMF.

Quanto a utilização de sistemas bifásicos, pode-se notar que a produção de HMF a partir de glicose e de celulose apresentam rendimentos elevados quando a água é combinada com solvente orgânico para compor o meio reacional. Os bons resultados estão associados a remoção constante do HMF produzido para a fase orgânica, o que reduz a possibilidade de reidratação, apesar da presença da água (GOMES et al., 2014). Dutta et al. (2014) estudaram meios reacionais bifásicos para produção de HMF a partir de glicose. Estes autores, que utilizaram uma razão volumétrica 1:2 de água:metil isobutil cetona e uma temperatura de 150 ºC, alcançaram rendimentos de cerca de 60% em HMF após 20 minutos de reação. Rendimentos acima de 45% também foram observados por García-Sancho et al. (2017) e Yang et al. (2011) que combinaram água com solvente orgânico (MIBK e 2-butanol, respectivamente) para a produção de HMF a partir de glicose. No caso da produção de HMF a partir de celulose, verifica-se que os rendimentos também foram elevados quando sistemas bifásicos foram utilizados. Li et al. (2018), obtiveram rendimento de 20% utilizando meio reacional composto por solução aquosa de NaCl e THF. Atanda et al. (2015), por sua vez, atingiram rendimento de 33% utilizando solução aquosa de NaCl combinada a THF e NMP.

Por outro lado, os trabalhos que reportam as reações de desidratação de glicose em sistemas unicamente aquosos, como os trabalhos de Villanueva e Marzialetti (2018), Daorattanachai et al. (2015) e Lopes et al. (2017), têm apresentado rendimentos inferiores, abaixo de 25%. O mesmo tipo de comportamento foi observado quando celulose foi utilizada para produção de HMF em meio reacional composto somente por água, como nos trabalhos de Yang et al. (2015), Kawamura et al. (2017), por exemplo, que obtiveram rendimentos em HMF inferiores a 12%.

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
γ-Al_2O_3 – 1% (m/v)	Solvente: Água:metil isobutil cetona (MIBK) Proporção de solvente: 1:2,5 (v/v) Temperatura: 175 ºC Tempo: 15 min Volume reacional: 5 mL Concentração de glicose: 3% m/v	R_{HMF} de 52%	García-Sancho et al. (2017)
Sn/fosfato mesoporoso – 0,333% (m/v)	Solvente: Água:metil isobutil cetona (MIBK) Proporção de solvente: 1:2 (v/v) Temperatura: 150 ºC Tempo: 20 min Volume reacional: 3 mL Concentração de glicose: 1,5% m/v	R_{HMF} de 61%	Dutta et al. (2014)
Nb_2O_5/fosfato – 0,2% (m/v)	Solvente: Água:2-butanol Proporção de solvente: 1:1,5 (v/v) Temperatura: 160 ºC Tempo: 110 min Volume reacional: 50 mL Concentração de glicose: 2,4% m/v	R_{HMF} de 49%	Yang et al. (2011)
$GeCl_4$ – 0,6 % (m/m)	Solvente: Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) Quantidade de solvente: 2,0 g Temperatura: 160 ºC Tempo: 110 min Quantidade de glicose: 0,100 g	R_{HMF} de 38,4%	Zhang et al. (2011)
HCl – 9% (m/m)	Solvente: Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C_{12}MI.Cl) Quantidade de solvente: 4,0 g Temperatura: 120 ºC Tempo: 12 min Quantidade de glicose: 0,4 g	R_{HMF} de 34%	Melo et al. (2014)

(Continua)

(Continuação)

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
SO_4^{-2}/ZrO_2-Al_2O_3 – 0,36% (m/v)	Solvente: Dimetil sulfóxido (DMSO) Temperatura: 130 ºC Tempo: 240 min Volume reacional: 5 mL Concentração de glicose: 1,8% m/v	R_{HMF} de 47,6%	Yan et al. (2009)
H-ZSM-5 zeolita – 1% (m/v)	Solvente: Solução aquosa de NaCl:metil isobutil cetona (MIBK) Proporção de solvente: 1:2,3 (v/v) Temperatura: 195 ºC Tempo: 30 min Volume reacional: 5 mL Concentração de glicose: 3% m/v	R_{HMF} de 42%	Moreno-Recio, Santamaría-González e Maireles-Torres (2016)
TiO_2/fosfato – 3,3% (m/v)	Solvente: Água:tetrahidrofurano (THF) Proporção de solvente: 1:5 (v/v) Temperatura: 140 ºC Tempo: 180 min Volume reacional: 450 mL Concentração de glicose: 6,67% m/v	R_{HMF} de 35%	Alam et al. (2014)
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ – 1% (m/v)	Solvente: Dimetil sulfóxido (DMSO) Temperatura: 130 ºC Tempo: 480 min Concentração de glicose: 10% m/v	R_{HMF} de 54,4%	Zhou et al. (2016)
ZrO_2/sílica – 1% (m/v)	Solvente: Água:metil isobutil cetona (MIBK) Proporção de solvente: 1:2,3 (v/v) Temperatura: 175 ºC Tempo: 150 min Volume reacional: 5 mL Concentração de glicose: 3% m/v	R_{HMF} de 23%	Jiménez-Morales et al. (2014)

(Continua)

(Continuação)

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
$AlCl_3$ – 10% (m/m)	Solvente: Trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.CF_3SO_3$) Quantidade de solvente: 4,0 g Temperatura: 140 ºC Tempo: 120 min Quantidade de glicose: 0,4 g	R_{HMF} de 47%	Melo (2016)
SO_4^{-2}/Al_2O_3-SnO_2 – 0,9% (m/v)	Solvente: Água Temperatura: 120 ºC Tempo: 120 min Volume reacional: 100 mL Concentração de glicose: 3,6% m/v	R_{HMF} de 20%	Lopes et al. (2017)
α-$Sr(PO_3)_2$ – 1% (m/v)	Solvente: Água Temperatura: 220 ºC Tempo: 5 min Volume reacional: 1 mL Concentração de glicose: 10% m/v	R_{HMF} de 21%	Daorattanachai et al. (2015)
ZrPO-700 – 0,91% (m/v)	Solvente: Água Temperatura: 125 ºC Tempo: 175 min Volume reacional: 110 mL Concentração de glicose: 1,82% m/v	R_{HMF} de 7%	Villanueva e Marzialetti (2018)
Nb(0,02)-Beta 12 (zeólita) – 0,6% (m/v)	Solvente: Solução aquosa de NaCl:metil isobutil cetona (MIBK) Proporção de solvente: 1:2,3 (v/v) Temperatura: 180 ºC Tempo: 12 h Volume reacional: 5 mL Concentração de glicose: 3,6% m/v	S_{HMF} de 20,3%	Candu et al. (2019)

(Continua)

(Continuação)

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
Nano-POM/nano-ZrO_2/nano-γ-Al_2O_3 – 0,4 % (m/v)	Solvente: Água:acetona Temperatura: 190 ºC Tempo: 4 h Volume reacional: 50 mL Concentração de glicose: 0,4% m/v	R_{HMF} de 34,6%	Teimouri et al. (2015)
H_3PO_4 – 0,75% (v/v)	Solvente: Solução aquosa de NaCl:acetona Proporção de solvente: 1:2 (v/v) Temperatura: 200 ºC Tempo: 8,4 min Volume reacional: 100 mL Concentração de glicose: 25% m/v	R_{HMF} de 49,1%	Siqueira (2014)
Sn-Mont – 3,33% (m/v)	Solvente: THF:DMSO Proporção de solvente: 70:30 (v/v) Temperatura: 160 ºC Tempo: 3 h Volume reacional: 6 mL Concentração de celulose: 5% m/m	R_{HMF} < 2%	Wang et al. (2012)
Nb/C-50 – 2,5% (m/v)	Solvente: Solução aquosa de NaCl:THF Proporção de solvente: 1:3 (v/v) Temperatura: 180 ºC Tempo: 120 min Volume reacional: 8 mL Concentração de celulose: 1,25% m/v	R_{HMF} de 20%	Li et al. (2018)
$MnCl_2$ – 1,26% (m/m)	Solvente:1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato (2 g)/MIBK (8 mL) Temperatura: 150 ºC Tempo: 150 min Concentração de celulose: 25% m/m	R_{HMF} de 18%	Tao et al. (2011)

(Continua)

(Continuação)

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
WO_3 – 1 % (m/v)	Solvente: Água Temperatura: 200 ºC Tempo: 180 min Concentração de celulose: 10% m/v	R_{HMF} de 5,71%	Kawamura et al. (2017)
TiO_2/ZrO_2 – 2:1 em mol catalisador: celulose	Solvente: Solução aquosa de NaCl:THF Proporção de solvente: 1:4 (v/v) Temperatura: 200 ºC Tempo: 50 min Volume reacional: 25 mL Concentração de celulose: 2% m/v	R_{HMF} de 16%	Jing et al. (2018)
$ChH_2PW_{12}O_{40}$-0,11 mmol	Solvente: DMSO Temperatura: 140 ºC Tempo: 8 h Volume reacional: 5,5 mL Concentração de celulose: 1,8% m/v	R_{HMF} de 40,1%	Zhang et al. (2016)
P-TiO_2 – 4:1 m/m celulose: catalisador	Solvente: Solução aquosa de NaCl:THF+NMP Proporção de solvente: 1:4 (v/v) Temperatura: 180 ºC Tempo: 105 min Volume reacional: 100 mL	R_{HMF} de 33%	Atanda et al. (2015)
SO_4^{2-}/SnO_2 – 0,4% m/v	Solvente: Água Temperatura: 190 ºC Tempo: 210 min Concentração de celulose: 8% m/v	R_{HMF} de 11%	Yang et al. (2015)

(Continua)

(Conclusão)

Quadro 2.1 – Produção de hidroximetilfurfural a partir de glicose e celulose em diferentes condições reacionais.

Catalisador	Condições reacionais	R_{HMF} ou S_{HMF} (%)	Referência
[Hnmp]Zn_2Cl_5-7,14% (m/m)	Solvente: [BMIM]Cl/DMSO Proporção de solvente: 1:6 (m/m) Temperatura: 130 ºC Tempo: 4 h Concentração de celulose: 1,43% m/m	R_{HMF} de 21%	Fang et al. (2020)
Catalisador carbonáceo a base de celulose (CCC) – 4% m/m	Solvente: [BMIM]Cl Massa de solvente: 1g Temperatura: 160 ºC Tempo: 15 min Concentração de celulose: 10% m/m	R_{HMF} de 40,5%	Hu et al. (2013)

Fonte: Próprio autor.

Candu et al. (2019) e Zhang et al. (2016) também evidenciaram a influência da escolha do solvente no rendimento e seletividade em HMF. Inicialmente, Candu et al. (2019) trabalharam com produção de HMF a partir de glicose (3,6% m/v), utilizando água como solvente (5 mL), temperatura de 180 ºC, tempo de reação de 12 h e 0,6% (m/v) de Nb (0,02)-Beta zeólita como catalisador e obtiveram seletividade em HMF de 5,6%. Entretanto, quando os autores alteraram o solvente do meio, passando a utilizar um sistema bifásico (solução aquosa de NaCl:MIBK), a seletividade aumentou para 20,3%. Resultados similares foram obtidos por Zhang et al. (2016) com a produção de HMF a partir de celulose (1,8% m/v). Quando utilizaram água como meio reacional (5,5 mL), temperatura de 140 ºC, tempo de reação de 8 h e 0,11 mmol de $ChH_2PW_{12}O_{40}$ como catalisador, o rendimento em HMF foi de 5,3%, alterando somente o solvente, para DMSO puro, o rendimento em HMF aumentou para 40,1%.

A produção de HMF a partir de glicose ou celulose também pode ser realizada em meios constituídos por líquidos iônicos, os quais têm alcançado rendimentos em HMF acima de 30% (ZHANG et al. 2011; HU et al., 2013; ZHOU et al., 2013; MELO et al. 2014; ITO et al., 2016; YAN et al., 2017; YUAN et al., 2017). Devido a elevada acidez de Brønsted de alguns líquidos iônicos, a combinação entre eles, solventes orgânicos e catalisadores com elevada acidez de

Lewis na produção de HMF a partir de celulose tem se mostrado uma prática comum, com rendimentos acima de 18% (TAO et al., 2011; FANG et al., 2020). Por outro lado, o uso de líquidos iônicos pode apresentar desvantagens, tais como maiores dificuldades nos processos de separação do produto final e elevada toxicidade. Além disso, outra grande desvantagem do uso de líquidos iônicos está relacionada com o seu elevado custo comparado ao uso de solventes orgânicos, podendo chegar a um custo cerca de cem vezes maior (GOMES et al, 2015; MUKHERJEE; DUMONT; RAGHAVAN, 2015). Dessa forma, o emprego de sistemas bifásicos (água/solvente) na produção de HMF a partir de glicose e de celulose tem sido a estratégia mais promissora. Visando obtenção de HMF de forma mais sustentável, com menores problemas ambientais, meios reacionais bifásicos mais interessantes para a produção de HMF seriam compostos por solventes orgânicos menos tóxicos, como a acetona, e por maiores porcentagens de água.

Outro fator capaz de exercer um grande efeito sobre a produção de HMF é a temperatura, uma vez que esta é capaz de influenciar tanto o rendimento da reação quanto a conversão da glicose e celulose. De modo geral, a conversão de glicose em HMF apresenta maiores rendimentos em HMF em uma faixa de temperatura que varia entre 120 a 220 ºC (VAN PUTTEN et al., 2013). Segundo Souza et al. (2012), que avaliaram a produção de HMF a partir de glicose em água, rendimentos mais elevados em HMF podem ser obtidos a temperaturas acima de 150 ºC, sendo observadas reduções no rendimento em reações conduzidas a temperaturas acima de 250 ºC. Os autores atribuem esta queda no rendimento à formação de produtos secundários, como: ácido levulínico, ácido fórmico, ácido lático, acetol, manose e oligômeros. Teimouri et al. (2015) também observaram maiores rendimentos em HMF em temperaturas entre 150 e 250 ºC. Estes autores testaram reações com diversos solventes (água pura, água:acetona, DMSO, água:THF, etc.) a temperaturas de 130, 190 e 220 ºC e observaram, para todos os solventes, que os maiores rendimentos foram obtidos para as reações realizadas a temperatura de 190 ºC. Huang et al. (2018), que produziram HMF a partir de glicose em meio reacional composto por água/acetona e catalisador SiO_2-ATS-PTA, estudaram reações com temperatura variando de 130 a 160 ºC e observaram que o maior rendimento em HMF foi obtido a 160 ºC.

Quanto a conversão de celulose em HMF, a demanda energética desta reação normalmente é mais elevada do que da reação de conversão de glicose em HMF, já que a primeira apresenta uma etapa a mais de reação, que corresponde a hidrólise de celulose em glicose. Apesar disso, a escolha do catalisador pode em parte superar a necessidade de utilização

de elevadas temperaturas na produção de HMF a partir de celulose (VAN PUTTEN et al., 2013; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). De modo geral, a faixa de temperatura encontrada na literatura para as reações de produção de HMF a partir de celulose varia de 120 a 250 ºC, sendo que os maiores rendimentos normalmente se encontram entre 170 e 220 ºC (KAWAMURA et al., 2017; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019; YAN et al., 2019). Yan et al. (2019) estudaram a conversão de celulose em HMF dentro da faixa de temperatura de 180 a 240 ºC, utilizando diversos catalisadores ($FeCl_3$, $RuCl_3$, VCl_3, $TiCl_3$, $MoCl_3$ e $CrCl_3$) em meio reacional aquoso. Estes autores observaram que os maiores rendimentos foram obtidos a 220 ºC para todos os catalisadores testados. Li et al. (2018), que trabalharam com a produção de HMF a partir de celulose, com temperatura variando de 140 a 180 ºC, tempo de 2 a 12 h, Nb/C-50 como catalisador e meio bifásico composto por solução aquosa de NaCl e THF, obtiveram maiores rendimentos a temperaturas de 170 e 180 ºC, dependendo do tempo de reação considerado. Para estes autores, com tempo de reação menor que 7 h, melhores resultados foram obtidos a 180 ºC, já com tempo de reação acima de 7h, os maiores rendimentos foram obtidos a 170 ºC. Kawamura et al. (2017), por sua vez, obtiveram maior rendimento em HMF a 200 ºC, após estudar a conversão de celulose em HMF utilizando WO_3 como catalisador em meio aquoso, com temperatura variando de 120 a 250 ºC e tempo de reação variando de 45 a 180 min.

A escolha do catalisador ácido também é um fator que pode influenciar no rendimento da reação de produção de HMF, bem como nos custos do processo. Catalisadores são basicamente compostos que aceleram a velocidade da reação química por meio da redução da energia de ativação desta reação, sem serem consumidos por ela. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os primeiros são aqueles que estão presentes na mesma fase que os reagentes. Como a maior parte das reações de produção de HMF é realizada em fase líquida, se o catalisador e o reagente forem solúveis no solvente, tem-se a presença da catálise homogênea. Enquanto que os catalisadores heterogêneos correspondem aqueles que se encontram em fases diferentes dos reagentes. No caso da produção de HMF, se o catalisador for sólido e os reagentes forem solúveis no solvente líquido, por exemplo, tem-se a presença da catálise heterogênea (SCROCCARO, 2009; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019).

Catalisadores homogêneos ácidos, como por exemplo: ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico) ou ácidos de Lewis (cloreto metálicos), têm sido avaliados em diversos estudos de conversão de glicose e celulose em HMF, apresentando-se, normalmente, bastante eficientes nestas reações. Com estes catalisadores, a produção de HMF

a partir de glicose tem apresentado rendimentos acima de 30%, enquanto a partir de celulose, os rendimentos costumam ser acima de 20%. (CHHEDA; ROMÁN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; DE; DUTTA; SAHA, 2011; TAO et al., 2011; GALLO et al., 2013; MELO et al., 2014; SIQUEIRA, 2014; SWEYGERS et al., 2018; YAN et al., 2019). O uso de catalisadores homogêneos ácidos para a conversão de glicose em HMF foi reportado por Chheda, Román-Leshkov e Dumesic (2007). Estes autores avaliaram ácidos inorgânicos como HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 e obtiveram seletividades em HMF de 50, 34 e 48%, respectivamente, sendo a seletividade expressa em função da relação de HMF produzido por glicose reagida a 140 ºC em meio reacional constituído de água:DMSO (1:1).

Yan, et al. (2019), por sua vez, que avaliaram a produção de HMF a partir de celulose utilizando diversos cloretos metálicos ($FeCl_3$, $RuCl_3$, VCl_3, $TiCl_3$, $MoCl_3$ e $CrCl_3$) como catalisadores a 220 ºC, quando trabalharam com sistema bifásico composto por água e hexanol obtiveram rendimentos em HMF acima de 50%. Por outro lado, Cao et al. 2019, que testaram a produção HMF a partir de celulose utilizando H_3PO_4 como catalisador, obtiveram baixo rendimento em HMF (12,4%). Estes autores alegaram que este resultado sugere que a conversão de celulose em HMF utilizando somente ácido de Brønsted possui baixa eficiência, devido, segundo os autores, a energia de ativação de formação de humina ser menor do que a de formação de HMF ao utilizar este tipo de catalisador.

Apesar dos catalisadores homogêneos normalmente apresentarem elevados rendimentos em HMF, sua aplicação pode envolver risco de poluição ambiental, elevados custos de separação, além da corrosão dos equipamentos industriais (LI et al., 2018; JING et al., 2018). Neste contexto, os catalisadores heterogêneos se apresentam como uma alternativa para o uso de catalisadores homogêneos. Diversos catalisadores heterogêneos ácidos, tais como: zeólitas, óxidos metálicos, sílica, zircônia sulfatada e tungstenada, catalisadores superácidos, entre outros, têm sido estudados para a reação de conversão de açúcares em HMF (GALLO; ALAMILLO; DUMESIC, 2016; SONG et al., 2016; LOPES et al., 2017).

Em comparação com catalisadores homogêneos, o uso de catalisadores heterogêneos para a conversão de glicose em HMF tem apresentado maior seletividade, podendo atingir resultados acima de 70% (HUANG et al., 2018; CANDU et al., 2019). Huang et al. (2018) reportaram rendimento em HMF de 78,31%, utilizando catalisador heterogêneo (SiO_2-ATS-PTA). Elevados rendimentos também foram observados na conversão de celulose em HMF utilizando catalisadores heterogêneos (HU et al., 2013; ATANDA et al., 2015; TANG; SU, 2019). Hu et al. (2013) e Atanda et al. (2015) apresentaram rendimentos em HMF de 40,5% e

de 33%, respectivamente, nas condições descritas no Quadro 1. Tang e Su (2019), por sua vez, obtiveram rendimento em HMF de 58,4% utilizando γ-AlOOH como catalisador, em meio composto por BMIMCl, DMSO e H_2O, a 160 ºC e com 2 h de reação.

Atualmente, estudos reportados na literatura mostram uma tendência em utilizar catalisadores heterogêneos que apresentam funções de ácido de Lewis e ácido de Brønsted para a conversão de glicose e celulose em HMF. A aplicação deste tipo de catalisador está associada a acidez específica necessária em cada etapa desta reação: a hidrólise da celulose em glicose necessita de acidez de Brønsted, a etapa de isomerização da glicose em frutose precisa de acidez de Lewis e, assim como a primeira etapa, a desidratação de frutose em HMF requer acidez de Brønsted para ocorrer (PAGÁN-TORRES et al., 2012; MARIANOU et al., 2018; VIEIRA et al., 2018; LI et al., 2018; FANG et al., 2020). O uso de catalisadores com sítios ácidos de Brønsted e de Lewis normalmente resulta em rendimentos ou seletividades em HMF superiores a 50% com produção a partir de glicose e superiores a 20% com produção a partir de celulose, apresentando-se como uma alternativa bastante promissora (VIEIRA et al., 2018; ZHAO et al., 2018; LI et al., 2018; FANG et al., 2020). De forma geral, além de maior seletividade, os catalisadores heterogêneos, no geral, ainda apresentam custos mais baixos de processo, principalmente por serem capazes de permitir uma fácil separação do produto, recuperação e reaproveitamento dos catalisadores (BOISEN et al., 2009; LOPES et al., 2017).

2.4 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em basicamente três tipos: mássicos, suportados e aglomerados. Os primeiros são constituídos de uma fase, isto é, todo o catalisador corresponde a fase ativa. Eles podem ser metais, óxidos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturado, obtidos de forma sintética ou natural. Os catalisadores suportados correspondem a maior parte dos catalisadores utilizados industrialmente e são constituídos por duas fases: a fase ativa e o suporte. A fase ativa pode ser composta por metal e óxidos. Normalmente, esta fase compreende ao componente que interage com as moléculas de reagente e auxilia na reação química, enquanto o suporte dispersa a fase ativa e contribui para o aumento da área superficial do catalisador. Estes catalisadores podem ser obtidos utilizando os métodos de impregnação, precipitação ou precipitação por deposição. Os catalisadores aglomerados, por sua vez, correspondem a uma mistura entre suporte e fase ativa na qual a fase ativa se encontra altamente dispersa em todo catalisador, não somente na superfície do suporte. Estes

catalisadores são obtidos normalmente pelo método de precipitação por deposição (SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011; SOARES, 2017).

Os catalisadores heterogêneos normalmente são sintetizados por meio dos métodos de precipitação e impregnação. O primeiro método consiste basicamente na mistura de duas ou mais soluções ou suspensões, que resultam na precipitação da fase ativa, podendo ou não ocorrer de forma conjunta com o suporte (SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011). O método de precipitação pode ser divido, de forma geral, em quatro diferentes métodos: precipitação de materiais cristalinos, precipitação de materiais amorfos, precipitação por deposição e coprecipitação. A precipitação de materiais cristalinos ocorre em duas etapas: a nucleação e o crescimento. A primeira etapa consiste na formação de germes na solução, que interagem com os íons desta solução formando núcleos cristalinos. A segunda etapa corresponde ao crescimento dos núcleos cristalinos dando origem aos catalisadores cristalinos (SCHMAL, 2011).

A precipitação de materiais amorfos ocorre por meio da formação do gel: uma solução coloidal constituída por miscelas sol, que consiste em um sistema disperso formado por uma fase homogênea. No método de precipitação por deposição, a fase ativa, presente na solução precipitante, é depositada por precipitação sobre a superfície do suporte suspenso na solução, o que permite obter fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas. A coprecipitação consiste na obtenção de um precipitado com duas fases ativas diferentes, a partir de uma solução formada por dois precursores e um agente precipitante (SCHMAL, 2011). Para obtenção dos catalisadores heterogêneos pelo método de precipitação, após formação dos precipitados, estes passam pelos processos de filtração, lavagem, secagem, além de possíveis tratamentos térmicos (SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011).

A impregnação, por sua vez, é um método mais fácil de sintetizar catalisadores heterogêneos, já que envolve menos etapas de processamento para sua obtenção, as etapas de filtração e lavagem não são necessárias (SCROCCARO, 2009). Este método consiste essencialmente em colocar o suporte poroso tratado termicamente em contato com uma solução contendo o teor desejado de fase ativa a ser impregnada. O material deve ser em seguida seco e tratado termicamente para obtenção do catalisador heterogêneo. O método de impregnação pode ser dividido em dois: impregnação seca e impregnação úmida. A primeira consiste em utilizar solução de fase ativa com volume inferior ou semelhante ao volume de poros do suporte. Neste método a solução com fase ativa é gotejada sobre o suporte que está em constante agitação, sendo normalmente realizado em várias etapas, para garantir maior dispersão da fase

ativa e homogeneidade do catalisador. No caso da impregnação úmida, o volume de solução utilizado é consideravelmente maior que o volume de poros do suporte. Neste método, o suporte é colocado em uma solução com o teor desejado de fase ativa. Esta mistura, geralmente, é agitada e seca lentamente utilizando rotaevaporador, visando garantir maior homogeneidade e dispersão de fase ativa no material. Em ambos os métodos de impregnação o material passa pelo processo de secagem e por tratamento térmico para a obtenção do catalisador heterogêneo (SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011).

Como na catálise heterogênea a reação química ocorre nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, a escolha da fase ativa e do suporte a serem usados na síntese do catalisador, bem como seu método de obtenção, podem influenciar nas propriedades do catalisador e consequentemente na velocidade das reações (FOGLER, 2002; SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011). Apesar de ser um grupo de catalisadores ainda pouco explorado na obtenção de HMF a partir de glicose e celulose, os catalisadores que utilizam heteropoliácidos como fase ativa apresentam grande potencial de aplicação, devido sua elevada acidez de Brønsted (SHEN et al., 2019).

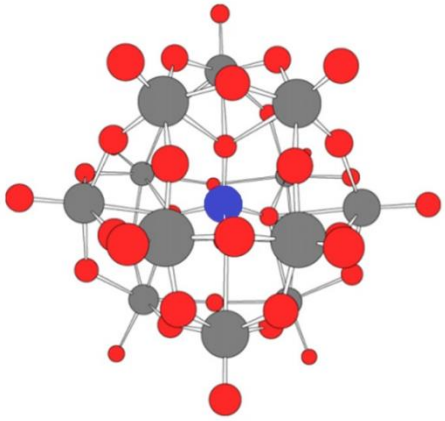
2.4.1 Catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são uma classe de óxidos metálicos mistos constituídos de heteropoliânions, entre os quais os átomos constituintes mais comuns são o molibdênio e tungstênio (Figura 2.5). A unidade básica de construção dos heteropoliácidos é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênio, denominado estrutura de Keggin, com aproximadamente 1,2 nm de diâmetro (FERREL et al., 2008; SCROCCARO et al., 2012). Na Figura 2.5 é mostrada uma representação do arranjo cristalino da estrutura, que pode ser representada pela fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{y-8}$, em que X (X= P, Si, etc., com estado de oxidação *y*) representa o heteroátomo contido no centro do arranjo cristalino e M corresponde ao metal de transição, geralmente tungstênio ou molibdênio. O centro do octaedro contém o heteroátomo circundado por outros 12 octaedros de composição MO_6, sendo todos os átomos de oxigênio compartilhados entre os metais com exceção dos 12 átomos de oxigênio terminais, ou seja, exteriores à estrutura, e que são ligados à apenas um átomo de metal (FERREL et al., 2008; SCROCARO et al., 2012).

Estes compostos são característicos por sua elevada acidez de Brønsted, apresentando-se muitas vezes mais fortes que o ácido sulfúrico convencional, além de serem mais forte do

que catalisadores ácidos sólidos como os óxidos ácidos e as zeólitas (ALSALME et al., 2010; SHEN et al., 2019). Segundo Alsalme et al. (2010), $H_3PW_{12}O_{40}$ é o heteropoliácido do tipo Keggin com maior acidez, seguido em ordem pelos ácidos: $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$.

Figura 2.5 – Estrutura do heteropoliácido tipo Keggin.



Fonte: Adaptado de FERREL et al. (2008).

Um ponto importante na aplicação de catalisadores baseados em heteropoliácidos é a estabilidade térmica. As fases de degradação da estrutura de Keggin tem sido reportada por diversos autores, os quais relataram que com a calcinação dos heteropoliácidos a temperaturas acima de 500 ºC é possível observar a degradação da estrutura e consequente formação de óxidos (JANIK et al., 2006; KENDELL; BROWNS, 2010). As etapas referentes à degradação do ácido fosfomolíbdico estão apresentadas na Figura 2.6 (KENDELL; BROWNS, 2010). Na primeira etapa (R1), ocorre a dessorção da água de cristalização mantida na estrutura sólida por ligações de hidrogênio, obtendo-se o material anidro entre 273 e 350 ºC. Na segunda etapa (R2), que ocorre entre 350 e 500 ºC, libera-se a água estrutural da estrutura de Keggin, com a perda não redutora de oxigênio da rede e a desprotonação simultânea do ácido. Nesta etapa, a estrutura de Keggin não é degradada, podendo ser regenerada com a presença de vapor de água (KENDELL; BROWNS, 2010; JANIK et al., 2006). A terceira etapa é referente a decomposição do HPMo em P_2O_5 e MoO_3, que pode ocorrer acima de 400 ºC e que é provavelmente responsável pela desativação do ácido puro (ALSALME et al., 2010; KENDELL; BROWNS, 2010; MATIAS, 2014).

Figura 2.6 – Etapas de decomposição térmica do HPMo.

$$H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O \rightarrow H_3[PMo_{12}O_{40}] + nH_2O \quad (R1)$$

$$H_3[PMo_{12}O_{40}] \rightarrow \left[PMo_{12}O_{38,5}\right] + 1{,}5H_2O \quad (R2)$$

$$H_3[PMo_{12}O_{40}] \rightarrow 1/2\,P_2O_5 + 12\mathrm{Mo}O_3 + 3/2\,H_2\mathrm{O} \quad (R3)$$

Fonte: Kendell e Browns (2010).

As etapas de decomposição do ácido fosfotúngstico são similares às do HPMo e estão presentes na Figura 2.7. Segundo Matias (2014), a primeira etapa corresponde a formação do ácido anidro com a remoção das moléculas de água da estrutura secundária, que ocorre em temperaturas até 200 ºC. A segunda etapa é referente a formação do ácido anidrido, com a perda dos prótons ácidos e início da decomposição da estrutura de Keggin, que ocorre por volta de 480 ºC. A terceira etapa, acima de 480 ºC, corresponde a decomposição do HPW, formando WO_3 e P_2O_5. Diversos autores reportam diferentes temperaturas de decomposição do HPW. De acordo com Kozhevnikov et al. (2007), a segunda etapa pode ocorrer a uma temperatura entre 370 - 600 ºC e a terceira etapa poderia ocorrer acima de 600 ºC. Alsalme et al (2010), por sua vez, relatam que a decomposição completa da estrutura de Keggin pode ocorrer a 610 ºC.

Figura 2.7 – Etapas de decomposição térmica do HPW.

$$H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O \rightarrow H_3[PW_{12}O_{40}] + nH_2O \quad (R1)$$

$$H_3[PW_{12}O_{40}] \rightarrow \left[PW_{12}O_{38,5}\right] + 1{,}5H_2O \quad (R2)$$

$$\left[PW_{12}O_{38,5}\right] \rightarrow 1/2\,P_2O_5 + 12\mathrm{W}O_3 \quad (R3)$$

Fonte: Matias (2014).

Apesar da limitação quanto a temperatura de calcinação, os catalisadores heteropoliácidos estão apresentando resultados promissores em diversas reações, como, por exemplo: em reações de esterificação (KALE et al., 2016), transesterificação (MANSIR et al., 2017), hidrodessulfurização (MÉNDEZ et al., 2013), desidratação de glicerol (MARCÍ et al., 2017), acetilação de benzaldeído (HAN et al., 2014) e isomerização (PINTO; DUFAUD; LEFEBVRE, 2014). Alguns estudos reportados na literatura apresentam rendimentos em HMF a partir de glicose superiores a 50% (FAN et al., 2011; HU et al., 2012; ZHAO et al. 2018). Hu et al. (2012) utilizaram HPW como catalisador homogêneo combinado com ácido bórico em meio reacional composto por líquido iônico [BMIM]Cl, a 140 ºC e 40 min de reação e

obtiveram rendimento em HMF de 51,9%. No caso dos estudos de Fan et al. (2011), o HPW foi aplicado como catalisador heterogêneo, produzido a partir de sua reação com $AgNO_3$, para a obtenção de HMF a partir de glicose em meio composto por água e MIBK, a 130 ºC e 60 min de reação, obtendo rendimento em HMF de 76,3%. Zhao et al. (2018) também produziram HMF a partir de glicose, com rendimento de 53,9%, utilizando HPW como catalisador heterogêneo. Este catalisador foi produzido a partir da reação de HPW com líquido iônico e foi usado para obtenção de HMF em meio reacional bifásico composto por THF e solução aquosa de NaCl, a 160 ºC e 7,5 h de reação. Quanto a produção de HMF a partir de celulose, Zhang et al. (2016) obtiveram rendimento em HMF de 40,1%, utilizado catalisador heterogêneo $ChH_2PW_{12}O_{40}$, sintetizado pela combinação de cloreto de colina e HPW, em meio composto por DMSO, a 140 ºC e 8h de reação.

Os estudos apresentados sugerem que os catalisadores heteropoliácidos podem ser considerados uma alternativa promissora para aplicação em reações para a obtenção de HMF, principalmente na forma de catalisador heterogêneo. Entretanto, como os catalisadores heteropoliácidos apresentam baixa área superficial e podem ser solúveis dependendo do solvente utilizado na reação, para aplicá-los como catalisador heterogêneo e poder reutilizá-lo, faz-se necessário impregná-lo em um suporte (GOMES; MENDES; SOUZA, 2017; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). Já que a produção de HMF envolve temperaturas de até 250 ºC e etapas que necessitam de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, suportes com elevada área superficial, estabilidade térmica e com a presença de sítios ácidos de Lewis seriam os mais indicados para serem utilizados na produção dos catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos, que apresentam elevada acidez de Brønsted.

2.4.2 Suporte para catalisadores

Os suportes possuem papel muito importante na catálise heterogênea, uma vez que eles são a base na qual a fase ativa é dispersa, devendo apresentar propriedades constantes e estáveis nas condições em que serão aplicados (SCHMAL, 2011). Além de dispersar a fase ativa, o suporte pode ser responsável por: aumentar a área superficial do catalisador; estabilizar a estrutura cataliticamente ativa; proporcionar elevada dispersão da fase ativa; elevar a resistência mecânica e a condutividade térmica do catalisador; e oferecer distribuição de poros adequada para melhorar a difusão de reagentes e produtos (SCROCCARO, 2009; SOARES, 2017). Em

catalisadores bifuncionais, os suportes podem ainda contribuir com a atividade catalítica e seletividade do catalisador, atuando em conjunto com a fase ativa na condução da reação química (SOARES, 2017).

Diversos materiais vêm sendo aplicados como suporte catalítico na produção de HMF, como, por exemplo, a sílica (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2014; HUANG et al., 2018), óxido de alumínio ou alumina (YAN et al., 2009); zeólitas (MORENO-RECIO; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ; MAIRELES-TORRES, 2016; CANDU et al., 2019), óxido de nióbio ou nióbia (VIEIRA et al., 2018), fosfato (ALAM et al., 2014; DUTTA et al., 2014), entre outros. Dentre os suportes utilizados em catalisadores heterogêneos, os óxidos de nióbio e alumínio destacam-se pela elevada área específica, acidez de Lewis e estabilidade térmica, propriedades essenciais para a produção de HMF a partir de glicose e celulose (CALIMAN et al., 2005; 2010; NAKAJIMA et al., 2011; BARBOSA; BARBOSA; RODRIGUES, 2016; VIEIRA et al., 2018; OLIVEIRA et al.; 2019). Devido a estas propriedades, com a impregnação de heteropoliácidos, ambos suportes poderiam formar catalisadores bifuncionais de grande potencial na obtenção de HMF.

O óxido de nióbio é um composto bastante aplicado na área de catálise, podendo ser utilizado como catalisador mássico, fase ativa, suporte ou promotor (SOARES, 2017). Segundo Oliveira et al. (2019), este óxido Nb_2O_5 apresenta boa estabilidade química e térmica, elevada acidez superficial e área específica, além de não ser tóxico e apresentar alto coeficiente de adsorção. Nakajima et al. (2011), por sua vez, enfatiza a elevada acidez de Lewis do Nb_2O_5, característica importante para aplicação deste catalisador na produção de HMF.

Quanto sua estrutura cristalina, o Nb_2O_5 pode apresentar seis fases diferentes, incluindo a amorfa, sendo que a mudança de uma fase para outra ocorre por meio de tratamento térmico a temperaturas diferentes. Quando calcinado a temperaturas abaixo de 400 ºC, o Nb_2O_5 apresenta estrutura amorfa, com tratamento térmico a temperaturas entre 400 e 600 ºC, este composto assume uma estrutura cristalina pseudohexagonal TT-Nb_2O_5. Com calcinação a temperaturas entre 600 e 800 ºC, tem-se a formação da estrutura cristalina ortorrômbica T-Nb_2O_5, fase mais cristalina e estável que a fase TT-Nb_2O_5 (FALK, 2017; LIAO et al., 2018). Com tratamento térmico a temperaturas entre 800 e 1000 ºC, este óxido pode apresentar duas estruturas cristalinas diferentes: a monoclínica (B-Nb_2O_5) e a tetragonal (M-Nb_2O_5), sendo a última uma fase intermediária menos cristalina da fase H. A calcinação acima de 1000 ºC leva a formação da estrutura cristalina monoclínica representada pela fase H-Nb_2O_5. Esta fase é a mais termodinamicamente estável, enquanto a TT compreende a fase menos estável (FALK, 2017).

As mudanças de fases afetam as propriedades do óxido, podendo interferir na sua aplicabilidade. Wang et al. (2019) verificaram que o aumento da temperatura de calcinação resulta na drástica redução da área superficial do óxido, devido a formação de fases altamente estruturadas. Estes autores observaram que ao calcinar o óxido a 300 ºC, a área superficial do Nb_2O_5 correspondia a aproximadamente 100 m²/g; após calcinação a 500 ºC, o valor da área superficial foi reduzido à metade, 50 m²/g; com a calcinação a 700 ºC, a queda no resultado da área do Nb_2O_5 também foi bastante acentuada, com valor próximo a 10 m²/g; após calcinação a 800 ºC, a área superficial foi de aproximadamente 5 m²/g e, por fim, com a calcinação a 1025 ºC, a área superficial do Nb_2O_5 foi reduzida a 2,13 m²/g. Logo, nota-se uma redução significativa na área superficial, mesmo quando são consideradas temperaturas de calcinação relativamente baixas, o que pode impactar no desempenho do catalisador.

Com relação ao óxido de alumínio, por ser amplamente disponível e estruturalmente estável, e por apresentar baixo custo, elevada estabilidade química e mecânica, e alta condução de calor, a alumina apresenta vasta aplicação na área de catálise, podendo ser utilizado tanto como suporte, quanto como catalisador (SCROCCARO, 2009; GARCÍA-SANCHO et al., 2017; KRASIL'NIKOV et al., 2017). Este óxido pode ser preparado com uma grande variedade de tamanho e distribuição de poros, além de apresentar acidez variável, podendo ser produzido com características ácidas, básicas e neutras, dependendo da combinação entre os íons Al^{+3}, O^{-2} e OH^{-} presentes na superfície do óxido de alumínio ativo. Logo, este óxido apresenta grande versatilidade, conseguindo se adequar a necessidade de cada reação (SCROCCARO, 2009; GARCÍA-SANCHO et al., 2017; SOARES, 2017).

O óxido de alumínio pode ser obtido pelo tratamento térmico do hidróxido de alumínio contido em minerais como: Gibsita (γ-$Al(OH)_3$), Boemita (γ-AlOOH), Bayerita (α-$Al(OH)_3$) e Diásporo (α-AlOOH). A alumina pode apresentar diversas fases que variam de acordo com a temperatura utilizada na calcinação. Se o tratamento térmico for até 1000 ºC, tem-se a presença dos óxidos de alumínio de transição, compostos metaestáveis que constituem as aluminas mais importantes na catálise e compreendem as fases: gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kapa (κ) e chi (χ). Com calcinação acima de 1000 ºC, normalmente obtêm-se a fase alfa (α), que corresponde a fase mais estável da alumina (SCROCCARO, 2009; SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016; SOARES, 2017). Segundo Scroccaro (2009), a fase da alumina de maior interesse para a área de catálise é a γ-Al_2O_3, já que esta fase apresenta elevada área superficial e considerável estabilidade térmica na faixa de temperatura normalmente utilizada nas reações químicas. Caliman et al. (2005), por sua vez, evidencia a considerável acidez de Lewis

apresentada pela γ-Al_2O_3, o que, de acordo com García-Sancho et al. (2017), a torna uma excelente candidata para ser aplicada na conversão de glicose e celulose em HMF, atuando principalmente na etapa de isomerização de glicose em frutose.

Na literatura, encontram-se alguns estudos com resultados promissores que utilizam os óxidos de nióbio e de alumínio como catalisadores ou suportes ativos na produção de HMF a partir de glicose, obtendo rendimentos e/ou seletividades em HMF superiores a 30% (YAN et al., 2009; GARCÍA-SANCHO et al., 2017; TEIMOURI et al., 2015; VIEIRA et al., 2018; NAKAJIMA et al., 2011). Trabalhos que utilizem catalisadores formados por nióbia e alumina na conversão de celulose em HMF ainda são escassos, o que se apresenta como uma grande oportunidade de estudo. Além disso, ainda não são encontrados estudos que utilizem catalisadores formados pela impregnação de heteropoliácidos com os óxidos de nióbio e de alumínio para obtenção de HMF, apesar de esta combinação produzir um catalisador bifuncional com sítios ácidos de Brønsted e de Lewis com grande potencial de atuar na conversão tanto de glicose como de celulose em HMF, o que poderia contribuir para o desenvolvimento de tecnologias relacionadas a biorrefinaria.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação de catalisadores heteropoliácidos para a conversão de glicose e celulose em HMF e estabelecer condições reacionais que maximizem a obtenção de tal produto.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Estudar as condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos e determinar o catalisador de melhor desempenho por meio da produção de HMF a partir de glicose;
- ✓ Caracterizar física e quimicamente os catalisadores desenvolvidos;
- ✓ Avaliar os parâmetros reacionais capazes de influenciar o processo de obtenção de HMF a partir de glicose e celulose;
- ✓ Avaliar a estabilidade dos catalisadores após vários ciclos consecutivos de reação na condição de melhor ajuste;
- ✓ Avaliar as condições reacionais para otimizar a produção de HMF a partir de celulose;
- ✓ Determinar os parâmetros cinéticos da produção de HMF a partir de celulose e;
- ✓ Avaliar a performance do catalisador de melhor desempenho na conversão de celulose proveniente de diferentes tipos de biomassa em HMF.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

4.1 Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos

As condições de preparo dos catalisadores heteropoliácidos foram avaliadas por meio de um planejamento Taguchi L_8 (Tabela 4.1). Para obter a estimativa dos erros, o planejamento foi realizado em duplicata. Neste estudo, foram avaliadas a temperatura de calcinação (entre 300 e 500 ºC), o tipo de suporte (Nb_2O_5 ou Al_2O_3) e a fase ativa do catalisador, a partir dos ácidos precursores: ácido tungstofosfórico ou fosfotúnstico (HPW) ou ácido molibdofosfórico ou fosfomolíbdico (HPMo), conforme mostrado na Tabela 4.2. O pentóxido de nióbio hidratado (HY-340), utilizado como suporte, foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM (Minas Gerais), enquanto a alumina, previamente calcinada a 1000 ºC, foi cedida pela Alcoa.

O preparo dos catalisadores foi realizado utilizando a técnica de impregnação seca dos suportes (Nb_2O_5 ou Al_2O_3) com as duas diferentes fases ativas: $H_3PW_{12}O_{40}.12H_2O$ ou $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$ (CARDOSO, 2011). Os suportes foram previamente calcinados a temperaturas de 300 ou 500 ºC por 3 h. As impregnações foram realizadas em três etapas sucessivas até alcançar o teor de metal de transição desejado (30% m/m do metal sobre o suporte). Nesta etapa de impregnação o volume de solução foi calculado de acordo com o volume poroso do suporte e o teor de metal desejado e, a solução de impregnação foi adicionada lentamente sobre o suporte até a saturação dos poros do material, a qual ocorre por capilaridade sem haver excesso de solução na superfície externa do suporte. Em uma etapa final, os catalisadores foram secos em estufa a 100 ºC durante seis horas e calcinados nas temperaturas apresentadas no planejamento experimental durante 3 horas.

Foram obtidos oito diferentes catalisadores heteropoliácidos em duplicata, os quais foram avaliados quanto ao desempenho nas reações de obtenção de HMF a partir de glicose, de acordo com as variáveis respostas: concentração de HMF, rendimento e seletividade em HMF e conversão de glicose. Para isso, as reações de produção de HMF a partir de glicose foram realizadas em reator Parr de alta pressão, de 300 mL de capacidade, com controlador de temperatura e agitação, nas seguintes condições experimentais: 100 mL de meio reacional,

temperatura de 160 ºC, 1% m/v catalisador, 10% m/v de glicose, proporção de 1:1 acetona:água (m/m) e tempo reacional de 30 minutos.

Tabela 4.1 – Planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos.

Exp.	Condições Experimentais (Fatores e Interações)						
	A $T_{calcinação}$ (ºC)	**B Suporte**	**AB**	**C: Fase ativa**	**AC**	**BC**	**ABC**
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Fonte: Adaptado de Taguchi, Chowdhury e Wu (2005).

Tabela 4.2 – Valores e níveis das variáveis estudadas no planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos.

Variáveis		Níveis	
		1	**2**
T calcinação (ºC)	(A)	300	500
Suporte	(B)	Nb_2O_5	Al_2O_3
Fase ativa	(C)	Molibdênio	Tungstênio

Fonte: Próprio autor.

4.2 Avaliação das condições reacionais para a conversão de glicose e celulose em hidroximetilfurfural

Em uma segunda etapa do trabalho foi realizada a avaliação de parâmetros reacionais para a obtenção de HMF a partir de glicose e de celulose. As reações também foram realizadas em reator Parr de alta pressão, com um volume de 100 mL de meio reacional por um período de 30 minutos. Desta forma, foram realizados dois planejamentos experimentais para a avaliação dos efeitos das variáveis temperatura (entre 160 e 200 ºC), proporção volumétrica acetona:água (entre 50:50 e 75:25), concentração de catalisador (entre 1 e 5% m/v), e concentração de glicose ou celulose (entre 5 e 10% m/v), bem como suas interações. Nesta etapa, as variáveis foram estudadas por meio do método estatístico de Taguchi, utilizando a

matriz L_{16} (conforme mostrado nas Tabelas 4.3 e 4.4), o qual consistiu na realização de 16 experimentos nos quais as quatro variáveis foram estudadas em dois níveis (1 e 2).

Tabela 4.3 – Fatores e interações do Arranjo Ortogonal de Taguchi L_{16}.

Exp.	A	B	AB	C	AC	BC	CE	D	AD	BD	CE	CD	BE	AE	E
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

Fonte: Taguchi, Chowdhury e Wu (2005).

Tabela 4.4 – Valores e níveis das variáveis estudadas no planejamento Taguchi L_{16} para a seleção das variáveis de maior influência na síntese de hidroximetilfurfural a partir de glicose ou celulose.

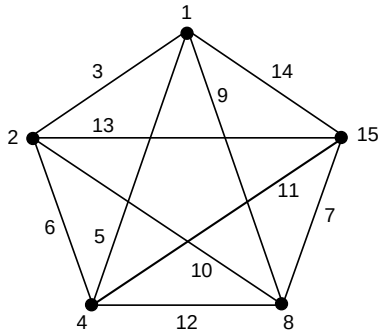
Variáveis		Níveis	
		1	**2**
Temperatura (ºC)	(A)	160	200
Proporção acetona:água	(B)	50:50	75:25
Glicose ou Celulose (% m/v)	(C)	5	10
Catalisador (% m/v)	(D)	1	5

Fonte: Próprio autor.

Os fatores e as interações foram ordenados segundo um arranjo ortogonal L_{16} (Figura 4.1), onde existem cinco fatores (vértices 1, 2, 4, 8 e 15) e dez interações (linhas 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13 e 14). Vale ressaltar que foram avaliados somente quatro fatores com a matriz L_{16}, a coluna "E" da Tabela 4.3 não foi associada a nenhum fator para que fosse possível obter uma estimativa do erro do planejamento experimental. No estudo da conversão de glicose em HMF, as respostas observadas foram a concentração de HMF, o rendimento e a seletividade em HMF e a conversão de glicose nas diferentes condições do planejamento. No caso do estudo da conversão de celulose em HMF, as respostas observadas foram a concentração de HMF e o

rendimento em HMF, sendo utilizada como matéria-prima neste estudo a celulose microcristalina em pó da Sigma-Aldrich.

Figura 4.1 – Gráfico linear de Taguchi L_{16}.



Fonte: Taguchi, Chowdhury e Wu (2005).

4.3 Avaliação da estabilidade do catalisador

O catalisador de melhor desempenho foi avaliado quanto à estabilidade no meio reacional por meio de um teste de reciclo. Portanto, foram executadas quatro reações consecutivas na melhor condição reacional obtida em etapas anteriores utilizando glicose como matéria-prima. Os experimentos foram executados em reator Parr nas seguintes condições: 100 mL de meio reacional, temperatura de 160 ºC, proporção volumétrica acetona:água de 50:50, concentração de glicose e de catalisador (HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC) de 5% m/v, agitação de 300 rpm e tempo de 30 min. Após a reação, o catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação e calcinado a 300 ºC por 3 h, antes da próxima reutilização, para remoção de qualquer resíduo aderido aos seus sítios ativos.

4.4 Otimização das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural

De acordo com os resultados obtidos no planejamento Taguchi L_{16}, as variáveis que demonstraram a maior significância estatística na conversão de celulose em HMF foram avaliadas empregando a metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR), com o intuito de otimizar as condições reacionais para a produção de HMF a partir de celulose. Os fatores temperatura (entre 160 e 240 ºC) e proporção volumétrica acetona:água (entre 60:40

e 90:10) foram analisados a partir de um planejamento fatorial 2^2 rotacional, incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios. As reações foram realizadas nas seguintes condições experimentais: 100 mL de meio reacional, 5% m/v catalisador, 10 % m/v de celulose, agitação de 300 rpm e tempo reacional de 30 minutos. A Tabela 4.5 apresenta a matriz dos experimentos realizados neste planejamento. As respostas observadas neste estudo foram a concentração de HMF, o rendimento e seletividade em HMF e conversão de celulose.

Tabela 4.5 – Planejamento Fatorial 2^2 rotacional e 3 repetições no ponto central para a otimização das condições reacionais para produção de HMF a partir de celulose.

Experimentos	**Fatores**	
	Temperatura (ºC)	**Acetona:água**
1	160	60:40
2	240	60:40
3	160	90:10
4	240	90:10
5	143	75:25
6	257	75:25
7	200	53,8:46,2
8	200	96,2:3,8
9	200	75
10	200	75
11	200	75

Fonte: Próprio autor.

4.5 Determinação dos parâmetros cinéticos da produção de HMF a partir de celulose

A determinação dos parâmetros cinéticos da produção de HMF a partir de celulose foi realizada, utilizando as condições experimentais de melhor ajuste definidas na etapa de otimização. Neste estudo, foram realizadas reações a temperaturas de 180 e 200 ºC, com tempo variando de 10 a 60 min. Os ensaios foram executados nas seguintes condições experimentais: 100 mL de meio reacional, proporção volumétrica de acetona:água de 75:25, concentração de celulose de 10% m/v, concentração de catalisador (HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC) de 5% m/v e agitação de 300 rpm.

Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir das concentrações de celulose e de HMF obtidas ao longo do tempo, considerando todas as etapas de reação irreversíveis e de

primeira ordem. Os dados foram tratados com auxílio do software MATLAB R2015a, por meio da comparação entre os resultados experimentais e os modelos cinéticos de regressão propostos.

4.6 Avaliação da produção de HMF a partir de diferentes tipos de celulose

Como etapa final do trabalho, a produção de HMF foi avaliada a partir de celulose proveniente de diferentes tipos de matéria-prima. Para isto, a produção de HMF a partir de celulose microcristalina foi comparada com uma amostra de polpa de celulose de eucalipto branqueada comercial (Suzano Indústria de Papel e Celulose) e celulose proveniente de bagaço de malte (KERSSEMAKERS et al., 2020; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008)

Nos testes de produção de HMF, a polpa de celulose de eucalipto branqueada comercial e a celulose de bagaço de malte passaram pelo processo de moagem e peneiração, sendo que somente a fração com granulometria menor ou igual a 0,841 mm foi utilizada na reação. Os ensaios foram realizados de acordo com as condições experimentais otimizadas em etapas anteriores: proporção volumétrica de acetona:água de 75:25, concentração de celulose de 10% m/v, concentração de catalisador de 5% m/v, temperatura de 200 ºC, agitação de 300 rpm e tempo de 10 min.

4.7 Determinação dos teores de glicose, celulose e hidroximetilfurfural

As concentrações de glicose foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), por meio de curvas de calibração na faixa de concentração de 0,2 e 4,0 g/L, em equipamento Waters, com bomba isocrática e detector de índice de refração e coluna BIO-RAD Aminex HPX-87H (300 × 7,8 mm), nas seguintes condições: temperatura de 45 °C, eluente: ácido sulfúrico 0,005 mol/L, fluxo de 0,6 mL/min e volume de amostra de 20 μL.

As concentrações de celulose foram determinadas a partir da sua conversão em glicose e posterior análise por CLAE. Esse procedimento foi adaptado de Gouveia et al. (2009). Após a reação de produção de HMF, a celulose restante foi separada do meio reacional por centrifugação e seca a 105 °C até massa constante. Feito isso, 25 mL de H_2SO_4 72% m/m, pré-aquecidos a 45°C, foram adicionados ao béquer contendo a celulose seca e a mistura foi mantida em banho termostatizado a 45 °C por 7 minutos, sob agitação constante. A mistura foi, então,

diluída com 275 mL de água destilada em Erlenmeyer de 500 mL, o qual foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 45 min a 121°C. Após autoclavagem, o material foi filtrado, avolumado em balão de 500 mL e submetido a análise para determinação de glicose por CLAE.

As concentrações HMF também foram determinadas por CLAE em equipamento Waters, com bomba isocrática, porém foi utilizado um detector ultravioleta a 276 nm e uma coluna Waters Spherisorb C18 5 μm (100 x 4,6 mm), nas seguintes condições: temperatura de 25 °C, eluente: acetonitrila e água na proporção de 1:8 com 1% de ácido acético, fluxo de 0,8 mL/min e volume de amostra de 20 μL. A conversão, o rendimento e a seletividade em HMF foram calculados de acordo com as Equações 1, 2 e 3, utilizando diferentes fatores estequiométricos de acordo com as concentrações de glicose e/ou celulose utilizadas nos ensaios.

$$\text{Conversão } (\%) = \frac{[\text{Glicose}]_{\text{inicial}} - [\text{Glicose}]_{\text{final}}}{[\text{Glicose}]_{\text{inicial}}} \text{x} 100 \qquad \text{Equação 1}$$

$$Rendimento\ (\%) = \frac{[Hidroximetilfurfural]_{produzido}}{[Hidroximetilfurfural]_{máxima}} x100 \qquad \text{Equação 2}$$

$$Seletividade\ (\%) = \frac{Rendimento\ (\%)}{Conversão\ (\%)} \qquad \text{Equação 3}$$

4.8 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados quanto à área específica, volume e diâmetro de poros (adsorção de N_2), cristalinidade (difratometria de raios X - DRX) e acidez (número de sítios ácidos de BrØnsted mediante titulação). O catalisador de melhor desempenho ainda foi caracterizado quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV – EDS) e quanto à estrutura por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, as fases ativas também foram caracterizadas quanto à estabilidade térmica.

4.8.1 Adsorção de N_2

Por meio da análise de adsorção de N_2 em um equipamento da marca QUANTACHROME (modelo NOVA 2200e), foram determinadas as áreas específicas, volume

de poros e diâmetro de poros dos catalisadores heteropoliácidos e dos suportes. As amostras foram previamente tratadas *in situ* à temperatura de 200 °C por 2 h para retirar água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. A área específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) de multicamadas do gás nitrogênio adsorvido fisicamente a -196 ºC na amostra, enquanto o volume e o diâmetro de poros foram calculados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Os cálculos foram efetuados pelo *software* do equipamento.

4.8.2 Difratometria de raios X - DRX

A cristalinidade dos catalisadores, dos suportes e das fases ativas foram analisadas por meio da técnica de difratometria de raios X, realizada em um equipamento Panalytical Empyrean. As condições utilizadas para a análise foram: radiação CuKα (40kV e 30 mA), intervalo de análise de 10º a 90º com passo de 0,02° e tempo de contagem de 50 segundo por passo.

4.8.3 Acidez

A quantidade de sítios ácidos de BrØnsted dos catalisadores foi estimada pela técnica de titulação ácido-base (PUPO et al., 2011). Aproximadamente 0,1 g de catalisador foi imerso em 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L sob agitação por três horas. Durante esse período houve troca de íons entre o H^+ da superfície do catalisador e o OH^- na solução. Em seguida, a solução foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. O ponto final da titulação foi determinado com a mudança da coloração da solução de rosa para incolor.

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV – EDS)

O catalisador de melhor desempenho foi analisado quanto a morfologia por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X utilizando os equipamentos TM3000 da Hitachi para as micrografias e Swifted3000 para o mapeamento de emissão de raios X.

4.8.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

O catalisador de melhor desempenho foi analisado quanto a estrutura por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, realizada em espectrômetro Perckin Elmer modelo Frontier. As pastilhas para análise foram preparadas com 1% de amostra diluída em KBr. Os espectros foram adquiridos a 4 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 16 varreduras, abrangendo a região de 4000 a 450 cm^{-1}.

4.8.6 Termogravimetria

As fases ativas (HPMo e HPW) foram avaliadas quanto à estabilidade térmica por meio da análise termogravimétrica (TGA) e da análise termogravimétrica derivada (DTG) utilizando um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA 50, adotando as seguintes condições de análise: fluxo de 50 mL/min de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10ºC/min na faixa de aquecimento de 30 a 1000 ºC.

4.9 Análise estatística dos resultados

Os resultados obtidos foram analisados com auxílio de ferramentas estatísticas utilizando o programa STATISTICA 12.0 e conceitos de estatística descritiva e multivariada. Os resultados da cinética, por sua vez, foram analisados utilizando o programa MATLAB R2015a.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

No estudo inicial do preparo dos catalisadores heteropoliácidos foram avaliados parâmetros como a temperatura de calcinação, os tipos de fase ativa e de suporte sobre a atividade catalítica em reações de produção de HMF, conforme Item 4.1. Neste estudo os catalisadores foram avaliados pela comparação de seus desempenhos na etapa reacional, quanto à concentração de HMF, rendimento e seletividade em HMF e conversão de glicose. Os catalisadores heteropoliácidos foram inicialmente preparados por impregnação seca e caracterizados por meio de técnicas de difratometria de raios X, adsorção de N_2 e acidez superficial. Além disso, as fases ativas foram caracterizadas por técnica de análise termogravimétrica.

A estabilidade térmica das fases ativas puras (HPMo e HPW) foi também avaliada por análise termogravimétrica (Figura 5.1). As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) do HPMo são apresentadas na Figura 5.1a. Verifica-se nesta análise que a perda de massa total observada (até 1000 ºC) foi próxima a 37%, sendo que cerca de metade desta perda de massa ocorreu até 400 ºC e a outra metade inicia-se próximo de 800 ºC.

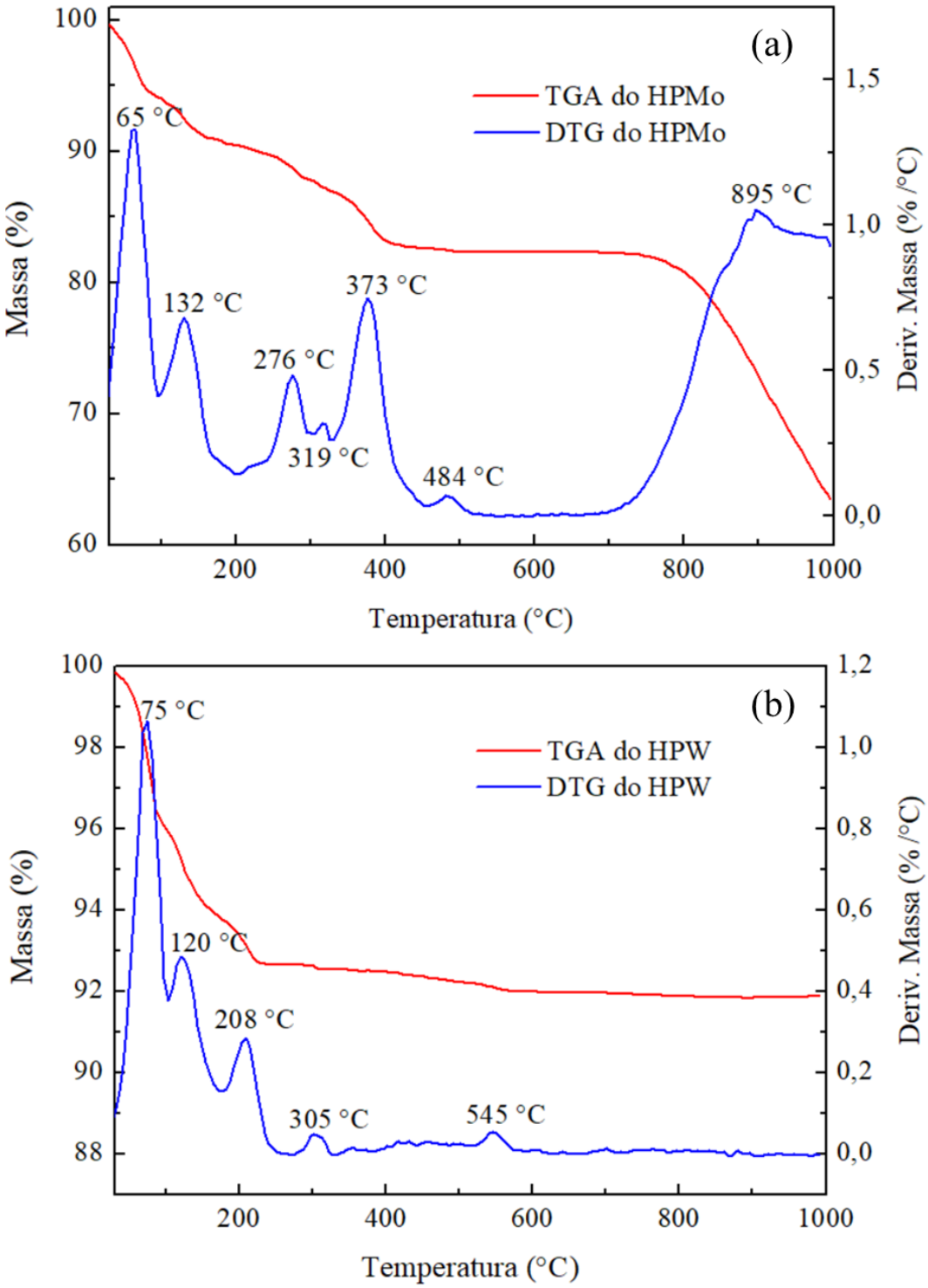
A curva de DTG do HPMo (Figura 5.1a) evidencia cinco etapas principais de perda de massa. Na primeira etapa, correspondente aos picos de 65 ºC e 132 ºC, pode ocorrer a perda de água fisissorvida no material, que também foi observada por Matias (2014). Na segunda etapa, correspondente aos picos de 276 ºC e 319 ºC, pode haver a perda de água de cristalização mantida na estrutura sólida por ligações de hidrogênio, obtendo-se o material anidro (Figura 2.6 R1). Kendell e Browns (2010) apontam que esta etapa pode ocorrer entre 273 e 350 ºC. Na terceira etapa, correspondente ao pico de 373 ºC, pode haver a liberação da água estrutural da estrutura de Keggin e a desprotonação simultânea do ácido (Figura 2.6 R2), o que está de acordo com Kendell e Browns (2010), que apontam que esta etapa pode ocorrer de 350 ºC a 500 ºC. A quarta etapa, correspondente ao pico de 484 ºC, pode estar associada ao início da decomposição do HPMo em P_2O_5 e MoO_3 (Figura 2.6 R3). Segundo Kendell e Browns (2010), esta etapa pode ocorrer acima de 400 ºC e é provavelmente responsável pela desativação do ácido puro. De acordo com Alsalme et al. (2010), a etapa de decomposição da estrutura de Keggin do HPMo em MoO_3 e P_2O_5 ocorre próximo a 495 ºC. Por fim, a quinta etapa, correspondente ao pico de

895 ºC, pode estar associada ao início da volatilização do MoO_3 formado pela decomposição do HPMo, o que está de acordo com o reportado por Sun et al. (2018), que evidenciam o início da volatilização do MoO_3 a partir de 900 ºC.

A Figura 5.1b apresenta a curva de análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) do HPW. Na curva de TGA desta Figura, pode-se notar que a perda de massa total do HPW foi de aproximadamente 7%, ocorrendo até 208 ºC. Pela curva de DTG do HPW (Figura 5.1b), observa-se quatro etapas principais de perda de massa. Na primeira etapa, ocorre a perda de água fisissorvida, correspondente aos picos de 75 ºC e 120 ºC. Esta etapa também foi observada por Tang et al. (2013), em temperaturas abaixo de 100 ºC. A segunda etapa, que segundo Matias (2014), refere-se à formação do ácido anidro com a remoção das moléculas de água da estrutura secundária (Figura 2.7 R1), corresponde ao pico em 208 ºC, o que também foi observado por Tang et al. (2013). Na terceira etapa, correspondente ao pico em 305 ºC, ocorre, de acordo com Matias (2014), a formação do ácido anidrido, com a perda dos prótons ácidos e início da decomposição da estrutura de Keggin (Figura 2.7 R2). Por fim, a quarta etapa, correspondente ao pico em 545 ºC, pode estar associada ao início da decomposição do HPW formando WO_3 e P_2O_5 (Figura 2.7 R3), que segundo Kozhevnikov et al. (2007) e Alsalme et al. (2010), ocorre por volta de 600 ºC.

Comparando as curvas de TGA e DTG do HPW e do HPMo (Figura 5.1), verifica-se que a perda de massa do HPW foi cinco vezes menor que a do HPMo, aproximadamente, e que o HPMo apresenta uma etapa de degradação térmica a mais que o HPW, correspondente a volatilização do óxido MoO_3 que ocorre a 895 ºC. Essas características indicam, portanto, que o HPW apresenta maior estabilidade térmica que o HPMo, principalmente a temperaturas acima de 800 ºC.

Figura 5.1 – Gráfico de análise termogravimétrica (TGA – linha vermelha) e de análise termogravimétrica derivada (DTG – linha azul) do HPMo (a) e do HPW (b).



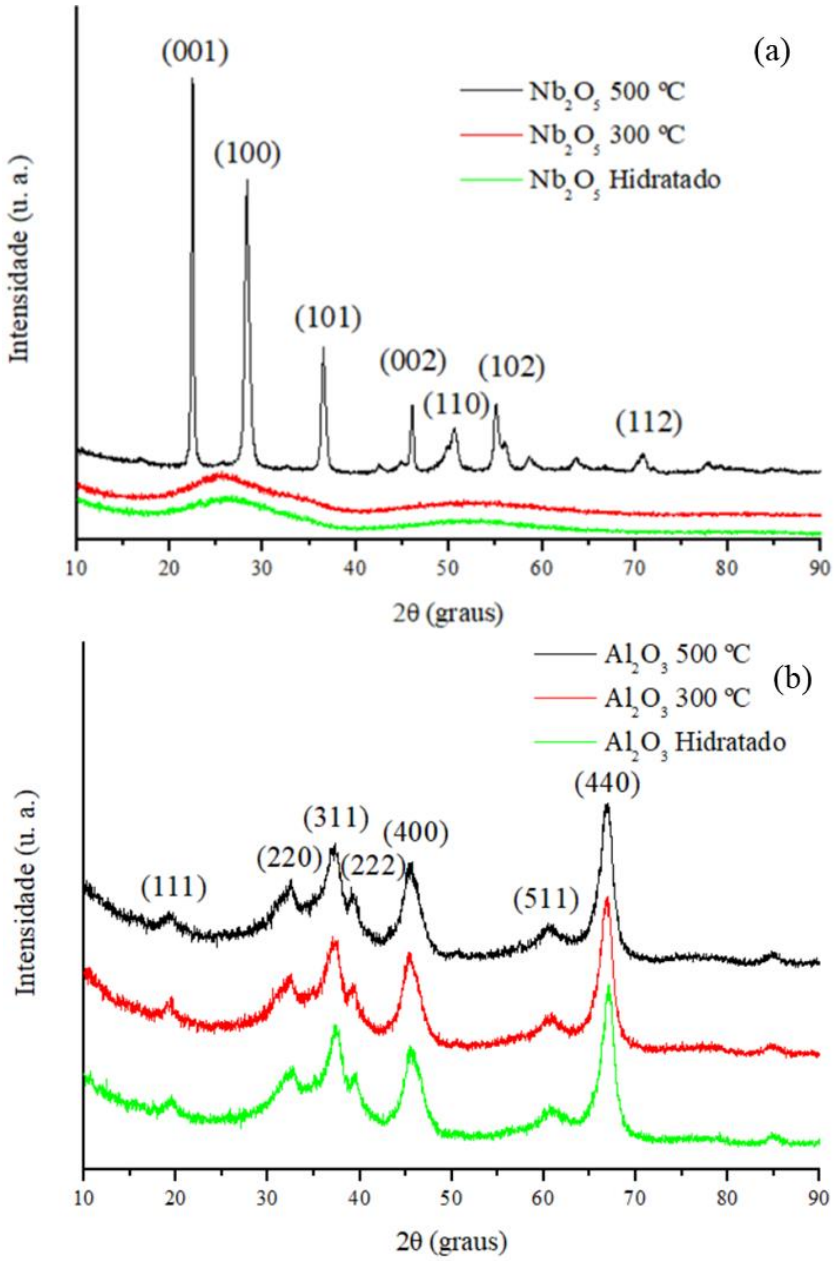
Fonte: Próprio autor.

A estrutura cristalina dos suportes, das fases ativas e dos catalisadores produzidos foi avaliada por técnica de difratometria de raios X (DRX). De acordo com o difratograma apresentado na Figura 5.2a, observa-se que tanto o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) hidratado

quanto o calcinado a 300 ºC apresentam características amorfas, sem picos bem definidos, enquanto que o Nb_2O_5 calcinado a 500 ºC apresenta picos característicos de estrutura cristalina. Resultados semelhantes foram obtidos por Caliman et al. (2010) e Conceição et al. (2017), que também observaram características amorfas para o Nb_2O_5 calcinado a 200 ºC e a 300 ºC, enquanto Liao et al. (2018) observaram características cristalinas para Nb_2O_5 calcinado a 500 ºC e a 600 ºC. Os picos da fase cristalina de Nb_2O_5 calcinado a 500 ºC estão de acordo com a ficha JCPDS-28-0317, que apresenta estrutura pseudohexagonal TT-Nb_2O_5, com planos cristalinos de difração em 2θ: (001) 22°, (100) 28°, (101) 36°, (002) 45°, (110) 50°, (102) 54° e (112) 70° (LIAO et al., 2018). Esta fase cristalina é uma modificação da fase T-Nb_2O_5 ortorrômbica (JCPDS-30-0873), sendo que a fase TT-Nb_2O_5 é considerada uma forma metaestável e menos cristalina que a fase T-Nb_2O_5, a qual é observada com temperaturas de calcinação maiores que 600 ºC (LOPES et al., 2015; FALK, 2017; LIAO et al., 2018; WANG et al., 2019).

Os difratogramas da alumina hidratada e calcinada a 300 e 500 ºC estão apresentados na Figura 5.2b. Ao observar os difratogramas obtidos, nota-se que eles são muito semelhantes, indicando que o Al_2O_3 se manteve na fase cristalina de transição conhecida como γ-alumina, a qual é estável até a temperatura de 900ºC. Ainda na Figura 5.2b, os picos apresentados nos difratogramas das três amostras de alumina estão de acordo com a ficha JCPDS-10-0425 (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016), característicos da formação da ɣ-alumina, com seguintes planos cristalinos de difração em 2θ: (111) 19°, (220) 32°, (311) 37°, (222) 39°, (400) 45°, (511) e 60° e (440) 67°. Resultado semelhante foi observado no trabalho de Barbosa, Barbosa e Rodrigues (2016), que avaliaram as fases de transição da alumina e obtiveram a fase gama pura em temperaturas de 700 a 750 °C.

Figura 5.2 – Difratogramas de raios X dos suportes Nb_2O_5 (a) e Al_2O_3(b) hidratado, calcinado a 300 ºC e a 500 ºC.



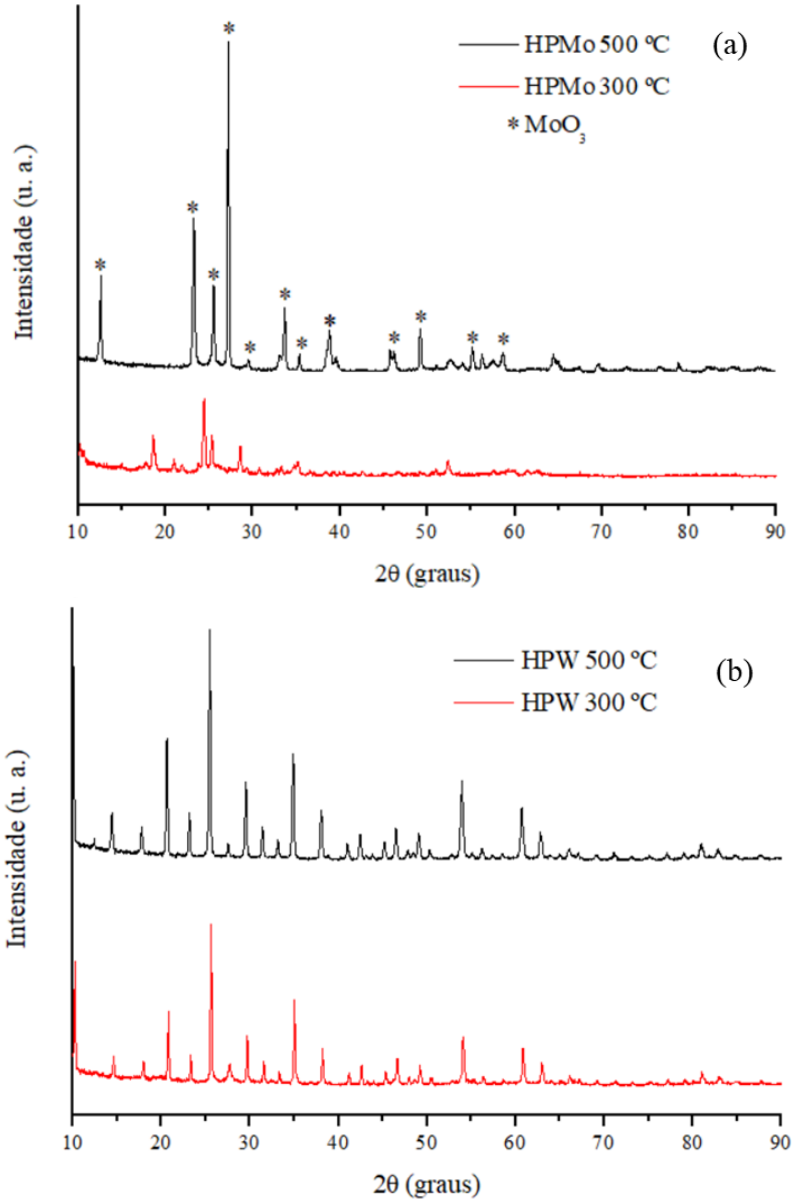
Fonte: Próprio autor.

As fases ativas HPMo e HPW calcinadas a 300 e 500 ºC também foram avaliadas quanto a cristalinidade, conforme mostrado na Figura 5.3. Nesta Figura é possível observar a presença de estrutura cristalina na fase ativa HPMo em ambas as temperaturas de calcinação. Além disso, observa-se que o difratograma do HPMo calcinado a 300 ºC apresenta picos característicos da estrutura de Keggin do HPMo presente no trabalho de Marosi et al. (2000), com sistema cristalino trigonal (2θ = 19°, 20° a 35° e 53°). Enquanto o difratograma da fase ativa calcinada a 500 ºC apresenta picos de acordo com MoO_3 presente no trabalho de Leisegang et al. (2005),

com sistema cristalino ortorrômbico (2θ = 13°, 24°, 26°, 27°, 30°, 34° a 36°, 39° a 41°, 46° a 60). Este comportamento indica que a estrutura de Keggin do HPMo pode começar a sofrer degradação a temperaturas de calcinação próximas a 500 ºC, levando à formação de óxidos. Este resultado está de acordo com o observado por meio da análise termogravimétrica, na qual o pico de 484 ºC, provavelmente está associado ao ínicio da decomposição do HPMo em P_2O_5 e MoO_3. Resultados similares foram obtidos por Marosi et al. (2000), que calcinaram o HPMo a temperaturas de 380 a 460 ºC e notaram que a partir de 440 ºC os difratogramas do HPMo apresentaram picos referentes ao MoO_3.

Para a fase ativa HPW (Figura 5.3b), não foram observadas diferenças significativas entre os difratogramas calcinados a 300 ºC e a 500 ºC. Apesar da literatura apresentar referências que indicam que a decomposição da estrutura de Keggin do HPW ocorre a temperaturas próximas de 500 ºC (MATIAS, 2014; OLIVEIRA; 2007; SCROCCARO, 2009), ambos difratogramas presentes na Figura 5.3 (b) apresentam picos que estão de acordo com o difratograma de referência do HPW (KEGGIN, 1934), não apresentando picos referentes ao WO_3 (VOGT; WOODWARD; HUNTER, 1999). Este resultado está de acordo com o observado por meio da análise termogravimétrica, na qual o início da decomposição do HPW formando WO_3 e P_2O_5 foi observado por volta de 545 ºC. Este comportamento indica que a estrutura de Keggin foi mantida para a temperatura de calcinação de até 500 ºC, apontando que o HPW parece apresentar maior estabilidade térmica do que o HPMo, o qual apresentou formação de óxido MoO_3 após calcinação a 500 ºC.

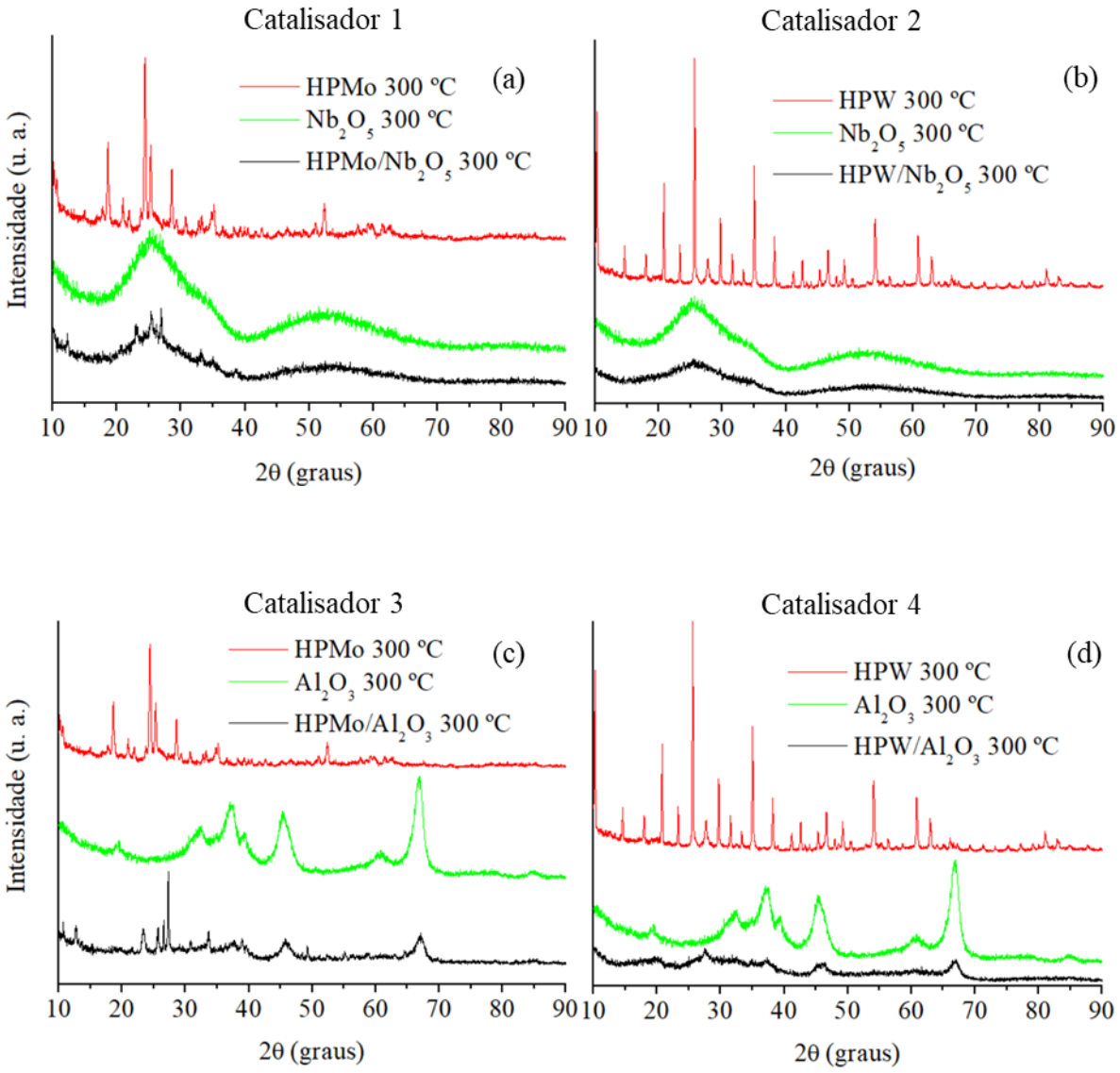
Figura 5.3 – Difratograma de raios X da fase ativa HPMo (a) e HPW (b) calcinado a 300 ºC e a 500 ºC.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores produzidos de acordo com o planejamento experimental Taguchi L_8 (catalisadores 1 a 8) estão apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5. Na Figura 5.4 estão apresentados os difratogramas referentes aos catalisadores 1, 2, 3 e 4, os quais foram calcinados a 300 ºC. Nota-se, nesta Figura, que os difratogramas dos catalisadores 1 e 3 apresentam picos característicos da estrutura de Keggin do HPMo, principalmente no intervalo de 2θ entre 20° e 30°. Este comportamento pode estar relacionado à formação de aglomerados, indicando menor dispersão da fase ativa sobre o suporte (CALIMAN et al., 2010; PACULA et al., 2015; KIRPZA et al., 2018).

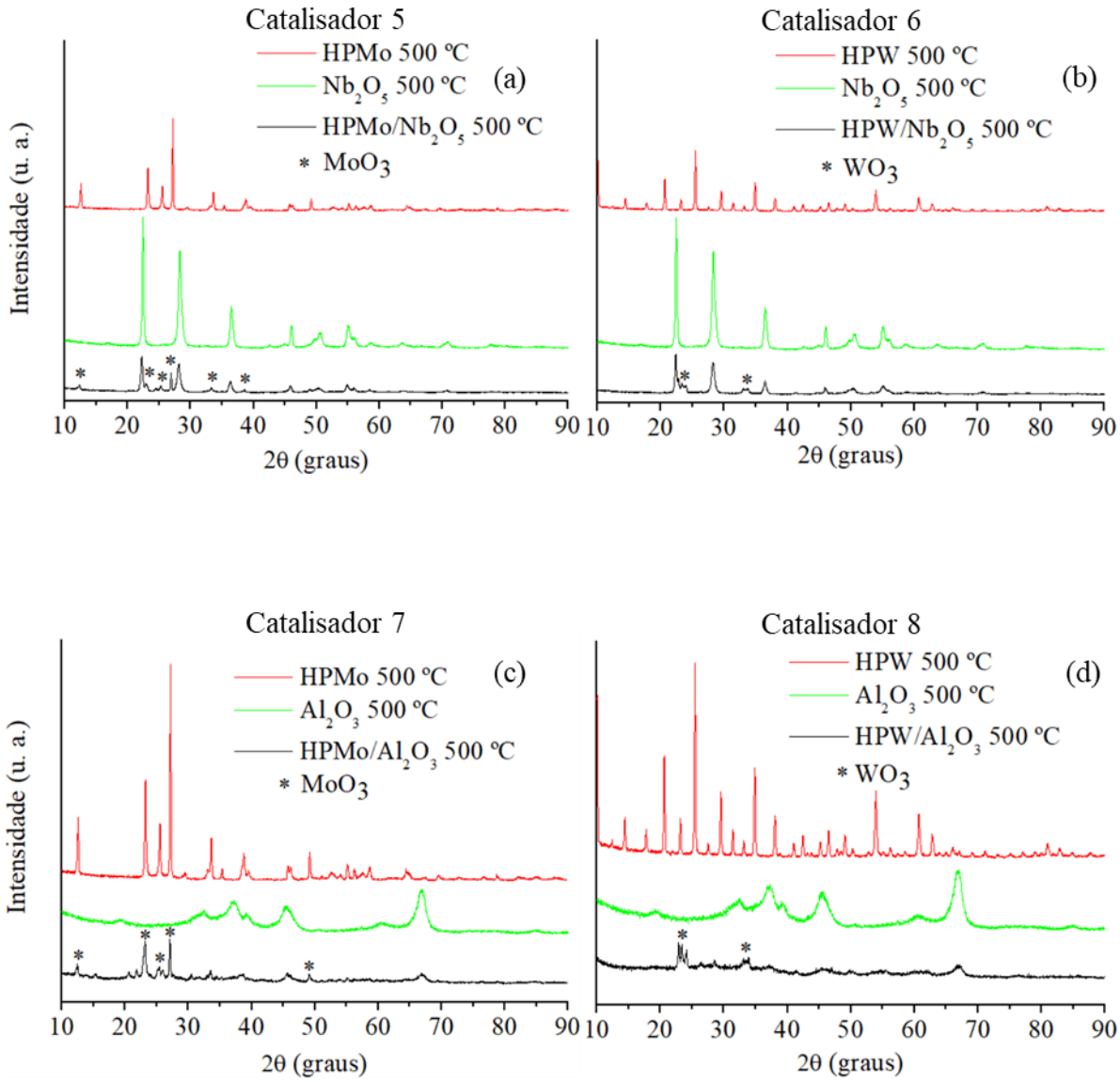
Figura 5.4 – Difratogramas de raios X: (a) do catalisador 1 (HPMo/Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPMo); (b) do catalisador 2 (HPW/ Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPW); (c) do catalisador 3 (HPMo/ Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPMo); (d) do catalisador 4 (HPW/Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPW) todos calcinados a 300 ºC.



Fonte: Próprio autor.

É possível observar ainda nesta Figura 5.4, que os difratogramas dos catalisadores 2 e 4 não apresentam picos referentes a fase ativa, exibindo difratograma similar ao do suporte. Este comportamento evidencia que HPW está bastante disperso na superfície do suporte, sem aglomerações. Resultados semelhantes foram obtidos na literatura. Caliman et al. (2005; 2010) observaram boa dispersão da fase ativa nos difratogramas com até 40% de HPW em Nb_2O_5 e Al_2O_3 calcinados a 200 ºC.

Figura 5.5 – Difratogramas de raios X: (a) do catalisador 5 (HPMo/Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPMo); (b) do catalisador 6 (HPW/ Nb_2O_5), do suporte (Nb_2O_5) e da fase ativa (HPW); (c) do catalisador 7 (HPMo/ Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPMo); (d) do catalisador 8 (HPW/Al_2O_3), do suporte (Al_2O_3) e da fase ativa (HPW) todos calcinados a 500 ºC.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.5 estão apresentados os difratogramas de raios X referentes aos catalisadores calcinados a 500 ºC (catalisadores 5 a 8). É possível observar nesta Figura que os difratogramas dos catalisadores 5 e 7 apresentam picos entre 10° e 15° e 20° e 40°, os quais são picos característicos do óxido de molibdênio (MoO_3) (LEISEGANG et al., 2005), indicando que o HPMo começou a ser degradado durante a calcinação do catalisador. Resultados similares foram obtidos por Wang et al. (2015), em que os autores avaliaram catalisadores produzidos

por impregnação de HPMo em TiO_2 (razão 1:1 m/m) calcinados a temperaturas entre 100 a 500 ºC e observaram que a partir de 400 ºC os catalisadores apresentaram picos referentes ao MoO_3. Além disso, ainda na Figura 5.5, nota-se que os difratogramas dos catalisadores 6 e 8 apresentam picos entre 20° e 25°, e 30° e 35° que não coincidem com o suporte ou a estrutura de Keggin do HPW. Estes picos estão de acordo com os observados para o óxido de tungstênio (WO_3) presentes no trabalho de Vogt, Woodward e Hunter (1999), o que indica que a estrutura do HPW começou a ser degradada a uma temperatura de calcinação de 500 ºC. De fato, este comportamento também foi evidenciado no trabalho de Liu, Wang e Jin (2014). Estes autores avaliaram catalisadores formados por impregnação de HPW em sílica (SBA-15) calcinado a 500 ºC com proporção de HPW no suporte de 50% e observaram que o difratograma do catalisador apresentou picos característicos do WO_3.

Os suportes e os catalisadores também foram caracterizados quanto as propriedades texturais, avaliadas por meio da análise da área específica. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores de área superficial, volume e o diâmetro de poros dos catalisadores e dos suportes calcinados a 300 ºC e 500 ºC. Quanto aos suportes Nb_2O_5 utilizados, foi possível verificar que o aumento da temperatura de calcinação de 300 para 500 ºC, provocou uma redução de aproximadamente 79% na área superficial e de 64% no volume de poros, e um aumento do diâmetro de poros do suporte em cerca de 2,5 vezes. Esta queda pode estar associada à mudança de fase cristalina do Nb_2O_5 de amorfo (300 ºC) para pseudohexagonal (500 ºC). Resultados similares foram reportados por Wang et al. (2019), os quais analisaram a área superficial do Nb_2O_5 calcinado a temperaturas de 300 a 1000 ºC e observaram que sua área reduziu de 100 m²/g para 2 m²/g com o aumento da temperatura de calcinação de 300 ºC para 1000 ºC, devido a formação de uma fase cristalina mais estruturada.

Ainda na Tabela 5.1, com relação ao Al_2O_3, é importante salientar que a estabilidade da área superficial e o volume de poros com o aumento da temperatura de calcinação se deve à utilização de uma alumina comercial previamente calcinada a 1000 ºC. Este resultado está de acordo com o obtido por DRX que aponta que o suporte se manteve na fase γ-alumina para ambas temperaturas de calcinação.

Quanto aos catalisadores, a área superficial específica após a impregnação da fase ativa apresentou reduções que variaram de 32% (para o catalisador 6) a 86% (para o catalisador 3). O volume de poros também variou, havendo reduções que variaram de 4% (para o catalisador 5) a 79% (para o catalisador 2). Para o diâmetro de poros, observou-se que dois catalisadores apresentaram resultados maiores que os suportes: o catalisador 3 com aumento de 30% e o catalisador 5 com aumento de 71%. Este fenômeno pode estar associado a elevada acidez da

fase ativa utilizada (HPMo) que possivelmente atacou os poros do suporte, aumentando o diâmetro dos poros e consequentemente diminuindo a área superficial do catalisador. Para os demais catalisadores, o diâmetro de poros teve reduções que variaram de 2% (para catalisador 8) a 61% (para catalisador 6). Resultados semelhantes são reportados na literatura. Conceição et al. (2017), que trabalharam com 30% de HPMo impregnado em Nb_2O_5, calcinados a 300 ºC, observaram redução de 82% na área especifica e 48% no volume de poros do catalisador, quando comparado ao do suporte. No caso de Gomes, Mendes e Souza (2017), a redução foi de 90% na área específica e 89% no volume de poros do catalisador (HPW/MCM – 41 – aluminosilicatos mesoporosos calcinados a 350 ºC) quando comparada a do suporte (MCM – 41). Estas reduções indicam que a fase ativa está dispersa nos poros do suporte, uma vez que a impregnação promove a ocupação parcial destes poros (CONCEIÇÃO et al., 2017; GOMES; MENDES; SOUZA, 2017).

Tabela 5.1 – Área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores e suportes calcinados a 300 ºC e 500 ºC.

Catalisadores	**Área superficial (m^2/g)**	**Volume total de poros (cm^3/g)**	**Diâmetro médio de poros (nm)**
1 – HPMo/Nb_2O_5 - 300 ºC	37,1	0,10	1,8
2 – HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC	36,1	0,03	3,4
3 – HPMo/Al_2O_3 - 300 ºC	10,2	0,04	7,8
4 – HPW/Al_2O_3 - 300 ºC	41,0	0,05	3,8
5 – HPMo/Nb_2O_5 - 500 ºC	8,2	0,05	16,5
6 – HPW/Nb_2O_5 - 500 ºC	18,5	0,03	3,8
7 – HPMo/Al_2O_3 - 500 ºC	26,6	0,05	3,8
8 – HPW/Al_2O_3 - 500 ºC	35,8	0,07	6,8
Suportes			
Nb_2O_5 - 300 ºC	130,9	0,15	3,8
Nb_2O_5 - 500 ºC	27,3	0,05	9,6
Al_2O_3 - 300 ºC	70,6	0,15	6,0
Al_2O_3 - 500 ºC	70,1	0,16	7,0

Fonte: Próprio autor.

Ainda na Tabela 5.1, foi observada uma redução na área superficial com o aumento da temperatura de calcinação (de 300 para 500 ºC) quando se comparam os catalisadores 1 e 5 (redução de 77%) e também os catalisadores 2 e 6 (redução de 48 %), todos suportados sobre Nb_2O_5. Resultado semelhante também foi notado por Alsalme et al. (2010). Estes autores

trabalharam com 15% de HPW impregnado sobre Nb_2O_5 calcinado a 300 e 500 ºC e observaram que o catalisador HPW/Nb_2O_5, calcinado a 300 ºC, apresentou área superficial de 166 m²/g, enquanto o calcinado a 500 ºC apresentou área superficial de 96 m²/g (redução de 42%).

Os catalisadores 1 e 2, suportados sobre Nb_2O_5 calcinados a 300 ºC, apresentaram áreas específicas próximas às encontradas na literatura. Caliman et al. (2010), que trabalharam com impregnação de 20 a 40% de HPW em Nb_2O_5, calcinados a 200 ºC, obtiveram áreas de 46 a 51 m²/g para os catalisadores, com área inicial do suporte de 122 m²/g. Conceição et al. (2017), que trabalharam com 30% de HPMo impregnado sobre Nb_2O_5, calcinados a 300 ºC, obtiveram área de 30,2 m²/g para o catalisador, com área inicial do suporte de 169,1 m²/g. No caso dos catalisadores 3, 4, 7 e 8, suportados sobre alumina, as áreas específicas obtidas no presente trabalho foram menores do que as encontradas na literatura para catalisadores similares. Liu et al. (2015), que trabalharam com catalisadores com 30% do heteropoliácido HSiW impregnados em Al_2O_3 calcinados a 350 e 550 ºC, obtiveram área específica de 139,8 e 123,9 m²/g, enquanto no presente trabalho, a maior área obtida para catalisadores com alumina foi de 41 m²/g. Este fato pode ser explicado pelo suporte utilizado. Liu et al. (2015) utilizaram suporte de alumina com maior área específica inicial (187,2 m²/g) do que a alumina comercial utilizada neste trabalho (aproximadamente 70 m²/g). Este resultado impacta na área específica dos catalisadores produzidos com estes suportes.

Por fim, os suportes e os catalisadores foram avaliados quanto a acidez superficial, a qual impacta diretamente no desempenho dos catalisadores na reação. Os valores de acidez superficial dos suportes e dos catalisadores obtidos por titulação ácido-base estão presentes na Tabela 5.2, e foram calculados com relação a área superficial. No caso dos suportes, verifica-se que o Nb_2O_5 calcinado a 500 ºC apresenta acidez aproximadamente quatro vezes maior que o mesmo suporte calcinado a 300 ºC. A elevada acidez do Nb_2O_5 calcinado a 500 ºC talvez possa compensar a baixa área específica do material, quase cinco vezes menor que a do Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC (Tabela 5.1). Quanto a alumina, foi possível verificar que, assim como para a área específica e volume de poros, a acidez deste suporte calcinado a 300 ou 500 ºC foi similar.

Quanto aos catalisadores, pode-se verificar que, de forma geral, o grupo de catalisadores com HPMo como fase ativa apresentou maiores valores de acidez por área superficial (172,1 a 601,1 μmol H^+/ m^2) quando comparado ao grupo de catalisadores com HPW como fase ativa (48,8 a 107,0 μmol H^+/ m^2). Este mesmo comportamento foi observado por Shen et al. (2019), que estudaram catalisadores formado por HPW ou HPMo impregnados em sílica mesoporosa SBA-15. Estes autores notaram que a acidez total do catalisador 25% HPMo/SBA-15 foi quase duas vezes maior que a do catalisador 25% HPW/SBA-15.

Tabela 5.2 – Acidez titulável dos catalisadores e suportes.

Catalisador	**Índice de Acidez (µmol H^+/ m^2)**
1 – HPMo/Nb_2O_5 - 300 ºC	196,7 ± 8,3
2 – HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC	107,0 ± 0,5
3 – HPMo/Al_2O_3 - 300 ºC	509,8 ± 3,9
4 – HPW/Al_2O_3 - 300 ºC	49,7 ± 2,4
5 – HPMo/Nb_2O_5 - 500 ºC	601,1 ± 1,3
6 – HPW/Nb_2O_5 - 500 ºC	62,8 ± 0,4
7 – HPMo/Al_2O_3 - 500 ºC	172,1 ± 0,9
8 –HPW/Al_2O_3 - 500 ºC	48,8 ± 1,0
Suportes	
Nb_2O_5 - 300 ºC	46,3 ± 0,4
Nb_2O_5 - 500 ºC	204,9 ± 2,2
Al_2O_3 - 300 ºC	81,1 ± 6,2
Al_2O_3 - 500 ºC	81,8 ± 1,1

Fonte: Próprio autor.

Além disso, foi possível notar que todos os catalisadores produzidos com HPMo obtiveram índice de acidez maior que os suportes, enquanto que para os catalisadores produzidos com HPW, somente o catalisador 2 obteve índice de acidez maior que o do suporte. Este fato pode estar associado a possível interação entre o HPW e o suporte ou a aglomeração de HPW nos mesoporos do suporte e consequente obstrução de seus sítios ativos, reduzindo a acidez dos catalisadores (SHEN et al., 2019).

No caso dos catalisadores 5 e 7, produzidos com HPMo e calcinados a 500 ºC, pode-se verificar que eles apresentaram um dos maiores valores de índice de acidez, apesar de seus difratogramas apontarem o início da formação de óxido MoO_3. O resultado da acidez pode estar associado tanto a acidez do HPMo que não foi decomposto quanto a elevada acidez do óxido MoO_3 formado. Como esta fase ativa apresenta baixa estabilidade térmica e o óxido, elevada acidez, provavelmente os resultados de acidez destes catalisadores estão associados a presença do MoO_3 na superfície do catalisador (ALSALME et al., 2010; ALMEIDA et al., 2014; SHEN et al., 2019).

Diante dos resultados de caracterização expostos, verificou-se que os tipos de fase ativa e suporte, bem como a temperatura de calcinação exerceram grande influência na área superficial, acidez e dispersão dos catalisadores, podendo-se destacar os resultados apresentados pelo catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC. Este catalisador apresentou

elevada dispersão da fase ativa sobre o suporte, além de possuir uma das maiores áreas superficiais e acidez entre os catalisadores produzidos. Apesar destas evidencias, o catalisador de melhor desempenho foi determinado com base nos resultados de rendimento em HMF a partir de glicose na etapa de avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos.

5.2 Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos

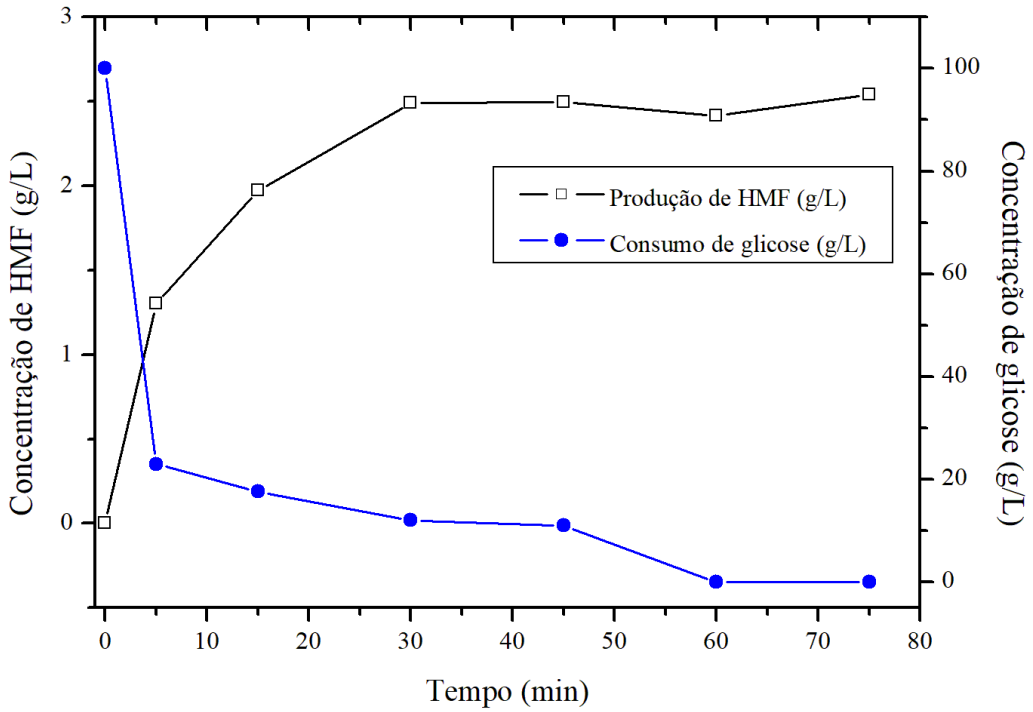
Como etapa inicial da avaliação das condições de preparo dos catalisadores, foi realizado um estudo cinético da reação de produção de HMF a partir de glicose para a determinação do tempo reacional dos catalisadores heteropoliácidos. A cinética foi realizada empregando 1% (m/v) de catalisador HPMo/Nb_2O_5, calcinado a 300 ºC. A temperatura empregada foi de 160 ºC, 100 g/L de glicose e proporção de 1:1 acetona:água (m/m), durante 75 minutos de reação.

De acordo com a Figura 5.6, que apresenta a variação das concentrações de glicose e HMF em função do tempo, verifica-se que após 30 min de reação, a produção de HMF atinge o patamar de 2,5 g/L, e se mantém praticamente constante até o tempo máximo acompanhado de 75 min. Diante disso, os ensaios reacionais foram realizados até 30 minutos nas próximas etapas do trabalho.

Nesta etapa, 8 catalisadores foram produzidos em duplicata, variando-se o suporte (Nb_2O_5 ou Al_2O_3), a fase ativa (HPW ou HPMo) e a temperatura de calcinação (300 ºC ou 500 ºC), de acordo com o planejamento Taguchi L_8 (Tabela 5.3). Os catalisadores produzidos foram avaliados quanto ao desempenho na produção de HMF a partir de glicose em reator Parr de alta pressão, nas seguintes condições experimentais: 100 mL de meio reacional, 160 ºC, 1% (m/v) catalisador, 100 g/L de glicose, proporção de 1:1 acetona:água (m/m) e tempo reacional de 30 minutos.

As variáveis respostas concentração de HMF (g/L), rendimento em HMF (R_{HMF} %), seletividade em HMF (S_{HMF} %) e conversão de glicose (X_{gli}) estão apresentadas na Tabela 5.3. Pode-se verificar que a concentração de HMF variou de 0,5 a 6,6 g/L, o rendimento de 0,7% a 9,5% e a seletividade de 0,9% a 12,6% em condições ainda não otimizadas. Apesar do rendimento máximo de HMF estar abaixo de 10%, a conversão de glicose foi elevada, variando de 65,3% a 93,6%, indicando que houve formação de subprodutos, que podem ser desde humina até ácido levulínico e furfural, sendo que os dois últimos também possuem interesse econômico (HUANG et al., 2018, SWEYGERS et al., 2018).

Figura 5.6 – Cinética de produção de HMF a partir de glicose empregando o catalisador HPMo/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC.



Fonte: Próprio autor.

Os rendimentos obtidos nesta etapa do trabalho, com condições ainda não otimizadas, são semelhantes a alguns trabalhos presentes na literatura. Villanueva e Marzialetti (2018) estudaram a cinética da desidratação da glicose (2,00 g), com 1,00g de catalisador (ZrPO-700), 110 mL de solvente (água), temperatura de 125 ºC e tempo de até 175 min e obtiveram rendimento máximo em HMF de aproximadamente 7%, enquanto a conversão de glicose foi próxima de 20%. Quando testaram carvão ativado carboxilados (AC-FA) como catalisador, sob as mesmas condições anteriores, a conversão de glicose aumentou para quase 60%, enquanto o rendimento em HMF foi desprezível, indicando a obtenção de subprodutos. Zhao et al. (2007) analisaram a produção de HMF a partir de glicose (50 mg), utilizando 500 mg de líquido iônico [EMIM]Cl como solvente e $FeCl_3$ como catalisador, com temperatura de reação de 80 ºC e tempo de 180 min. Estes autores obtiveram rendimento em HMF de 10%, próximo ao obtido no presente trabalho, mesmo utilizando líquido iônico como solvente. Candu et al. (2019) inicialmente trabalharam com produção de HMF a partir de glicose (0,18 g), utilizando água como solvente (5 mL), temperatura de 180 ºC, tempo de reação de 12 h e 0,03 g de Nb (0,02)-Beta zeólita como catalisador. Estes autores reportaram uma seletividade em HMF de 5,6%, com somente 21% de conversão de glicose, resultado abaixo do obtido no presente trabalho. Entretanto, quando os autores passaram a utilizar sistema bifásico (3,5 mL de solução de NaCl

a 20% e 1,5 mL de MIBK) a seletividade aumentou para 20,3% e a conversão de glicose para 97,8%. De fato, além da escolha do catalisador, as condições reacionais como o tipo de solvente são capazes de impactar consideravelmente no rendimento em HMF.

Tabela 5.3 – Resultado do planejamento Taguchi L_8 para o estudo das variáveis de maior influência no preparo dos catalisadores heteropoliácidos.

Condições Experimentais (Fatores e Interações)								**Variáveis Respostas**			
Cat.	**A $T_{calcinação}$ (ºC)**	**B Suporte**	**AB**	**C: Fase ativa**	**AC**	**BC**	**ABC**	**C_{HMF} (g/L)**	**R_{HMF} (%)**	**S_{HMF} (%)**	**X_{Gli} (%)**
1	300	Nb	1	HPMo	1	1	1	2,1	3,0	3,3	92,3
								1,9	2,8	3,0	93,6
2	300	Nb	1	HPW	2	2	2	6,6	9,5	12,6	75,0
								6,6	9,4	12,4	75,7
3	300	Al	2	HPMo	1	2	2	3,1	4,4	4,9	90,3
								2,6	3,7	4,3	85,3
4	300	Al	2	HPW	2	1	1	0,5	0,8	1,1	69,8
								0,6	0,8	1,2	67,2
5	500	Nb	2	HPMo	2	1	2	4,8	6,9	7,5	91,8
								4,9	7,0	7,7	90,7
6	500	Nb	2	HPW	1	2	1	0,5	0,7	1,0	65,3
								0,5	0,8	1,2	66,1
7	500	Al	1	HPMo	2	2	1	5,1	7,3	8,0	91,0
								5,4	7,7	8,7	87,6
8	500	Al	1	HPW	1	1	2	0,5	0,7	0,9	70,6
								0,5	0,7	1,0	68,9

C_{HMF}: Concentração de HMF; R_{HMF}: rendimento em HMF; S_{HMF}: seletividade em HMF; X_{Gli}: Conversão de glicose
Fonte: Próprio autor.

A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações sobre as diferentes respostas avaliadas foram verificadas por meio da análise da variância dos efeitos (ANOVA). As Tabelas 5.4 a 5.7 apresentam os resultados de ANOVA para a concentração de HMF, rendimento em HMF, seletividade em HMF e conversão de glicose, respectivamente. Todas apresentaram elevados coeficientes de correlação (acima de 0,98). As variáveis avaliadas

(temperatura, tipo de suporte e fase ativa do catalisador) foram significativas a um nível de 95% de confiança.

Tabela 5.4 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a concentração de HMF.

C_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	81,82	7	11,69	473,61	0,0001*
Temperatura (A)	0,21	1	0,21	8,58	0,0190*
Suporte (B)	6,05	1	6,05	245,17	0,0001*
Fase Ativa (C)	11,68	1	11,68	473,44	0,0001*
AB	7,83	1	7,83	317,23	0,0001*
AC	32,49	1	32,49	1316,55	0,0001*
BC	13,09	1	13,09	530,53	0,0001*
ABC	10,46	1	10,46	423,74	0,0001*
Erro puro	0,20	8	0,02		
Cor Total	82,02	15			R^2 = 0,9976

* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.5 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre o rendimento em HMF.

R_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	166,82	7	23,83	529,58	0,0000*
Temperatura (A)	0,42	1	0,42	9,39	0,0155*
Suporte (B)	12,25	1	12,25	272,22	0,0000*
Fase Ativa (C)	23,52	1	23,52	522,72	0,0000*
AB	16,00	1	16,00	355,56	0,0000*
AC	66,42	1	66,42	1476,06	0,0000*
BC	27,04	1	27,04	600,89	0,0000*
ABC	21,16	1	21,16	470,22	0,0000*
Erro puro	0,36	8	0,05		
Cor Total	167,18	15			R^2 = 0,9978

* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

A análise estatística apontou que, para as respostas concentração de HMF, rendimento e seletividade em HMF (Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6), as variáveis temperatura de calcinação, tipo de fase ativa, suporte e as interações de segunda ordem (AB, AC, BC) e terceira ordem (ABC), apresentaram efeitos significativos a um nível de 95% de confiança. Para a variável resposta conversão de glicose (Tabela 5.7), a temperatura de calcinação, o tipo de fase ativa, suporte e

as interações de segunda ordem AB e AC também foram significativas a um nível de 95% de confiança.

Tabela 5.6 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a seletividade em HMF.

S_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	249,36	7	35,62	501,82	0,0001*
Temperatura (A)	2,70	1	2,70	38,10	0,0003*
Suporte (B)	21,44	1	21,44	302,06	0,0001*
Fase Ativa (C)	16,03	1	16,03	225,86	0,0001*
AB	27,80	1	27,80	391,58	0,0001*
AC	98,48	1	98,48	1387,31	0,0001*
BC	46,98	1	46,98	661,86	0,0001*
ABC	35,92	1	35,92	505,95	0,0001*
Erro puro	0,57	8	0,07		
Cor Total	249,93	15			R^2 = 0,9977

* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.7 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_8 dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados sobre a conversão de glicose.

X_{Gli}	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	1808,97	7	258,42	81,81	0,0001*
Temperatura (A)	18,64	1	18,64	5,90	0,0413*
Suporte (B)	24,52	1	24,52	7,76	0,0237*
Fase Ativa (C)	1678,91	1	1678,91	531,48	0,0001*
AB	50,00	1	50,00	15,83	0,0041*
AC	17,33	1	17,33	5,49	0,0472*
BC	4,80	1	4,80	1,52	0,2526
ABC	14,76	1	14,76	4,67	0,0626
Erro puro	25,27	8	3,16		
Cor Total	1834,24137	15			R^2 = 0,9862

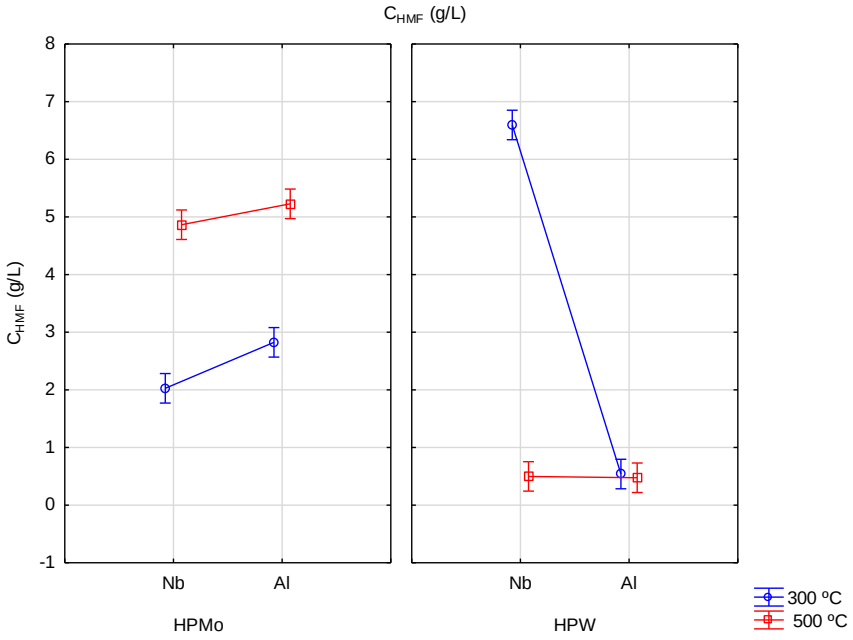
* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Os efeitos das variáveis independentes (temperatura, suporte e fase ativa) sobre as diferentes respostas do planejamento são apresentados nas Figuras 5.7 a 5.10. De acordo com a Figura 5.7, é possível observar os efeitos de interação entre suporte e temperatura para as diferentes fases ativas sobre a concentração de HMF. Nota-se que as maiores concentrações de HMF foram obtidas nas reações em que se utiliza o catalisador preparado com a fase ativa HPW, suportado sobre Nb_2O_5 e calcinado a uma temperatura de 300ºC. Com relação à fase

ativa HPMo nota-se que a temperatura de calcinação de preparo do catalisador apresenta maior influência do que os suportes, entretanto, as concentrações de HMF obtidas nas reações em que se utilizam catalisadores produzidos com HPMo como fase ativa ainda são inferiores àquelas obtidas quando se utiliza HPW como fase ativa. Estes resultados sugerem que o catalisador produzido com a fase ativa HPW é capaz de promover maiores conversões em HMF, entretanto tais concentrações só podem ser alcançadas quando se utiliza Nb_2O_5 como suporte a uma temperatura de calcinação de 300°C.

Os resultados de rendimento e seletividade em HMF (Figura 5.8 e 5.9) apresentam comportamento semelhante ao observado para a concentração de HMF, em que é possível observar maiores seletividades e rendimentos quando o catalisador é preparado em Nb_2O_5 a 300ºC, tendo HPW como fase ativa. Com relação à conversão de glicose, na Figura 5.10 observa-se que é possível obter maiores conversões quando se utiliza o catalisador preparado com a fase ativa HPMo, com pequena influência do suporte e temperatura de calcinação. Como o aumento da conversão não foi acompanhado pelo aumento do rendimento, os catalisadores com fase ativa HPMo tendem a gerar mais subprodutos nas reações, apresentando menor seletividade em HMF.

Figura 5.7 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a concentração de HMF do planejamento Taguchi L_8.

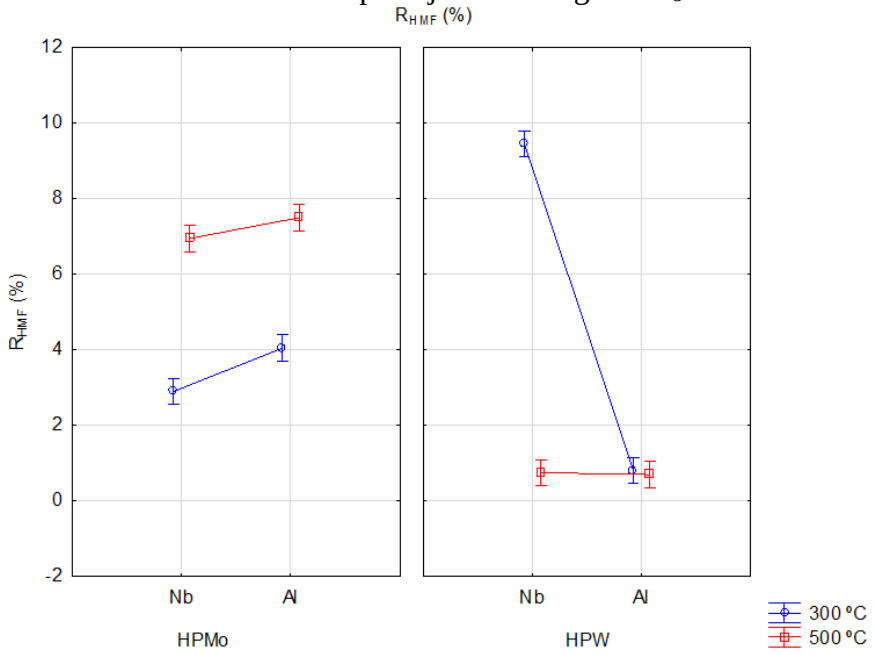


Fonte: Próprio autor.

Os resultados da análise estatística sugerem que os catalisadores preparados com a fase ativa HPW, utilizando Nb_2O_5 como suporte e calcinados a 300ºC apresentaram melhor

desempenho para a obtenção de maiores concentrações, seletividades e rendimentos em HMF nas condições reacionais ainda não otimizadas. Este resultado está de acordo com os obtidos na caracterização dos catalisadores. Os difratogramas de raios X das amostras apontaram que o catalisador com melhor dispersão de fase ativa no suporte foi HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC. Além disso, o catalisador HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC apresentou uma das maiores áreas superficiais e a maior acidez entre os catalisadores produzidos com HPW.

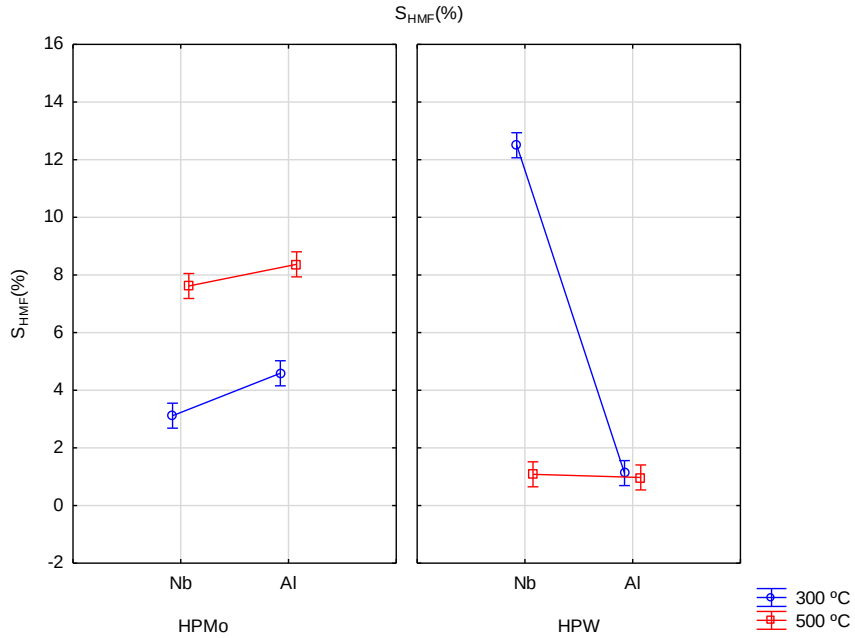
Figura 5.8 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre o rendimento em HMF de acordo com o planejamento Taguchi L_8.



Fonte: Próprio autor.

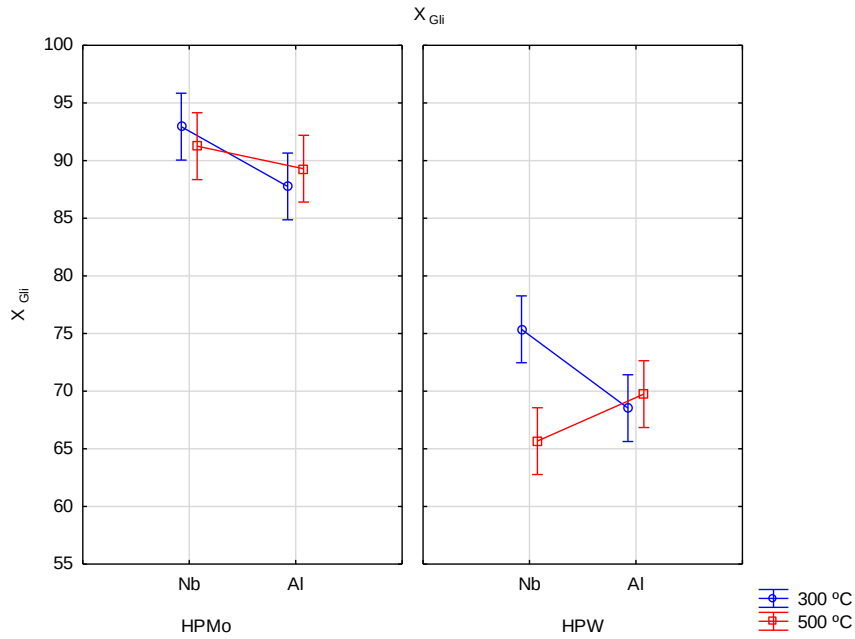
Outros dois catalisadores com resultados que merecem destaque foram os produzidos com HPMo e calcinados a 500 ºC. Estes catalisadores obtiveram os melhores resultados quanto a produção de HMF depois do HPW/Nb_2O_5 e as maiores conversões de glicose, o que está de acordo com a caracterização quanto ao índice de acidez, uma vez que obtiveram um dos maiores resultados. Entretanto, o difratograma destes catalisadores apontou o início de formação de óxido MoO_3, logo, este caso apresenta duas possibilidades: ocorreu pouca decomposição da fase ativa e o HPMo restante conseguiu catalisar a reação; ou o óxido MoO_3 também pode ser utilizado como fase ativa para catalisar a reação de glicose em HMF. Acredita-se que a segunda possibilidade é a mais possível, devido à baixa estabilidade térmica do HPMo e elevada acidez do MoO_3, cuja impregnação em suporte aumenta a acidez do catalisador (ALSALME et al., 2010; ALMEIDA et al., 2014; SHEN et al., 2019).

Figura 5.9 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a seletividade em HMF de acordo com o planejamento Taguchi L_8.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.10 – Efeito de interação entre temperatura e suporte para as diferentes fases ativas sobre a conversão de glicose do planejamento Taguchi L_8.



Fonte: Próprio autor.

Diante do exposto, nesta etapa o catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC foi selecionado como o catalisador de melhor desempenho, o qual foi caracterizado por meio das técnicas de análise termogravimétrica, FTIR e MEV-EDS. Este catalisador foi utilizado na etapa de avaliação das condições reacionais para a produção de HMF a partir de glicose, na

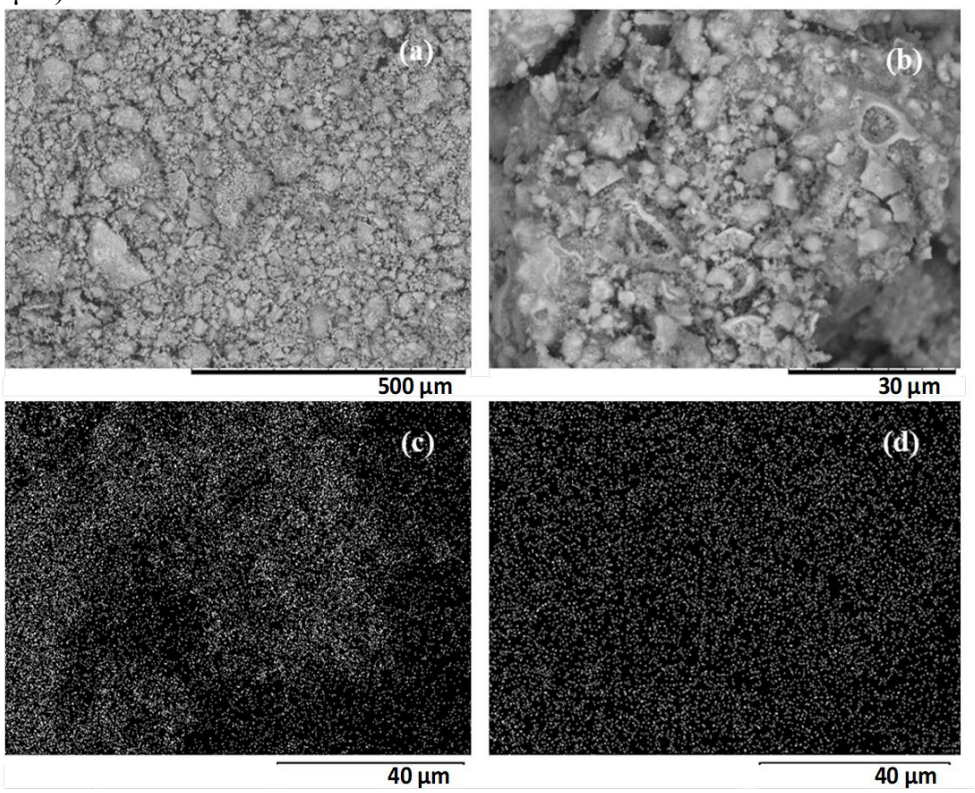
etapa de reciclo, na avaliação e otimização das condições reacionais para a produção de HMF a partir de celulose, bem como na estimativa das constantes cinéticas.

5.3 Caracterização do catalisador de melhor desempenho

O catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC, selecionado como o catalisador de melhor desempenho, foi caracterizado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV – EDS) e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A morfologia e estrutura do catalisador HPW/Nb_2O_5 - 300 ° C e a dispersão do HPW sobre a superfície do pentóxido de nióbio foram investigadas por MEV - EDS. Como pode ser visto na Figura 5.11a, b, este catalisador é composto por cristais não uniformes, com superfície irregular e partículas de vários tamanhos. Não foi possível identificar uma estrutura cristalina predominante neste catalisador, o que era esperado, uma vez que o Nb_2O_5 calcinado a 300 °C exibe uma característica amorfa. De acordo com o mapeamento de emissão de raios X do nióbio e do tungstênio (Figura 5.11c, d), pode-se notar que o heteropoliácido estava altamente disperso na superfície do suporte, sem aglomeração de fase ativa, o que está de acordo com o difratograma de raios X obtido para este catalisador.

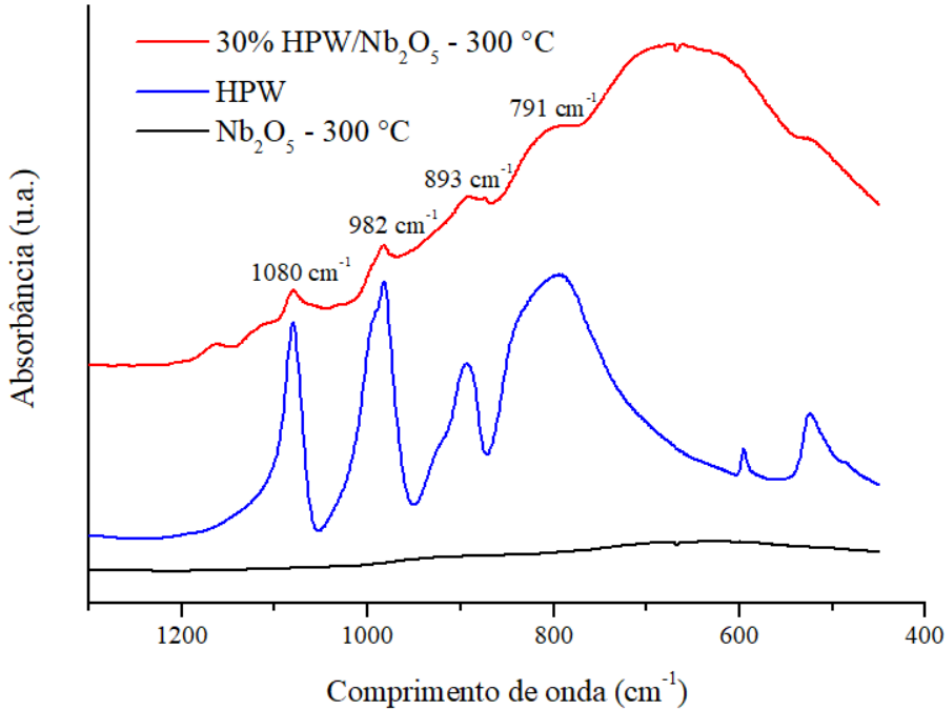
Figura 5.11 – Micrografia do catalisador HPW/Nb_2O_5-300 °C com: (a) ampliação de 200x (barra de escala: 500 μm), (b) ampliação de 2000× (barra de escala: 30 μm), e mapeamento de emissão de raios X do nióbio (c) e do tungstênio (d) obtidos com ampliação de 2000x (barra de escala: 40 μm).



Fonte: Próprio autor.

Para verificar se a estrutura de Keggin do HPW foi mantida após impregnação em Nb_2O_5 seguida de calcinação a 300 °C, empregou-se a análise de FTIR. A Figura 5.12 apresenta o espectro de FTIR do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C, do suporte Nb_2O_5 calcinado a 300 °C e da fase ativa HPW. Ao observar a Figura, pode-se notar a presença de quatro bandas em comprimentos de onda semelhantes nos espectros referentes a fase ativa e ao catalisador, localizadas em: 1080 cm^{-1}, 982 cm^{-1}, 893 cm^{-1} e 791 cm^{-1}. Segundo Caliman et al. (2010), estas bandas são típicas dos ânions de Keggin do HPW ($PW_{12}O_{40}^{-3}$) infravermelho, e estão relacionadas às ligações dos oxigênios presentes no ânion, sendo 1080 cm^{-1} referente a ligação P-$O_{interno}$, 982 cm^{-1} correspondente a ligação W=$O_{terminal}$, 898 cm^{-1} referente a ligação W-$O_{vértice}$-W e a banda de absorção 797 cm^{-1} relacionada a ligação W-O_{aresta}-W. Estes valores podem apresentar ligeira variação dependendo do autor consultado. Liao et al. (2019), por exemplo, apresentam valores de banda de absorção típicos do HPW como sendo: 1071 cm^{-1} (P-O), 972 cm^{-1} (W=O), 902 cm^{-1} (W-O_v-W) e 756 cm^{-1} (W-O_a-W). Shen et al. (2019), por sua vez, apresentam faixas de variação para a maior parte das bandas de absorção: 1080 cm^{-1} (P-$O_{interno}$-W), 976–995 cm^{-1} (W-$O_{terminal}$), 890–900 cm^{-1} (W-$O_{vértice}$-W) e 805–810 cm^{-1} (W-O_{aresta}-W).

Figura 5.12 – Espectros de FTIR do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C, do suporte Nb_2O_5 calcinado a 300 °C e da fase ativa HPW.



Fonte: Próprio autor.

Diante do exposto, pode-se afirmar que a estrutura de Keggin do HPW foi mantida na superfície do suporte Nb_2O_5 mesmo após calcinação a 300 °C, uma vez que o catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C apresenta as quatro bandas de absorção referentes a presença da estrutura de Keggin do HPW, localizadas em 1080 cm^{-1} (P-$O_{interno}$), 982 cm^{-1} (W=$O_{terminal}$), 893 cm^{-1} (W-$O_{vértice}$-W) e 791 cm^{-1} (W-O_{aresta}-W).

5.4 Avaliação das condições reacionais para a conversão de glicose em hidroximetilfurfural

Nesta etapa, as influências das variáveis: temperatura de reação (160 ou 200 ºC), proporção volumétrica acetona:água (50:50 ou 75:25), concentração de glicose (5 ou 10% m/v) e concentração de catalisador (1 ou 5% m/v) foram avaliadas na reação de produção de HMF utilizando o catalisador de melhor desempenho (HPW/Nb_2O_5 calcinado a 300 ºC), agitação de 300 rpm e tempo reacional de 30 min.

As variáveis respostas concentração de HMF (g/L), rendimento em HMF (R_{HMF} %), seletividade em HMF (S_{HMF} %) e conversão de glicose (X_{gli}) obtidas a partir da produção de HMF de acordo com o planejamento Taguchi L_{16} estão apresentadas na Tabela 5.8. Pode-se

verificar que, neste planejamento, os resultados obtidos de produção de HMF foram superiores aos da etapa anterior (item 5.2). A concentração de HMF variou de 4,0 a 22,8 g/L, o rendimento de 7,6% a 40,8% e a seletividade de 8,8% a 43,7%. Assim como na etapa anterior, a conversão de glicose foi elevada, variando de 63,7% a 98,4%, o que pode estar associada a formação de subprodutos. É possível observar ainda que os maiores valores de rendimento e seletividade em HMF foram obtidos no ensaio 2 e 6.

O rendimento em HMF (40,8%) obtido nesta etapa do trabalho, utilizando 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C como catalisador e meio reacional composto por acetona:água foi superior a muitos estudos reportados na literatura utilizando catalisadores heterogêneos. Os estudos realizados por Peela et al. (2019), por exemplo, que analisaram a produção de HMF a partir de glicose (3,33% m/m) em meio reacional bifásico composto por solução aquosa de NaCl e MBIK (2,6:4 m/m), utilizando zeólita como catalisador heterogêneo (HMOR_20) temperatura de 180 ºC e tempo de 60 min, obtiveram rendimento em HMF de 27%. Rendimentos nesta faixa também foram obtidos por Marianou et al. (2018) (27,5%) e García-Sancho et al. (2017) (23%), sendo que ambos trabalharam com sistema bifásicos (água:DMSO e solução aquosa de $CaCl_2$ e MBIK, respectivamente) e catalisadores heterogêneos formados a partir de gama alumina (Sn/γ -Al_2O_3 e γ-Al_2O_3 ácida), com temperaturas de 150 e 175 ºC e tempo reacional de 60 e 15 min, respectivamente.

Estudos que utilizaram meio reacional composto por solvente orgânico puro e líquido iônico, como Zhang, Y., Zhang, J. e Su (2015) e Hou et al. (2019), também obtiveram rendimentos em HMF menores que os apresentados neste trabalho. Zhang, Y., Zhang, J. e Su (2015) estudaram a aplicação do catalisador óxido de grafeno-Fe_2O_3 na produção de HMF a partir de glicose (18% m/v) com meio reacional composto por DMSO, temperatura de 140 ºC, tempo de 240 min e obtiveram rendimento em HMF de 16%. Hou et al. (2019), por sua vez, obtiveram rendimento em HMF de 36%, utilizando alumina tratada com NaOH como catalisador e líquido iônico EMIMCl como meio reacional na produção de HMF a partir de glicose (10% m/m), com temperatura de 140 ºC e tempo de 120 min.

Teimouri et al. (2015), que usaram catalisador nano-POM^a/nano-ZrO_2/nano-γ-Al_2O_3 e o mesmo solvente presente neste trabalho (acetona:água), alcançaram rendimento menor em HMF (34,6%), mesmo utilizando maior temperatura (190 ºC) e tempo (240 min) e menor concentração de glicose (0,4% m/v). Huang et al. (2018), que usaram o mesmo tempo (30 min) e temperatura (160 ºC) do presente trabalho, mas solvente (água/γ-valerolactona - GLV) e catalisador (S-TsC- carvão ativo sulfonado) diferentes, também obtiveram rendimento menor

em HMF (27,8%). Os resultados do presente trabalho também foram superiores aos obtidos por Jiménez-Morales et al. (2014), que trabalharam com produção de HMF a partir de glicose (30 g/L) em meio reacional água:MIBK (1:2,3 v/v), temperatura de 175 ºC, tempo de 150 min e 1% m/v de catalisador (ZrO_2/sílica), obtendo rendimento de 23%.

Shahangi, Chermahini e Saraji (2018), Shen et al. (2016), Zhang et al. (2019) e Moreno-Recio, Santamaría-González e Maireles-Torres (2016) obtiveram rendimento em HMF (39%, 40,2%, 41,5%, 42%, respectivamente) similares ao alcançado neste trabalho. Entretanto, todos estes estudos utilizaram condições reacionais mais drásticas, como maior temperatura e/ou tempo. Shahangi, Chermahini e Saraji (2018) produziram HMF aplicando aluminosilicato como catalisador e DMSO como solvente, com temperatura de 170 ºC e tempo de 120 min. Shen et al. (2016) utilizaram sistema bifásico de água/GLV e catalisador SO_4^{2-}/ In_2O_3-ATP para produzir HMF, com temperatura de 180 ºC e tempo de 60 min. Zhang et al. (2019) também utilizaram água/GLV como solvente na obtenção de HMF, mas usaram uma resina ácida (Al-SPFR) como catalisador, com temperatura de 180 ºC e tempo de 50 min. Por fim, Moreno-Recio, Santamaría-González e Maireles-Torres (2016) utilizou zeólita como catalisador e solução aquosa de NaCl e MBIK, com temperatura de 195 ºC e tempo de 30 min. Diante do exposto, verifica-se que mesmo utilizando meio composto por acetona e água, o presente estudo alcançou rendimentos de HMF equivalentes ou superiores aos reportados na literatura, mas com condições reacionais mais brandas.

Tabela 5.8 – Resultados do planejamento Taguchi L_{16} para avaliação das condições reacionais para a conversão de glicose em hidroximetilfurfural.

	Condições Experimentais (Fatores e Interações)															Variáveis Respostas			
Exp.	**A $T_{reação}$ (ºC)**	**B Acetona: Água**	**AB**	**C C_{Gli} (%m/v)**	**AC**	**BC**	**CE**	**D Cat. (%m/v)**	**AD**	**BD**	**CE**	**CD**	**BE**	**AE**	**E**	**C_{HMF} (g/L)**	**R_{HMF} (%)**	**S_{HMF} (%)**	**X_{Gli} (%)**
1	160	50:50	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5,4	15,4	21,6	71,3
2	160	50:50	1	5	1	1	1	5	2	2	2	2	2	2	2	14,3	40,8	43,7	93,3
3	160	50:50	1	10	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	6,1	8,8	13,7	63,7
4	160	50:50	1	10	2	2	2	5	2	2	2	1	1	1	1	21,1	30,1	34,9	86,1
5	160	75:25	2	5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	6,1	17,5	21,6	80,9
6	160	75:25	2	5	1	2	2	5	2	1	1	2	2	1	1	14,2	40,5	43,4	93,3
7	160	75:25	2	10	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	5,3	7,6	11,8	63,9
8	160	75:25	2	10	2	1	1	5	2	1	1	1	1	2	2	22,8	32,6	37,1	88,0
9	200	50:50	2	5	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	4,0	11,5	11,8	97,4
10	200	50:50	2	5	2	1	2	5	1	2	1	2	1	2	1	5,0	14,2	14,5	97,9
11	200	50:50	2	10	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	5,9	8,5	8,8	96,0
12	200	50:50	2	10	1	2	1	5	1	2	1	1	2	1	2	6,9	9,8	10,0	98,4
13	200	75:25	1	5	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	7,3	20,8	21,6	95,9
14	200	75:25	1	5	2	2	1	5	1	1	2	2	1	1	2	4,9	14,0	14,5	96,4
15	200	75:25	1	10	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	13,1	18,8	25,7	73,0
16	200	75:25	1	10	1	1	2	5	1	1	2	1	2	2	1	11,9	17,0	19,8	85,5

E: Coluna para estimativa do erro; C_{HMF}: Concentração de HMF; R_{HMF}: rendimento em HMF; S_{HMF}: seletividade em HMF; X_{Gli}: Conversão de glicose

Fonte: Próprio autor.

A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações sobre as diferentes respostas avaliadas no planejamento Taguchi L_{16} foram verificadas por meio da análise da variância dos efeitos (ANOVA). As Tabelas 5.9 a 5.12 apresentam os resultados de ANOVA para a concentração de HMF, rendimento e seletividade em HMF e conversão de glicose, respectivamente. Os coeficientes de correlação obtidos foram acima de 95% para todas as respostas.

Tabela 5.9 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a concentração de HMF.

C_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
$T_{reação}$ (A)	82,53	1	82,53	18,18	0,008*
Acetona:Água (B)	17,89	1	17,89	3,94	0,104
$C_{glicose}$ (C)	64,07	1	64,07	14,11	0,013*
$C_{catalisador}$ (D)	142,32	1	142,32	31,35	0,003*
AB	11,96	1	11,96	2,63	0,165
AC	0,11	1	0,11	0,02	0,881
AD	163,41	1	163,41	36,00	0,002*
BC	5,45	1	5,45	1,20	0,323
BD	0,89	1	0,89	0,20	0,676
CD	17,27	1	17,27	3,80	0,109
Resíduo	22,70	5	4,54		
Cor Total	528,60	15			R^2 = 0,9571

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

A análise estatística apontou que, para a resposta concentração de HMF (Tabela 5.9), as variáveis temperatura de reação, concentração de glicose e de catalisador e a interação de segunda ordem AD, apresentaram efeitos significativos a um nível de 95% de confiança. No caso do rendimento em HMF (Tabela 5.10), todas os fatores principais (temperatura de reação, proporção volumétrica acetona:água, concentração de glicose e de catalisador), além das interações de segunda ordem AC e AD apresentaram efeitos significativos ao mesmo nível de confiança. Para a resposta seletividade em HMF (Tabela 5.11), a temperatura de reação, a proporção volumétrica acetona:água, a concentração de catalisador e as interações de segunda ordem AB, AC e AD, foram significativas, enquanto que, para a conversão de glicose (Tabela 5.12), a temperatura de reação, a concentração de glicose e de catalisador e as interações de segunda ordem AB e AD apresentaram efeitos significativos a um nível de 95% de confiança. Portanto, verificou-se que os fatores principais temperatura de reação e concentração de

catalisador, bem como a interação AD foram significativas a um nível de 95% de confiança para todas as variáveis respostas analisadas.

Tabela 5.10 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre o rendimento em HMF.

R_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
$T_{reação}$ (A)	387,78	1	387,78	67,88	0,000*
Acetona:Água (B)	54,92	1	54,92	9,61	0,027*
$C_{glicose}$ (C)	107,83	1	107,83	18,87	0,007*
$C_{catalisador}$ (D)	509,93	1	509,93	89,25	0,000*
AB	34,26	1	34,26	6,00	0,058
AC	51,75	1	51,75	9,06	0,030*
AD	615,00	1	615,00	107,65	0,000*
BC	3,87	1	3,87	0,68	0,448
BD	7,99	1	7,99	1,40	0,290
CD	0,16	1	0,16	0,03	0,874
Resíduo	28,57	5	5,71		
Cor Total	1802,06	15			R^2 = 0,9841

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.11 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a seletividade em HMF.

S_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
$T_{reação}$ (A)	639,40	1	639,40	68,01	0,000*
Acetona:Água (B)	83,56	1	83,56	8,89	0,031*
$C_{glicose}$ (C)	59,36	1	59,36	6,31	0,054
$C_{catalisador}$ (D)	412,81	1	412,81	43,91	0,001*
AB	84,05	1	84,05	8,94	0,030*
AC	74,97	1	74,97	7,98	0,037*
AD	616,77	1	616,77	65,61	0,000*
BC	18,73	1	18,73	1,99	0,217
BD	10,77	1	10,77	1,15	0,333
CD	0,32	1	0,32	0,03	0,860
Resíduo	47,01	5	9,40		
Cor Total	2047,74	15			R^2 = 0,9770

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.12 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a glicose sobre a conversão de glicose.

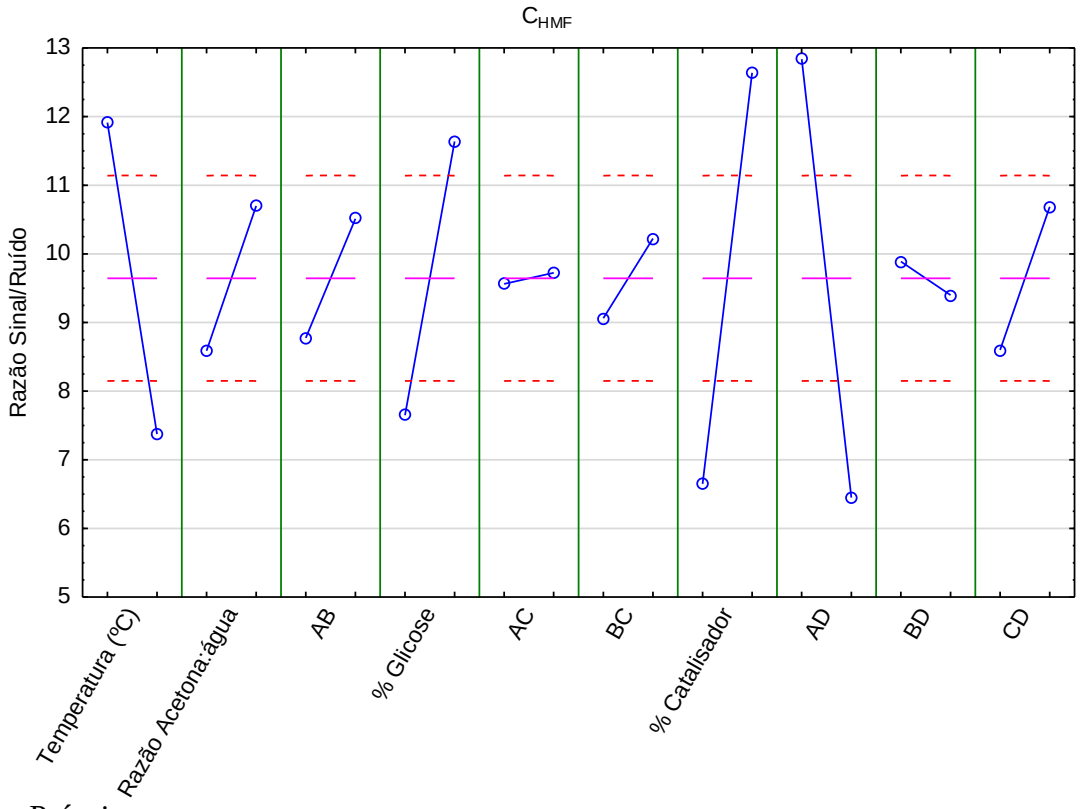
X_{Gli}	SQ	GL	MQ	F	p
$T_{reação}$ (A)	625,68	1	625,68	34,95	0,002*
Acetona:Água (B)	46,37	1	46,37	2,59	0,168
$C_{glicose}$ (C)	321,47	1	321,47	17,96	0,008*
$C_{catalisador}$ (D)	582,79	1	582,79	32,56	0,002*
AB	159,71	1	159,71	8,92	0,031*
AC	0,38	1	0,38	0,02	0,889
AD	264,39	1	264,39	14,77	0,012*
BC	101,86	1	101,86	5,69	0,063
BD	0,30	1	0,30	0,02	0,902
CD	42,38	1	42,38	2,37	0,185
Resíduo	89,51	5	17,90		
Cor Total	2234,82	15			R^2 = 0,9599

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

Os efeitos dos fatores temperatura de reação, proporção volumétrica acetona:água, concentração de glicose e de catalisador sobre o sinal/ruído (S/N) das diferentes respostas do planejamento são apresentados nas Figuras 5.13 a 5.16. De acordo com a Figura 5.13, verifica-se que as maiores concentrações em HMF são obtidas quando a temperatura da reação está no nível baixo (160 °C), e os demais fatores no nível alto (concentração de glicose 10% m/v e concentração de catalisador 5% m/v), sendo que a proporção volumétrica acetona:água não apresentou influência dentro da faixa de variação estudada.

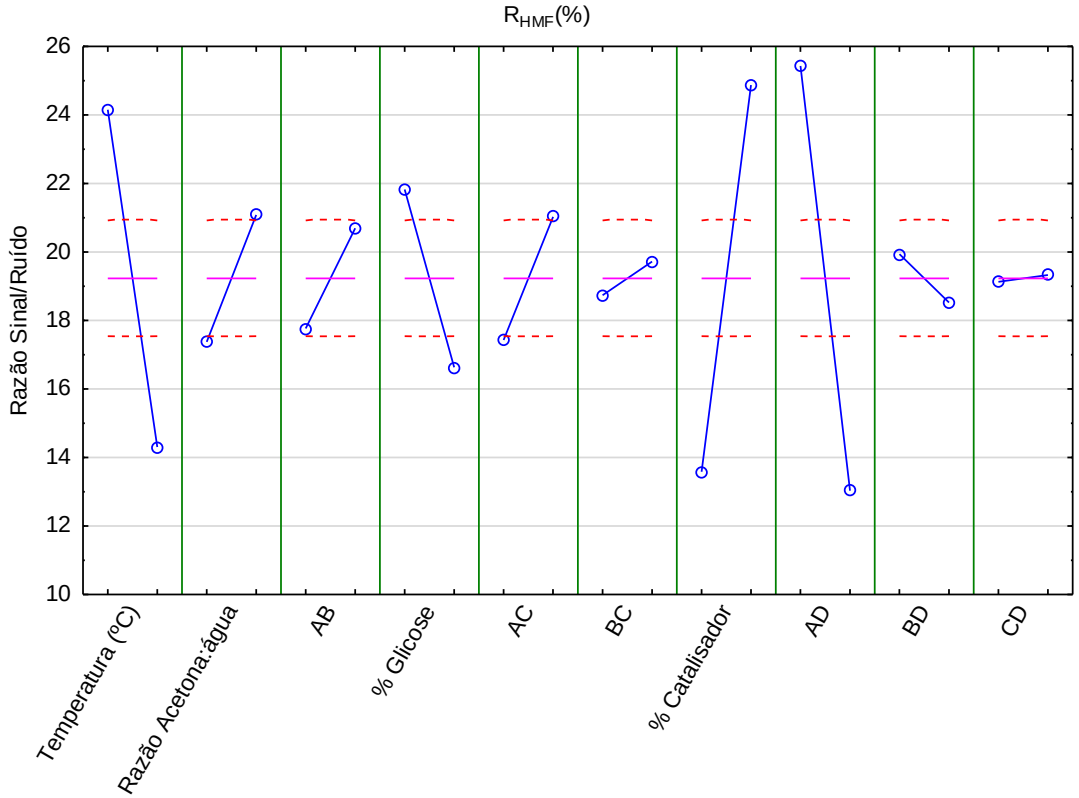
Quanto aos efeitos do rendimento em HMF (Figura 5.14), é possível notar que as maiores porcentagens são obtidas quando a temperatura da reação e a concentração de glicose estão no nível baixo (temperatura de 160 °C e concentração de glicose 5% m/v) e a proporção volumétrica acetona:água, bem como a concentração de catalisador estão no nível alto (75:25 e 5 % m/v, respectivamente). Para a seletividade em HMF (Figura 5.15), verifica-se que os melhores resultados são obtidos quando a temperatura da reação está no nível baixo (160 °C) e a proporção volumétrica acetona:água e concentração de catalisador estão no nível alto (75:25 e 5 % m/v), sendo que a concentração de glicose não apresentou influência para esta resposta dentro da faixa de variação avaliada.

Figura 5.13 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da concentração de HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose.



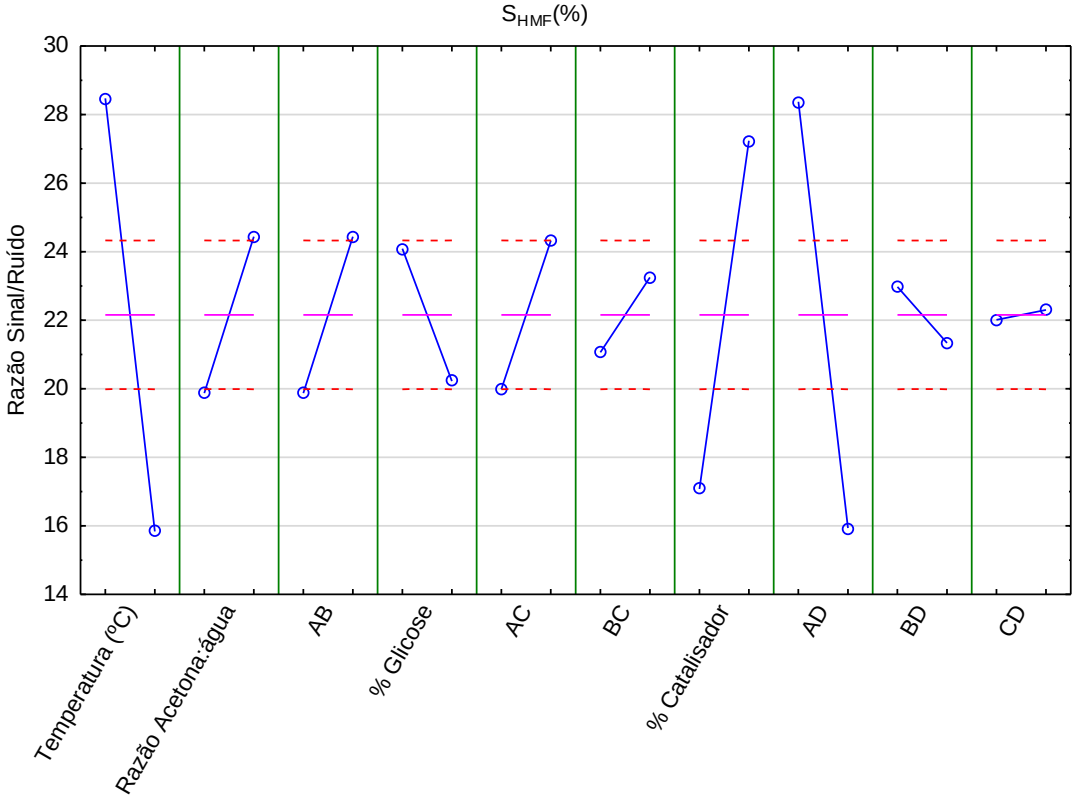
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.14 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) do rendimento em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose.



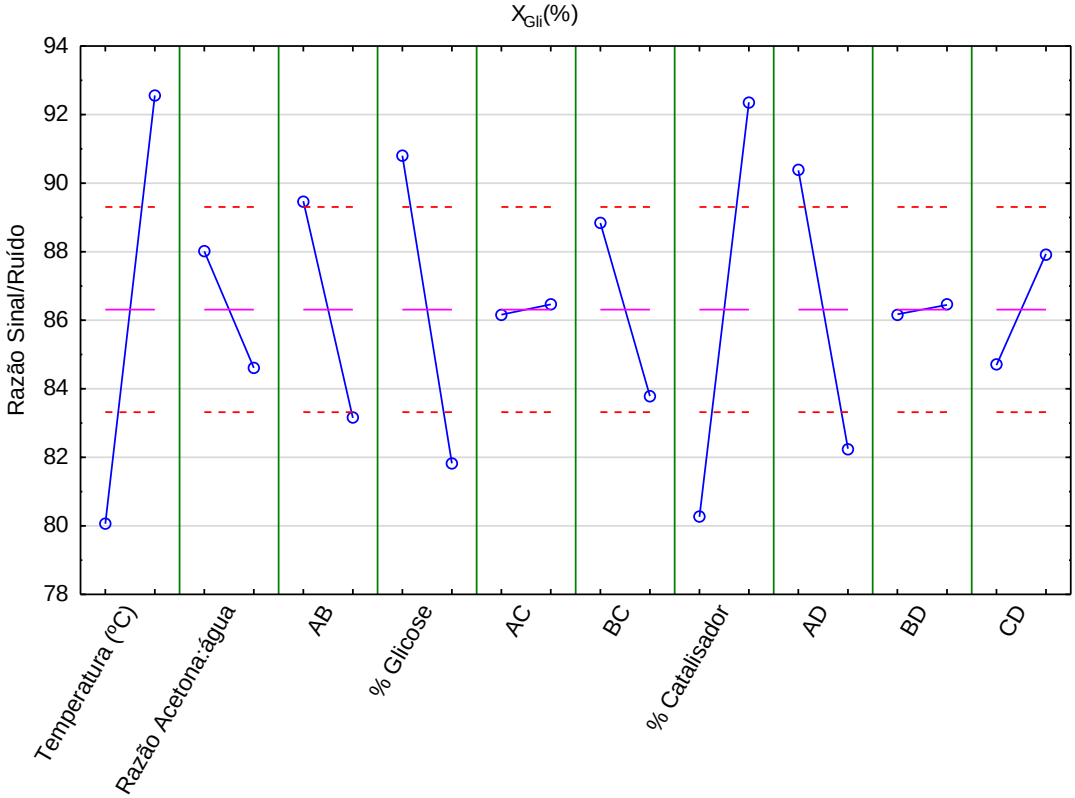
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.15 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da seletividade em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da glicose.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.16 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da conversão de glicose do planejamento Taguchi L_{16} da glicose.



Fonte: Próprio autor.

Por fim, com relação a conversão de glicose (Figura 5.16), nota-se que maiores conversões podem ser obtidas quando a temperatura e a concentração do catalisador estão no nível alto (200 °C e 5% m/v, respectivamente) e a concentração de glicose está no nível baixo (5% m/v), enquanto a proporção acetona:água não foi significativa dentro da faixa de variação estudada. A conversão de glicose é a única resposta na qual a utilização de maior temperatura apresenta melhor resultado, para todas as outras o melhor resultado é obtido com a utilização de menor temperatura. Dessa forma, pode-se afirmar que a glicose é mais convertida em maior temperatura, o que pode estar associado a formação de subprodutos.

Diante dos resultados da análise estatística, considerando que o objetivo da avaliação das condições reacionais é obter maior rendimento e seletividade, verifica-se que a condição de melhor ajuste para a produção de HMF é temperatura de 160 °C, proporção volumétrica acetona:água 75:25 e concentração de glicose e de catalisador de 5% m/v. Estas condições correspondem ao ensaio 6, o qual apresentou rendimento em HMF de 40,5% e seletividade de 43,4%. Resultados bastante próximos foram obtidos no ensaio 2 (rendimento de 40,8% e seletividade de 43,7%), o que indica que quando se combina a temperatura de 160 °C e a concentração de glicose e de catalisador de 5% m/v, a proporção volumétrica acetona:água não apresenta influência no rendimento e na seletividade em HMF. Assim sendo, visando obter um meio reacional com a menor quantidade possível de solvente orgânico, optou-se por selecionar a proporção volumétrica acetona:água de 50:50. Portanto, nesta etapa, a condição reacional capaz de proporcionar as maiores produções de HMF para esta avaliação corresponde a uma temperatura de 160 °C, proporção volumétrica acetona:água de 50:50 e concentração de glicose e de catalisador de 5% m/v. Esta condição reacional foi empregada na etapa de avaliação da estabilidade do catalisador por meio de teste de reciclo.

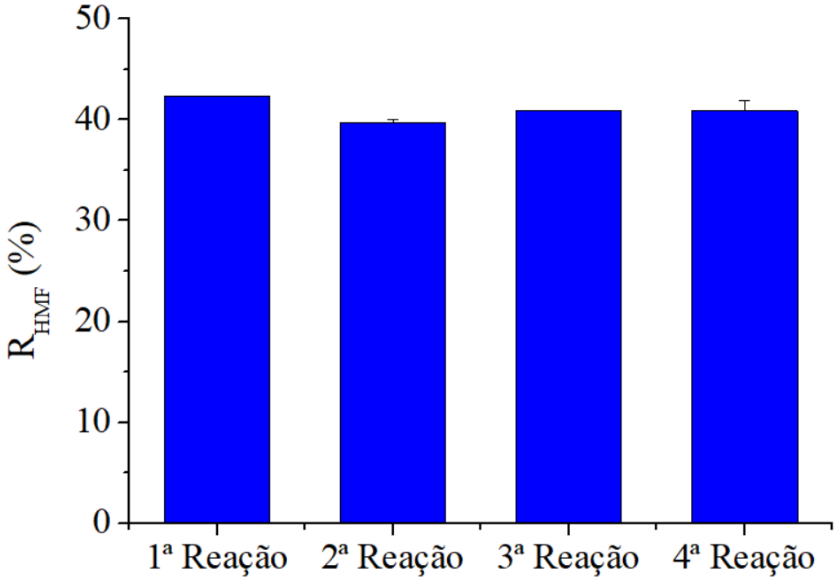
5.5 Teste de reciclo do catalisador de melhor desempenho

A estabilidade do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC foi avaliada por meio do seu reaproveitamento com a execução de quatro reações consecutivas utilizando a melhor condição reacional obtida na etapa anterior (temperatura de 160 °C, proporção volumétrica acetona:água de 50:50, concentração de glicose e de catalisador de 5% m/v, 300 rpm e tempo de reação de 30 min). O rendimento em HMF obtido nas reações de reciclo está apresentado na Figura 5.17. Nesta Figura é possível observar que os valores de rendimento em HMF (42,3; 39,7; 40,9 e

40,9%), obtidos nas quatro reações consecutivas, foram bastante próximos entre si, sugerindo que o processo de calcinação executado após cada reação se mostrou promissor para a remoção de resíduos orgânicos (huminas), os quais poderiam estar aderidos aos sítios ativos do catalisador. Resultados semelhantes foram obtidos por Candu et al. (2019), que também conseguiram manter a produção de HMF a partir de glicose constante após sucessivas reações a 180 ºC, em meio bifásico composto por solução aquosa de NaCl:MIBK, utilizando calcinação a 450 ºC para recuperar o catalisador Nb(0,05)-Beta 18. Estes autores, por meio de análise termogravimétrica (TGA), verificaram que a humina, responsável pela desativação do catalisador, correspondia a 56,4% da massa do catalisador após ser utilizado na reação de conversão de glicose em HMF, e que o processo de calcinação também foi promissor na recuperação do catalisador utilizado no estudo.

Desta forma, estes resultados indicam que o catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC possui elevada estabilidade no meio reacional e boa reciclabilidade, podendo ser utilizado em pelo menos quatro reações consecutivas sem perda de rendimento, o que confirma a eficácia deste catalisador na produção de HMF a partir de glicose.

Figura 5.17 – Desempenho do catalisador 30% HPW/Nb_2O_5 - 300 ºC em quatro reações consecutivas do teste de reciclo.



Fonte: Próprio autor.

5.6 Avaliação das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural

Com o objetivo de se utilizar diretamente a celulose como matéria-prima para a produção de hidroximetilfurfural, nesta etapa do trabalho foram avaliadas as condições reacionais capazes de influenciar na produção HMF a partir de celulose microcristalina.

Desta forma, as influências das variáveis: temperatura de reação (160 ou 200 ºC), proporção volumétrica acetona:água (50:50 ou 75:25), concentração de celulose (5 ou 10% m/v) e concentração de catalisador (1 ou 5% m/v) foram avaliadas por meio de um planejamento experimental Taguchi L_{16}, tendo como variáveis respostas a concentração (C_{HMF} g/L) e o rendimento em HMF (R_{HMF} %), conforme mostrado na Tabela 5.13. Neste estudo foram alcançadas concentrações máximas de HMF de até 16,0 g/L e rendimento máximo de 20,6%, sendo que os melhores resultados foram obtidos no ensaio 16, onde todos os fatores estudados estiveram no nível alto (temperatura de reação de 200 ºC, proporção volumétrica acetona:água de 75:25, concentração de celulose de 10% m/v, concentração de catalisador de 5% m/v, agitação de 300 rpm e tempo reacional de 30 min).

Pode-se verificar também que os resultados obtidos por meio deste estudo, de forma geral, foram inferiores aos obtidos no planejamento utilizando glicose (item 5.4), uma vez que a produção de HMF a partir de celulose apresenta uma etapa adicional de reação (hidrólise da celulose em glicose), o que dificulta ainda mais o processo. Além disso, pode-se notar que a produção de HMF a temperatura de 160 ºC, foi bastante reduzida, sendo nula para alguns ensaios, indicando que a temperatura da reação apresenta grande influência na produção de HMF a partir de celulose.

O rendimento obtido no presente trabalho para a produção de HMF a partir de celulose (20,6%), utilizando 30% HPW/Nb_2O_5 – 300 °C como catalisador e meio reacional composto por acetona:água, foi superior a estudos reportados na literatura utilizando catalisadores heterogêneos. Jing et al. (2018), estudaram a produção de HMF a partir de celulose (2% m/v) sob a mesma temperatura usada no presente trabalho (200 ºC), utilizando TiO_2/ZrO_2 como catalisador, tempo reacional de 50 min e meio bifásico composto por solução aquosa de NaCl/THF (1:4 v/v), e obtiveram aproximadamente 16% de rendimento em HMF. Yang et al. (2015) obtiveram rendimentos ainda menores (11%) na produção de HMF a partir de celulose (8% m/v). Estes autores utilizaram catalisador SO_4^{2-}/SnO_2, temperatura de 190 °C, em meio aquoso e tempo de 210 min, o que corresponde a um tempo sete vezes maior que o utilizado no

presente trabalho (30 min). Kawamura et al. (2017), por sua vez, utilizaram WO_3 para obtenção de HMF a partir de celulose também em meio aquoso, e avaliaram o tempo de reação de 60 a 180 min e a temperatura de 120 a 200 °C. Com este estudo, verificaram que somente a 200 ºC e 180 minutos de reação foi possível produzir HMF (rendimento de 5,71%), nas demais condições o rendimento foi desprezível.

Estudos que utilizaram meio reacional composto somente por solvente orgânico também apresentaram rendimentos inferiores ao obtido no presente trabalho, como é o caso de Wang et al. (2012), que obtiveram rendimento em HMF de 2%, aproximadamente dez vezes menor que o obtido no presente trabalho (20,6%). Neste estudo, Wang et al. produziram HMF a partir de celulose utilizando meio reacional composto somente por solvente orgânico (THF/DMSO - 70:30%), com catalisador Sn-Montmorillonita, a temperatura de 160 °C e tempo reacional igual a 180 min.

Tao et al. (2011) e Li et al. (2018) obtiveram rendimentos em HMF de aproximadamente 18% e 20%, respectivamente, os quais foram bastante similares aos obtidos no presente trabalho. No entanto, ambos estudos utilizaram meios reacionais mais tóxicos e custosos, além de maiores tempos de reação. No caso de Tao et al. (2011), a produção de HMF a partir de celulose foi avaliada em meio reacional composto por 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato (líquido iônico) e MIBK, utilizando catalisador homogêneo ($MnCl_2$), temperatura de 150 °C e 150 min de reação. Li et al. (2018), utilizaram sistema bifásico composto por solução aquosa de NaCl/THF (1:3 v/v), catalisador Nb/C-50 (compósito de niobia/carbono), temperatura de 180 °C e 120 min de reação. É importante salientar que a produção de HMF a partir de celulose, principalmente com a aplicação da catálise heterogênea, é ainda algo pouco reportado na literatura, o que evidencia a novidade do presente trabalho. Tal fato pode ser confirmado por meio da análise bibliométrica apresentada no Apêndice A.

Tabela 5.13 – Resultados do planejamento Taguchi L_{16} para avaliação das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural.

zCondições Experimentais (Fatores e Interações)																Variáveis Respostas	
Exp.	**A $T_{reação}$ (ºC)**	**B Acetona: Água**	**AB**	**C C_{cel} (%m/v)**	**AC**	**BC**	**CE**	**D Cat. (%m/v)**	**AD**	**BD**	**CE**	**CD**	**BE**	**AE**	**E**	**C_{HMF} (g/L)**	**R_{HMF} (%)**
1	160	50:50	1	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,0	0,0
2	160	50:50	1	5	1	1	1	5	2	2	2	2	2	2	2	0,7	1,8
3	160	50:50	1	10	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	0,0	0,0
4	160	50:50	1	10	2	2	2	5	2	2	2	1	1	1	1	1,0	1,3
5	160	75:25	2	5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	0,0	0,0
6	160	75:25	2	5	1	2	2	5	2	1	1	2	2	1	1	2,0	5,0
7	160	75:25	2	10	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	0,0	0,0
8	160	75:25	2	10	2	1	1	5	2	1	1	1	1	2	2	2,6	3,3
9	200	50:50	2	5	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	2,1	5,3
10	200	50:50	2	5	2	1	2	5	1	2	1	2	1	2	1	3,6	9,3
11	200	50:50	2	10	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	3,2	4,2
12	200	50:50	2	10	1	2	1	5	1	2	1	1	2	1	2	6,2	8,0
13	200	75:25	1	5	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	6,8	17,5
14	200	75:25	1	5	2	2	1	5	1	1	2	2	1	1	2	7,3	18,8
15	200	75:25	1	10	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	8,4	10,8
16	200	75:25	1	10	1	1	2	5	1	1	2	1	2	2	1	16,0	20,6

E: Coluna para estimativa do erro; C_{HMF}: Concentração de HMF; R_{HMF}: rendimento em HMF
Fonte: Próprio autor.

A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações sobre a concentração de HMF e o rendimento em HMF avaliados no planejamento Taguchi L_{16} para a celulose foram verificadas por meio da análise da variância dos efeitos (ANOVA). As Tabelas 5.14 e 5.15 apresentam os resultados de ANOVA para a concentração de HMF e o rendimento em HMF, respectivamente. Os coeficientes de correlação obtidos foram acima de 96% para ambas respostas.

Tabela 5.14 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para celulose sobre a concentração de HMF.

C_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	P
$T_{reação}$ (A)	140,52	1	140,52	71,01	0,0004*
Acetona:Água (B)	43,03	1	43,03	21,75	0,0055*
$C_{celulose}$ (C)	14,26	1	14,26	7,21	0,0436*
$C_{catalisador}$ (D)	22,28	1	22,28	11,26	0,0202*
AB	26,51	1	26,51	13,40	0,0146*
AC	10,85	1	10,85	5,48	0,0662
AD	2,56	1	2,56	1,29	0,3073
BC	2,89	1	2,89	1,46	0,2808
BD	2,53	1	2,53	1,28	0,3097
CD	5,59	1	5,59	2,82	0,1537
Resíduo	9,89	5	1,98		
Cor Total	280,92	15			R^2 = 0,9648

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.15 – Análise de variância do planejamento Taguchi L_{16} dos efeitos principais e interações dos fatores avaliados para a celulose sobre o rendimento em HMF.

R_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	p
$T_{reação}$ (A)	430,38	1	430,38	131,53	0,0001*
Acetona:Água (B)	133,62	1	133,62	40,84	0,0014*
$C_{celulose}$ (C)	5,50	1	5,50	1,68	0,2515
$C_{catalisador}$ (D)	57,53	1	57,53	17,58	0,0085*
AB	79,81	1	79,81	24,39	0,0043*
AC	1,61	1	1,61	0,49	0,5148
AD	3,51	1	3,51	1,07	0,3478
BC	0,88	1	0,88	0,27	0,6262
BD	4,50	1	4,50	1,37	0,2940
CD	2,32	1	2,32	0,71	0,4378
Resíduo	16,36	5	3,27		
Cor Total	736,02	15			R^2 = 0,9778

* Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Próprio autor.

Para a resposta concentração de HMF (Tabela 5.14), a análise estatística apontou que todos os fatores principais (temperatura de reação (A), proporção volumétrica acetona:água (B), concentração de celulose (C) e de catalisador (D)), além da interação de segunda ordem AB, apresentaram efeitos significativos a um nível de 95% de confiança. No caso do rendimento em HMF (Tabela 5.15), os fatores temperatura de reação, proporção volumétrica acetona:água e concentração de catalisador e a interação de segunda ordem AB apresentaram efeitos significativos ao mesmo nível de confiança. Portanto, verificou-se que os fatores principais temperatura de reação, proporção volumétrica acetona:água e concentração de catalisador, bem como a interação AB foram significativas a um nível de 95% de confiança para as duas variáveis respostas analisadas.

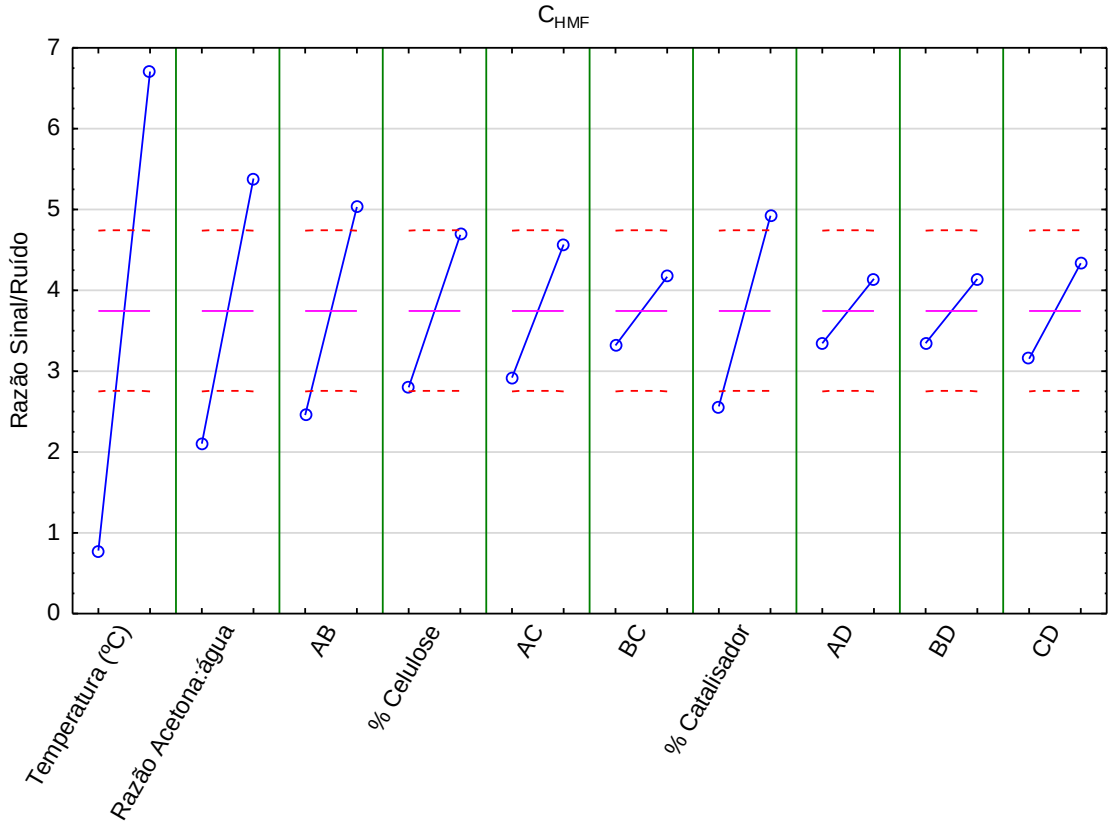
Os efeitos dos fatores temperatura de reação, proporção volumétrica acetona:água, concentração de celulose e de catalisador sobre o sinal/ruído (S/N) das diferentes respostas do planejamento são apresentados nas Figuras 5.18 e 5.19. De acordo com a Figura 5.18, verifica-se que as maiores concentrações em HMF são obtidas quando todos os fatores estão no nível alto, isto é, quando a temperatura da reação é de 200 °C, a proporção volumétrica acetona:água é de 75:25, a concentração de celulose é de 10% m/v e a concentração de catalisador é de 5% m/v. Com relação aos efeitos do rendimento em HMF (Figura 5.19), é possível notar que as maiores porcentagens são obtidas quando a temperatura da reação, a proporção volumétrica acetona:água e a concentração de catalisador estão no nível alto (temperatura de 200 °C, proporção acetona:água de 75:25 e concentração de catalisador de 5% m/v), sendo que a concentração de celulose não foi significativa para esta resposta dentro da faixa de variação estudada. Diante disso, optou-se por utilizar a concentração mais alta de celulose (10% m/v), uma vez que esta condição é capaz de proporcionar as maiores concentrações de HMF

É importante salientar que nos estudos envolvendo a conversão de celulose, a temperatura mais alta avaliada (200 ºC) proporcionou as maiores concentrações e rendimentos em HMF, enquanto que nos estudos envolvendo a conversão de glicose os melhores resultados foram observados nas reações realizadas a temperatura de 160 ºC. Esta diferença de temperatura está associada ao fato de que a conversão de celulose em HMF apresenta uma etapa adicional de reação, correspondente a hidrólise da celulose, o que aumenta a demanda energética. No caso da glicose, as reações realizadas a temperaturas elevadas, como 200 ºC, são capazes de proporcionar a formação de huminas e a decomposição do HMF, o que resulta em uma diminuição do rendimento em HMF. Resultado semelhante é observado na literatura, como no trabalho de Kawamura et al. (2017), que estudaram a produção de HMF a partir de glicose e

celulose, utilizando catalisadores heterogêneos e em meio aquoso, com temperatura variando de 120 a 250 °C. Neste estudo, os autores observaram que os rendimentos em HMF a partir de celulose a 200 ºC foram superiores aos rendimentos obtidos a partir de glicose nesta mesma temperatura, enquanto que a temperaturas mais baixas (120 ou 150 °C) observou-se comportamento oposto, isto é, os rendimentos em HMF a partir de glicose foram maiores que os de celulose. Estes autores também atribuíram a baixa conversão de glicose em HMF a elevadas temperaturas a decomposição adicional do HMF, formando ácidos carboxílicos, aldeídos e demais subprodutos.

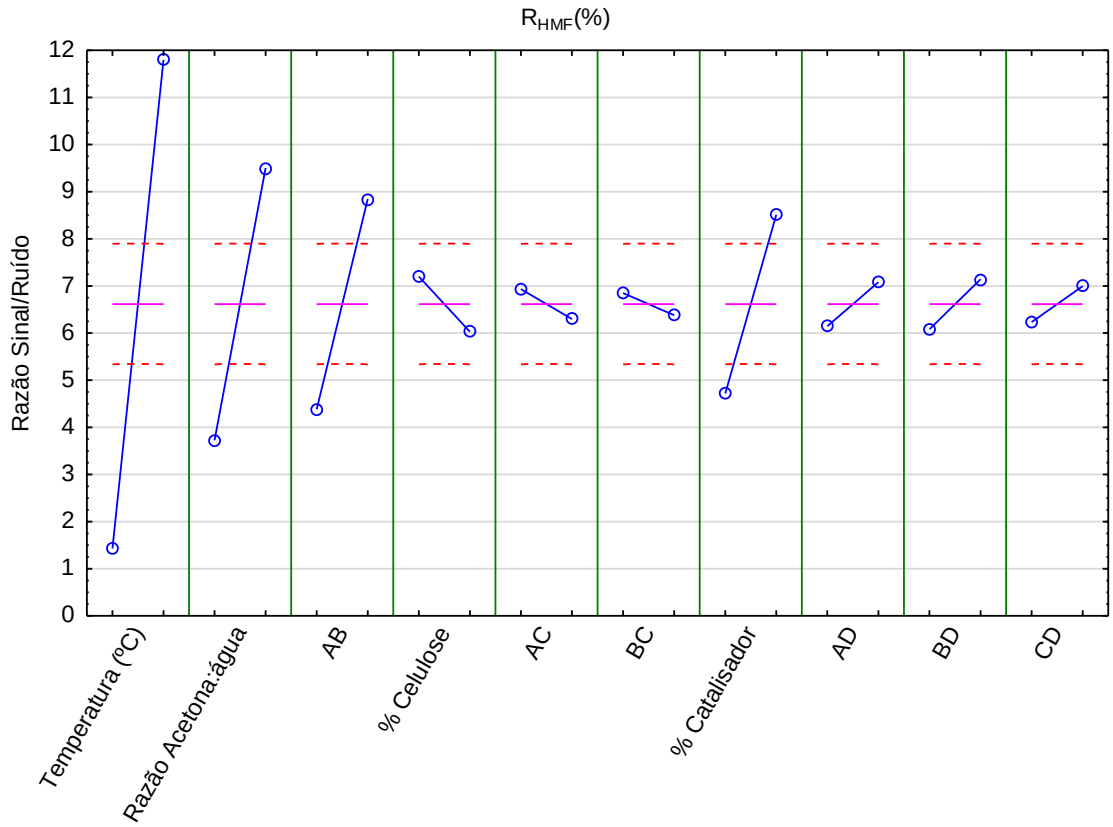
Diante dos resultados da análise estatística, verifica-se que as maiores concentrações e rendimentos em HMF a partir de celulose são obtidas com a utilização de todos os fatores no nível alto, sendo a temperatura de reação e a proporção volumétrica acetona:água, as variáveis que apresentaram a maior contribuição para o processo. Desta forma, estas variáveis foram selecionadas para a otimização de seus níveis no estudo a seguir.

Figura 5.18 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) da concentração de HMF do planejamento Taguchi L_{16} da celulose.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.19 – Gráfico dos efeitos dos fatores e das interações sobre o sinal/ruído (S/N) do rendimento em HMF do planejamento Taguchi L_{16} da celulose.



Fonte: Próprio autor.

5.7 Otimização das condições reacionais para a conversão de celulose em HMF

Com o objetivo de otimizar os níveis de temperatura e proporção volumétrica acetona:água, selecionados na etapa anterior como as variáveis de maior influência no processo de produção de HMF a partir de celulose, utilizou-se um planejamento experimental, empregando a metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR). Neste estudo, a temperatura da reação (160 a 240 ºC) e a proporção volumétrica acetona:água (60:40 a 90:10) foram analisadas por meio do planejamento Fatorial 2^2 rotacional, incluindo quatro ensaios nas condições axiais e três repetições no ponto central, totalizando onze ensaios, conforme mostrado na Tabela 5.16. Como a etapa anterior apontou que a concentração de catalisador foi a variável significativa com menor influência na produção de HMF, neste estudo, optou-se por fixá-la em 5% m/v, concentração que apresentou os melhores resultados.

Na Tabela 5.16 estão apresentados os resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 rotacional, como a concentração (g/L), o rendimento (R_{HMF} %) e a seletividade em HMF

(S_{HMF} %) bem como a conversão de celulose (X_{Cel} %). Nota-se nesta Tabela que a concentração máxima de HMF obtida alcançou o valor de 16,7 g/L, obtendo-se um rendimento máximo de 21,5%, e seletividade de 25,7%, enquanto a conversão de celulose variou de 24,1% a 100%. É possível observar ainda que as maiores conversões de celulose (próximas a 100%) estão atreladas às maiores temperaturas de reação, como nos ensaios 2 e 4, realizados a 240 ºC e no ensaio 6, realizado a 257 ºC. Entretanto observa-se que a produção de HMF nestes ensaios alcançaram valores de 1,6 g/L e 0,9 g/L nos ensaios 2 e 4, respectivamente e ainda uma concentração nula, como observado para o ensaio 6. Tal comportamento pode estar associado a maior formação de subprodutos, que poderia ocorrer em reações realizadas a temperaturas mais elevadas.

Tabela 5.16 – Resultado do planejamento Fatorial 2^2 rotacional com triplicata no ponto central para otimização das condições reacionais para a conversão de celulose em hidroximetilfurfural.

Condições Experimentais (Fatores e Interações)			**Variáveis Respostas**			
Exp.	**A: $T_{reação}$ (ºC)**	**B: Acetona:Água**	**C_{HMF} (g/L)**	**R_{HMF} (%)**	**S_{HMF} (%)**	**X_{Cel} (%)**
1	160	60:40	1,7	2,2	9,3	24,2
2	240	60:40	1,6	2,1	2,1	99,6
3	160	90:10	3,3	4,2	14,3	29,4
4	240	90:10	0,9	1,2	1,2	100,0
5	143	75:25	0,0	0,0	0,0	47,6
6	257	75:25	0,0	0,0	0,0	100,0
7	200	54:46	7,8	10,0	18,9	53,0
8	200	96,2:3,8	3,9	5,0	9,1	55,2
9	200	75:25	16,7	21,5	24,8	86,5
10	200	75:25	11,8	15,2	19,6	77,7
11	200	75:25	13,8	17,7	20,7	85,7

C_{HMF}: Concentração de HMF; R_{HMF}: rendimento em HMF; S_{HMF}: seletividade em HMF; X_{Cel}: Conversão de celulose
Fonte: Próprio autor.

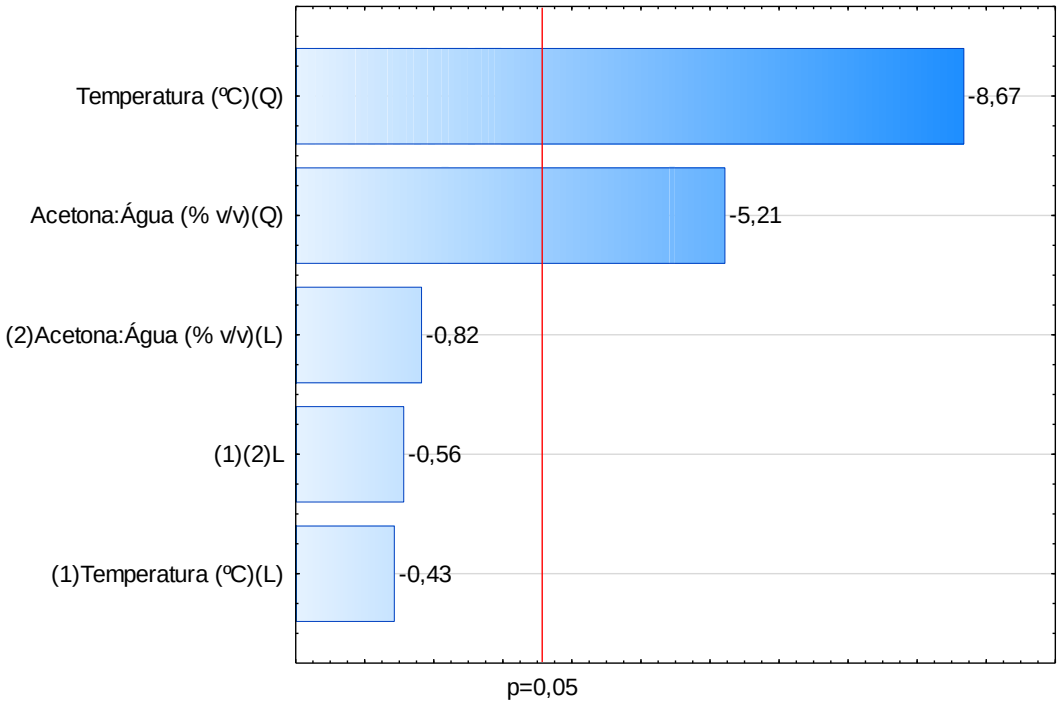
Estes resultados são semelhantes aos reportados por Yan et al. (2019) e Cao et al. (2019). Yan et al. (2019) estudaram a conversão de celulose em HMF a 180 ºC, 200 ºC, 220 ºC e 240 ºC, utilizando diversos catalisadores ($FeCl_3$, $RuCl_3$, VCl_3, $TiCl_3$, $MoCl_3$ e $CrCl_3$) em meio reacional aquoso. Estes autores notaram que o aumento da temperatura de reação de 200 ºC para 220 ºC elevou a concentração de ácido levulínico (subproduto da rehidratação do HMF) para todos os catalisadores, e de ácido lático (subproduto da degradação retro-aldol da glicose) para os catalisadores $MoCl_3$ e $CrCl_3$. Entretanto, o aumento da temperatura de reação para 240 ºC

resultou na redução da concentração de ácido levulínico e ácido lático, devido a formação de humina ou outros subprodutos. Cao et al. (2019) também avaliaram a conversão de celulose em HMF em diferentes temperaturas, de 145 ºC a 205 ºC com intervalo de 15 ºC, com tempo reacional de 240 minutos, utilizando $HfO(PO_4)_{2.0}$ como catalisador e meio bifásico composto por solução de NaCl e THF. Este autores notaram que, até 190 ºC, a conversão de celulose e o rendimento e a seletividade em HMF aumentaram com a elevação da temperatura, mas a 205 ºC o aumento da conversão de celulose foi acompanhado pela redução do rendimento e seletividade em HMF, que pode estar relacionada a presença de reações paralelas de condensação ou polimerização de HMF a humina.

Observa-se ainda que os maiores valores concentração de HMF, rendimento e seletividade em HMF foram obtidos nos ensaios referentes aos pontos centrais (ensaios 9, 10 e 11), realizados a temperatura de 200 ºC e proporção volumétrica acetona:água de 75:25.

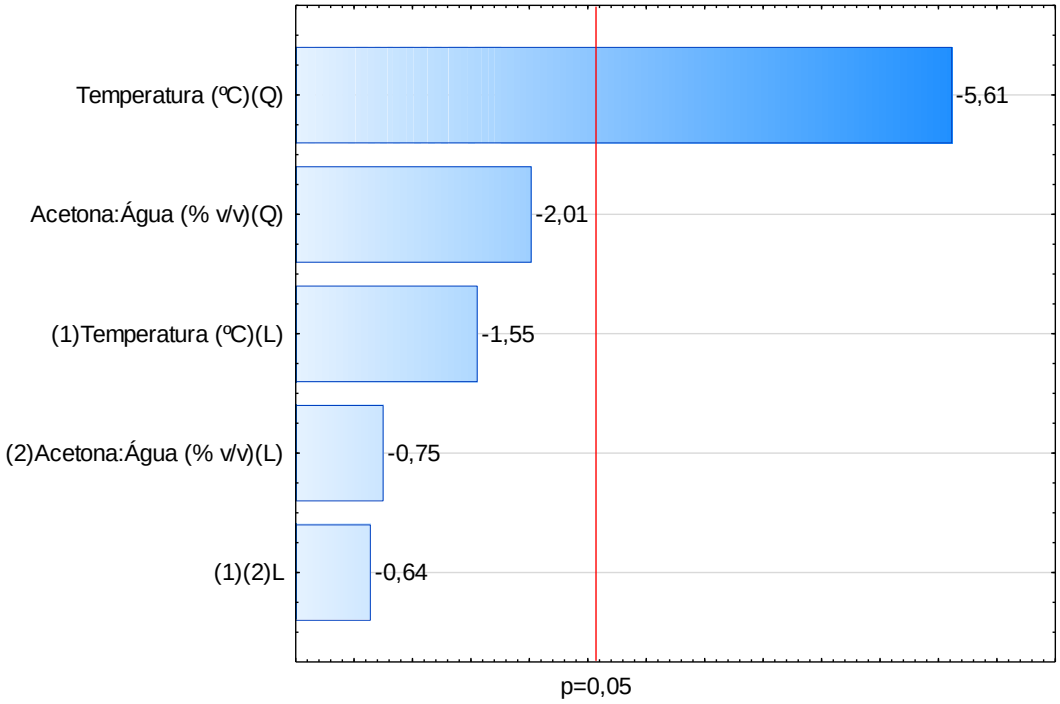
A significância estatística dos efeitos principais lineares e quadráticos e o efeito da interação sobre as diferentes respostas avaliadas foram verificadas por meio do gráfico de Pareto. As Figuras 5.20 a 5.22 apresentam os gráficos de Pareto para o rendimento em HMF, a seletividade em HMF e conversão de celulose, respectivamente. Vale ressaltar que os resultados para a concentração de HMF foram semelhantes aos obtidos para rendimento em HMF, por esse motivo a análise estatística para estes dados foi suprimida. Para o rendimento em HMF (Figura 5.20), foi possível verificar que os efeitos quadráticos da temperatura de reação (A^2) e da proporção volumétrica acetona:água (B^2) foram significativos a 95% de confiança, enquanto que para a seletividade em HMF (Figura 5.21), somente o efeito quadrático da temperatura de reação (A^2) se mostrou significativo a este mesmo nível de confiança. No caso da conversão de celulose (Figura 5.22), pode-se notar que o efeito linear da temperatura (A) e o efeito quadrático da proporção volumétrica acetona:água (B^2) foram significativos a um nível de 95% de confiança.

Figura 5.20 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre o rendimento em HMF.



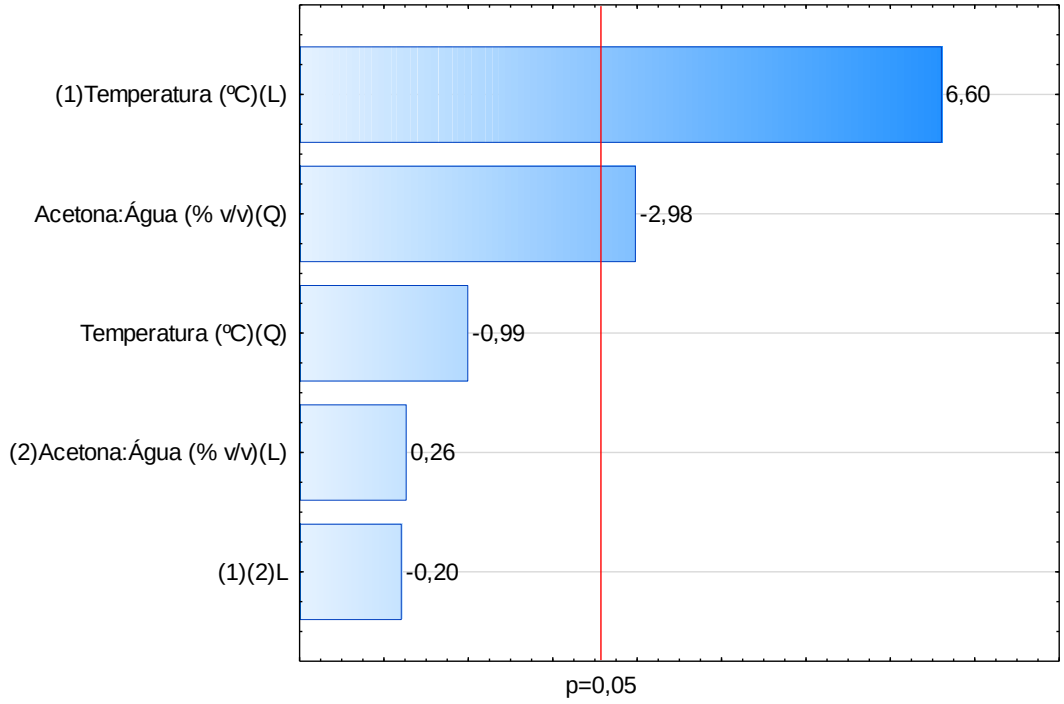
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.21 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre a seletividade em HMF.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.22 – Gráfico de Pareto da análise dos efeitos estimados (barra azul) das variáveis temperatura de reação (A) e proporção volumétrica acetona:água (B) sobre a conversão de celulose.



Fonte: Próprio autor.

Por meio dos resultados obtidos, foi possível propor modelos matemáticos para as respostas rendimento em HMF, seletividade em HMF e conversão de celulose, representados nas Equações 4, 5 e 6, respectivamente. É importante destacar que a incógnita A das equações representa os valores de temperatura, enquanto a incógnita B, representa as porcentagens de acetona do meio reacional. Além disso, vale ressaltar que os termos com baixa influência no ajuste dos modelos de regressão foram removidos dos modelos.

$$R_{HMF}\ (\%) = -352{,}343 + 2{,}340 \cdot A - 0{,}006 \cdot A^2 + 3{,}716 \cdot B - 0{,}025 \cdot B^2 \qquad \text{Equação 4}$$

$$S_{HMF}\ (\%) = -330{,}450 + 2{,}666 \cdot A - 0{,}007 \cdot A^2 + 2{,}531 \cdot B - 0{,}017 \cdot B^2 \qquad \text{Equação 5}$$

$$X_{Cel}\ (\%) = -397{,}275 + 0{,}688 \cdot A - 8{,}951 \cdot B - 0{,}059 \cdot B^2 \qquad \text{Equação 6}$$

A análise de variância (ANOVA) dos modelos, que descrevem o rendimento em HMF, a seletividade em HMF e a conversão de celulose em função da temperatura de reação e da proporção volumétrica acetona:água, estão presentes nas Tabelas 5.17 a 5.19, respectivamente. Pode-se notar, de forma geral, que as três variáveis respostas analisadas, apresentaram pelo

menos um termo quadrático significativo, o que indica que modelos quadráticos são realmente necessários para descrever o comportamento das variáveis respostas.

Tabela 5.17 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre o rendimento em HMF.

R_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	P
$T_{reação}$ (A)	1,20	1	1,20	0,20	0,6672
Acetona:Água (B)	4,46	1	4,46	0,76	0,4175
AA	498,75	1	498,75	84,80	0,0001*
BB	180,14	1	180,14	30,63	0,0015*
Resíduo	35,29	6	5,88		
Cor Total	591,11	10		R^2 = 0,9403	$R^2_{ajust.}$= 0,9005

* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.18 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre a seletividade em HMF.

S_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	P
$T_{reação}$ (A)	51,51	1	51,51	2,67	0,1533
Acetona:Água (B)	11,91	1	11,91	0,62	0,4619
AA	673,24	1	673,24	34,91	0,0010*
BB	86,72	1	86,72	4,50	0,0782
Resíduo	115,70	6	19,28		
Cor Total	855,45	10		R^2 = 0,8647	$R^2_{ajust.}$= 0,7746

* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.19 – Análise de variância (ANOVA) dos efeitos dos fatores avaliados sobre a conversão de celulose.

S_{HMF}	SQ	GL	MQ	F	P
$T_{reação}$ (A)	6055,76	1	6055,76	50,64	0,0002*
Acetona:Água (B)	9,49	1	9,49	0,08	0,7864
BB	1096,41	1	1096,41	9,17	0,0192*
Resíduo	837,13	7	119,59		
Cor Total	7998,79	10		R^2 = 0,8953	$R^2_{ajust.}$= 0,8505

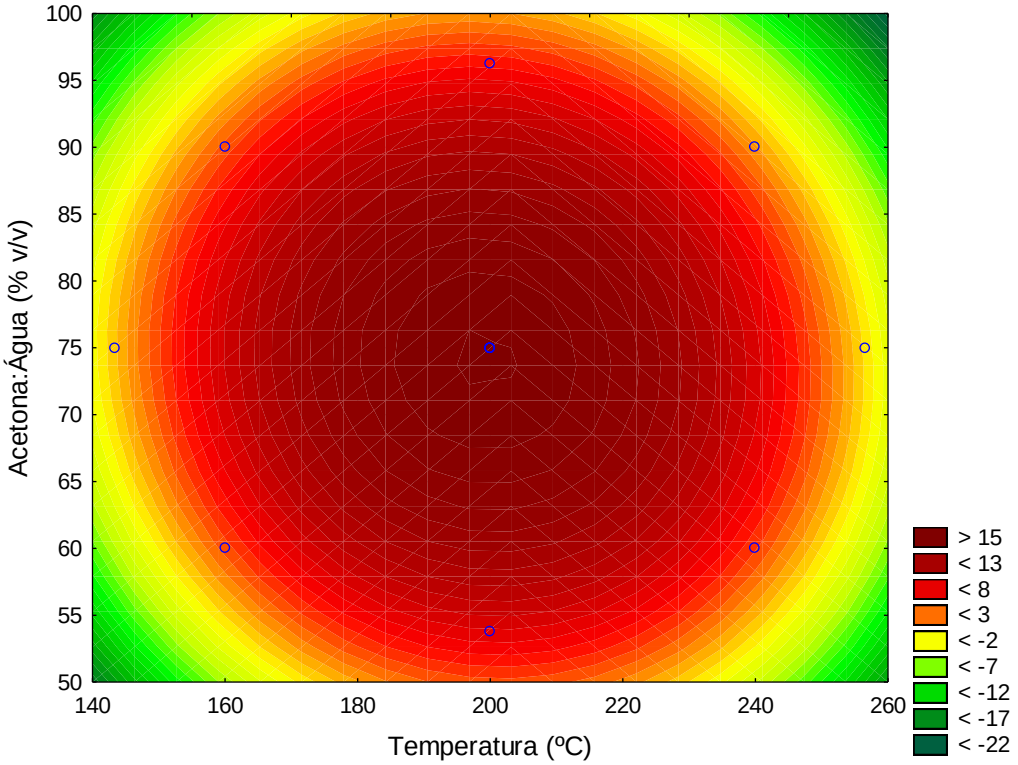
* Significativo a 95% de confiança (p < 0,05).
Fonte: Próprio autor.

Além disso, verifica-se que o coeficiente de correlação ajustado ($R^2_{ajust.}$) está acima de 90% para o rendimento em HMF (Tabela 5.17) e acima de 77% para a seletividade em HMF (Tabela 5.18) e a conversão de celulose (Tabela 5.19), e que os modelos não apresentam falta

de ajuste. Estes resultados indicam que os modelos quadráticos são significativos para o processo.

Por meios das curvas de nível (Figuras 5.23 a 5.25) dos modelos em função da temperatura de reação e da proporção volumétrica acetona:água sobre as variáveis respostas, foi possível determinar as condições ótimas do processo de obtenção de HMF a partir de celulose. Ao observar a curva de nível do rendimento em HMF (Figura 5.23), verifica-se que as condições centrais (em vermelho) são as ideais para obtenção do máximo rendimento, com temperaturas próximas a 200 ºC e proporção volumétrica de acetona:água próxima de 75:25, havendo uma redução do rendimento para quaisquer condições que se afastem desta região. A análise pela metodologia de superfície de resposta apontou como condição ótima para a obtenção de máximo rendimento em HMF: temperatura de 200 ºC e proporção volumétrica acetona:água de 74:26, condições reacionais muito próximas aos pontos centrais do planejamento.

Figura 5.23 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre o rendimento em HMF.

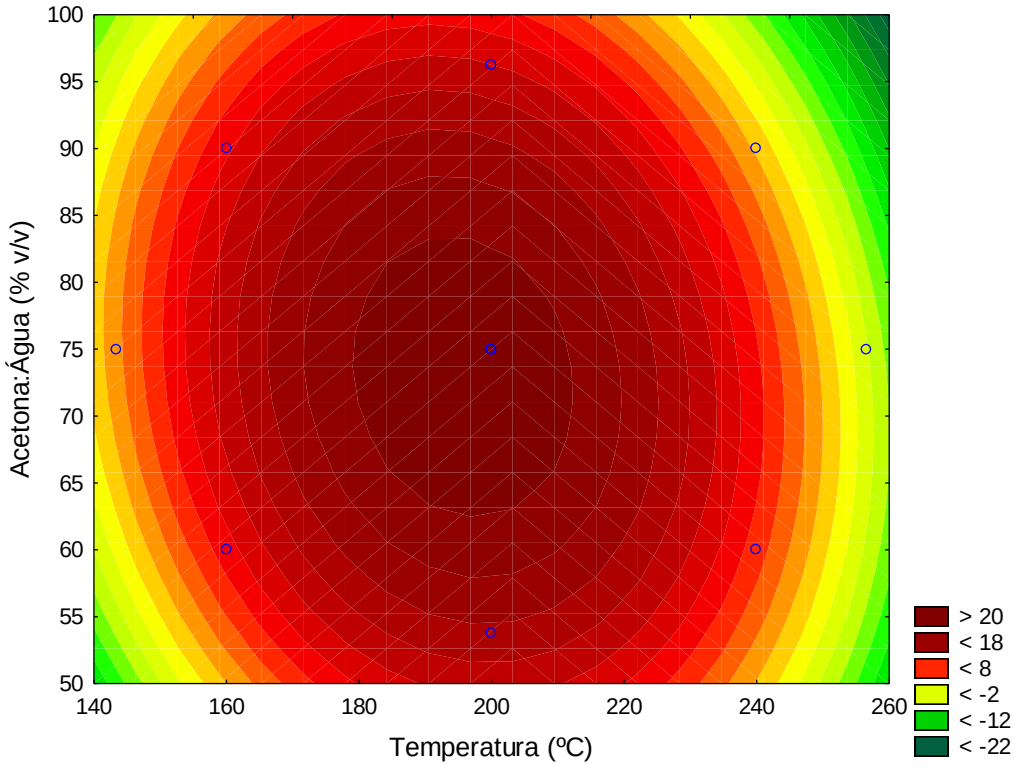


Fonte: Próprio autor.

No caso da seletividade em HMF (Figura 5.24), a curva de nível também aponta as condições centrais como as condições ótimas para a obtenção da máxima seletividade,

apresentando-se bastante semelhante a curva de nível do rendimento em HMF. Neste caso, a análise pela metodologia de superfície de resposta apontou como condição ótima para maior seletividade em HMF uma temperatura de 195 ºC e proporção volumétrica acetona:água de 73:27, resultados muito próximos aos obtidos para o rendimento e aos pontos centrais do planejamento.

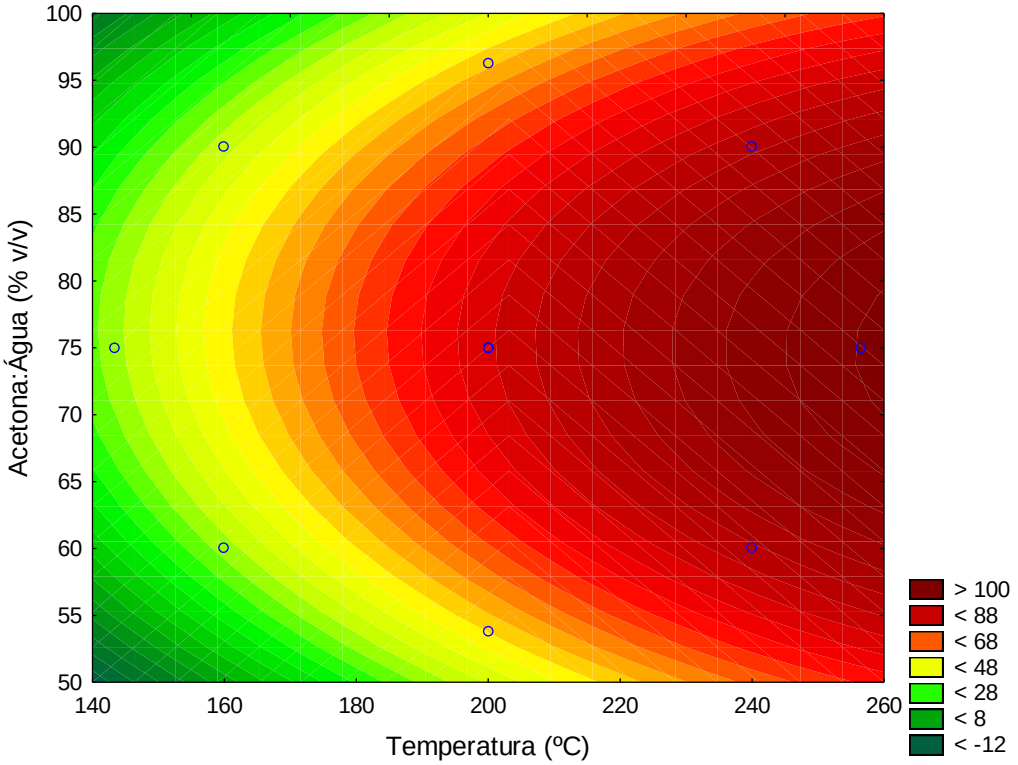
Figura 5.24 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre a seletividade em HMF.



Fonte: Próprio autor.

Quanto à conversão de celulose (Figura 5.25), verifica-se que a sua curva de nível aponta para maiores conversões com o aumento de temperatura na região central de proporção volumétrica acetona:água (75:25). Este resultado está de acordo com o obtido pela análise de variância, uma vez que o termo quadrático da temperatura não se apresentou significativo, indicando que não foi possível alcançar o ponto ótimo desta variável dentro da faixa de variação estudada. De acordo com a análise de metodologia de superfície de resposta, a condição ótima para obtenção de máxima conversão de celulose corresponde a: temperatura de 257 ºC e proporção volumétrica acetona:água de 76:24. Dessa forma, verifica-se uma tendência de que o aumento da conversão de celulose está atrelado ao aumento da temperatura reacional, o que também está associado à formação de subprodutos.

Figura 5.25 – Curva de nível dos modelos em função das variáveis temperatura de reação e proporção volumétrica acetona:água sobre a conversão de celulose.



Fonte: Próprio autor.

Diante dos resultados, foi possível obter modelos adequados que descrevem o comportamento das variáveis respostas em função da temperatura e da proporção volumétrica acetona:água e, além disso, foi possível determinar as condições ótimas para a produção de HMF (rendimento e seletividade), as quais são próximas aos pontos centrais do planejamento (200 ºC e proporção 75:25 acetona:água). Estas condições foram utilizadas na etapa de determinação dos parâmetros cinéticos da produção de HMF.

5.8 Determinação dos parâmetros cinéticos da produção de HMF a partir de celulose

Considerando as condições reacionais otimizadas na etapa anterior, foi realizado um estudo cinético da reação de produção de HMF a partir de celulose, em que foi possível modelar a reação e obter os parâmetros cinéticos. Os ensaios foram executados nas condições experimentais otimizadas: proporção volumétrica de acetona:água de 75:25, concentração de celulose de 10% m/v, concentração de catalisador (HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC) de 5% m/v e agitação de 300 rpm, a temperaturas de 180 e 200 ºC com tempo variando entre 10 a 60 min.

Os resultados de concentração (mol/L) e conversão (%) de celulose e produção de HMF (concentração em mol/L e g/L e rendimento em %) obtidos no estudo cinético estão apresentados na Tabela 5.20. De forma geral, pode-se verificar que as maiores conversões de celulose foram observadas à temperatura de 200 ºC, com conversão máxima de 98% após 60 minutos, enquanto que a 180 ºC, a conversão máxima foi de 51,8%. Com relação à produção de HMF, foi possível observar que maiores concentrações e rendimentos também ocorreram a temperatura mais elevada, em que foi alcançado rendimento máximo de 19,3% após 30 minutos de reação, enquanto o máximo rendimento obtido a 180 ºC foi de 12,7% após 60 minutos de reação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na etapa de otimização, que apontou a temperatura de 200 ºC como a condição ótima para a produção de HMF.

Tabela 5.20 – Concentração (mol/L) e conversão (%) de celulose, concentração (mol/L e g/L) e rendimento (%) em HMF obtidos nas reações de conversão de celulose em HMF a 180 e 200 ºC com tempo variando de 10 a 60 minutos.

Temperatura (ºC)	**Tempo (min)**	**$C_{Celulose}$ (mol/L)**	**X_{Cel} (%)**	**C_{HMF} (mol/L)**	**C_{HMF} (g/L)**	**R_{HMF} (%)**
180	10	0,428	30,6	0,049	6,2	7,9
	15	0,386	37,4	0,055	6,9	8,9
	30	0,352	43,0	0,069	8,7	11,2
	45	0,330	46,5	0,071	9,0	11,5
	60	0,297	51,8	0,078	9,8	12,7
200	10	0,153	75,2	0,111	14,1	18,1
	15	0,074	88,0	0,116	14,6	18,8
	30	0,024	96,2	0,119	15,0	19,3
	45	0,016	97,3	0,111	14,0	18,0
	60	0,012	98,0	0,096	12,1	15,5

Fonte: Próprio autor.

Ainda na Tabela 5.20, nota-se que a concentração e o rendimento em HMF nas reações realizadas a temperatura de 180 ºC mostraram uma tendência de aumento com o aumento do tempo, não sendo possível observar o ponto de máxima concentração ou rendimento, dentro da faixa de tempo estudada. Por outro lado, para as reações realizadas a temperatura de 200 ºC, verifica-se que após 30 minutos foi possível observar a máxima concentração (0,1192 mol/L ou 15 g/L) e rendimento em HMF (19,3%), notando-se o início da decomposição após 45 minutos de reação.

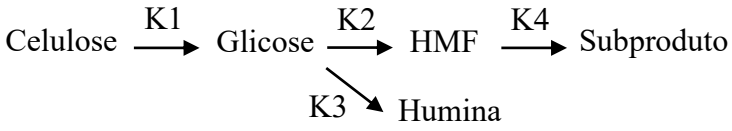
Comportamento semelhante foi observado por Zhang et al. (2016), que estudaram a produção de HMF a partir de celulose em diferentes temperaturas (140, 150, 160 e 170 ºC) e com tempo variando de 10 a 140 min, utilizando $CrCl_3$ como catalisador em meio composto

por líquido iônico ([BMIM]Cl). Estes autores observaram que o tempo e a temperatura influenciaram na conversão de celulose em HMF, tendo sido observado que quanto maior a temperatura de reação, menor o tempo necessário para atingir a máxima concentração de HMF. Neste estudo, os autores alcançaram concentrações máximas de HMF em torno de 35 mg/mL, as quais poderiam ser obtidas tanto em 110 minutos, para reações que ocorrem 140 ºC quanto em 30 minutos, para reações realizadas a 170 ºC.

Apesar do máximo rendimento em HMF, correspondente a 19,3%, ter ocorrido em 30 min para a temperatura de 200 ºC, pode-se notar que com um terço deste tempo (10 min de reação), o rendimento já correspondia a aproximadamente 95% do valor obtido (18,1%), indicando que para estas condições, uma reação com tempo de 10 min poderia ser mais vantajosa para a obtenção de HMF a partir de celulose.

A determinação dos parâmetros cinéticos foi executada utilizando como referência o modelo cinético simplificado, conforme o esquema presente na Figura 5.26, considerando todas as etapas como reações irreversíveis de primeira ordem, expressas pelas Equações 7 a 11.

Figura 5.26 – Mecanismo de reação para o estudo cinético de conversão de celulose em HMF.



Fonte: Próprio autor.

$$\frac{dC_{Cel}}{dt} = -K1 \cdot C_{Cel} \qquad \text{Equação 7}$$

$$\frac{dC_{Gli}}{dt} = K1 \cdot C_{Cel} - K2 \cdot C_{Gli} - K3 \cdot C_{Gli} \qquad \text{Equação 8}$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = K2 \cdot C_{Gli} - K4 \cdot C_{HMF} \qquad \text{Equação 9}$$

$$\frac{dC_{Hum}}{dt} = K3 \cdot C_{Gli} \qquad \text{Equação 10}$$

$$\frac{dC_{Sub}}{dt} = K2 \cdot C_{HMF} \qquad \text{Equação 11}$$

Onde:

dC_{Cel}/dt, dC_{Gli}/dt, dC_{HMF}/dt, dC_{Hum}/dt e dC_{Sub}/dt = variação da concentração de celulose, glicose, HMF, humina e subproduto, respectivamente, com o tempo;

K1, K2, K3 e K4 = constantes cinéticas das diferentes etapas da reação;

C_{Cel}, C_{Gli}, C_{HMF}, C_{Hum} e C_{Sub} = concentração de celulose, glicose, HMF, humina e subproduto, respectivamente.

Vale ressaltar que as concentrações de glicose, frutose, humina e subproduto para estas reações não foram quantificadas, e que, de acordo com Sweygers et al., (2018), normalmente toda a frutose produzida é prontamente consumida, não sendo uma etapa determinante da velocidade da reação. Desta forma, o estudo cinético proposto neste trabalho baseou-se apenas no comportamento da celulose e do HMF, desconsiderando a etapa de isomerização da glicose em frutose.

Na Figura 5.27, estão apresentadas as cinéticas de conversão de celulose e de produção de HMF nas temperaturas de 180 ºC (Figura 5.27a) e 200 ºC (Figura 5.27b), de acordo com os dados experimentais e os modelos de regressão propostos com o auxílio do software MATLAB R2015a, utilizando as equações 7 as 11. A partir desta Figura, verifica-se, de forma geral, que o modelo descreveu o comportamento observado na concentração de celulose e HMF e que, entre as duas temperaturas, o melhor ajuste foi observado para a reação realizada a 200 ºC.

Os valores das constantes cinéticas K1, K2, K3 e K4 também foram determinados para as duas temperaturas avaliadas (Tabela 5.21). A partir dos dados presentes nesta Tabela, pode-se verificar que as constantes cinéticas para a temperatura de 200 ºC foram maiores que para a temperatura de 180 ºC, indicando que a velocidade de cada etapa da reação aumenta com a temperatura. Este comportamento também foi observado por Huang et al. (2018); mesmo trabalhando com a conversão de glicose em HMF em temperaturas de 130 a 160 ºC, estes autores observaram que o aumento da temperatura resultou no aumento da constante cinética da reação, elevando a velocidade de conversão de glicose em HMF.

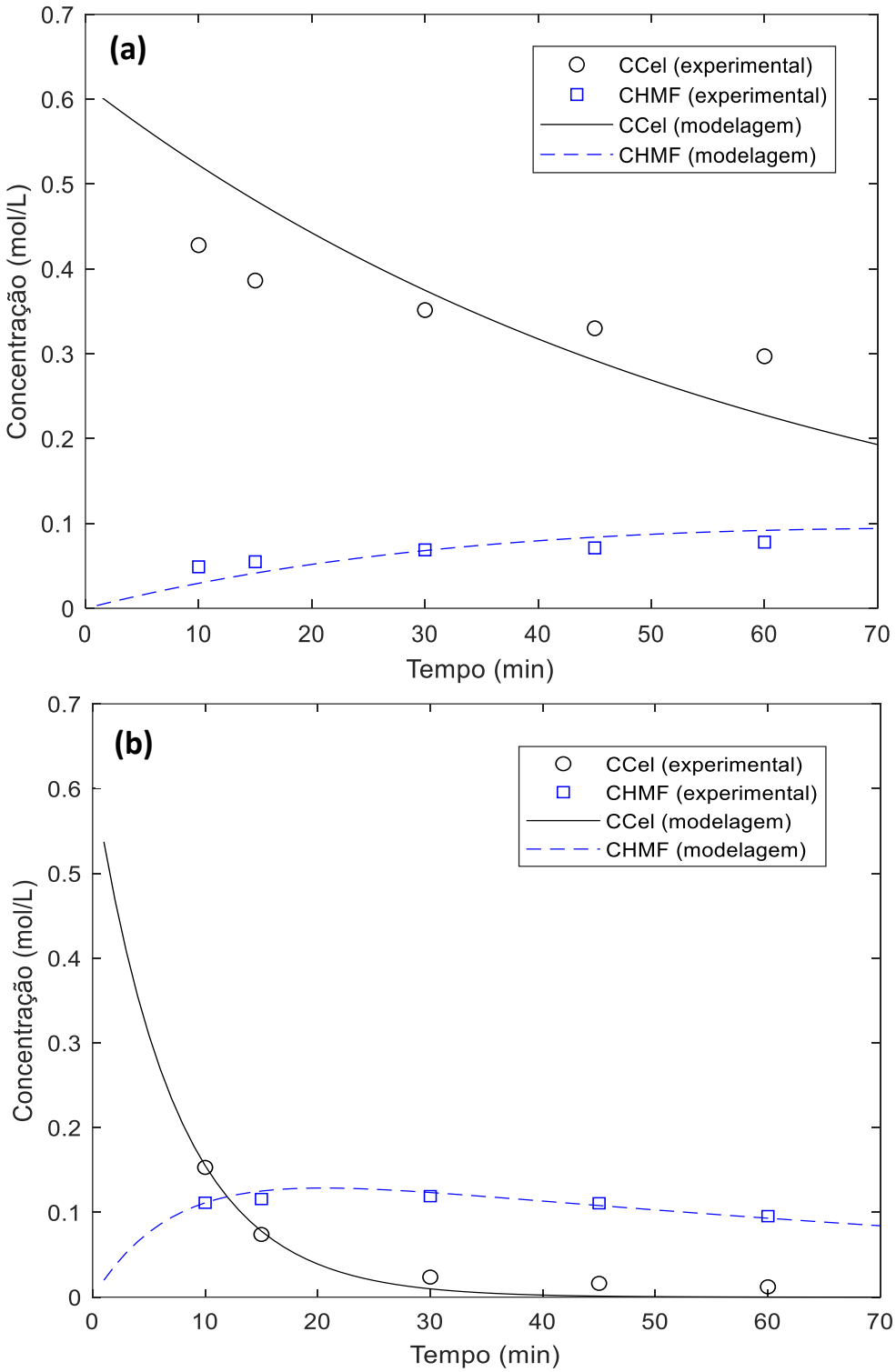
Tabela 5.21 – Constantes cinéticas da reação de produção de HMF a partir de celulose nas temperaturas avaliadas.

Temperatura (ºC)	**Constantes cinéticas (min^{-1})**			
	K1	**K2**	**K3**	**K4**
180	0,0166	10,9500	22,2355	0,0100
200	0,1380	15,7962	45,7350	0,0101

Fonte: Próprio autor.

Nota-se, também, que os maiores valores das constantes cinéticas para ambas temperaturas foram referentes à conversão de glicose para formação de HMF (K2) e humina (K3). As constantes cinéticas das etapas de consumo de glicose (K2 e K3) apresentaram ordens de magnitude centenas de vezes superiores em relação à constante cinética da etapa reacional de formação de glicose (K1), o que pode ser corroborado pelo fato da glicose não ter sido detectada em solução durante toda a reação.

Figura 5.27 – Gráfico das concentrações de celulose e HMF experimentais e destas concentrações obtidas pelo modelo proposto no estudo cinético a temperatura de 180 ºC (a) e 200 ºC (b).



Fonte: Próprio autor.

Além disso, pode-se observar que a constante cinética da etapa de hidrólise da celulose em glicose (K1) foi aproximadamente oito vezes maior para a temperatura de 200 ºC quando comparada a de 180 ºC, enquanto as demais constantes (K2, K3 e K4) apresentaram valores de ordem de grandeza no máximo duas vezes superior. Além disso, verifica-se que a constante de degradação de HMF em subproduto (K4), foi praticamente a mesma para ambas temperaturas. Este comportamento evidencia a elevada influência da temperatura na etapa de hidrólise da celulose em glicose e explica o rápido consumo de celulose na reação a 200 ºC.

Ainda na Tabela 5.21, é possível verificar que a constante cinética da etapa de formação de humina (K3) foi cerca de três vezes maior a 200 ºC e duas vezes maior a 180 ºC do que a constante de produção de HMF (K2). Este resultado aponta que a produção de humina tem importante competição com a conversão em HMF a partir de celulose, prejudicando a obtenção de elevada seletividade em HMF nestas condições.

Os parâmetros cinéticos da reação de produção de HMF a partir da celulose como a ordem de reação, energia de ativação e fator pré-exponencial estão apresentados na Tabela 5.22. Estes parâmetros foram calculados de acordo com as constantes cinéticas previamente apresentadas, utilizando a Equação de Arrhenius (Equação 12). É possível verificar na Tabela 5.22 que a energia de ativação mais elevada foi observada para a etapa de hidrólise da celulose, a qual se apresenta como a etapa limitante do processo, seguida em ordem pelas etapas de produção de humina, produção de HMF e decomposição de HMF.

$$K = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad \text{Equação 12}$$

Onde:

K = constante cinética;

A = fator pré-exponencial;

Ea = energia de ativação;

R = constante dos gases;

T = temperatura da reação.

Quanto ao fator pré-exponencial, que está associado ao número de colisões entre as moléculas, observou-se também o maior valor para a etapa de hidrólise da celulose, seguida pela produção de humina, produção de HMF e decomposição de HMF. É possível observar ainda que as etapas que apresentaram os maiores valores de energia de ativação, apresentaram também maiores valores de fator de colisão, o que, de certa forma, indica elevada velocidade

destas etapas de reação. Notou-se, também, que a competição da reação de formação de humina com a produção de HMF, pela glicose disponível pode dificultar a obtenção de elevadas concentrações de HMF a partir de celulose nas condições testadas.

Tabela 5.22 – Parâmetros cinéticos da reação de produção de HMF a partir de celulose.

Parâmetros cinéticos	Etapas da reação global			
	Hidrólise da celulose	**Produção de HMF**	**Produção de Humina**	**Decomposição de HMF**
Ordem da reação, n	1	1	1	1
Energia de ativação, Ea (KJ/mol)	188,77	32,66	64,28	0,89
Fator pré-exponencial, A (min^{-1})	$9{,}54.10^{19}$	$6{,}37.10^{4}$	$5{,}71.10^{8}$	$1{,}27.10^{-2}$

Fonte: Próprio autor.

5.9 Avaliação da produção de HMF a partir de diferentes tipos de celulose

Nesta etapa, a produção de HMF foi avaliada a partir de celulose proveniente de diferentes tipos de matéria-prima. Para isto, a produção de HMF a partir de celulose microcristalina foi comparada com uma amostra de polpa de celulose de eucalipto branqueada comercial (Suzano Indústria de Papel e Celulose) e celulose proveniente de bagaço de malte (KERSSEMAKERS et al., 2020; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008). Os ensaios foram realizados de acordo com as condições experimentais otimizadas em etapas anteriores: proporção volumétrica de acetona:água de 75:25, concentração de celulose de 10% m/v, concentração de catalisador de 5% m/v, temperatura de 200 ºC, agitação de 300 rpm e tempo de 10 min.

A Tabela 5.23 apresenta os resultados de concentração, rendimento e seletividade em HMF e conversão de celulose dos ensaios realizados com diferentes tipos de celulose. Pode-se verificar que a produção de HMF a partir da celulose de eucalipto comercial e de bagaço de malte foi superior a 8 g/L, com rendimentos acima de 11% e resultados semelhantes entre si. Verificou-se ainda que a obtenção de HMF a partir da celulose microcristalina alcançou uma concentração de HMF de 14,1 g/L e rendimento de 18,1% ou seja, cerca de 28% e 55% superiores, respectivamente, aos rendimentos alcançados a partir celulose de eucalipto comercial e de celulose de bagaço de malte. Esta menor produção de HMF provavelmente está associada a maior granulometria e grau de polimerização da celulose de eucalipto comercial e

de bagaço de malte, que poderiam dificultar a etapa de hidrólise da celulose em glicose por acessibilidade ao substrato; além da possível presença de contaminantes nestas matérias-primas, como resíduos de lignina e hemicelulose, que também podem ter influenciado na redução do rendimento. De modo geral, mesmo diante de um menor desempenho na produção de HMF a partir de celulose de eucalipto comercial e bagaço de malte, comparadas a celulose microcristalina, evidenciou-se que o catalisador HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC também apresenta potencial de aplicação na produção de HMF a partir de diferentes tipos de celulose.

Tabela 5.23 – Resultados dos testes realizados com diferentes matérias-primas de origem celulósica.

Matéria-prima	Pureza (%)	C_{HMF} (g/L)	R_{HMF} (%)	S_{HMF} (%)	X_{Cel} (%)
Celulose microcristalina	> 99	14,1	18,1	24,0	75,2
Celulose de eucalipto comercial	89,7	9,8	14,1	17,6	80,4
Celulose de bagaço de malte	90,4	8,2	11,7	15,1	77,4

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos no presente trabalho foram comparados a recentes estudos reportados na literatura que utilizaram diferentes fontes de celulose para conversão em HMF, como apresentado na Tabela 5.24. De forma geral, nesta Tabela é possível verificar que as concentrações e rendimentos em HMF do presente trabalho (9,8 g/L e 14,1% para celulose de eucalipto comercial e 8,2 g/L e 11,7% para celulose de bagaço de malte) são superiores a maioria dos estudos reportados na literatura para obtenção de HMF por catalise heterogênea a partir de diferentes fontes de celulose.

Flores-Velázquez et al. (2020) por exemplo, que avaliaram a obtenção de HMF a partir de celulose comercial em meio reacional composto por solução aquosa de NaCl/ THF e elevada temperatura de reação (175 ºC) não observaram produção de HMF mesmo após 180 minutos de reação. Concentrações de HMF inferiores ao do presente trabalho também foram reportadas por Ozsel, Ozturk e Nis (2019). De acordo com os referidos autores, a produção de HMF a partir de celulose em meio aquoso a 200 ºC, utilizando catalisador heterogêneo derivado de biomassa sulfonada alcançou concentrações de cerca de 0,4 e 0,2 g/L de HMF a partir de celulose proveniente de palha de milho e linter de algodão, respectivamente. Li et al. (2020), que trabalharam com a conversão de bagaço de cana-de-açúcar em HMF, também obtiveram rendimentos em HMF inferiores aos do presente trabalho, mesmo utilizando aquecimento por microondas, o que normalmente tem a capacidade de melhorar a uniformidade do aquecimento

do meio reacional. Os resultados obtidos por estes autores evidenciam a complexidade de se trabalhar com diferentes tipos de celulose para a produção de HMF.

Zhang et al. (2020) e Zhang et al. (2017) obtiveram rendimentos em HMF de aproximadamente 13% e 10%, respectivamente, os quais foram bastante similares aos obtidos no presente trabalho. No entanto, ambos os estudos utilizaram maior tempo de reação e menores concentrações de celulose inicial (C_{Cel}). Diante do exposto, pode-se verificar que as condições reacionais utilizadas no presente trabalho, aplicando HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC como catalisador, são bastante promissoras para a produção de HMF a partir de diferentes fontes de celulose, o que pode contribuir para ampliar as possibilidades de processamento da biomassa nas biorrefinarias, contribuindo com tecnologias voltadas para a obtenção de HMF, um importante *build block*.

Tabela 5.24 – Comparação dos resultados dos testes realizados com diferentes matérias-primas de origem celulósica no presente trabalho com os reportados na literatura recentemente.

Matéria-prima	Celulose (%)	Catalisador	Solvente	C_{Cel}[1] (%m/v)	T (ºC)	t (min)	C_{HMF} (g/L)	R_{HMF} (%)	Referência
Celulose comercial	-	Al_2O_3-TiO_2-W	Solução aquosa de NaCl/THF (1:3)	2	175	180	0	0	Flores-Velázquez et al. (2020)
Bagaço de cana-de-açúcar	42,62	Resina de troca iônica D001-cc	Água	5	140	25 (AM)[2]	-	8,8	Li et al. (2020)
Celulose pré-tratada em moinho de bolas	-	SO_4^{2-}/TiO_2 – 450ºC	Água:etanol (50:50)	3,33	200	30	-	13,0	Zhang et al. (2020)
Sabugo de milho	30,2	SPTPA – polímero poroso sulfonado	Gama-Valerolactona (GVL)	1,25	175	85	-	10	Zhang et al. (2017)
Palha de milho	49,9	BT300S – catalisador derivado de biomassa sulfonada	Água	0,2	200	60	0,4	-	Ozsel, Ozturk e Nis (2019)
Linter de algodão	82,2	BT300S – catalisador derivado de biomassa sulfonada	Água	0,2	200	240	0,23	-	
Celulose de eucalipto comercial	89,7	HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC	Acetona:água (75:25)	10	200	10	9,8	14,1	Presente trabalho
Celulose de bagaço de malte	90,4	HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC	Acetona:água (75:25)	10	200	10	8,2	11,7	

[1]C_{Cel} – Concentração de celulose inicial
[2]AM – Aquecimento por microondas
Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÕES

A avaliação das condições de preparo dos catalisadores mostrou que os tipos de fase ativa e suporte, assim como a temperatura de calcinação exerceram grande influência sobre a acidez e a área superficial dos catalisadores. Quanto à dispersão da fase ativa sobre o suporte, constatou-se que os catalisadores produzidos com HPW apresentaram uma melhor dispersão que aqueles produzidos com HPMo. Constatou-se ainda que, dentre os catalisadores de HPW, aqueles calcinados a 300 ºC apresentaram uma melhor dispersão comparados aos calcinados a 500 ºC. As impregnações da fase ativa sobre os suportes mostraram-se efetivas, uma vez que, comparados aos suportes, houve redução da área específica e aumento da acidez da maioria dos catalisadores. Na avaliação do desempenho dos catalisadores na conversão de glicose em HMF, as maiores conversões foram obtidas quando utilizado o catalisador HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC, sendo alcançados rendimento em HMF, seletividade e conversão de glicose de 9,5, 12,6 e 75 %, respectivamente. Desta forma, nesta etapa foi possível evidenciar que as condições de preparo dos catalisadores são capazes de afetar significativamente suas propriedades texturas e seu desempenho na produção de HMF.

A avaliação dos parâmetros reacionais para a produção de HMF a partir de glicose, utilizando o catalisador de melhor desempenho (HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC), possibilitou estabelecer a condição de melhor ajuste para a reação de produção de HMF com base na temperatura (160 ºC), tempo (30 minutos), proporção volumétrica acetona:água (50:50), concentração de glicose e catalisador (5% m/v). E que nestas condições foi possível alcançar uma seletividade e rendimento em HMF correspondentes a 43,7 e 40,8%, respectivamente. Além disso, foi possível constatar a elevada estabilidade do catalisador, o qual manteve o rendimento em HMF em todas as quatro reações consecutivas realizadas.

O catalisador de HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC mostrou-se efetivo para a conversão direta de celulose microcristalina em HMF. Neste estudo foi possível alcançar rendimentos máximos em HMF a partir de celulose da ordem de 20 % a temperaturas de 200 ºC e proporção volumétrica acetona:água de 75:25. A produção de HMF a partir de celulose, comparada à conversão de glicose, mostrou necessitar de temperaturas mais elevadas, o que provavelmente está ligado a existência de uma etapa adicional de reação, correspondente à etapa de hidrólise da celulose.

A avaliação da cinética de produção de HMF a partir de celulose nas condições reacionais selecionadas permitiu reduzir o tempo de reação, mostrando que foi alcançada a máxima conversão em HMF em cerca de 10 minutos de reação. Além disso, com a

determinação dos parâmetros cinéticos, foi possível notar que a produção de humina e a decomposição do HMF podem comprometer a eficiência da produção de HMF em temperaturas superiores 200 ºC.

O emprego do catalisador HPW/Nb_2O_5 – 300 ºC permitiu constatar sua atividade catalítica para a produção de HMF tanto a partir de celulose microcristalina, quanto a partir de celulose obtida de diferentes fontes de biomassa (celulose de eucalipto comercial e de bagaço de malte), embora o rendimento de reação tenha sido menor, provavelmente devido a características estruturais, ou ainda à presença de impurezas nestes materiais.

Com os resultados obtidos, é possível inferir que o catalisador desenvolvido no presente estudo possui um importante potencial para ser aplicado na produção de HMF a partir de diferentes fontes de matérias-primas. Portanto, os resultados promissores obtidos neste trabalho são capazes de contribuir para o desenvolvimento de tecnologia voltada à produção de HMF a partir de glicose e de celulose.

REFERÊNCIAS

ALAM, M.I.; DE, S.; SINGH, B.; SAHA, B.; ABU-OMAR, M.M. Titanium hydrogenphosphate: na efficient dual acidic catalyst for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 42-48, 2014.

ALMEIDA, R.M.; SOUZA, F.T.C.; JÚNIOR, M.A.C.; ALBUQUERQUE, N.J.A.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. Improvements in acidity for TiO2 and SnO2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 179-182, 2014.

ALONSO, D.M.; BOND, J.Q.; DUMESIC, J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**, v.12, p. 1493-1513, 2010.

ALSALME, A.M.; WIPER, P.V.; KHIMYAK, Y.Z.; KOZHEVNIKOVA, E.F.; KOZHEVNIKOV, I.V. Solid acid catalysts based on H3PW12O40 heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 181-189, 2010.

ALVIM, J.C.; ALVIM, F.A.L.S.; SALES, V.H.G.; SALES, P.V.G.; OLIVEIRA, E.M.; COSTA, A.C.R. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v.1, n.3, p. 61-77, 2014.

ATANDA, L.; SHROTRI, A.; MUKUNDAN, S.; MA, Q.; KONAROVA, M.; BELTRAMINI, J. Direct production of 5-hydroxymethylfurfural via catalytic conversion of simple and complex sugars over phosphated TiO_2. **ChemSusChem**, v. 8, p. 2907-2916, 2015.

BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, v.86, p. 2273-2282, 2009.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 858–875, 2011.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.F. Estudo da temperatura de sinterização da γ-alumina utilizada na obtenção da membrana inorgânica MCM-22. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais**... Águas de Lindóia: ABCERAM, 2016. p. 186-196.

BINOD, P.; SINDHU, R.; SINGHANIA, R.R.; VIKRAM, S.; DEVI, L.; NAGALAKSHMI, S.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R.K.; PANDEY, A. Bioethanol production from rice straw: An overview. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4767–4774, 2010.

BOISEN, A.; CHRISTENSEN, T.B.; FU, W.; GORBANEV, Y.Y.; HANSEN, T.S.; JENSEN, J.S.; KLITGAAD, S.K.; PEDERSEN, S.; RIISAGER, A.; STAHLBERG, T.; WOODLEY, J.M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxilic acid. Chemical Engineering **Research and Design**, v. 87, p. 1318-1327, 2009.

BRODIN, M.; VALLEJOS, M.; OPEDAL, M.T.; AREA, M.C.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics- A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646-664, 2017.

CALIMAN, E.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; GARCIA, F.A.C.; MACEDO, J.L.D.; ALMEIDA, L.S. Preparation and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 103-111, 2010.

CALIMAN, E.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; PRADO, A.G.S. Solvent effect on the preparation of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on alumina. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 816-825, 2005.

CANDU, N.; FERGANI, M.E.; VERZIU, M.; COJOCARU, B.; JURCA, B.; APOSTOL, N.; TEODORESCU, C.; PARVULESCU, V.I.; COMAN, S.M. Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. **Catalysis Today**, v. 325, p. 109-116, 2019.

CAO, Z.; FAN, Z.; CHEN, Y.; LI, M.; SHEN, T.; ZHU, C.; YING, H. Efficient preparation of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in a biphasic system over hafnyl phosphates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 170-177, 2019.

CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogeneous a base de heteropoliácidos e estanho para a produção de biodiesel.** 2011. 106f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CHERUBINI, F.; JUNGMEIER, G.; WELLISCH, M.; WILLKE, T.; SKIADAS, I.; REE, R.V.; JONG, E. Toward a common classification approach for biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 534–546, 2009.

CHHEDA, J.N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J.A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342-350, 2007.

CONCEIÇÃO, L.R.V.D.; CARNEIRO, L.M.; GIORDANI, D.S.; CASTRO, H.F.D. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. **Renewable Energy**, v. 113, p. 119-128, 2017.

DAORATTANACHAI, P.; KHEMTHONG, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; LAOSIRIPOJANA N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Effect of calcination temperature on catalytic performance of alkaline earth phosphates in hydrolysis/dehydration of glucose and cellulose. **Chemical Engineering**, v. 278, p. 92-98, 2015.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. **Green Chemistry**, v. 13, p. 2859-2868, 2011.

DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**, v. 86, p. S151-S161, 2009.

DEMIRBAS, M.F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 1746–1760, 2009.

DUTTA, A.; GUPTA, D.; PATRA, A.K.; SAHA, B.; BHAUMIK A. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates using large-pore mesoporous tin phosphate. **ChemSusChem**, v. 7, p. 925-933, 2014.

EMBRAPA AGROENERGIA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA

AGROPECUÁRIA. **Biorrefinarias**. 2011. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf. Acesso em: 09 mar. 2019.

FALK, G.S. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2017. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

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 & Bioenergy**, v. 35, p. 2659-2665, 2011.

FANG, J.; ZHENG, W.; LIU, K.; LI, H.; LI, C. Molecular design and experimental study on the synergistic catalysis of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural with Brønsted–Lewis acidic ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 1 – 11, 2020.

FERNANDES, E.S. **Efeito da granulometria no pré-tratamento ácido, acessibilidade, superfície exposta da lignina e sacarificação enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 1727–1737, 2006.

FERREIRA, V.F.; SILVA, F.C.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p.1514–1519, 2013.

FERREL III, J. R.; KUO, M. C.; TURNER, J. A. HERRING, A.M. The use of the heteropolyacids, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4927–4933, 2008.

FLORES-VELÁZQUEZ, V.; CÓRDOVA-PÉREZ, G.E.; SILAHUA-PAVÓN, A.A.; TORRES-TORRES, J.G.; SIERRA, U.; FERNÁNDEZ, S.; GODAVARTHI, S.; ORTIZ-CHI, F.; ESPINOSA-GONZÁLEZ, C.G. Cellulose obtained from banana plant waste for catalytic production of 5-HMF: Effect of grinding on the cellulose properties. **Fuel**, v. 265, p. 1-11, 2020.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 888 p.

GALLO, J.M.R.; ALAMILLO, R.; DUMESIC, J.A. Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 13-17, 2016.

GALLO, J.M.R.; ALONSO, D.M.; MELLMER, M.A.; DUMESIC, J.A. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents. **Green Chemistry**, v. 15, p. 85-90, 2013.

GARCÍA-SANCHO, C.; FÚNEZ-NÚÑEZ, I.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; PÉREZ-INESTROSA, E.; FIERRO, J.L.G.; MAIRELES-TORRES, P. Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in

the presence of alumina as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 617-625, 2017.

GÍRIO, F.M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-LULASIK. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4775-4800, 2010.

GOLDSTEIN, I. S. **Organic chemicals from Biomass.** Boca Raton: CRC Press, 1981, 309 p.

GOMES, F.N.D.C.; MENDES, F.M.T.; SOUZA, M.M.V.M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid. **Catalysis Today**, v. 279, p. 296-304, 2017.

GOMES, F.N.D.C.; SOUZA, Y.T.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Efeito do sistema orgânico água-acetona e da técnica salting-out na desidratação da frutose a 5-hidroximetilfurfural. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis. **Anais**... Florianópolis: ABEQ, 2014. p. 8.

GOMES, F.N.D.C.; PEREIRA, L.R.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 119-126, 2015.

GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.M.; ROCHA, G.J.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar**. Química Nova**, v. 32, p. 1500-1503, 2009.

HAN, X.; YAN, W.; CHEN, K.; HUNG, C.T.; LIU, L.L.; WU, P.H.; HUANG, S.J.; LIU, S.B. Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 149-156, 2014.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001, 914 p.

HOU, Q.; ZHEN, M.; LI, W.; LIU, L.; LIU, J.; ZHANG, S.; NIE, Y.; BAI, C.; BAI, X.; JU, M. Efficient catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural by aluminum oxide in ionic liquid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 253, p. 1-10, 2019.

HU, L.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S. 12-Tungstophosphoric acid/boric acid as synergetic catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Biomass & Bioenergy**, v. 47, p. 289-294, 2012.

HU, L.; ZHAO, G.; TANG, X.; WU, Z.; XU, J.; LIN, L.; LIU, S. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over cellulose-derived carbonaceous catalyst in ionic liquid. **Bioresource Technology**, v.148, p. 501-507, 2013.

HUANG, F.; SU, Y.; TAO, Y.; SUN, W.; WANG, W. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by silicasupported phosphotungstic acid heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 226, p. 417-422, 2018.

HUANG, F.; LI, W.; LIU, Q.; ZHANG, T.; AN, S.; LI, D.; ZHU, X. Sulfonated tobacco stem carbon as efficient catalyst for dehydration of C6 carbohydrate to 5-hydroxymethylfurfural in γ-valerolactone/water. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 294-303, 2018.

IEA -INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy annual report**, OECD/IEA, 2017, p. 82.

ISIKGOR, F.H.; BECER, C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, p. 4497-559, 2015.

ITO, R.; MIYAFUJI, H.; MIYAZAKI, Y.; KAWAI, T. Production of 5-hydroxymethylfurfural from wood by ionic liquid treatment. **J. Wood Sci**, v. 62, p. 349-355, 2016.

JANIK, M.J.; BARDIN, B.B.; DAVIS, R.J.; NEUROCK, M. A quantum chemical study of the decomposition of Keggin-structured heteropolyacids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 4170-4178, 2006.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; JIMÉZEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on zirconium containing mesoporous MCM-41 silica catalysts. **Fuel**, v. 118, p. 265-271, 2014.

JING, S.; CAO, X.; ZHONG, L.; PENG, X.; SUN, R.; LIU, J. Effectively enhancing conversion of cellulose to HMF by combining in-situ carbonic acid from CO_2 and metal oxides. **Industrial Crops & Products**, v. 126, p. 151-157, 2018.

JONG, E.; DAM, M.A.; SIPOS, L.; GRUTER, J.M. Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters. **American Chemical Society**, p. 1-13, 2012.

KALE, S.S.; ARMBRUSTER, U.; ECKELT, R.; BENTRUP, U.; UMBARKAR, S.B.; DONGARE, M.K.; MARTIN, A. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 9-18, 2016.

KAWAMURA, K.; YASUDA, T.; HATANAKA, T.; HAMAHIGA, K.; MATSUDA, N.; UESHIMA, M.; NAKAI, K. In situ UV–VIS spectrophotometry within the second time scale as a research tool for solid-state catalyst and liquid-phase reactions at high temperatures: Its application to the formation of HMF from glucose and cellulose. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1066-1075, 2017.

KEGGIN, J.F. Structure and formula of 12-phosphotungstic acid. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical and Engineering Sciences**, v. 144, p. 75-100, 1934.

KENDELL, S.; BROWNS, T. Detailed product and kinetic analysis for the low-pressure selective oxidation of isobutane over phosphomolybdic acid. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 99, n. 2, p. 251-268, 2010.

KIRPSZA, A.; LALIK, E.; MORDARSKI, G.; MICEK-ILNICKA, A. Catalytic properties of carbon nanotubes-supported heteropolyacids in isopropanol conversion. **Applied Catalysis A, General**, v.549, p. 254-262, 2018.

KOZHEVNIKOV, I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, p. 86-92, 2007.

KRASIL'NIKOV, V.N.; BAKLANOVA, I.V.; ZHUKOV, V.P.; MEDVEDEVA, N.I.; TYUTYUNNIK, A.P.; SAMIGULLINA, R.F.; GYRDASOVA, O.I.; MELKOZEROVA, M.A. The luminescence properties of γ-Al_2O_3:C produced by precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 1102-1110, 2017.

KUMAR, A.; SINGH, L. K.; GHOSH, S. Bioconversion of lignocellulosic fraction of water-hyacinth (Eichhornia crassipes) hemicellulose acid hydrolysate to ethanol by *Pichia stipitis*. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3293–3297, 2009.

LEISEGANG, T.; LEVIN, A.A.; WALTER, J.; MEYER, D.C. In situ X-ray analysis of MoO_3 reduction. **Crystal Research and Technology**, v.40, n.1/2, p. 95-105, 2005.

LI, M.; JIANG, H.; ZHANG, L.; YU, X.; LIU, H.; YAGOUB, A. E. A.; ZHOU, C. Synthesis of 5-HMF from an ultrasound-ionic liquid pretreated sugarcane bagasse by using a microwave-solid acid/ionic liquid system. **Industrial Crops & Products**, v. 149, p. 1-9, 2020.

LI, X.; PENG, K.; XIA, Q.; LIU, X.; WANG, Y. Efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over niobia/carbon composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 528-536, 2018.

LI, X.; XU, R.; YANG, J.; NIE, S.; LIU, D.; LIU, Y.; SI, C. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops & Products**, v.130, p. 184-197, 2019.

LIAO, J.; TAN, R.; KUANG, Z.; CUI, C.; WEI, Z.; DENG, X.; YAN, Z.; FENG, Y.; LI, F.; WANG, C.; MA, J. Controlling the morphology, size and phase of Nb2O5 crystals for high electrochemical performance. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 1785-1790, 2018.

LIAO, X.; HUANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; CAI, Y.; LU, S.; YAO, Y. Homogeneously dispersed HPW/graphene for high efficient catalytic oxidative desulfurization prepared by electrochemical deposition. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 917-924, 2019.

LIU, L.; WANG, B.; DU, Y.; BORGNA, A. Supported $H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and performance with calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 32-41, 2015.

LIU, R.; WANG, T.; JIN, Y. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs+ modified SBA-15. **Catalysis Today**, v.233, p. 127-132, 2014.

LOPES, M.; DUSSAN, K.; LEAHY, J.J.; DA SILVA, V.T. Conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al_2O_3-promoted sulphated tin oxide as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 233-243, 2017.

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.D.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do nb2o5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U.; LOKMAN, I.M. Investigation of heterogeneous solid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2017.

MARCÍ, G.; GARCÍA-LOPEZ, E.; VAIANO, V.; SARNO, G.; SANNINO, D.; PALMISANO, L. Keggin heteropolyacid supported on TiO2 used in gas-solid (photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. **Catalysis Today**, v. 281, p. 60-70, 2017.

MARIANOU, A.A.; MICHAILOF, C.M.; PINEDA, A.; ILIOPOULOU, E.F.; TRIANTAFYLLIDIS, K.S.; LAPPAS, A.A. Effect of Lewis and BrØnsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. **Applied Catalysis A, General**, v. 555, p. 75-87, 2018.

MAROSI, L.; PLATERO, E.E.; CIFRE, J.; AREÁN, C.O. Thermal dehydration of $H_{3+X}PV_XM_{12-X}O_{40}{\cdot}yH_2O$ Keggin type heteropolyacids; formation, thermal stability and structure of the anhydrous acids $H_3PM_{12}O_{40}$, of the corresponding anhydrides $PM_{12}O_{38.5}$ and of a novel trihydrate $H_3PW_{12}O_{40}.3H_2O$. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, p. 1949-1955, 2000.

MATIAS, A.E.B. **Síntese de materiais híbridos baseados em polioxometalatos: estudo das propriedades estruturais e catalíticas**. 2014. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MAURYA, D.P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **Biotech**, v.5, p. 597-609, 2015.

MELO, F.C.; SOUZA, R.F.; COUTINHO, P.L.A., SOUZA, M.O. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose and glucose using iônica liquids. **J. Braz. Chem, Soc**, v. 25, p. 2378-2384, 2014.

MELO, F.C. **Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos**. 2016. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MÉNDES, F.J.; LLANOS, A.; ECHEVERRÍA, M.; JÁUREGUI, R.; VILLASANA, Y.; DÍAZ, Y.; LIENDO-POLANCO, G.; RAMOS-GARCÍA, M.A.; ZOLTAN, T.; BRITO, J.L. Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiphene hydrodesulfurization. **Fuel**, v. 110, p. 249-258, 2013.

MENDES, L.V.P. **Produção de 5-hidroximetilfurfural (hmf) por desidratação da frutose através de catálise heterogênea e homogénea**. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

MORA, R.M.S.; CRUZ, V.A.M.; DIMATÉ, B.C.T. Glucose and inulin: Caenorhabditis elegans a model of diabetes. **MOJ Bioorganic & Organic Chemistry**, v. 2, p. 58-60, 2018.

MORENO-RECIO, M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 22-30, 2016.

MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 72, p. 143-183, 2015.

MUSSATTO, S.I. (Ed.). **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery.** Waltham, MA.: Elsevier Inc., 2016a. 674 p.

MUSSATTO, S.I. Biomass pretreatment with acids. In:_____. **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery**. Waltham, MA.: Elsevier Inc., 2016b. p. 169-185.

MUSSATTO, S.I.; DRAGONE, G.M. Biomass pretreatment, biorefineries and potential products for a bioeconomy development. In: Mussatto S.I. (Ed.). **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery**. Waltham, MA.: Elsevier Inc., 2016. p. 1-22.

MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Acid hydrolysis and fermentation of brewer's spent grain to produce xylitol. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 2453-2460, 2005.

MUSSATTO, S.I.; ROCHA, G.J.M.; ROBERTO, I.C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. **Cellulose**, v.15, p. 641-649, 2008.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M. $Nb_2O_5.nH_2O$ as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, p. 4224-4227, 2011.

OLIVEIRA, B.C. **Complexidade em biorrefinarias**. 2016. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

OLIVEIRA, C.F. **Preparação, caracterização e aplicação de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em zirconia**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

OLIVEIRA, J.A.; REIS, M.O.; PIRES, M.S.; RUOTOLO, L.A.M.; RAMALHO, T.C.; OLIVEIRA, C.R.; LACERDA, L.C.T.; NOGUEIRA, F.G.E. Zn-doped Nb_2O_5 photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 160-167, 2019.

OZEL, B. K.; OZTURK D.; NIS, B. One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals usıng new acidic carbonaceous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 289, p. 1-6, 2019.

PACULA, A.; PAMIN, K.; KRYSCIAK-CZERWENKA, J.; OLEJNICZAK, Z.; GIL, B.; BIELANSKA, E.; DULA, R.; SERWICKA, E.M.; DRELINKIEWICZ, A. Physicochemical and catalytic properties of hybrid catalysts derived from 12-molybdophosphoric acid and montmorillonites. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 192-204, 2015.

PAGÁN-TORRES, Y.J.; WANG, T.; GALLO, J.M.R.; SHANKS, B.H.; DUMESIC, J.A. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of Lewis and Brønsted acid catalysts in water in a biphasic reactor with and alkylphenol solvent. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 930-934, 2012.

PEELA, N.R.; YEDLA, S.K.; VELAGA, B.; KUMAR, A.; GOLDER, A. K. Choline chloride functionalized zeolites for the conversion of biomass derivatives to 5-hydrxymethylfurfural. **Applied Catalysis A, General**, v. 580, p. 59-70, 2019.

PEREZ, G.P.; MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.J. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1-34, 2019.

PINTO, T.; DUFAUD, V.; LEFEBVRE, F. Isomerization of n-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 483, p. 103-109, 2014.

PONNUSAMY, V.K.; NGUYEN, D.D.; DHARMARAJA, J.; SHOBANA, S.; BANU, J.R.; SARATALE, R.G.; CHANG, S.W.; KUMAR, G. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 462-472, 2019.

PRADO, J.M.; LACHOS-PEREZ, D.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M.A. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95-123, 2016.

PUPO, M.M.S.; ALMEIDA, A.R.; MAIA, W.A.; SOUZA, M.V.M., RAMOS, A.L.D. Seleção de catalisador heterogêneo ácido para a reação de hidrólise de óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, Campos do Jordão. **Anais**... Campos do Jordão: SBCat, 2011.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, v.199, p. 83-91, 2016.

RIBEIRO, M.L.; SCHUCHARDT, U. Cooperative effect of cobalt acetylacetonate and silica in the catalytic cyclization and oxidation of fructose to 2,5-furandicarboxilic acid. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 83-86, 2003.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.

SCOLARI, E. **Estudo do efeito dos parâmetros de síntese da Sn-MCM-41 e Sn-SBA-15 em suas propriedades estruturais, texturais e catalíticas na isomerização de glicose**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

SCROCCARO, K.I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processo) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SCROCCARO, K. I.; TANOBE, V. O. A.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I. Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica – parte i: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. **Química Nova**, v. 35, p. 1343-1347, 2012.

SHAHANGI, F.; CHERMAHINI, A.N.; SARAJI, M. Dehydration of fructose and glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 silica. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, p. 769-780, 2018.

SHEN, H.; LI, Y.; HUANG, S.; CAI, K.; CHENG, Z.; LV, J.; MA, X. The carbonylation of dimethyl ether catalyzed by supported heteropoly acids: The role of Brønsted acid properties**.**

Catalysis Today, v. 330, p. 117-123, 2019.

SHEN, Y.; KANG, Y.; SUN, J.; WANG, C.; WANG, B.; XU, F.; SUN, R. Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from hexoses using solid acid SO_4^{2-}/In_2O_3-ATP in a biphasic system. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 1362-1368, 2016.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E.G.; RODRIGUES, M.G.F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsita-boemita-gama/alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais**... Águas de Lindóia: ABCERAM, 2016. p. 69-79.

SIQUEIRA, B.G. **Avaliação da obtenção de 5-hidroximetilfurfural visando a produção de ácido 2,5-dicarboxílico furânico a partir de matérias-primas renováveis**. 2013. 194 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SIQUEIRA, P.M. **Obtenção de 5-hidroximetilfurfural a partir de diferentes substratos renováveis via catálise homogênea**. 2014. 150 f. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOARES, M. S. **Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites**. 2017. 194 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Materiais Convencionais e Avançados) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2017.

SONG, Y.; WANG, X.; QU, Y.; HUANG, C.; YINGXIA, L.; CHEN, B. Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzes by heteropoliacyd salts. **Catalysts**, v. 49, p. 2-11, 2016.

SOUZA, R.L.; YU, H.; RATABOUL, F.; ESSAYEM, N. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. **Challenges,** v. 3, p. 212-232, 2012.

SUN, H.; LI, G.; YU, J.; LUO, J.; RAO, M.; PENG, Z.; ZHANG, Y.; JIANG, T. Preparation of high purity MoO_3 through volatilization of technical-grade Mo calcine in water vapor atmosphere. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 77, p. 1-7, 2018.

SUN, S.; SUN, S.; CAO, X.; SUN, R. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, v.199, p. 49-58, 2016.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1–11, 2002.

SWEYGERS, N.; ALEWATERS, N.; DEWIL, R.; APPELS, L. Microwave effects in the dilute acid hydrolysis of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural. **Scientific Reports**, v. 8:7719, p.1-11, 2018.

TAGUCHI, G.; CHOWDHURY, S.; WU, Y. **Taguchi's Quality Engineering Handbook**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 1804.

TANG, L.; LUO, G.; ZHU, M.; KANG, L.; DAI, B. Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 620-626, 2013.

TANG, Z.; SU, J. Direct conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using an efficient and inexpensive boehmite catalyst. **Carbohydrate Research**, v. 481, p. 52-59, 2019.

TAO, F.; SONG, H.; YANG, J.; CHOU, L. Catalytic hydrolysis of cellulose into furans in $MnCl_2$–ionic liquid system. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 363-368, 2011.

TEIMOURI, A.; MAZAHERI, M.; CHERMAHINI, A. N.; SALAVATI, H.; MOMENBEIK, F.; FAZEL-NAJAFABADI, M. Catalyticconversionofglucoseto5-hydroxymethylfurfural(HMF)usingnano-POM/nano-ZrO2/nano-γ-Al2O3. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 40-50, 2015.

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

VILLANUEVA, N.I.; MARZIALETTI, T.G. Mechanism and kinetic parameters of glucose and fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid phosphate catalysts in water. **Catalysis Today**, v. 302, p. 100-107, 2018.

VIEIRA, J.L.; ALMEIDA-TRAPP, M.; MITHOFER, A.; PLASS, W.; GALLO, J.M.R. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. **Catalysis Today**, 2018. In press.

VOGT, T.; WOODWARD, P.M.; HUNTER, B.A. The High-Temperature Phases of WO_3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, p. 209-215, 1999.

WANG, J.; REN, J.; LIU, X.; XI, J.; XIA, Q.; ZU, Y.; LU, G.; WANG, Y. Direct conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-Mont catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, p. 2506-2512, 2012.

WANG, Y.; AGHAMOHAMMADIA, S.; LI, D.; LI, K.; FARRAUTO, R. Structure dependence of Nb_2O_{5-X} supported manganese oxide for catalytic oxidation of propane: Enhanced oxidation activity for MnOx on a low surface area Nb_2O_{5-X}. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 438-447, 2019.

WANG, S.; TANG, R.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; WANG, G. 12-Molybdophosphoric acid supported on titania: A highly active and selective heterogeneous catalyst for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol. **Chemical Engineering Science**, v.138, p. 93-98, 2015.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **National Renewable Energy Laboratory (NREL). Top value added chemicals from biomass**. Volume I – Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. 2004. Disponível em: https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf. Acesso em: 03 set. 2018.

YAN, D.; XIN, J.; SHI, C.; LU, X.; NI, L.; WANG, G.; ZHANG, S. Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 473-482, 2017.

YAN, H.; YANG, Y.; TONG, D.; XIANG, X.; HU, C. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO_4^{2-}/ZrO_2 and SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3 solid acid catalysts. **Catalysis Communication**, v. 10, p. 1558-1563, 2009.

YAN, L.; MA, R.; WEI, H.; LI, L.; ZOU, B.; XU, Y. Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 84-91, 2019.

YANG, F.; LI, Y., ZHANG, Q.; SUN, X.; FAN, H.; XU, N.; LI, G. Selective conversion of cotton cellulose to glucose and 5-hydroxymethyl furfural with SO_4^{2-}/M_xO_y solid superacid catalyst. **Carbohydrate Polymer**, v. 131, p. 9-14, 2015.

YANG, F.; LIU, Q.; BAI, X.; DU, X. Conversion of biomas sinto 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3424-3429, 2011.

YARRIS, L.U.S. Department of Energy. **The Evolutionary Road to Biofuels**. 2010. Disponível em: http://www.lbl.gov/Publications/YOS/Feb/index.html. Acesso em: 22 ago. 2018.

YOSHIDA, S.; KUSAKABE, I.; MATSUO, N.; SHIMIZU, K.; YASUI, T. Structure of Rice-straw arabinoglucuronoxylan and Specificity of Streptomyces Xylanase toward the Xylan. **Agric. Biol. Chem**., v. 54, p. 449-457, 1990.

YUAN, B.; GUAN, J.; PENG, J.; GUANG-ZHOU, Z.; JI-HONG, J. Green hydrolysis of corncob cellulose into 5-hydroxymethylfurfural using hydrophobic imidazole ionic liquids with a recyclable, magnetic metalloporphyrin catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p 109-119, 2017.

ZHANG, H.; LI, S.; XU, L.; SUN, J.; LI, J. Kinetic study of the decomposition of cellulose to5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Bioresources**, v.11, p. 4268-4280, 2016.

ZHANG, L.; XI, G.; ZHANG, J.; YU, H.; WANG, X. Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 656-661, 2017.

ZHANG, T.; LI, W.; XIN, H.; JIN, L.; LIU, Q. Production of HMF from glucose using an Al^{3+} - promoted acidic phenol-formaldehyde resin catalyst. **Catalysis Communications**, v. 124, p. 56-61, 2019.

ZHANG, X.; LU, H.; WU, K.; LIU, Y.; LIU, C.; ZHU, Y.; LIANG, B. Hydrolysis of mechanically pre-treated cellulose catalyzed by solid acid SO_4^{2-}-TiO_2 in water–ethanol solvent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 136-142, 2020.

ZHANG, X.; ZHANG, D.; SUN, Z.; XUE, L.; WANG, X.; JIANG, Z. Highly efficient preparation of HMF from cellulose using temperature-responsive heteropolyacid catalysts in cascade reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 50-56, 2016.

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

ZHANG, Z.; WANG, Q.; XIE, H.; LIU, W.; ZHAO, Z.K. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural by germanium (IV) chloride in Ionic Liquids. **ChemSusChem**, v. 4, p. 131-138, 2011.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J.E.; BROWN, H.; ZHANG, Z.C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, p. 1597-1600, 2007.

ZHAO, P.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; CUI, H.; SONG, F.; SUN, X.; ZHANG, L. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acid–base bifunctional heteropolyacid-based ionic hybrids. **Green Chemistry**, v. 20, p. 1551-1559, 2018.

ZHENG, J.; REHMANN, L. Extrusion pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Int. J. of Molecular Sciences**, v. 15, p. 18967-18984, 2014.

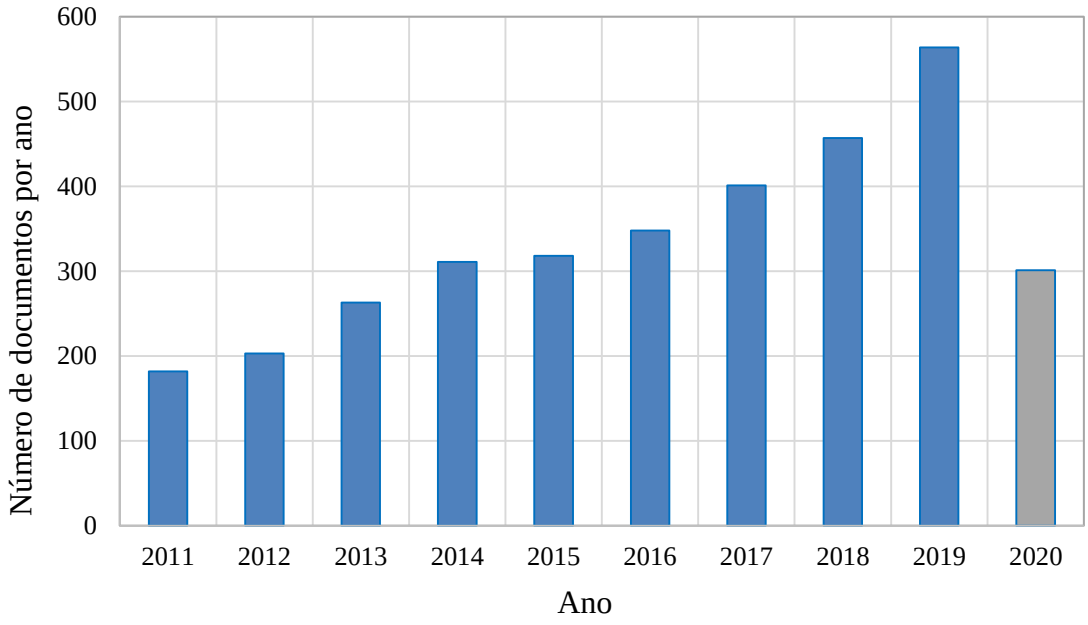
ZHOU, L.; LIANG, R.; MA, Z.; WU, T.; WU, Y. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifuncional ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 129, p 450-455, 2013.

ZHOU, C.; ZHAO, J.; YAGOUB, A.E.A.; MA, H.; YU, X.; HU, J.; BAO, X.; LIU, S. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2016.

APÊNDICE A

Na análise bibliométrica realizada no decorrer do trabalho, na qual avaliou-se a ocorrência do termo *Hydroxymethylfurfural* em *Abstracts* de trabalhos publicados, verificou-se que durante a última década houve um crescimento constante no número de documentos científicos indexados, passando de cerca de duzentos documentos em 2011 para cerca de seiscentos documentos em 2019 (Figura A1).

Figura A1 -Número de documentos por ano referente a ocorrência do termo *Hydroxymethylfurfural* em *Abstracts* de trabalhos publicados entre 2011 e 2020, encontrados na análise bibliométrica realizada na plataforma de busca Scopus em 23 de junho de 2020.



Fonte: Próprio autor.

Na análise bibliométrica foi avaliada também a ocorrência em *Abstracts* de combinações de termos chave do trabalho (*Hydroxymethylfurfural; Cellulose; solid catalyst; heterogeneous catalyst*), para refinamento de busca de trabalhos relevantes na área (Quadro A1). Nesta análise verificou-se que o uso de catalisadores heterogêneos para conversão de celulose em hidroximetilfurfural nos últimos dez anos ainda se trata de algo pouco estudado, sendo encontrados na plataforma Scopus para tal combinação de termos apenas vinte e quatro ocorrências. O aumento crescente de estudo sobre HMF e o número ainda pequeno de trabalhos que reportam o uso de catalisadores heterogêneos para a conversão de celulose em HMF evidenciam a novidade do presente trabalho.

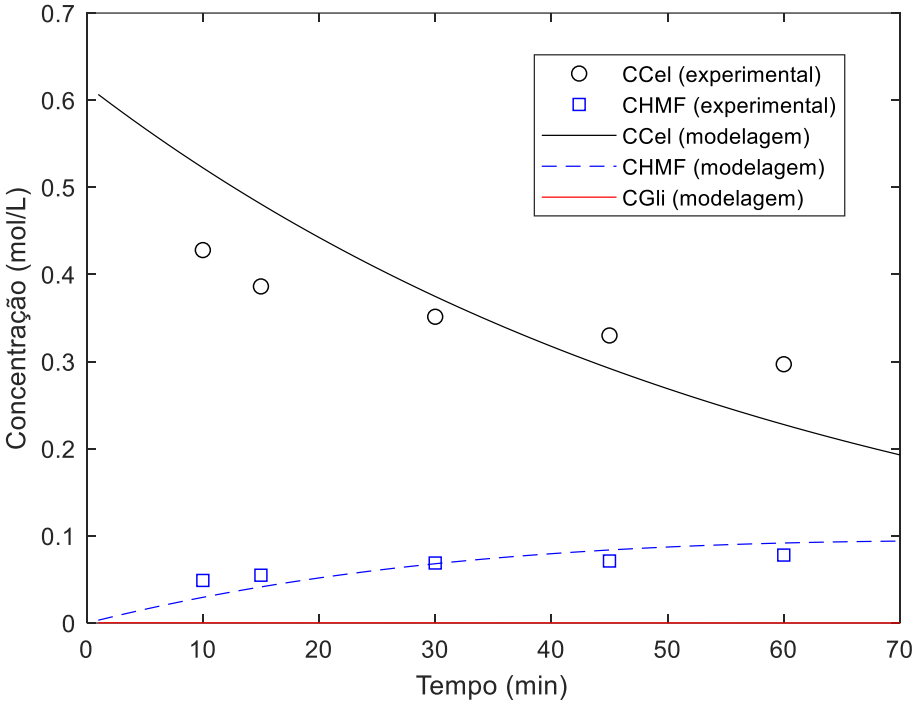
Quadro A1 – Critérios de busca e número de documentos encontrados na análise bibliométrica da plataforma de busca Scopus em 23 de junho de 2020.

Critério de busca	Número de documentos
Período: **2011 – 2020** Contenha no *Abstract* os seguintes termos: ***Hydroxymethylfurfural***	3.348
Período: **2011 – 2020** Contenha no *Abstract* os seguintes termos: ***Hydroxymethylfurfural*** ***Cellulose***	428
Período: **2011 – 2020** Contenha no *Abstract* os seguintes termos: ***Hydroxymethylfurfural*** ***Cellulose*** ***catalyst***	211
Período: **2011 – 2020** Contenha no Abstract os seguintes termos: ***Hydroxymethylfurfural*** ***Cellulose*** ***Solid catalyst***	48
Período: **2011 – 2020** Contenha no Abstract os seguintes termos: ***Hydroxymethylfurfural*** ***Cellulose*** ***heterogeneous catalyst***	24

Fonte: Próprio autor.

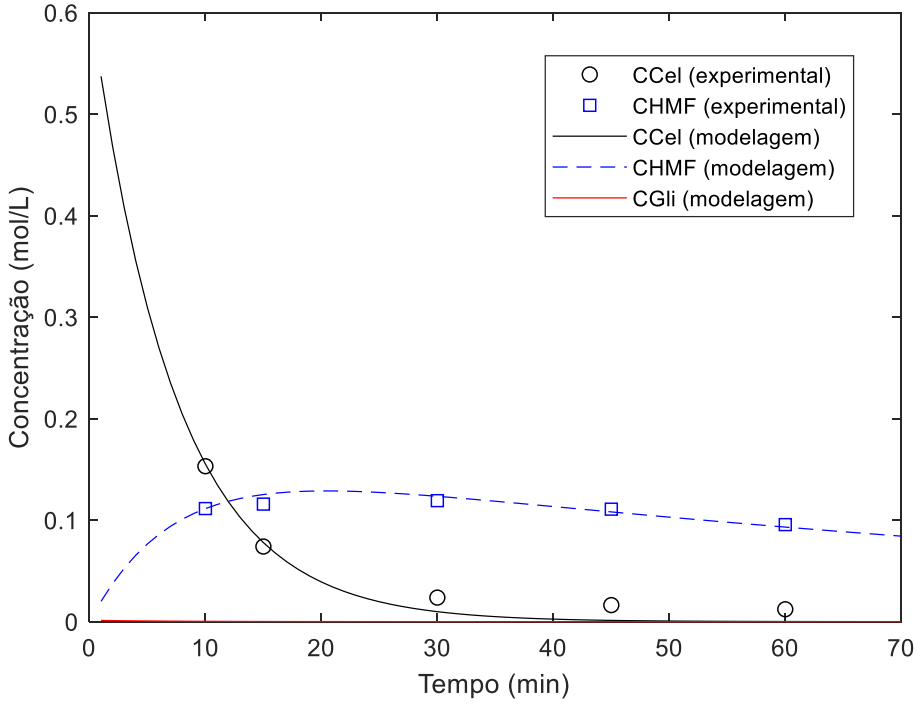
APÊNDICE B

Figura B1 – Gráfico das concentrações de celulose e HMF experimentais e das concentrações de celulose, HMF e glicose obtidas pelo modelo proposto no estudo cinético a temperatura de 180 ºC.



Fonte: Próprio autor.

Figura B2 – Gráfico das concentrações de celulose e HMF experimentais e das concentrações de celulose, HMF e glicose obtidas pelo modelo proposto no estudo cinético a temperatura de 200 ºC.



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE C

Artigo publicado na revista Energies (ISSN: 1996-1073) – MDPI – DOI: 10.3390/en13030655 – Fator de impacto (JCR 2018): 2,707

Synthesis and Application of Heterogeneous Catalysts Based on Heteropolyacids for 5-Hydroxymethylfurfural Production from Glucose

Jéssica Siqueira Mancilha Nogueira [1], João Paulo Alves Silva [1], Solange I. Mussatto [2] and Livia Melo Carneiro [1,*]

[1] Department of Chemical Engineering, Engineering School of Lorena, University of São Paulo, Lorena/SP, Brazil; jessicasmn@usp.br (J.S.M.N.); jpalves80@usp.br (J.P.A.S.)
[2] Novo Nordisk Foundation Center for Biosustainability, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, Denmark; smussatto@biosustain.dtu.dk (S.I.M.)
***** Corresponding Author: liviacarneiro@usp.br; Tel.: +55-12-31595162

Received: date; Accepted: date; Published: date

Abstract: This study aimed to evaluate the synthesis and application of heterogeneous catalysts based on heteropolyacids for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production from glucose. Initially, assays were carried out in order to establish the most favorable catalyst synthesis conditions. For such purpose, calcination temperature (300 or 500 °C), type of support (Nb_2O_5 or Al_2O_3), and active phase ($H_3PW_{12}O_{40}$—HPW or $H_3PMo_{12}O_{40}$—HPMo) were tested and combined based on Taguchi's L_8 orthogonal array. As a result, HPW-Nb_2O_5 calcined at 300 °C was selected as it presented optimal HMF production performance (9.5% yield). Subsequently, the reaction conditions capable of maximizing HMF production from glucose using the selected catalyst were established. In these experiments, different temperatures (160 or 200 °C), acetone-to-water ratios (1:1 or 3:1 v/v), glucose concentrations (50 or 100 g/L), and catalyst concentrations (1 or 5% w/v) were evaluated according to a Taguchi's L_{16} experimental design. The conditions that resulted in the highest HMF yield (40.8%) consisted of using 50 g/L of glucose at 160 °C, 1:1 (v/v) acetone-to-water ratio, and catalyst concentration of 5% (w/v). Recycling tests revealed that the catalyst can be used in four runs, which results in the same HMF yield (approx. 40%).

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural; glucose; heteropolyacid catalysts.

---

1. Introduction

In an attempt to reduce global dependence on fossil resources, which are associated with important negative environmental impacts, new technologies have been developed that aim to use renewable feedstock (lignocellulosic raw materials) for the production of fuels and chemicals [1]. Lignocellulosic biomass is an interesting raw material for such application, since it is widely available in the form of agricultural, agro-industrial, and forest residues, inexpensive, and rich in sugars that can be used for producing numerous compounds of industrial interest. Among the compounds that can be produced from lignocellulosic materials,

furans such as furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) are molecules of enormous interest, since they have numerous applications in the chemical industry [2].

HMF is a building block platform chemical that can be used to produce various other compounds, including 2,5-dimethylfuran (DMF) and liquid fuels, as well as high added-value products such as polyesters, dialdehydes, ethers, among others [3,4]. Due to its wide-ranging applications, it has been considered as one of the 10 highest value platform molecules by the United States Department of Energy [5,6]. Recently, there has been enormous interest in new processes aiming to obtain HMF in order to supply the booming market and provide more sustainable production alternatives. Leading companies in renewable technologies, e.g. Avantium and AVA Biochem, have sought processes in order to produce HMF from lignocellulosic biomass in a pilot scale aiming at the production of bioplastics and other compounds [4,7]. Production of 2,5-furan-dicarboxylic acid (FDCA) is particularly highlighted due to its application as precursor monomer of the bioplastic polyethylene furanoate (PEF), which is a potential replacement for the conventional polymer polyethylene terephthalate (PET) [5,6].

HMF can be obtained by dehydrating hexose sugars, such as glucose or fructose. However, glucose costs less when compared to fructose and can be found in greater amounts in the form of cellulose in lignocellulosic materials, therefore being more attractive to be used in large-scale HMF production. The process to convert glucose into HMF is influenced by several variables, such as the temperature, type of catalyst, reaction time, and reaction medium composition. Regarding the reaction medium, a variety of solvents has been evaluated for such a purpose, including aqueous, organic, and biphasic systems (water mixtures and organic solvents), as well as ionic liquids [8–11]. Glucose dehydration reactions tend to be more selective in the presence of aprotic solvents, e.g., dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran, acetone, and n-butanol. Aqueous media have resulted in low yields, i.e., close to 20% [7,12], as they favor the formation of undesirable products (humin and furfural) and HMF rehydration reactions, which lead to the production of levulinic and formic acids [5,13]. Ionic liquids have provided conversion yields of over 30% [14,15]; however, final product separation is more difficult when using these solvents, in addition to being quite costly and toxic [3]. Taking all these considerations into account, biphasic systems (water/solvent) have been considered the most interesting alternative to HMF production.

The catalyst is also a significant variable that affects glucose conversion into HMF. When compared to homogeneous catalysts, the use of heterogeneous catalysts has shown better selectivity and lower costs, especially because they ease product separation, as well as catalyst recovery and reuse [7,16]. Several heterogeneous acid catalysts such as zeolites, metal oxides, silica, aluminosilicates, alumina, sulfated and tungsten zirconia, and superacid catalysts, have been studied for such a process. However, catalysts based on heteropolyacids have been slightly explored for HMF production, although these catalysts have shown promising results in reactions such as esterification [17], transesterification [18], hydrodesulfurization [19], glycerol dehydration [20], benzaldehyde acetylation [21], and isomerization [22]. Some studies showed HMF yields over 30% using HPW as homogeneous catalyst combined with boric acid in liquid ionic media [23] or using HPW as heterogeneous catalyst by the reaction with a liquid ionic [24] or $AgNO_3$ [25] in a biphasic system.

Thus, this study aimed to define the conditions to prepare heterogeneous catalysts based on heteropolyacids to be used in HMF production from glucose. Initially, assays were carried out to establish the conditions for catalyst synthesis. Different conditions were tested, such as calcination temperature (300 or 500 °C), type of support (Nb_2O_5 or Al_2O_3), and active phase ($H_3PW_{12}O_{40}$—HPW or $H_3PMo_{12}O_{40}$—HPMo). The catalyst that presented optimal performance to convert glucose into HMF was selected, and then the reaction conditions

capable of maximizing HMF production using it were established. Finally, the possibility of catalyst recycling was also investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Catalyst Preparation

Heteropolyacid catalysts were synthesized in duplicate according to Taguchi's L_8 orthogonal array presented in Table 1, through which different calcination temperatures (300 or 500 °C), 30% (w/w) active phases ($H_3PW_{12}O_{40}$—HPW or $H_3PMo_{12}O_{40}$—HPMo), and supports (Nb_2O_5 or Al_2O_3) were combined, resulting in 16 different catalysts. The choice of the supports and active phases were made so that their combination resulted in catalysts with Lewis and BrØnsted acid sites, which was derived from the support and active phase, respectively. The supports Nb_2O_5 (HY-340) and Al_2O_3 were supplied by Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) and Alcoa, respectively.

The catalysts were prepared according to the incipient wetness impregnation method which uses an amount of solvent which is lower than or equal to that required to fill in the support pores. For such a purpose, the active phase (HPW or HPMo) was dissolved in 70% ethanol solution at ambient temperature and mixed with the support (Nb_2O_5 or Al_2O_3) in three successive steps until reaching a final metal concentration of 30%. The catalytic solid was then dried at 100 °C for 2 h and subsequently calcined at 300 or 500 °C for 3 h, according to the conditions shown in Table 1. The assays were carried out in duplicate.

2.2. HMF Production

The catalytic performance of different heteropolyacid catalysts prepared according to the experimental design given in Table 1 was evaluated regarding catalytic performance in order to convert glucose into HMF. The catalytic reactions carried out using 100 mL of reaction medium at 160 °C using 1% w/v of catalyst, 100 g/L of glucose, 1:1 w/w acetone-to-water ratio, and 300 rpm over 30 min. The catalyst that achieved optimal HMF production performance was then used in subsequent experiments with the aim of optimizing reaction conditions.

For optimization experiments, different reaction conditions, such as temperature (160 or 200 °C), acetone-to-water ratio (1:1 or 3:1 v/v), glucose concentration (50 or 100 g/L), and catalyst concentration (1% or 5% w/v) were used based on Taguchi's L_{16} experimental design (Table 4). The column "E'' had no factor associated to estimate the experimental design error. All catalytic tests were performed in pressurized stainless steel reactors (Parr series 4566). At the end of the runs, the catalyst was recovered from the reaction mixture by centrifugation at 2000 × *g* for 20 min and calcined at 300 °C for 3 h.

Catalyst stability was evaluated by reusing it in successive batch runs performed under optimized process conditions.

2.3. Analytical Methods

The crystalline structure of the catalyst, support, and active phase was evaluated by X-Ray Powder Diffraction (XRD) using a PANalytical Model Empyrean X-ray diffractometer with CuKα 2θ radiation (λ = 1,5418 Å) at 40 kV and 30 mA, angle ranging between 10° and 90°, at step size of 0.02° and countdown time of 50 s per run. The catalyst surface morphology and structure were analyzed by SEM/EDX using Hitachi TM 3000 and Swifted 3000 equipment.

The textural properties of catalysts were investigated by specific surface area analysis using Quantachrome NOVA 2200e. For performing the analysis, a sample of 0.2 g was added to a glass cell and heated at 200 °C for 2 h under vacuum in order to remove impurities adsorbed on

the catalyst surface. Specific surface area and pore volume were calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) methods, respectively.

The catalyst surface acidity was determined by acid-base titrations. In this analysis, 0.1 g of catalyst was suspended in 20 mL of 0.1 M NaOH. The suspension was stirred for 3 h at room temperature and then titrated with 0.1 M HCl in the presence of phenolphthalein. The catalyst surface acidity was expressed in mmol H^+/g catalyst. The active phase thermal stability was evaluated by thermogravimetry (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG) analysis using a Shimadzu TGA 50 equipment with 50 mL/min of nitrogen flow, heating rate of 10 °C/min in a temperature range of 30 to 1000 °C.

Glucose concentration was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) using an Agilent Technologies 1260 Infinity chromatograph equipped with an isocratic pump, a refractive index detector and a Bio-Rad Aminex HPX-87H column (300 × 7.8 mm). Operational conditions were temperature of 45 °C, 0.005 mol/L using sulfuric acid as eluent at a flow rate of 0.6 mL/min and sample volume of 0.02 mL. HMF concentration was also determined by HPLC, but using a UV detector (at 276 nm), a Waters Spherisorb C18 5 μm column (100 × 4.6 mm) at room temperature, 1:8 v/v acetonitrile-to-water ratio using 1% of acetic acid as eluent, flow rate of 0.8 mL/min, and sample volume of 0.02 mL. Glucose conversion (X_{Glu}) and HMF yield (Y_{HMF}) were calculated according to Equations (1) and (2).

$$X_{Glu}(\%) = \frac{[Glucose]_{initial} - [Glucose]_{final}}{[Glucose]_{initial}} \cdot 100, \quad (1)$$

$$Y_{HMF}(\%) = \frac{[HMF]_{produced}}{[Glucose]_{initial}} \cdot 100. \quad (2)$$

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst Synthesis

Table 1 summarizes the conditions used to prepare the catalysts as well as their performance to convert glucose into HMF in terms of HMF yield (Y_{HMF}) and glucose conversion (X_{Glu}). As it can be seen, HMF yield ranged from 0.7% to 9.5% and glucose conversion from 65.3% to 93.6% according to the conditions established to prepare the catalyst. These results show that preparation conditions had an important influence on the effectiveness of glucose conversion into HMF. In some cases, the produced catalyst allowed achieving high glucose conversion rates, i.e., about 90% (assays 1, 3, 5, and 7). However, the highest HMF yield, about 9.5%, was achieved in assay 2, in which glucose conversion was only 75%. A high glucose conversion without a proportional HMF yield, as observed in other cases, suggests the formation of reaction by-products. In fact, the formation of humin, levulinic acid, furfural, and formic acid, which have been reported in literature as by-products of a glucose dehydration reaction to HMF, is often associated with reaction conditions, mainly to the use of solvents and high temperatures [5,26].

Table 1. Taguchi's L_8 orthogonal array to evaluate the effect of calcination temperature, support and active phase on heterogeneous catalysts preparation on 5-Hydroxymethylfurfural yield (Y_{HMF}) and glucose conversion rate (X_{Glu}).

Catalyst	Experimental Conditions (Factors and Interactions)							Response Variables	
	A Temp. (°C)	B Support	AB	C Active phase	AC	BC	ABC	Y_{HMF}[1](%)	X_{Glu}[2](%)
1	300	Nb	1	HPMo	1	1	1	3.0	92.3
								2.8	93.6
2	300	Nb	1	HPW	2	2	2	9.5	75.0
								9.4	75.7
3	300	Al	2	HPMo	1	2	2	4.4	90.3
								3.7	85.3
4	300	Al	2	HPW	2	1	1	0.8	69.8
								0.8	67.2
5	500	Nb	2	HPMo	2	1	2	6.9	91.8
								7.0	90.7
6	500	Nb	2	HPW	1	2	1	0.7	65.3
								0.8	66.1
7	500	Al	1	HPMo	2	2	1	7.3	91.0
								7.7	87.6
8	500	Al	1	HPW	1	1	2	0.7	70.6
								0.7	68.9

[1] Y_{HMF}: 5-Hydroxymethylfurfural yield (%).
[2] X_{Glu}: Glucose conversion (%).
[1,2] All results are in duplicate

The statistical significance of main effects and their interactions on response variables was verified by the analysis of variance (ANOVA). As shown in Table 2, the variation percentages explained by HMF yield and glucose conversion achieved a high coefficient of determination (R^2 = 99.8% and 98.6%, respectively). These results reveal that the variations observed for response variables (HMF yield and glucose conversion) can be effectively explained by catalyst preparation conditions. With respect to HMF yield, calcination temperature, support, active phase, and interaction effects (AB, AC, BC, and ABC) were significant at confidence level of 95%; moreover, glucose conversion, calcination temperature, support, active phase, and AB and AC interactions were also significant at 95% confidence level.

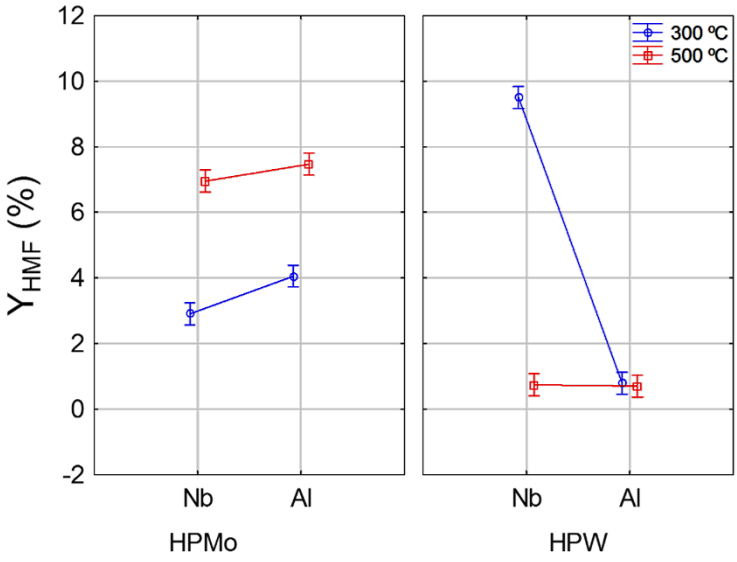
Table 2. Analysis of variance of the main effects and their interactions on 5-hydroxymethylfurfural (HMF) yield (Y_{HMF}) and glucose conversion (X_{Glu}) based on Taguchi's L_8 orthogonal array.

Source of Variation	Response Variables	
	***p*-value for Y_{HMF}**	***p*-value for X_{Glu}**
(A) Temperature	0.0155*	0.0413*
(B) Support	<0.0001*	0.0237*
(D) Active phase	<0.0001*	0.0001*
AB	<0.0001*	0.0041*
AD	<0.0001*	0.0472*
BD	<0.0001*	0.2526
ABD	<0.0001*	0.0626
R^2	0.9978	0.9862

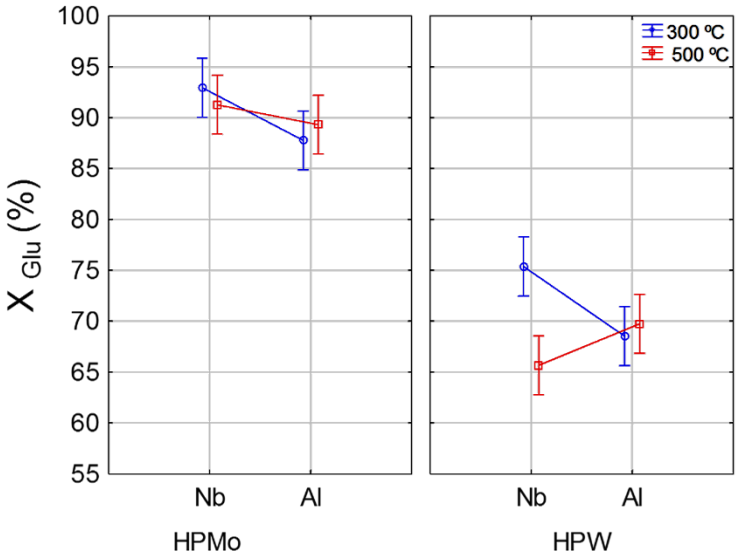
Significant at 95% confidence level: p test < 0.05.

The interaction effects of support and temperature for different active phases on HMF yield and glucose conversion are shown in Figure 1. Note that the highest HMF yields (Figure 1b) were obtained from reactions in which the catalyst was prepared by using HPW active phase supported on Nb_2O_5 and calcined at 300 °C. For the HPMo active phase, the type of support (Al or Nb) had no influence on final HMF yield, on the other hand, for this active phase, the catalysts calcined at 500 °C achieved higher HMF (7.0%) yields if compared to those calcined at 300 °C (3.5%). For the HPW active phase calcined at 500 °C, the type of support (Al or Nb) exerted no influence on the final HMF concentration. However, as for catalyst preparation using the same active phase calcined at 300 °C, the catalyst supported in Nb was more effective at HMF production and achieved yields of over 9%. These results suggest that the catalyst produced using HPW as active phase can achieve greater HMF production; however, such a result can only be reached when using Nb_2O_5 as support at 300 °C of calcination temperature. The highest HMF yield reached with Nb_2O_5 is probably associated with the presence of Lewis and Brönsted acid sites in this support, while Al_2O_3 only has Lewis sites on the surface [27].

For glucose conversion (Figure 1b), the highest conversions (above 85%) were obtained by using catalyst with HPMo as active phase, regardless of the type of support or calcination temperature conditions. Regarding the HPW active phase, the catalyst supported in Nb_2O_5 and calcined at 300 °C resulted in higher glucose conversion (75%) than the one calcined at 500 °C (65%); while for the catalyst supported in Al_2O_3, calcination temperature had no influence on glucose conversion (70%). Despite the high glucose conversion for catalysts prepared with HPMo active phase, HMF production was low, which suggests that reactions using catalyst with HPMo as active phase result in higher by-product formation and lower HMF selectivity. Thereby, the HPW/Nb_2O_5-300 °C catalyst was selected as the most desirable catalyst for converting glucose into HMF.



(a)



(b)

Figure 1. Interaction effect between temperature and support for different active phases (HPW and HPMo) on HMF yield (Y_{HMF}) (**a**) and glucose conversion (X_{Glu}) (**b**).

3.2. Catalyst Characterization

The active phase thermal stability of the selected catalyst was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) with the aim of determining whether the Keggin structure would remain at 300 °C or not, since it is the calcination temperature of the catalyst that achieved optimal performance. TGA profile shown in Figure 2 revealed that the main weight loss (approx. 7%) occurred until 208 °C. The DTG (derivative thermogravimetry) curve revealed four main stages of weight loss. In the first stage, corresponding to peaks of 75 and 120 °C, loss of water physically adsorbed in the material is observed. In the second stage, corresponding to a peak of 208 °C, crystallization water loss of the solid structure was observed, thus forming an anhydrous acid (Equation 3). In the third stage, corresponding to a peak of 305 °C, acidic proton loss and anhydride structure formation was observed (Equation (4)). Finally,

in the fourth stage, corresponding to a peak of 545 °C, the Keggin structure starts decomposing (Equation (5)). According to Kozhevnikov et al. [28] and Alsalme et al. [29], this stage occurs at approximately 600 °C. Therefore, it can be concluded that the HPW Keggin structure remains after calcination at 300 °C. However, the Keggin structure of the HPW catalyst calcined at 500 °C is close to its decomposition temperature, which explains the low yield observed for this catalyst.

$$H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O \rightarrow H_3[PW_{12}O_{40}] + nH_2O, \quad (3)$$

$$H_3[PW_{12}O_{40}] \rightarrow [PW_{12}O_{38.5}] + 1.5H_2O, \quad (4)$$

$$[PW_{12}O_{38.5}] \rightarrow 0.5P_2O_5 + 12WO_3. \quad (5)$$

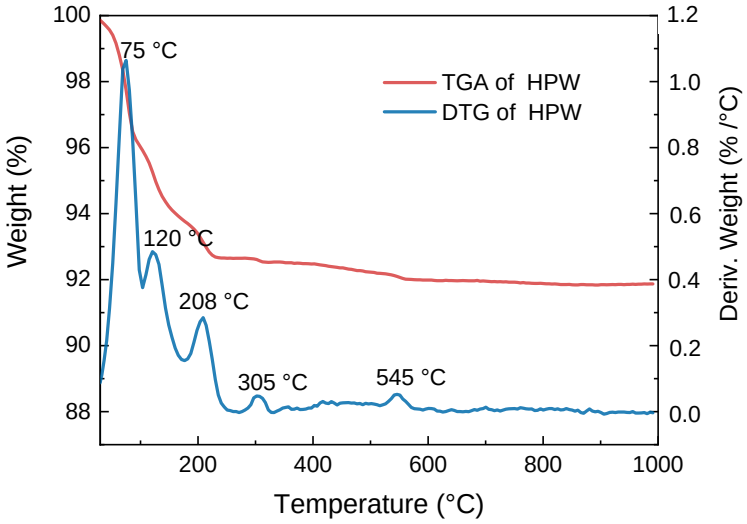


Figure 2. Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG) analysis of HPW samples.

The crystalline structures of the support (Nb_2O_5), active phase (HPW), and catalyst (HPW/Nb_2O_5) calcined at 300 °C were evaluated by X-ray powder diffraction (XRD) (Figure 3). The XRD pattern of the HPW active phase showed typical diffraction peaks of a HPW Keggin structure at 10.3°, 20.7°, 23.1°, 25.4°, and 29.5° [30,31]. Such result indicates that the Keggin structure has not been decomposed into WO_3 after calcination at 300 °C, which could occur for the active phase calcined at 500 °C. This result is in agreement with the thermogravimetry analysis results. The XRD pattern of the support (Nb_2O_5) revealed an amorphous structure, with broad and diffuse diffraction peaks, which is characteristic of Nb_2O_5 calcined below 500 °C [32,33]. Finally, the XRD pattern of the HPW/Nb_2O_5-300 °C catalyst was similar to that of the support with an amorphous characteristic, and exhibited no diffraction peak connected with HPW. This result indicates that HPW was well dispersed on the support surface, with no active phase agglomerations.

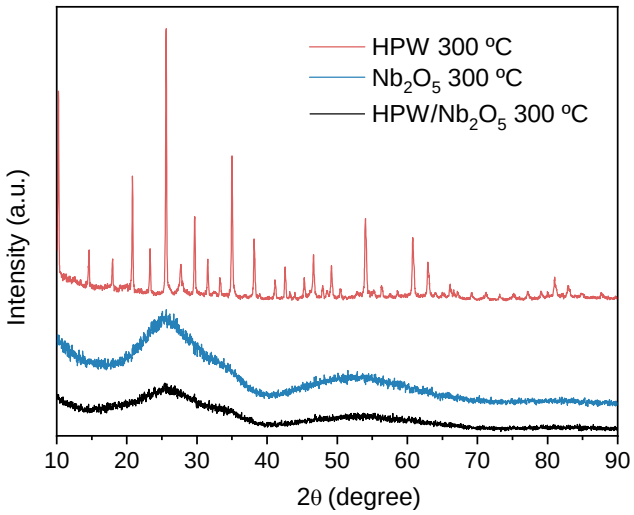


Figure 3. X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the HPW active phase, Nb_2O_5 support, and HPW/Nb_2O_5 catalyst calcined at 300 °C.

The HPW/Nb_2O_5/300 °C catalyst morphology and structure, and HPW dispersion over the niobium pentoxide surface was investigated by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). As it can be seen in Figure 4, it is composed of non-uniform crystals with an irregular surface and particles of various sizes. It was not possible to identify a predominant crystalline structure in this catalyst, which was expected, since Nb_2O_5 calcined at 300 °C exhibited an amorphous characteristic. According to the X-ray emission mapping of niobium and tungsten (Figure 4c,d), it is noted that the heteropolyacid was highly dispersed on the support surface, with no active phase agglomeration, which is in agreement with the XRD pattern obtained for the catalyst.

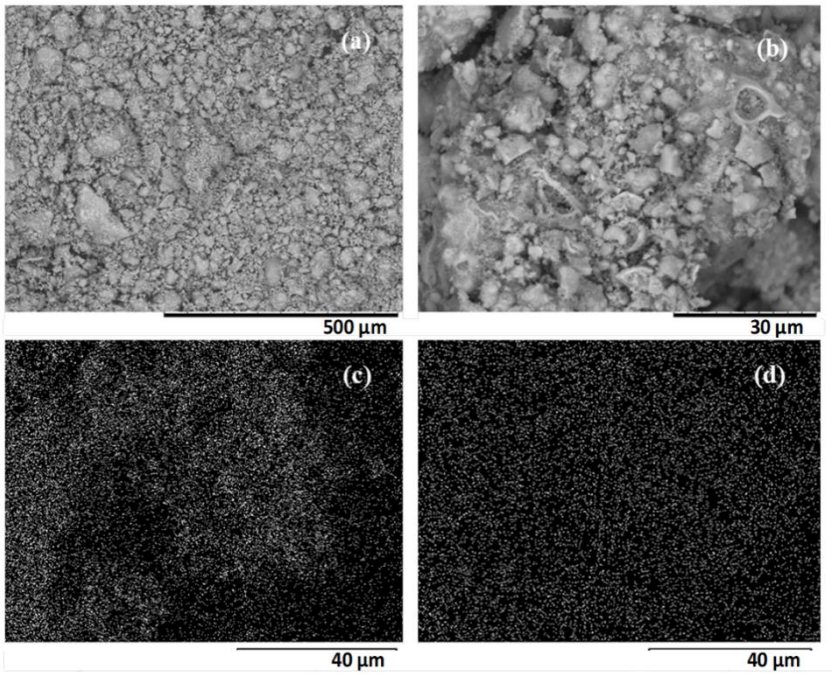


Figure 4. Scanning electron micrographs of HPW/Nb_2O_5-300 °C catalyst at (**a**) 200× magnification (scale bar: 500 µm), (**b**) 2000× magnification (scale bar: 30 µm), and X-ray emission mapping of niobium (**c**) and tungsten (**d**) obtained at 2000× magnification (scale bar: 40 µm).

Textural and acidity properties of the niobium support and selected catalyst (HPW/Nb_2O_5-300 °C) were also analyzed. As depicted in Table 3, the support showed values of surface area and volume of pores greater than those obtained for the catalyst HPW/Nb_2O_5/300 °C, since HPW impregnation onto the support leads to a massive reduction in these parameters. This occurs because the HPW Keggin structure is dispersed within the support pores (Nb_2O_5), causing a decrease in average pore volume and surface area. Decreased surface area of the catalyst HPW/Nb_2O_5/300 °C can be understood as an evidence of the chemical interaction between HPW and the support. Surface acidity is an important property which affects catalyst performance in the reaction and may be indicative of an impregnation success. HPW/Nb_2O_5/300 °C showed acidity of 106.98 μmol H^+/m^2, i.e., much higher than that of Nb_2O_5 used as support.

Table 3. Textural and acidity properties of Nb_2O_5 and HPW/Nb_2O_5 catalyst.

Sample	Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Surface Acidity (μmol H^+/ m^2)
Nb_2O_5	130.91	0.14	0.31
HPW/Nb_2O_5-300 °C	36.08	0.031	106.98

3.3. Reaction Conditions Evaluation

In this section, Taguchi's L_{16} experimental design was used for optimizing reaction conditions so as to produce HMF from glucose using the selected catalyst HPW/Nb_2O_5/300 °C. Different reaction conditions and responses are summarized in Table 4. As it can be seen, HMF yield obtained in these experiments ranged from 7.6% to 40.8%. As in the previous stage, high glucose conversion was obtained, i.e., ranging from 63.7% to 98.4%, which could also be associated with by-products formation. The highest HMF yield (40.8%) was obtained under the conditions of assay 2 (160 °C, 5% w/v of catalyst, 50 g/L of glucose, 1:1 v/v acetone-to-water, 300 rpm and reaction time of 30 min).

Table 4. Taguchi's L_{16} orthogonal array to evaluate the effect of temperature, acetone-to-water ratio, glucose concentration, and catalyst concentration on 5-Hydroxymethylfurfural production from glucose.

Experimental Conditions (Factors and Interactions)																Response Variables	
Exp.	**A Temp. (°C)**	**B Acetone: Water (v/v)**	**AB**	**C C_{Glu} (g/L)**	**AC**	**BC**	**CE**	**D Cat. (%w/v)**	**AD**	**BD**	**CE**	**CD**	**BE**	**AE**	**E[1]**	**Y_{HMF}[2] (%)**	**X_{Glu}[3] (%)**
1	160	1:1	1	50	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15.4	71.3
2	160	1:1	1	50	1	1	1	5	2	2	2	2	2	2	2	40.8	93.3
3	160	1:1	1	100	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	8.8	63.7
4	160	1:1	1	100	2	2	2	5	2	2	2	1	1	1	1	30.1	86.1
5	160	3:1	2	50	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	17.5	80.9
6	160	3:1	2	50	1	2	2	5	2	1	1	2	2	1	1	40.5	93.3
7	160	3:1	2	100	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	7.6	63.9
8	160	3:1	2	100	2	1	1	5	2	1	1	1	1	2	2	32.6	88.0
9	200	1:1	2	50	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	11.5	97.4
10	200	1:1	2	50	2	1	2	5	1	2	1	2	1	2	1	14.2	97.9
11	200	1:1	2	100	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	8.5	96.0
12	200	1:1	2	100	1	2	1	5	1	2	1	1	2	1	2	9.8	98.4
13	200	3:1	1	50	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	20.8	95.9
14	200	3:1	1	50	2	2	1	5	1	1	2	2	1	1	2	14.0	96.4
15	200	3:1	1	100	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	18.8	73.0
16	200	3:1	1	100	1	1	2	5	1	1	2	1	2	2	1	17.0	85.5

[1]E: Column used for error estimative

[2]Y_{HMF}: HMF yield.

[3]X_{Glu}: glucose conversion.

The statistical significance of the main effects and interactions on response variables was found by the analysis of variance (ANOVA) (Table 5). Percentages of variation in HMF yield and glucose conversion showed high correlation coefficients (R^2), i.e., over 95% confidence level. The statistical analysis showed that, for HMF yield, reaction temperature (A), acetone-to-water ratio (B), glucose (C) and catalyst concentration (D), and AC and AD interactions were significant at 95% confidence level. Regarding glucose conversion, reaction temperature (A), glucose (C) and catalyst concentration (D), and AB and AD interactions were significant at the same confidence level.

Table 5. Analysis of variance of response variables evaluated in the experimental design Taguchi L_{16}.

Source of Variation	Response Variables	
	***p*-value for Y_{HMF}**	***p*-value for X_{Glu}**
(A) $T_{reaction}$	0.000*	0.002*
(B) Acetone:Water	0.027*	0.168
(C) $C_{glucose}$	0.007*	0.008*
(D) $C_{catalyst}$	0.000*	0.002*
AB	0.058	0.031*
AC	0.030*	0.889
AD	0.000*	0.012*
BC	0.448	0.063
BD	0.290	0.902
CD	0.874	0.185
R^2	0.984	0.960

*Significant at 95% confidence level: *p* test < 0.05.

Figure 5 shows the signal-to-noise ratio (SN ratio) diagrams of HMF yield (A) and glucose conversion (B). It is possible to determine optimal conditions for HMF production from glucose thereof. According to Figure 5A, the highest HMF yield was achieved when reaction temperature and glucose concentration were at the lowest level (temperature of 160 °C and 50 g/L of glucose), while catalyst concentration was at the highest level (5% w/v). Acetone-to-water ratio was insignificant for HMF yield in the range of values studied herein.

With respect to glucose conversion (Figure 5B), the highest conversion rates were achieved when reaction temperature, acetone-to-water ratio, and catalyst concentration were at the highest level (200 °C, 3:1 v/v, 5% w/v, respectively), while glucose concentration was insignificant within the studied range of values. It is interesting to note that glucose conversion was the only response variable that obtained a better result when at high reaction temperatures. This suggests that, for the studied range of values, high reaction temperatures may favor by-product formation.

According to results of the statistical analysis and considering that this paper aimed to obtain the highest HMF yield, optimal conditions for HMF production from glucose in the evaluated range of values was temperature of 160 °C, 1:1 (v/v) acetone-to-water ratio, glucose concentration of 50 g/L, and catalyst concentration of 5% w/v.

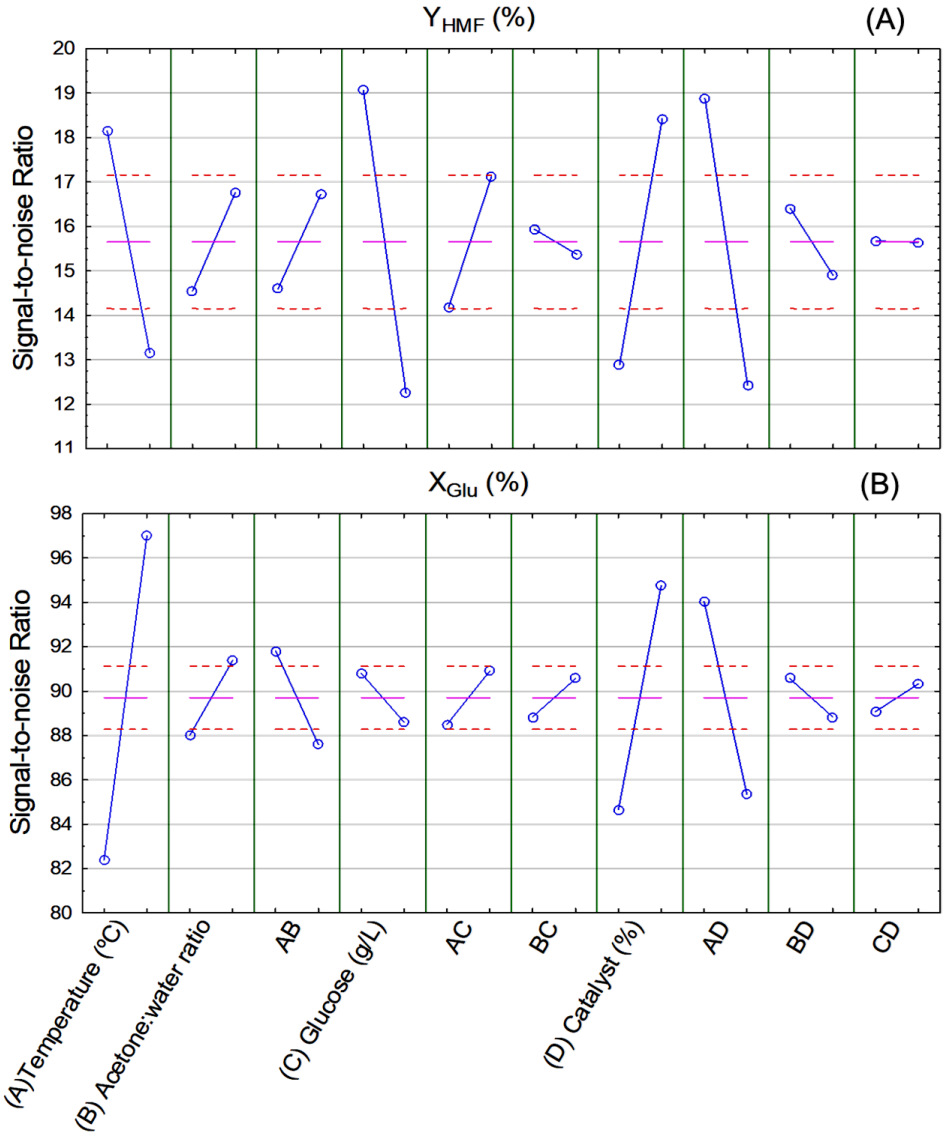


Figure 5. Signal-to-noise ratio (SN ratio) of (**A**) HMF yield (Y_{HMF} %) and (**B**) glucose conversion (X_{Glu} %) response variables.

The catalytic performance of HPW/Nb_2O_5 was compared with some recent reported studies in literature that produce HMF from glucose, as shown in Table 6. The HMF yield (40.8%) obtained in the present study using HPW/Nb2O5 as catalyst and water/acetone was higher than most studies reported in the literature which used heterogeneous catalyst [34–36], even when organic phase [37] or ionic liquid [11] was applied as solvent. Teimouri et al. [38], who used the same solvent as the present work (water/acetone), achieved lower HMF yield (34.6%), even using higher reaction temperature and time. Huang et al. [26], who used the same reaction temperature and time but different solvent (Water/γ-valerolactone), also obtained lower HMF yield compared to the present work. Shahangi et al. [9], Shen et al. [39], Zhang et al. [10], and Moreno-Recio et al. [40] achieved similar HMF yield obtained in this work, however all of them applied more drastic reaction conditions, as higher temperature and/or time. In general, even using acetone/water as a reaction medium, we achieved HMF yield equivalent to the highest values reported in the literature, but with milder reaction conditions.

Table 6. Comparison of the performance of HPW/Nb_2O_5-300 °C catalyst with some recent works reported in literature on HMF production from glucose.

Catalyst	Solvent	C_{glu}	T (°C)	T (min)	Y_{HMF} (%)	Ref.
Nano-POM[a]/nano-ZrO_2/nano-γ-Al_2O_3	Water/acetone	4 g/L	190	240	34.6	[38]
Sn/γ -Al_2O_3	Water/DMSO (1:4 v/v)	4 wt.%	150	60	27.5	[35]
GO[b]-Fe_2O_3	DMSO	180 g/L	140	240	16	[37]
Al_2O_3 treated with 0.05 M NaOH	EMIMCl	10 wt.%	140	120	36	[11]
ACBL2[c]	Water	11.25 g/L	160	480	15	[8]
TSA_{350}[d]	Water	36 g/L	120	360	19	[7]
Acid γ-Al_2O_3	Aq. solution of $CaCl_2$/ MIBK (1:2.3 v/v)	30 g/L	175	15	23	[36]
Al-KCC-1[e]	DMSO	125 g/L	170	120	39	[9]
S-TsC[f]	Water/γ-valerolactone (GVL) (0.3:4.7 v/v)	20 g/L	160	30	27.8	[26]
HMOR_20[g]	Aq. solution of NaCl/ MIBK (2.6:4 w/w)	3.33 wt. %	180	60	27	[34]
SO_4^{2-}/ In_2O_3-ATP[h]	Water/GVL (1:9 v/v)	2 wt. %	180	60	40.2	[39]
Al-SPFR[i]	Water/GVL (1:10 v/v)	12.1 g/L	180	50	41.5	[10]
H-ZSM-5 zeolite	Aq. solution of NaCl/ MIBK (1.5:3.5 v/v)	30 g/L	195	30	42	[40]
HPW/Nb_2O_5-300 °C	Water/acetone (1:1 v/v)	50 g/L	160	30	40.8	Present study

[a] POM; Polyoxometalates.
[b]GO; Graphene oxide.
[c]ACBL2; Activated carbon with acid treatment 18M H_2SO_4 and activated carbon with 15 wt.% of zinc.
[d]TSA_{350}; Alumina-promoted sulfated tin oxide calcined at 350 °C.
[e]Al-KCC-1; Aluminosilicate with Si/Al = 5.
[f]S-TsC; Sulfonated tobacco stem-derived porous carbon.
[g] HMOR_20; zeolite with SiO_2/AlO_3 = 20.
[h]ATP; Attapulgite.
[i]Al-SPFR; Al^{3+}-modified formaldehyde-p-hydroxybenzenesulfonic acid resin catalyst.

3.4. Catalyst Recycling Test

Finally, the HPW/Nb_2O_5-300 °C catalyst stability was evaluated through a recycling test using optimal reaction conditions for HMF production from glucose. Figure 6 shows that the catalyst was capable of maintaining the HMF yield constant at approximately 40% during four runs. This means that a simple calcination process was sufficient to eliminate by-products (humin) that could have covered some active sites of the catalyst. This result indicates that the catalyst HPW/Nb_2O_5-300 °C has high stability, good recyclability, and low active phase leaching, thus confirming its effectiveness to be used in HMF production from glucose.

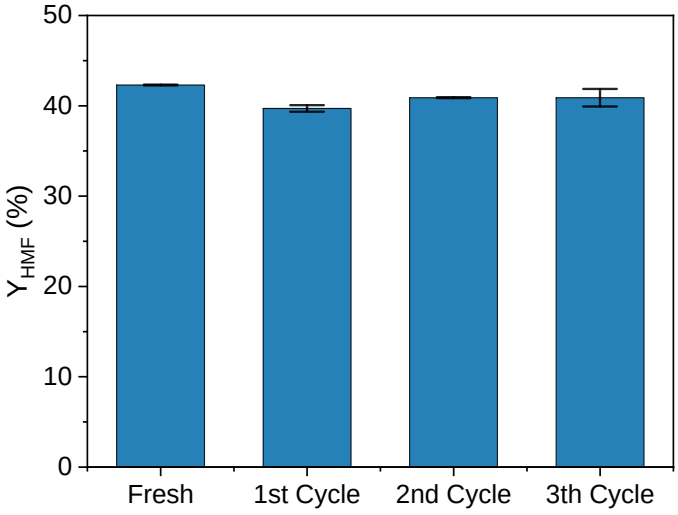


Figure 6. Catalytic performance of HPW/Nb_2O_5-300 °C during a recycling test. Reaction conditions were 160 °C, 5% w/v of catalyst, 50 g/L of glucose, 1:1 v/v acetone-to-water, 300 rpm, and reaction time of 30 min.

4. Conclusions

This study revealed that the conditions used for preparing the heterogeneous catalysts based on heteropolyacids, i.e., type of support, active phase, and calcination temperature, strongly affects catalyst performance to convert glucose into HMF. The heterogeneous catalyst prepared by using HPW as active phase, supported in Nb_2O_5, and calcined at 300 °C presented optimal performance at obtaining HMF yield (9.5%) with 1:1 w/w acetone-to-water ratio, 160 °C, 1% w/v of catalyst, 100 g/L of glucose and reaction time of 30 min. After optimizing reaction conditions (temperature at 160 °C, 1:1 (v/v) acetone-to-water ratio, glucose concentration of 50 g/L, and catalyst concentration of 5% w/v), HMF yield increased to 40.8%. The catalyst presented high stability and is capable of maintaining HMF yield at around 40%, even after four runs. This was the first time that a catalyst based on HPW and Nb_2O_5 was used for HMF production from glucose. The promising results here obtained will open up new opportunities to expand HMF production from lignocellulosic biomass. The possibility of recycling the catalyst is also a point to be highlighted contributing to the sustainability aspect of the proposed process.

Author Contributions: Conceptualization, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.; Methodology, J.S.M.N., J.P.A.S. and L.M.C.; Software, J.S.M.N., J.P.A.S. and L.M.C.; Investigation, J.S.M.N., J.P.A.S and L.M.C.; Resources, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.; Writing—Original Draft, J.S.M.N. and L.M.C.; Writing—Review and Editing, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.; Supervision, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.; Project Administration, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.; Funding Acquisition, J.P.A.S, S.I.M. and L.M.C.

Funding: This research was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), project number 2017/24050-8 and 2018/03714-8, Brazil; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brazil; and Novo Nordisk Foundation, grant number: NNF10CC1016517, Denmark.

Acknowledgments: We thank Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) for donations the materials used for experiments.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Mussatto, S.I. (Ed.) *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*; Elsevier Inc.: Waltham, MA, USA, 2016; p. 674, ISBN 9780128023235.
2. Werpy, T.; Petersen, G. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. 2004. Available online: https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf (accessed on 3 September 2019).
3. Mukherjee, A.; Dumont, M.J.; Raghavan, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy* **2015**, *72*, 143–183, doi:10.1016/j.biombioe.2014.11.007.
4. Jong, E.; Dam, M.A.; Sipos, L.; Gruter, J.M. Furandicarboxylic acid (FDCA), a versatile building block for a very interesting class of polyesters. In *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*; Smith, P.B., Gross, R.A., Eds.; American Chemical Society: City, MI, USA, 2012; Volume 1105, pp. 1–13, doi:10.1021/bk-2012-1105.ch001.
5. Sweygers, N.; Alewaters, N.; Dewil, R.; Appels, L. Microwave effects in the dilute acid hydrolysis of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1–11, doi:10.1038/s41598-018-26107-y.
6. Candu, N.; Fergani, M.E.; Verziu, M.; Cojocaru, B.; Jurca, B.; Apostol, N.; Teodorescu, C.; Parvulescu, V.I.; Coman, S.M. Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. *Catal. Today* **2019**, *325*, 109–116, doi:10.1016/j.cattod.2018.08.004.
7. Lopes, M.; Dussan, K.; Leahy, J.J.; Da Silva, V.T. Conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al_2O_3-promoted sulphated tin oxide as catalyst. *Catal. Today* **2017**, *279*, 233–243, doi:10.1016/j.cattod.2016.05.030.
8. Rusanen, A.; Lahti, R.; Lappalainen, K.; Kärkkäinen, J.; Hu, T.; Romar, H.; Lassi, U. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass based activated carbon catalyst. *Catal. Today* **2019**, doi:10.1016/j.cattod.2019.02.040.
9. Shahangi, F.; Chermahini, A.N.; Saraji, M. Dehydration of fructose and glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 silica. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 769–780, doi:10.1016/j.jechem.2017.06.004.
10. Zhang, T.; Li, W.; Xin, H.; Jin, L.; Liu, Q. Production of HMF from glucose using an Al^{3+}-promoted acidic phenol-formaldehyde resin catalyst. *Catal. Commun.* **2019**, *124*, 56–61, doi:10.1016/j.catcom.2019.03.001.
11. Hou, Q.; Zhen, M.; Li, W.; Liu, L.; Liu, J.; Zhang, S.; Nie, Y.; Bai, C.; Bai, X.; Ju, M. Efficient catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural by aluminum oxide in ionic liquid. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *253*, 1–10, doi:10.1016/j.apcatb.2019.04.003.
12. Daorattanachai, P.; Khemthong, P.; Viriya-empikul, N.; Laosiripojana, N.; Faungnawakij, K. Effect of calcination temperature on catalytic performance of alkaline earth phosphates in hydrolysis/dehydration of glucose and cellulose. *Chem. Eng.* **2015**, *278*, 92–98, doi:10.1016/j.cej.2014.12.029.
13. Gomes, F.N.D.C.; Pereira, L.R.; Riberiro, 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.* **2015**, *32*, 119–126, doi:10.1590/0104-6632.20150321s00002914.
14. Yuan, B.; Guan, J.; Peng, J.; Guang-Zhou, Z.; Ji-Hong, J. Green hydrolysis of corncob cellulose into 5-hydroxymethylfurfural using hydrophobic imidazole ionic liquids with a recyclable, magnetic metalloporphyrin catalyst. *Chem. Eng. J.* **2017**, *330*, 109–119, doi:10.1016/j.cej.2017.07.058.

15. Yan, D.; Xin, J.; Shi, C.; Lu, X.; Ni, L.; Wang, G.; Zhang, S. Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in ionic liquids. *Chem. Eng. J.* **2017**, *323*, 473–482, doi:10.1016/j.cej.2017.04.021.
16. Boisen, A.; Christensen, T.B.; Fu, W.; Gorbanev, Y.Y.; Hansen, T.S.; Jensen, J.S.; Klitgaad, S.K.; Pedersen, S.; Riisager, A.; Stahlberg, T.; et al. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxilic acid. *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87*, 1318–1327, doi:10.1016/j.cherd.2009.06.010.
17. Kale, S.S.; Armbruster, U.; Eckelt, R.; Bentrup, U.; Umbarkar, S.B.; Dongare, M.K.; Martin, A. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *527*, 9–18, doi:10.1016/j.apcata.2016.08.016.
18. Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y.H.; Rashid, U.; Lokman, I.M. Investigation of heterogeneous solid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *141*, 171–182, doi:10.1016/j.enconman.2016.07.037.
19. Méndez, F.J.; Llanos, A.; Echeverría, M.; Jáuregui, R.; Villasana, Y.; Díaz, Y.; Liendo-Polanco, G.; Ramos-García, M.A.; Zoltan, T.; Brito, J.L. Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiphene hydrodesulfurization. *Fuel* **2013**, *110*, 249–258, doi:10.1016/j.fuel.2012.11.021.
20. Marcí, G.; García-Lopez, E.; Vaiano, V.; Sarno, G.; Sannino, D.; Palmisano, L. Keggin heteropolyacid supported on TiO_2 used in gas-solid (photo)catalytic propene hydration and in liquid-solid photocatalytic glycerol dehydration. *Catal. Today* **2017**, *281*, 60–70, doi:10.1016/j.cattod.2016.04.037.
21. Han, X.; Yan, W.; Chen, K.; Hung, C.T.; Liu, L.L.; Wu, P.H.; Huang, S.J.; Liu, S.B. Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *485*, 149–156, doi:10.1016/j.apcata.2014.08.001.
22. Pinto, T.; Dufaud, V.; Lefebvre, F. Isomerization of n-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *483*, 103–109, doi:10.1016/j.apcata.2014.07.003.
23. Hu, L.; Sun, Y.; Lin, L.; Liu, S. 12-Tungstophosphoric acid/boric acid as synergetic catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. *Biomass Bioenergy* **2012**, *47*, 289–294, doi:10.1016/j.biombioe.2012.09.032.
24. Zhao, P.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Cui, H.; Song, F.; Sun, X.; Zhang, L. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by acid–base bifunctional heteropolyacid-based ionic hybrids. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1551–1559, doi:10.1039/c7gc03821f.
25. 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 Bioenergy* **2011**, *35*, 2659–2665, doi:10.1016/j.biombioe.2011.03.004.
26. Huang, F.; Su, Y.; Tao, Y.; Sun, W.; Wang, W. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by silicasupported phosphotungstic acid heterogeneous catalyst. *Fuel* **2018**, *226*, 417–422, doi:10.1016/j.fuel.2018.03.193.
27. Martín, C.; Solana, G.; Malet, P.; Rives, V. Nb_2O_5-supported WO_3: A comparative study with WO_3/Al_2O_3. *Catal. Today* **2003**, *78*, 365–376, doi:10.1016/S0920-5861(02)00301-2.
28. Kozhevnikov, I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *262*, 86–92, doi:10.1016/j.molcata.2006.08.072.
29. Alsalme, A.M.; Wiper, P.V.; Khimyak, Y.Z.; Kozhevnikova, E.F.; Kozhevnikov, I.V. Solid acid catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface. *J. Catal.* **2010**, *276*, 181–189, doi:10.1016/j.jcat.2010.09.014.
30. Keggin, J.F. Structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, *144*, 75–100, doi:10.1098/rspa.1934.0035.
31. Liao, X.; Huang, Y.; Zhou, Y.; Liu, H.; Cai, Y.; Lu, S.; Yao, Y. Homogeneously dispersed HPW/graphene for high efficient catalytic oxidative desulfurization prepared by electrochemical deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *484*, 917–924, doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.156.
32. Caliman, E.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; Garcia, F.A.C.; Macedo, J.L.D.; Almeida, L.S. Preparation and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 103–111, doi:10.1016/j.micromeso.2010.02.004.

33. Conceição, L.R.V.D.; Carneiro, L.M.; Giordani, D.S.; Castro, H.F.D. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. *Renew. Energy* **2017**, *113*, 119–128, doi:10.1016/j.renene.2017.05.080.
34. Peela, N.R.; Yedla, S.K.; Velaga, B.; Kumar, A.; Golder, A.K. Choline chloride functionalized zeolites for the conversion of biomass derivatives to 5-hydroxymethykfurfural. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *580*, 59–70, doi:10.1016/j.apcata.2019.05.005.
35. Marianou, A.A.; Michailof, C.M.; Pineda, A.; Iliopoulou, E.F.; Triantafyllidis, K.S.; Lappas, A.A. Effect of Lewis and BrØnsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *555*, 75–87, doi:10.1016/j.apcata.2018.01.029.
36. García-Sancho, C.; Fúnez-Núñez, I.; Moreno-Tost, T.; Santamaría-González, J.; Pérez-Inestrosa, E.; Fierro, J.L.G.; Maireles-Torres, P. Beneficial effects of calcium chloride on glucose dehydration to5-hydroxymethylfurfural in the presence of alumina as catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *206*, 617–625, doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.065.
37. Zhang, Y.; Zhang, J.; Su, D. 5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion. *J. Energy Chem.* **2015**, *24*, 548–551, doi:10.1016/j.catcom.2015.05.024.
38. Teimouri, A.; Mazaheri, M.; Chermahini, A.N.; Salavati, H.; Momenbeik, F.; Fazel-Najafabadi, M. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using nano-POM/nano-ZrO_2/nano-γ-Al_2O_3. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *49*, 40–50, doi:10.1016/j.jtice.2014.11.015.
39. Shen, Y.; Kang, Y.; Sun, J.; Wang, C.; Wang, B.; Xu, F.; Sun, R. Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from hexoses using solid acid SO_4^{-2}/In_2O_3-ATP in a biphasic system. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 1362–1368, doi:10.1016/S1872-2067(15)61096-8.
40. Moreno-Recio, M.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P. Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 22–30, doi:10.1016/j.cej.2016.05.120.

© 2020 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).