

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE DO 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE
AÇÚCARES UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Fernanda Colpo de Melo

Tese de Doutorado

Porto Alegre, outubro de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

SÍNTESE DO 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE AÇÚCARES UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

Fernanda Colpo de Melo

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Roberto Fernando de Souza (*in memoriam*) e da Prof.^a Dra. Michèle Oberson de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2016.

Dedico este trabalho ao prof. Roberto Fernando de Souza (in memoriam) por confiar no meu empenho durante minha jornada acadêmica e profissional. À minha mãe que sempre me incentivou e apoiou a minha escolha profissional.

"Aqueles que são loucos o suficiente para pensar
que podem mudar o mundo são os que o fazem"

(Steve Jobs)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à minha mãe Tarcísia pela educação, dedicação, esforço e compreensão durante estes anos de anos de estudo e aperfeiçoamento.

Ao grande mestre prof. Roberto Fernando de Souza "*in memoriam*" por ter me convencido a fazer Doutorado e por sempre ter acreditado em meu trabalho e esforço.

À minha orientadora prof^a. Michèle Oberson de Souza por ter escolhido atuar nesse trabalho em um momento tão delicado, por fazer parte da construção dos pilares do meu conhecimento e pelas discussões científicas.

Aos meus amigos de pesquisa: Melissa, Cristiano, Aline, Yuri, Kate, Isabel, Eliana, Marcéo, Edson, Mignoni, Luane, Camila, Diego, Daniel, Eliana, Letícia Z. e a todos dos laboratórios K110, K119 e K106 pela troca de conhecimentos, companheirismo, risadas, congressos e amizade durante minha trajetória pela UFRGS.

À prof^a. Katia Gusmão pela amizade, ensinamentos e por ter ouvido meus desabafos em diversos momentos.

Ao prof. César Petzold pelos ensinamentos, orientações científicas e ótimas contribuições para o trabalho desenvolvido.

Ao Instituto de Química, PGCIMAT, UFRGS e Braskem pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pela bolsa de estudos.

A todos que fazem parte desta realização.

Muito obrigada!!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. BIOMASSA	5
3.2. AÇÚCARES	8
3.2.1. Glicose	8
3.2.2. Frutose	12
3.2.3. Sacarose	14
3.3. HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)	15
3.3.1. Métodos de Síntese do HMF	19
3.3.1.1. Utilização de líquidos iônicos na síntese do HMF	27
3.3.2. Reações de Reidratação e Degradação do HMF	36
3.3.3. Métodos de Extração do HMF	38
4. PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS	42
4.2. METODOLOGIA DE REAÇÃO	43
4.2.1. Síntese dos Líquidos Iônicos Utilizados	43
4.2.1.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	43
4.2.1.2. Síntese do cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio	44
4.2.1.3. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio	45
4.2.1.4. Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio	46
4.2.1.5. Síntese do trifluorometasulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio	47
4.2.2. Síntese do 5-Hidroximetilfurfural	48
4.2.3. Avaliação da Reutilização do C₁₀MI.CF₃SO₃	50

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	51
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	51
4.3.3. Medida de pH	51
4.3.4. Medida de Condutividade Elétrica	52
4.3.5. Análise Termogravimétrica	52
4.3.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. REAÇÃO DE CONVERSÃO DE AÇÚCARES EM HMF	57
5.1.1. Conversão da Frutose e Glicose Utilizando Líquidos Iônicos à Base de Cloreto de Imidazólio	57
5.1.1.1. <i>Influência do LI na síntese do HMF</i>	57
5.1.1.2. <i>Influência do tamanho da cadeia alifática do cátion imidazólio dos líquidos iônicos na síntese do HMF</i>	61
5.1.1.3. <i>Avaliação da reação de isomerização da glicose em frutose</i>	71
5.1.2. Conversão da Frutose, Glicose e Sacarose Utilizando o Líquido Iônico $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$	74
5.1.2.1. <i>Avaliação da Influência do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ na formação do HMF</i>	74
5.1.2.2. <i>Conversão de Açúcares em HMF Utilizando o Líquido iônico $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$</i>	79
5.1.2.2.1. <i>Influência da temperatura reacional</i>	79
5.1.2.2.2. <i>Influência do tempo reacional</i>	84
5.1.2.2.3. <i>Influência da quantidade de catalisador</i>	88
5.1.2.2.4. <i>Influência da quantidade de açúcar</i>	94
5.1.2.3. <i>Avaliação da Reutilização do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ na formação do HMF</i>	98
6. CONCLUSÃO	101
7. REFERÊNCIAS	105
ANEXOS	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Ciclo do CO ₂ na refinaria de petróleo e na biorrefinaria	6
Figura 3.2: Fórmula estrutural da glicose acíclica (a) e cíclica (b)	8
Figura 3.3: Ciclização da glicose	9
Figura 3.4: Mecanismo de isomerização da glicose catalisada por meio básico	11
Figura 3.5: Mecanismo de isomerização da glicose catalisada por meio ácido	11
Figura 3.6: Fórmula estrutural da frutose cíclica (a) e acíclica (b)	12
Figura 3.7: Ciclização da frutose	13
Figura 3.8: Fórmula estrutural da sacarose	14
Figura 3.9: Formação da sacarose	15
Figura 3.10: Estrutura química do HMF	16
Figura 3.11: Esquema da síntese do HMF	17
Figura 3.12: Estrutura química do FDCA	17
Figura 3.13: HMF como um precursor para uma variedade de produtos químicos comerciais	18
Figura 3.14: Esquema de síntese do HMF a partir da sacarose	19
Figura 3.15: Mecanismo de desidratação da frutose	20
Figura 3.16: Esquema de reidratação do HMF	36
Figura 3.17: Esquema de conversão do HMF em compostos húmicos	38
Figura 3.18: Produção do HMF empregando sistema bifásico C ₄ MI.Cl/THF com simulação da etapa de evaporação do THF	40
Figura 4.1: Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	44
Figura 4.2: Síntese do cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio	44
Figura 4.3: Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio	45
Figura 4.4: Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio	46
Figura 4.5: Esquema reacional para síntese do LI C ₁₀ MI.CF ₃ SO ₃	47
Figura 4.6: Montagem utilizada para síntese do HMF: (1) controlador de temperatura, (2) Schlenk, (3) barra de agitação magnética, (4) banho de	

silicone, (5) chapa de aquecimento e agitação magnética	49
Figura 4.7: Reação geral de desidratação de açúcares utilizando $C_nMI.Cl$.	49
Figura 4.8: Reação geral de desidratação de açúcares utilizando $C_{10}MI.CF_3SO_3$	50
Figura 4.9: Cromatograma de HPLC típico da glicose, frutose e HMF	54
Figura 4.10: Cromatograma de HPLC típico da sacarose	54
Figura 5.1: Efeito dos LIs na desidratação da frutose utilizando HCl em 4 minutos e 12 minutos. As temperaturas reacionais correspondem às temperaturas de fusão dos LIs empregados	64
Figura 5.2: Efeito dos LIs na desidratação da frutose utilizando $AlCl_3$ em 8 minutos e 12 minutos. As temperaturas reacionais correspondem às temperaturas de fusão dos LIs empregados	68
Figura 5.3: Efeito dos catalisadores HCl ou $AlCl_3$ na formação do HMF a partir da (a) desidratação da frutose e (b) conversão da glicose	70
Figura 5.4: Produção do HMF a partir da frutose formada pela isomerização da glicose utilizando o sistema reacional $C_{12}MI.Cl/HCl$	72
Figura 5.5: Produção do HMF a partir da frutose formada pela isomerização da glicose utilizando o sistema reacional $C_{12}MI.Cl/AlCl_3$	73
Figura 5.6: Análise termogravimétrica (TGA) do $C_{10}MI.CF_3SO_3$	75
Figura 5.7: Cromatograma de HPLC típico dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando frutose e catalisador (HCl ou $AlCl_3$). Condições reacionais: 0,4 g frutose, 2 mL água; 10% $AlCl_3$ (100 °C e 240 min) ou HCl (m/m) em relação à frutose (110 °C e 60 min)	77
Figura 5.8: Cromatograma de HPLC típico dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando glicose e catalisador (HCl ou $AlCl_3$). Condições reacionais: 0,4 g glicose, 2 mL água, 140 °C; 10% $AlCl_3$ (120 min) ou HCl (m/m) em relação à glicose (60 min)	77
Figura 5.9: Cromatograma de HPLC dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando sacarose, HCl e $AlCl_3$. Condições reacionais: 0,4 g sacarose, 2 mL água, 120 min; 10% $AlCl_3$ (m/m) a 120 °C; 10% HCl (m/m) a 100 °C)	78
Figura 5.10: Efeito da temperatura reacional no rendimento em HMF utilizando como catalisador (a) HCl e (b) $AlCl_3$. Condições reacionais: 4 g	

LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl ₃ ou HCl (m/m), t = 120 min	81
Figura 5.11: Efeito do tempo reacional no rendimento em HMF utilizando como catalisador (a) HCl e (b) AlCl ₃ . Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl ₃ ou HCl (m/m). HCl: 110 °C (<i>frutose</i>), 140 °C (<i>glicose</i>) e 100 °C (<i>sacarose</i>); AlCl ₃ : 100 °C (<i>frutose</i>), 140 °C (<i>glicose</i>) e 120 °C (<i>sacarose</i>)	86
Figura 5.12: Influência da quantidade de catalisador na seletividade em HMF utilizando como catalisador (a) HCl e (b) AlCl ₃ . Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água. (a) 110 °C e 60 min (<i>frutose</i>), 140 °C e 60 min (<i>glicose</i>), 100 °C e 120 min (<i>sacarose</i>); (b) 100 °C e 240 min (<i>frutose</i>), 140 °C e 120 min (<i>glicose</i>), 120 °C e 120 min (<i>sacarose</i>)	90
Figura 5.13: Influência da razão mássica de açúcar/LI seletividade em HMF utilizando como catalisador (a) HCl (b) AlCl ₃ . Condições reacionais: 4 g LI, 2 mL água; 10% AlCl ₃ (m/m) a 100 °C e 240 min; 10% HCl (m/m) a 110 °C e 60 min	96
Figura 5.14: Influência da reutilização do LI na conversão da frutose e rendimento em HMF. Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g frutose, 2 mL de H ₂ O, 10 % HCl (m/m), 60 min e 110 °C	98
Figura 5.15: Processo industrial para produção do HMF utilizando C ₁₀ MI.CF ₃ SO ₃	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades físico-química do HMF	16
Tabela 3.2: Principais catalisadores utilizados na produção do HMF	21
Tabela 3.3: Sistemas reacionais para obtenção do HMF empregando o LI C ₄ MI.Cl	29
Tabela 4.1: Reagentes, catalisadores e solventes utilizados na preparação do líquido iônico e do HMF	43
Tabela 5.1: Valores de pH e <i>K_a</i> dos LIs (1 mol/L)	58
Tabela 5.2: Influência da quantidade de LI na desidratação da frutose	60
Tabela 5.3: Influência da quantidade de LI na conversão da glicose em HMF	61
Tabela 5.4: Conversão da frutose e glicose em função do tempo reacional empregando diferentes líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio de fórmula C _n MI.Cl (n= 4, 8, 10 e 12) catalisada por HCl	63
Tabela 5.5: Conversão da frutose e glicose em função do tempo reacional empregando diferentes líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio de fórmula C _n MI.Cl (n= 4, 8, 10 e 12) catalisada por AlCl ₃	67
Tabela 5.6: Medidas de condutividade elétrica de C ₁₀ MI.CF ₃ SO ₃ , da água pura (H ₂ O) _i e da água após ter sido colocada em contato com o C ₁₀ MI.CF ₃ SO ₃ (H ₂ O) _f	76
Tabela 5.7: Influência da temperatura reacional na conversão da frutose, glicose ou sacarose em HMF catalisada por HCl e AlCl ₃	80
Tabela 5.8: Influência do tempo reacional na conversão da frutose, glicose e sacarose em HMF catalisada por HCl e AlCl ₃	85
Tabela 5.9: Influência da razão mássica de catalisador (HCl ou AlCl ₃)/açúcar na produção do HMF	89
Tabela 5.10: Influência da razão mássica de açúcar/LI na produção de HMF, empregando HCl e AlCl ₃ como catalisadores	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEMI.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-hidroxi-etil-3-metilimidazólio
AF	Ácido fórmico
AL	Ácido levulínico
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
AT	Ácido tereftálico
BF ₃	Trifluoreto de boro
BMI.FeCl ₄	Tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₁₀ MI.CF ₃ SO ₃	Trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio
C ₁₀ MI.Cl	Cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sacarose
C ₁₂ MI.Cl	Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio
C ₁₆ MI.CF ₃ SO ₃	Trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio
C ₄ IM.SbF ₆	Hexafluoroantimoniato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.Br	Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.CF ₃ SO ₃	Trifluorometanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.HSO ₄	Hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.N(CF ₃ SO ₂) ₂	Di(trifluorometanessulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.N(CN) ₂	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₄ MI.PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose e/ou frutose
C ₆ MI.Cl	Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio
C ₈ MI.Cl	Cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio
CrCl ₃	Cloreto de cromo (III)
DCM	Diclorometano
DFF	2,5-diformilfurano
DHH	2,5-dioxo-6-hidroxiexanal
DHMF	2,5-dihidroximetilfurano

DMA	Dimetilacetamida
DMF	2,5-dimetilfurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMTHF	2,5-dimetiltetrahidrofurano
EMI.Cl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
FDCA	ácido 2,5-furanodicarboxílico
GeCl ₄	Tetracloreto de germânio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ O ⁺	Hidrônio
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
HMF	5-hidroximetilfurfural
HMFCa	Ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico
HMIM.Cl	Cloreto de 1-H-3-metilimidazólio
HO ₂ CMMI.Cl	Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<i>K_a</i>	Constante de acidez Brønsted-Lowry
LdB-AvE	Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein
LI	Líquido iônico
LIFs	Líquidos iônicos funcionalizados
LIs	Líquidos iônicos
MIBC	Metilisobutilcetona
NaCl	Cloreto de sódio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Ácido nióbico
NMP	1-metil-2-pirrolidona
NMP.Br	Brometo de N-metil-2-pirrolidona
NMP.CH ₃ SO ₃	Hidrogeno sulfato de N-metil-2-pirrolidona
NMP.Cl	Cloreto de N-metil-2-pirrolidona
NMP.HSO ₄	Sulfato de hidrogênio de N-metil-2-pirrolidona
OH	Hidroxila

OMI.Cl	Cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PLA	Poli(ácido láctico)
<i>p</i> -TsOH	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
PVP	Poli(1-vinil-2-pirrolidinona)
RMN ¹³ C	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
SMI.Cl	Cloreto de 1-ácidosulfônico-3-metilimidazólio
SMI.FeCl ₄	Tetracloroferrato de 1-ácidosulfônico-3-metilimidazólio
SnCl ₄	Cloreto de estanho (IV)
TBAC	Cloreto de tetrabutilamônio
THF	Tetrahidrofurano
TiO ₂	Dióxido de titânio
VOP	Fosfato de vanádio
WCl ₆	Hexacloreto de tungstênio
ZnCl ₂	Cloreto de zinco
ZrOCl ₂	Cloreto de zirconila

RESUMO

A procura pela utilização de matérias-primas renováveis tem atraído interesse do meio acadêmico e da indústria devido à preocupação crescente com o meio ambiente. Diante desta situação, a produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da conversão de açúcares é uma alternativa para a obtenção de um composto chave para a produção de poliésteres, poliamidas e poliuretano a partir de fontes renováveis.

Neste trabalho, o HMF foi sintetizado utilizando diferentes líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio que são solúveis em água e o líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.CF_3SO_3$) hidrofóbico. Estes processos foram catalisados por HCl ou $AlCl_3$.

Para as reações conduzidas com os LIs à base de cloreto de imidazólio, frutose ou glicose e os catalisadores foram avaliados a temperatura (80-120 °C), e o tempo reacional (2-12 min). Obteve-se um rendimento superior a 90% e 30% partindo da frutose e glicose, respectivamente.

Nos processos reacionais realizados com o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ e com uma solução aquosa de frutose, glicose ou sacarose (sistema bifásico) avaliou-se a influência da temperatura (80-140 °C), do tempo reacional (30-240 min), quantidade de catalisador (5-20% em massa) e a quantidade de açúcar (5-20% em massa). A utilização do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ apresentou a vantagem de facilitar o processo de separação do HMF utilizando água e sem a utilização de solventes orgânicos, reduzindo custos industriais. De forma geral, os catalisadores demonstraram um eficiente desempenho para a conversão da frutose e sacarose com rendimento em HMF acima de 60%. Para a glicose o rendimento em HMF foi de até 47%, acompanhado da formação de subprodutos.

Palavras chaves: frutose, glicose, sacarose, 5-hidroximetilfurfural, HMF.

ABSTRACT

The demand for the use of renewable raw materials is attracting the interest of the academic community and the industry due to the increasing preoccupation about the environment. Thus, the production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from sugar conversion is an alternative to obtain a key product for the production of polyesters, polyamides and polyurethane from renewable sources.

In this study, HMF was synthesized using fructose, glucose and sucrose as a start material. Different imidazolium chloride based ionic liquids (ILs) which are water soluble were used. In addition, ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ($C_{10}MI.CF_3SO_3$), which is hydrophobic, was employed. These processes were catalyzed by HCl or $AlCl_3$.

For reactions conducted with imidazolium chloride based ILs, fructose or glucose and catalysts, reaction's temperature (80-140 °C) and time (30-240 min) were evaluated. HMF yield higher than 90% and 30% was obtained from fructose and glucose, respectively.

For reactions performed with $C_{10}MI.CF_3SO_3$ and an aqueous solution of fructose, glucose or sucrose (biphasic system formation), the influence of the temperature (80-140 °C), the reaction time (30-240 min), the amount of catalyst (5-20% mass) and the amount of sugar (5-20% mass) were evaluated. The use of $C_{10}MI.CF_3SO_3$ had the advantage of facilitating the HMF separation process using water and not organic solvents, thus reducing industrial costs. Typically, the employed systems have demonstrated effective performance for the conversion of sucrose and fructose into HMF with yield higher than 60%. For glucose, the HMF yield was below 47%, accompanied of the formation of byproducts.

Keywords: fructose, glucose, saccharose, 5-hydroxymethylfurfural, HMF.

1. INTRODUÇÃO

A diminuição das reservas de petróleo, o aumento da demanda e dos custos das matérias-primas originadas do petróleo associados à produção de resíduos, tem levado a indústria de plásticos a buscar, em fontes renováveis, matérias-primas substitutas. A produção de novos materiais não provenientes do petróleo acaba sendo muito desafiadora para os cientistas, gerando novas tecnologias que tornam os processos ambientalmente viáveis e sustentáveis. Um dos principais desafios desses processos está relacionado à redução de impactos ambientais, o que implica a necessidade de desenvolver materiais que eliminem a utilização e a produção de substâncias tóxicas.^[1,2,3]

Uma alternativa para responder a essa demanda é investir em novos processos de biorrefinarias para converter a biomassa em biocombustíveis, bioenergia e produtos químicos orgânicos. Esses processos poderiam substituir a indústria petroquímica, para qual o petróleo passa por um processo de refino e um posterior fracionamento que gera os combustíveis líquidos e as matérias-primas para a produção de diversos materiais, entre eles os plásticos.^[1,4,5]

Dentre os produtos químicos valiosos empregados na indústria de poliésteres, poliamidas e poliuretanos, produzidos a partir de materiais provenientes do petróleo, encontram-se os compostos furânicos. A sua síntese, a partir de compostos não derivados do petróleo, torna-se extremamente atraente e prioritária para as indústrias que querem atuar no cenário da química verde.^[4,5,6]

Uma das principais vantagens em relação à biomassa é relacionada ao fato que o Brasil possui condições climáticas adequadas para o seu cultivo.

Porém, os limites para a disponibilidade da biomassa baseiam-se na sustentabilidade ambiental e na viabilidade econômica do transporte.^[7]

Um exemplo da utilização da biomassa está relacionado à conversão de açúcares para produzir o 5-hidroximetilfurfural (HMF), um importante intermediário para a síntese do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), do ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico (HMFCA) e do 2,5-diformilfurano (DFF) que são materiais de partida para a síntese dos “polímeros verdes”. Para isso, diversos estudos estão sendo realizados com o intuito de conseguir desenvolver um processo eficiente e de baixo custo.^[8,9,10,11]

A produção de HMF pode ser obtida utilizando diferentes matérias-primas como, polissacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos, sendo que os materiais mais utilizados são a celulose, inulina, sacarose, glicose e frutose. Os métodos estudados para obter o HMF utilizam a catálise ácida em meio homogêneo ou heterogêneo, podendo estes ser meios aquosos ou não aquosos (uso de solvente orgânico).^[12,13]

Outra alternativa efetiva de se obter compostos furânicos é a utilização de líquidos iônicos (LIs) como meio reacional. Essa proposta é considerada promissora para a conversão de glicose e frutose em HMF, pois evita a utilização de solventes orgânicos, reduzindo assim, os custos industriais e os impactos ambientais.^[14]

Como os LIs estão entre os solventes alternativos mais explorados em diferentes áreas nas últimas décadas, estudou-se neste trabalho, a síntese do HMF a partir de açúcares utilizando diferentes líquidos iônicos como meio reacional.

Neste contexto, o presente trabalho estudou rotas alternativas para a obtenção do composto furânico HMF por conversão de sacarose, glicose e frutose, avaliando a influência do tamanho da cadeia carbônica alquila dos LIs da família dos imidazólios, o que modifica o caráter hidrofóbico dos LIs na conversão dos açúcares, na seletividade e no rendimento em HMF formado. Também, desenvolveu-se um método de produção do HMF empregando um LI hidrofóbico, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.CF_3SO_3$) que permitiu extrair o HMF utilizando somente a água,

evitando assim o uso de solventes orgânicos. Este processo é uma alternativa tecnológica que pode trazer um significativo ganho econômico para a indústria, evitando a utilização de solventes orgânicos e, conseqüentemente, reduzindo resíduos orgânicos que ocasiona em danos para o meio ambiente. Além disso, tal meio reacional permite reduzir etapas no processo de extração do HMF, facilitando o processo de oxidação do HMF para a produção do FDCA. Tendo em vista que o FDCA apresenta uma estrutura química análoga a do ácido tereftálico, este possui um elevado potencial como monômero na síntese de polímeros. Todos esses aspectos são fortes argumentos para estudar o uso de novos LIs com caráter hidrofóbico como meio reacional nas reações de conversão de açúcares, visando a produção de HMF. Esse estudo foi desenvolvido no LRC (Laboratório de Reatividade e Catálise), no Instituto de Química da UFRGS em parceria com a Indústria Braskem.*

**O uso do trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.CF_3SO_3$) para a conversão de açúcares em HMF foi objeto de Pedido nacional de Invenção junto ao INPI em 30/12/2016 (BR 10 2016 031027 0)*

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da desidratação de açúcares na formação do HMF utilizando como solvente diferentes líquidos iônicos, os primeiros, cloretos à base de imidazólio, solúveis em água, com cadeias alifáticas de tamanho crescente (modificação do caráter hidrofóbico) e o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio $C_{10}MI.CF_3SO_3$, composto hidrofóbico.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Sintetizar e caracterizar os líquidos iônicos $C_nMI.Cl$, cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio, em que $n = 4, 8, 10$ e 12 ;
- Avaliar a influência do tamanho da cadeia alquila ligada ao anel imidazólio dos líquidos iônicos nas reações de desidratação da frutose e glicose;
- Avaliar comparativamente a eficiência catalítica dos catalisadores HCl e $AlCl_3$ escolhidos na formação do HMF, a partir da frutose ou glicose, utilizando os líquidos iônicos $C_4MI.Cl$, $C_8MI.Cl$, $C_{10}MI.Cl$ e $C_{12}MI.Cl$;
- Sintetizar e caracterizar o líquido iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$;
- Sintetizar o HMF e quantificar a sua produção a partir da frutose, glicose e sacarose na presença de $C_{10}MI.CF_3SO_3$ e dos catalisadores HCl e $AlCl_3$;
- Avaliar comparativamente a eficiência catalítica dos catalisadores HCl e $AlCl_3$ escolhidos na formação do HMF a partir da frutose, glicose ou sacarose;
- Avaliar a influência dos parâmetros reacionais (temperatura reacional, tempo reacional, quantidade de catalisador e quantidade de açúcar) para a produção do HMF nos sistemas catalíticos estudados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos gerais sobre o tema da tese, incluindo uma breve introdução sobre a biomassa e as características importantes dos açúcares utilizados no trabalho, por exemplo, a frutose, a glicose e a sacarose. Será descrita a importância do 5-hidroximetilfurfural (HMF), que pode ser obtido a partir dos açúcares citados, como molécula oriunda da biomassa e centro de uma nova plataforma da química fina. Finalizando, serão apresentados os sistemas existentes que permitem a produção do HMF a partir da conversão de açúcares, o que levará a descrever os sistemas que empregam líquidos iônicos.

3.1. BIOMASSA

O interesse em estudar e desenvolver rotas tecnológicas baseadas no uso de produtos naturais que permitem a substituição de matérias-primas provenientes do petróleo no setor produtivo de fibras, combustíveis e polímeros cresce constantemente. As principais razões para tal interesse estão ligadas ao fato de que os produtos naturais são materiais renováveis que podem possuir algumas propriedades físicas e químicas específicas muito convenientes para as suas utilizações, além de usualmente serem biocompatíveis e biodegradáveis.^[8,15,16]

Assim como o petróleo é considerado a principal matéria-prima para produção de diversos materiais e geração de energia, a biomassa está ganhando espaço cada dia mais, por ser um dos poucos recursos atuais sustentáveis de fonte renovável, para produzir materiais de origem orgânica.^[17]

A biomassa é definida na Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu como toda a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura, da floresta e das indústrias conexas, bem como, a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. Ou seja, é o material biológico passivo de aproveitamento energético para uma diversidade de produtos biocombustíveis (combustíveis sólidos, líquidos e gasosos) que podem produzir energia térmica e/ou elétrica, sendo considerado de grande importância, pois é o principal material sustentável para a produção de energia renovável.^[17,18,19]

Para a utilização industrial da biomassa é importante destacarmos que a refinaria de petróleo e a biorrefinaria são similares em termos de produtos e que a principal diferença está na utilização da biomassa como matéria prima, ao invés do petróleo que é submetido a um fracionamento, como é mostrado na Figura 3.1. Dessa forma, a biomassa pode ser utilizada como uma fonte renovável de carbono na produção de combustíveis e produtos químicos valiosos.^[5,20]

Além disso, na produção de calor e energia, a utilização de derivados de biomassa diminui o acúmulo de gases de efeito estufa através dos ciclos de cultivo da biomassa (plantação) envolvendo a fotossíntese.^[5]

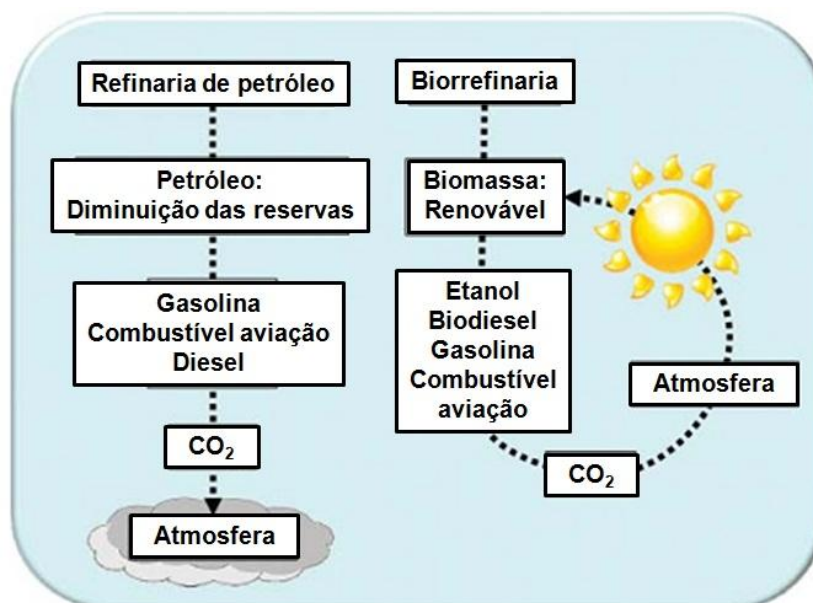


Figura 3.1: Ciclo do CO₂ na refinaria de petróleo e na biorrefinaria (adaptada a partir da referência^[5]).

Um exemplo importante de molécula oriunda da biomassa que pode servir de base para a produção de polímero é o ácido láctico, utilizado na obtenção do poli(ácido láctico) (PLA). O ácido láctico é obtido através da fermentação do milho e outros cereais. Com este, pode-se preparar polímeros com alto peso molecular para serem utilizados na produção de implantes biocompatíveis como parafusos, pinos, placas, dispositivos para liberação controlada de drogas, filmes degradáveis para embalagens de plantas e alimentos.^[21,22,23]

A celulose é outra alternativa para se obter monômeros de fontes renováveis, já que esta é o constituinte mais importante da biomassa. Os sacarídeos constituintes da celulose são suscetíveis de serem obtidos através da quebra de cadeia em meio ácido ou por hidrólise enzimática da celulose com baixo custo de investimentos e operações.^[24,25,26]

Por exemplo, é possível obter a partir da celulose, através de reações primárias ou de decomposição dos intermediários, o hidroxiacetaldeído, gliceraldeído, o 5-hidroximetilfurfural e o furfural que podem ser utilizados na indústria química para a produção de outros produtos com alto valor agregado como polímeros, biocombustíveis e solventes.^[26]

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) pode ser obtido a partir da biomassa (açúcares) e se encontra no centro de uma plataforma sustentável. Além de ser um intermediário para a produção de plásticos, através deste pode-se produzir também alguns biocombustíveis, proveniente da biomassa ligninocelulose, sendo que esses combustíveis apresentam o mesmo potencial energético quando comparado aos combustíveis produzidos a partir de fontes fósseis.^[27]

Diversos estudos foram realizados no sentido de reduzir os custos relacionados à rota tecnológica para a obtenção do HMF. Na próxima seção são apresentadas as principais características dos açúcares (frutose, glicose e sacarose), do HMF e das rotas de sua produção a partir desses açúcares, assim como, a plataforma tecnológica à qual ele é associado.

3.2. AÇÚCARES

Os açúcares são uma espécie de carboidrato (ou hidrato de carbono) constituído por carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Dentro do grupo de carboidratos, está o amido, a celulose e os açúcares.^[28,29]

A ligação entre dois açúcares simples (monossacarídeos) gera um dissacarídeo (sacarose, maltose, lactose). Já os carboidratos que são constituídos por dois ou até seis açúcares simples são chamados de oligossacarídeos e os que possuem maior número de monossacarídeos são chamados de polissacarídeos, tais como, a celulose, amido, glicogênio, entre outros.^[28,29]

Como o interesse da indústria química em fontes de matérias-primas renováveis está crescendo, o principal desafio é transformar a biomassa em carboidratos menores, os dissacarídeos (sacarose) e/ou monossacarídeos (glicose e frutose) para produzir substâncias que apresentam maior valor agregado. Esses carboidratos são os materiais renováveis com baixo custo e são considerados como principal matéria-prima para a química verde.^[30,31]

3.2.1. Glicose

A glicose é um açúcar oriundo principalmente da celulose e do amido, sendo muito utilizada por todos os mamíferos como fonte de energia. É um açúcar constituído por seis carbonos, possui um grupo aldeído, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$ e pode ser encontrado na forma acíclica e cíclica (Figura 3.2).^[30,32]

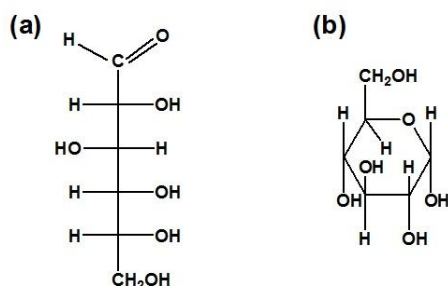


Figura 3.2: Fórmula estrutural da glicose acíclica **(a)** e cíclica **(b)**.

A forma cíclica resulta da reação intramolecular entre o átomo de carbono C1 do aldeído com o grupo hidroxila do carbono C5 da glicose de cadeia aberta, formando um hemiacetal intramolecular (Figura 3.3). Como resultado desta reação, têm-se duas formas anômeras chamadas de α -D-glicopiranosose e β -D-glicopiranosose, em que a forma β é mais comum em solução.^[33]

A glicose é um açúcar economicamente atrativo produzido em larga escala. Modificações da sua estrutura permitem a produção de novos compostos importantes para o setor industrial em diversas aplicações, como hidrogel, adoçante artificial, tensoativos, polímeros, solventes, resinas, entre outros. Sua principal fonte de produção mundial é o amido, aproximadamente 34%, podendo ser obtida também a partir da sacarose.^[34]

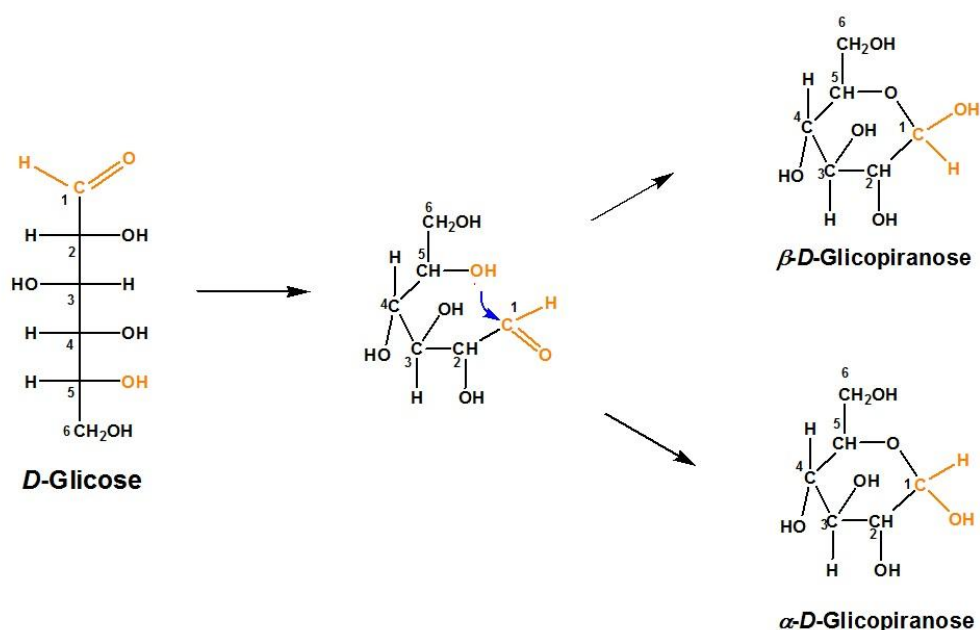


Figura 3.3: Ciclização da glicose (adaptada a partir da referência^[33]).

Um processo que está sendo o foco de muitas pesquisas envolvendo a glicose é a sua isomerização em frutose que, por desidratação, leva ao hidroximetilfurfural (HMF), um precursor para a produção de combustíveis, solventes e polímeros.^[34,35]

Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (LdB-AvE) estudaram diferentes transformações de açúcares, dentre elas, a isomerização da glicose em frutose em meio básico. Com o avanço dos estudos de isomerização observaram que esta também poderia ser realizada em meio ácido. As transformações chamadas LdB-AvE apresentam grande importância industrial para a produção de cetoses sendo que o método mais utilizado por grupos de pesquisas e pelas indústrias é por catálise em meio básico.^[36]

Outro método de isomerização altamente seletivo é o processo enzimático. Entretanto, esse método apresenta alto custo de processamento devido aos rigorosos métodos de purificação e desativação irreversível das enzimas durante o processo causado pelas condições reacionais. Segundo Straatsma *et al.*, a isomerização da glicose utilizando enzima imobilizada oferece a vantagem semelhante a de um catalisador heterogêneo por ser de fácil separação do produto desejado, além de apresentar alta seletividade e atividade.^[37,38]

O mecanismo de isomerização, chamado de aldose-cetose, envolve a transferência de hidrogênio ligado ao C2 para o C1 e a transferência do hidrogênio da hidroxila ligada ao C2 para o oxigênio ligado ao C1, transformando o aldeído em cetona. A desvantagem dessa reação é o meio alcalino no qual ela é desenvolvida (Figura 3.4), o que torna o monossacarídeo instável, formando subprodutos devido às reações secundárias. Utilizando a catálise básica, o mecanismo ocorre através da transferência de prótons e utilizando a catálise ácida a isomerização é resultante de uma transformação intramolecular do hidreto (Figura 3.5).^[37] Como alternativa a esses dois mecanismos, a utilização de ácido de Lewis tem se mostrado eficaz para catalisar a isomerização de monossacarídeos com atividades semelhantes aos processos biológicos.^[39]

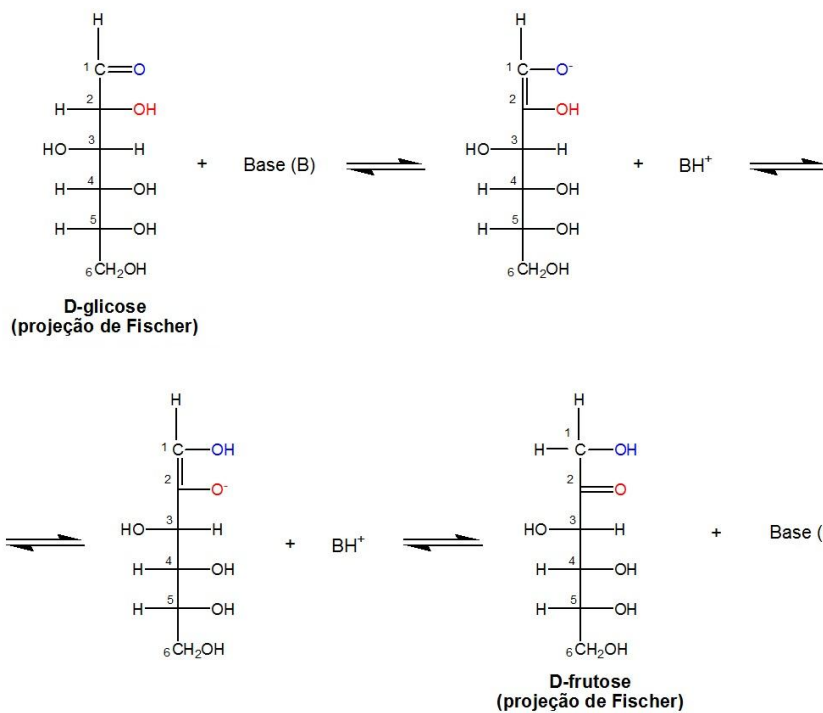


Figura 3.4: Mecanismo de isomerização da glicose catalisada por meio básico (adaptada a partir da referência^[37]).

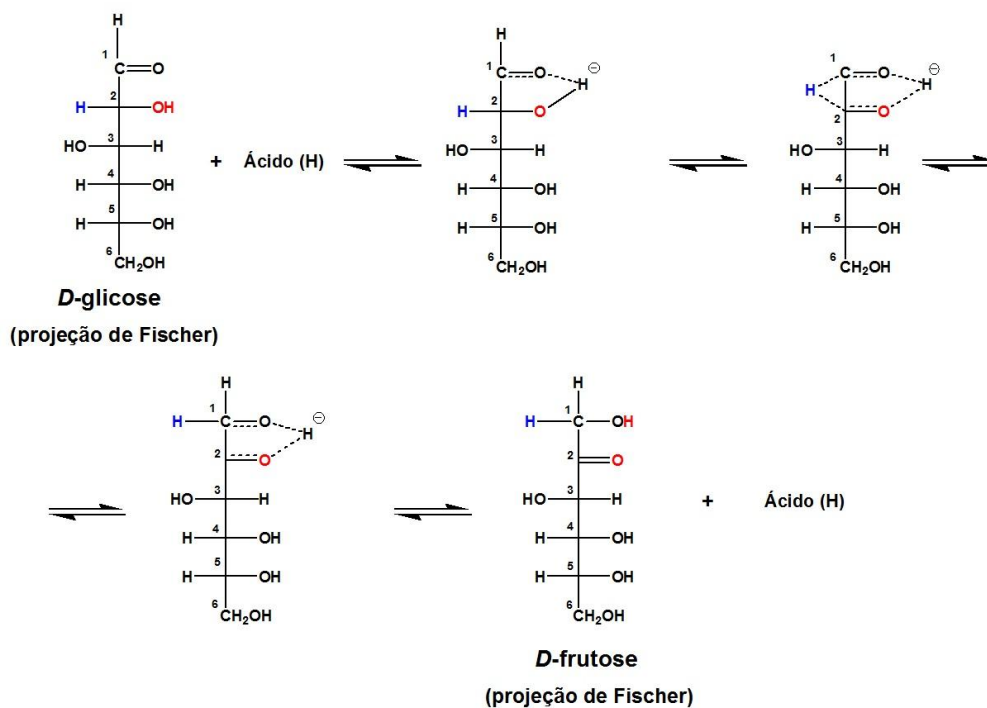


Figura 3.5: Mecanismo de isomerização da glicose catalisada por meio ácido (adaptada a partir da referência^[37]).

A principal motivação em isomerizar a glicose em frutose está associada ao fato de que a glicose é constituída de um anel piranosídico e a frutose é constituída por um anel furanosídico, o mesmo que forma o HMF. Desta forma, a reação de desidratação da frutose em HMF é facilitada devido à estrutura da frutose composta pelo anel furanosídico.

3.2.2. Frutose

A frutose é um monossacarídeo predominante em diversas frutas e plantas que possui a mesma fórmula molecular que a glicose, $C_6H_{12}O_6$. Ela foi isolada pela primeira vez a partir da cana-de-açúcar em 1847. Do mesmo modo que a glicose a frutose também apresenta estruturas cíclica e acíclica (Figura 3.6).^[40,41]

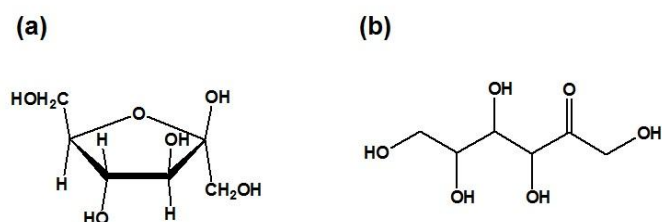


Figura 3.6: Fórmula estrutural da frutose cíclica **(a)** e acíclica **(b)**^[41].

Esse açúcar é classificado como cetohexose devido ao grupamento cetona. Se essa cetona, presente no C2 da forma aberta da frutose, reage com a hidroxila do C5, podem então se formar dois hemicetal cíclicos de cinco membros, o α -D-frutofuranose e β -D-frutofuranose (Figura 3.7).^[41]

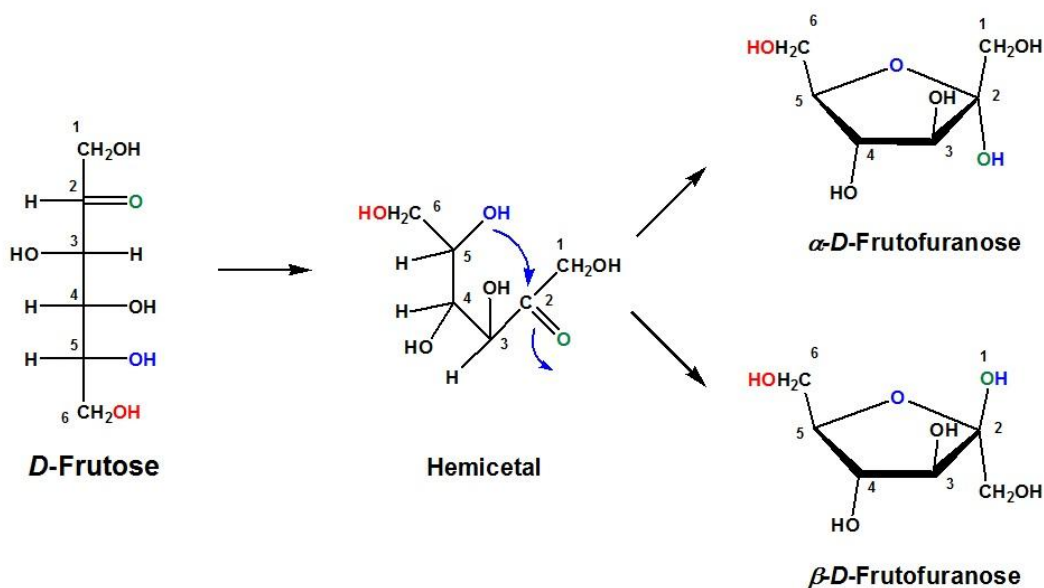


Figura 3.7: Ciclização da frutose (adaptada a partir da referência^[41]).

Da mesma forma que a glicose possui grande interesse industrial, a frutose também atrai interesse como matéria-prima devido à sua abundância e pela sua aplicabilidade para a obtenção de diversos produtos e o desenvolvimento de processos, principalmente na área alimentícia e bebidas. Se compararmos com a glicose, a frutose ainda apresenta um custo mais elevado. Ao longo dos anos este custo vem sofrendo redução devido ao avanço tecnológico de processos para a sua obtenção.^[30,34,41]

Fora do contexto alimentar, a frutose tem sido empregada na produção do 5-hidroximetilfurfural (HMF) e do ácido levulínico que são importantes intermediários para produzir o ácido 5-hidroximetilfuróico, o ácido 2,5-furanodicarboxílico e a 1,6-hexametilenodiamina, monômeros relevantes na substituição do ácido adípico, ácido tereftálico, alquidíóis, ou hexametilenodiamina na produção de poliamidas e poliésteres.^[30,42]

Hu *et al.* mostraram que os processos de produção do HMF partindo da frutose são mais atrativos, se compararmos com a glicose, pois é possível obter o HMF com seletividade extremamente superior (>60%) em diferentes sistemas reacionais.^[43]

3.2.3. Sacarose

A sacarose é um dissacarídeo formado pela união de uma unidade da frutose (β -D-frutofuranose) e uma unidade da glicose (α -D-glicopirranose), cuja fórmula molecular é $C_{12}H_{22}O_{11}$, conforme mostrada na Figura 3.8, sendo popularmente conhecida como açúcar.^[34,44]

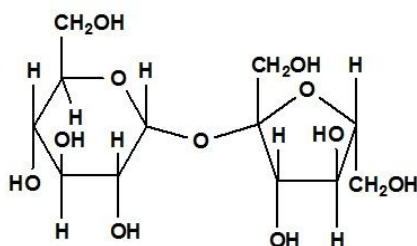


Figura 3.8: Fórmula estrutural da sacarose.

Essa união entre a unidade da frutose e da glicose é formada por meio da condensação entre estes dois açúcares. A condensação ocorre através da perda de uma molécula de água (H_2O) formada pela reação entre a hidroxila (OH) do carbono C1 da α -D-glicose com a hidroxila (OH) do carbono C2 da β -D-frutose. Ou seja, esse mecanismo ocorre através da eliminação de um próton da α -D-glicose e de OH^- da β -D-frutose de acordo com a Figura 3.9.^[35,44]

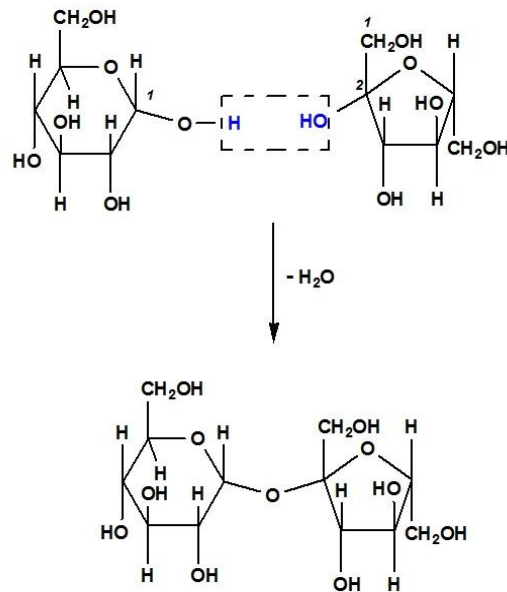


Figura 3.9: Formação da sacarose (adaptada a partir da referência^[44]).

A sacarose é o carboidrato cristalino mais abundante na natureza, sólido à temperatura ambiente, sendo que a sua coloração varia de branca a marrom conforme seu grau de pureza. A hidrólise da sacarose ocorre em meio ácido produzindo uma mistura equimolecular de *D*-Glicose (aldose) e *D*-frutose (cetose), conhecida como açúcar invertido. A separação desses dois açúcares na sacarose é difícil por métodos convencionais, devido à sua proporção (1:1) aliada à sua solubilidade em água.^[45]

3.3. HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

O 5-(hidroximetil)-2-furaldeído (nomenclatura IUPAC), mais comumente chamado de 5-hidroximetilfurfural (HMF), foi sintetizado pela primeira vez por Düll e Kiermeyer, em 1835. Esses pesquisadores publicaram, após a sua descoberta, um método de síntese do HMF que, naquela época, era chamado de “oximetilfurfural”. Apenas em 1919 Middendorp publicou novos resultados relacionados ao HMF, informando um novo método de síntese mais moderno e descrevendo o mecanismo de reação correspondente. A estrutura química do HMF é composta por um anel furânico que possui dois grupos funcionais,

aldeído e álcool, conforme é apresentado na Figura 3.10. Essas funções orgânicas do HMF favorecem a sua conversão em diversos compostos químicos intermediários para a indústria química.^[46]

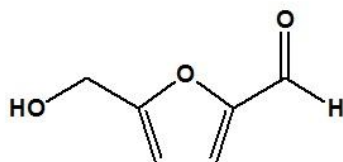


Figura 3.10: Estrutura química do HMF.

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades específicas do HMF. O seu isolamento a partir da mistura reacional em larga escala é difícil por meio de extração com solventes, destilação ou recristalização devido à: (a) alta solubilidade em meio aquoso e solventes polares; (b) baixa pressão de vapor; (c) baixo ponto de fusão; (d) instabilidade térmica e química.

Tabela 3.1: Propriedades físico-química do HMF^[47].

Propriedades	
Fórmula molecular	$C_6H_6O_3$
Massa molar	126,11 g/mol
Densidade	1,29 g/cm ³ (a 25 °C, 1 bar)
Temperatura de fusão	30 - 34 °C
Ponto de ebulição	114 - 116 °C
Estado físico a T _{amb}	Sólido
Coloração	Amarelo

A síntese do HMF, mostrada esquematicamente na Figura 3.11, não é considerada muito simples devido à formação de reações paralelas que influenciam a eficiência do processo, formando ácido levulínico (AL), ácido fórmico (AF) e polímeros de ácidos húmicos que são os principais causadores

do baixo rendimento em HMF. Ao mesmo tempo em que o AL e o AF afetam a produção do HMF, estes possuem alto valor agregado na indústria de ésteres, perfumes, fumo, curtume entre outros.^[46,48]

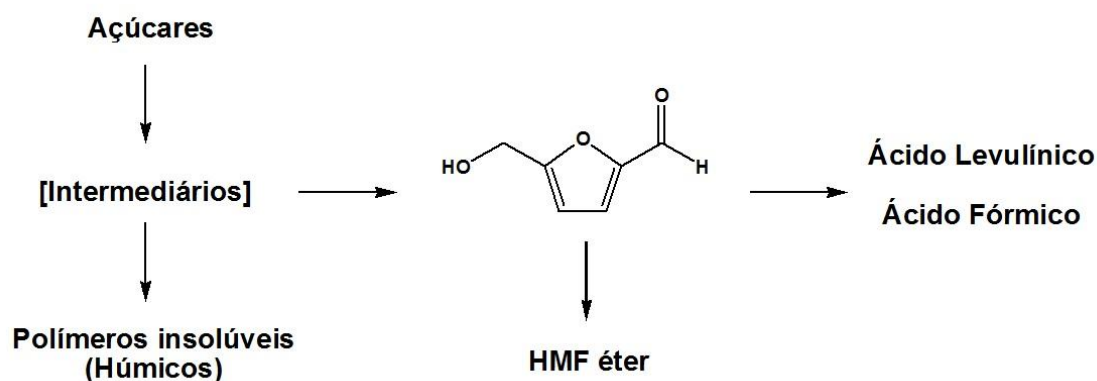


Figura 3.11: Esquema da síntese do HMF (adaptada a partir da referência^[46]).

O HMF pode ser sintetizado a partir da celulose e outros carboidratos, como a glicose, frutose e sacarose para, em seguida, obter o ácido 2,5-furanodicarboxílico, FDCA (Figura 3.12), através de uma oxidação seletiva, gerando o material que pode vir a substituir o ácido tereftálico (AT) na produção de poliésteres, bem como, do poli(tereftalato de etileno) (PET).^[49,50,51]

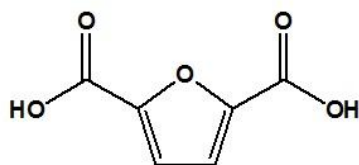


Figura 3.12: Estrutura química do FDCA.

Os compostos derivados do HMF (Figura 3.13) são intermediários com amplo potencial industrial, podendo adaptar facilmente a sua síntese para escala industrial. O HMF pode ser empregado em monômero para a produção de polímeros (ácido 2,5-furanodicarboxílico e 2,5-di(hidroximetil)furano), de biocombustíveis com octanagem semelhante ao do etanol e da gasolina (2,5-

dimetilfurano e 2-metilfurano), de solventes e outros produtos da plataforma química (2-hidroximetilfurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, ácido levulínico e ácido fórmico).^[43,52]

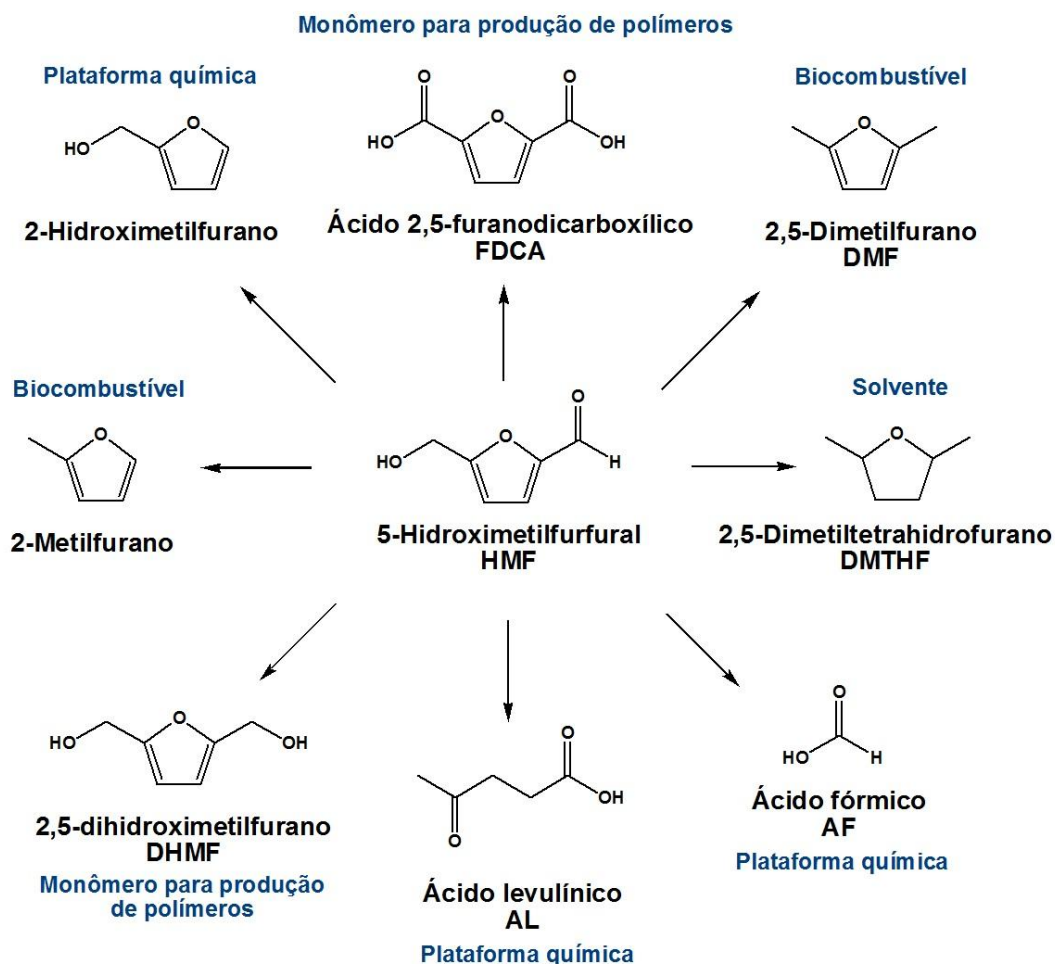


Figura 3.13: HMF como um precursor para uma variedade de produtos químicos comerciais (adaptada a partir da referência^[52]).

O principal foco das pesquisas sobre o HMF está relacionado ao processo de sua produção em larga escala com custo reduzido, pois este é um precursor com grande potencial para diferentes áreas químicas que envolvem o uso de fontes renováveis.

3.3.1. Métodos de Síntese do HMF

A síntese do HMF pode ser realizada empregando a frutose, glicose ou sacarose como matéria-prima (Figura 3.14) sendo que o método mais fácil de obter o HMF é através da desidratação por catálise ácida da frutose. Ao utilizar a glicose é necessário combinar o processo de sua isomerização em frutose com o processo de desidratação da frutose. Quando é utilizada a sacarose (formada pelos monossacarídeos glicose e frutose) essa deverá sofrer primeiramente uma hidrólise que levará à formação de frutose e glicose, essa última será isomerizada em frutose para que a desidratação seja possível.^[12,53,54,55]

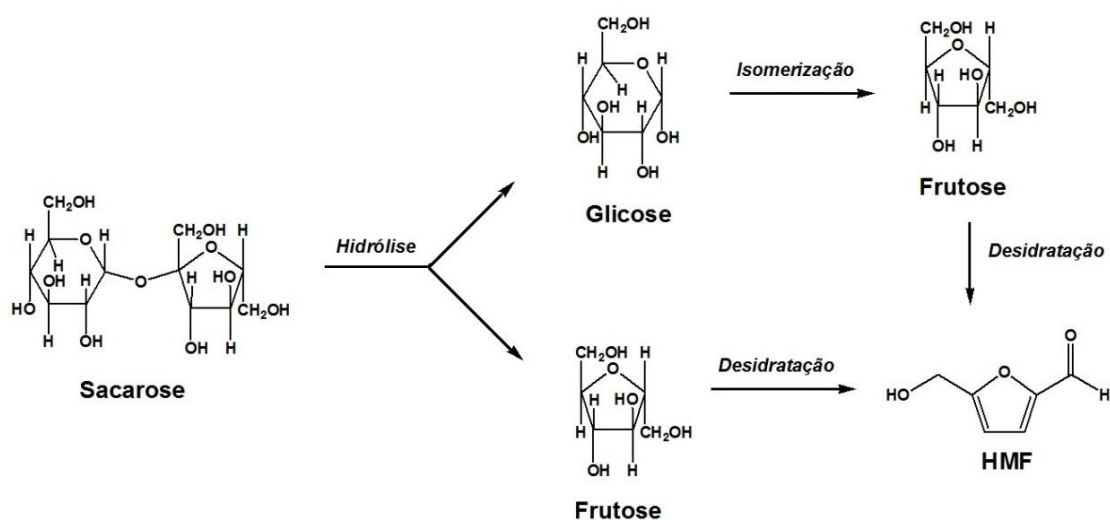


Figura 3.14: Esquema de síntese do HMF a partir da sacarose.

A Figura 3.15 apresenta uma proposta de mecanismo que explica a desidratação da frutose com catalisadores ácidos, como é o caso dos sistemas catalíticos desenvolvidos neste trabalho.

Antal^[56] e Newth^[57] sugerem que a formação de HMF ocorre facilmente a partir da frutose através do intermediário enol cíclico, o 2,5-anidro-d-manose, formado na etapa de tautomerização.^[41] Nesse mecanismo a desidratação da frutose inicia-se pela protonação do grupo hidroxila mais básico, aquele diretamente ligado ao anel em posição alfa em relação ao oxigênio. Uma vez

protonada a molécula da frutose, a desidratação é espontânea, gerando o intermediário enólico que se reorganiza para, em seguida, perder uma nova molécula de água, seguida por uma desprotonação que leva à formação do HMF e à regeneração do catalisador.^[58,59]

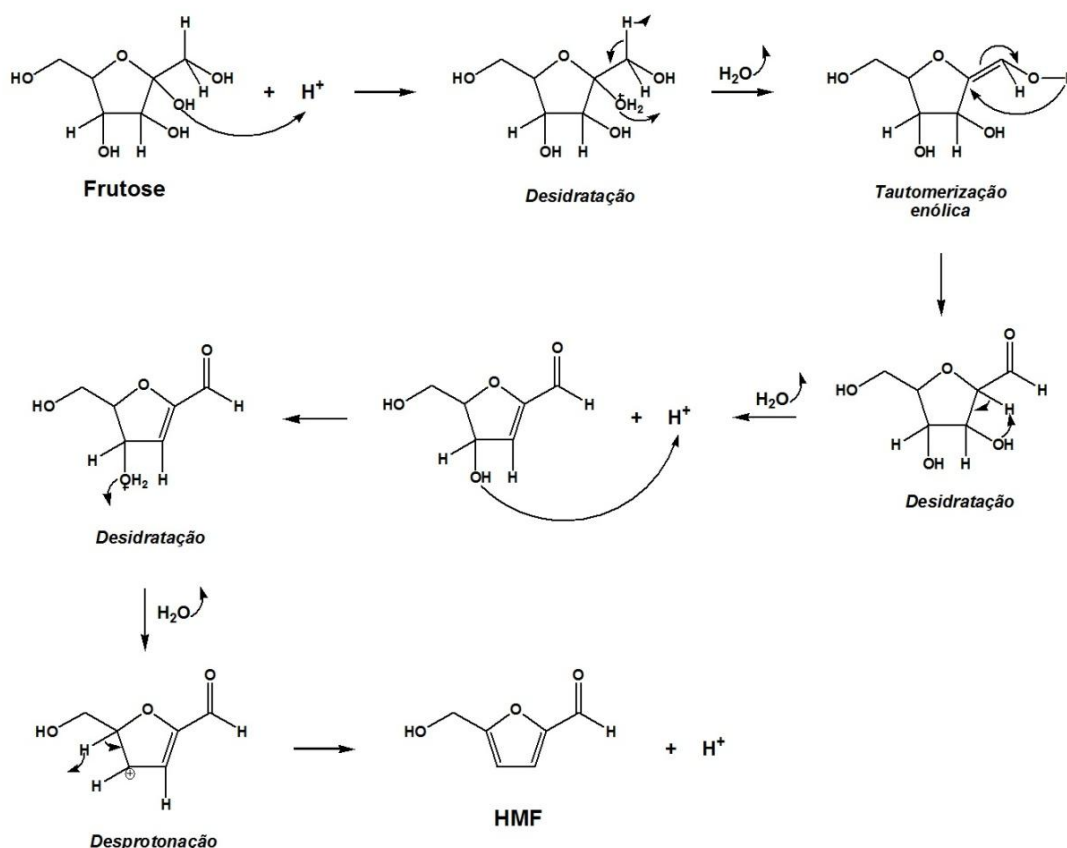


Figura 3.15: Mecanismo de desidratação da frutose (adaptada a partir das referências^[58,59]).

Diversos tipos de catalisadores têm sido utilizados para a desidratação de hexose (glicose) e cetose (frutose). A Tabela 3.2 mostra cinco grupos de catalisadores mais utilizados nesses processos: ácidos minerais (inorgânicos), ácidos orgânicos, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos de Lewis e outros como resina trocadora de íons e zeólitas).^[31,60,61]

Tabela 3.2: Principais catalisadores utilizados na produção do HMF.^[31]

Ácidos orgânicos	Ácido maleico, ácido oxálico, ácido levulínico, <i>p</i> -TsOH (ácido <i>p</i> -toluenossulfônico)
Ácidos inorgânicos	Ácido fosfórico, ácido sulfônico, ácido clorídrico, iodo ou ácido iodídrico gerado <i>in situ</i>
Sais	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃ , piridina/PO ₄ ³⁻ , piridina/HCl, sais de alumínio, íons Th e Zr, fosfato de zircônio, ZrOCl ₂ , VO(SO ₄) ₂ , TiO ₂ , porfirinas de Zr, Cr, Ti, íons de Cr, Al, Ti, Ca
Ácido de Lewis	ZnCl ₂ , SnCl ₄ , AlCl ₃ , BF ₃
Outros	Resinas trocadora de íons, zeólitas, fluidos supercríticos

Do ponto de vista ecológico, os processos aquosos são muito convenientes, mas os resultados não são satisfatórios, pois os rendimentos em HMF são baixos (5-50%). O baixo rendimento está associado à hidratação do HMF que favorece a formação dos ácidos levulínico e fórmico.^[31,59]

Este mesmo desempenho pode ser observado por Carlini *et al.* num estudo para o qual os autores utilizaram uma solução aquosa de frutose de 6 e 30% em massa com o fosfato de vanádio (VOP) como catalisador. Eles obtiveram um rendimento de 40,2% e 32,9% em HMF, respectivamente. Ao modificarem o sistema reacional por uma solução de frutose de 40% em massa e um catalisador VOP contendo íons Fe⁺³ em 30 minutos, observou-se um rendimento em HMF de 50,4% e uma seletividade 87,3% em HMF. Para os autores, esses catalisadores apresentam sítios ácidos de Lewis e Brønsted, o que aumentam a força ácida e permitem melhorar a reação de conversão da frutose em HMF.^[62]

Para tentar diminuir as reações secundárias novos sistemas catalíticos em meio aquoso foram testados. Por exemplo, Hansen *et al.* estudaram a conversão da frutose e glicose em HMF em meio aquoso. Como catalisador, o ácido bórico foi usado por apresentar propriedades de ácido de Lewis fraco.

Este ácido foi usado na presença de NaCl e MIBC (metilisobutilcetona) como solvente de extração. Os autores reportam que a conversão da frutose mostrou-se mais ativa na formação do HMF com um rendimento de 60%, contra 14% a partir da glicose. Com isso, Hansen *et al.* puderam confirmar a dificuldade de formação do HMF em sistemas aquosos.^[63]

Em sistemas aquosos, Nakajima *et al.* relataram que o ácido nióbbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é um ácido Lewis eficiente capaz de converter a glicose em HMF. Em quantidades elevadas desse ácido a etapa de isomerização da glicose em frutose é eficaz e a formação do HMF ocorre sob a influência do ácido de Lewis. Os rendimentos em HMF foram de 20-25%, usando quantidades equivalentes de glicose e Nb_2O_5 . Modificando o ácido nióbbico com ácido fosfórico, os autores observaram um aumento no rendimento em HMF a partir da glicose para 30-36%, mas utilizando quantidades equivalentes de catalisador e glicose.^[64]

Outro trabalho realizado em meio aquoso utilizando nanotubos de titânio como catalisador foi estudado por Kitano *et al.* na formação de HMF, a 120 °C. Nesse meio reacional, o catalisador promoveu a conversão da frutose e glicose em HMF com rendimentos de 16% e 14%, respectivamente. Os autores explicam a formação do HMF devido à presença de uma acidez de Lewis associada aos sítios de Brønsted sobre a superfície dos nanotubos de titânio.^[65]

Sabendo a importância que catalisadores com propriedades ácidas apresentam nos processos de produção do HMF, Souza *et al.* salientam que o papel dos sítios ácidos de Lewis, não é somente de isomerizar glicose em frutose, mas também de atuar na desidratação da frutose.^[66]

No mesmo contexto, estudos destacam que os ácidos inorgânicos (ácidos Brønsted) também são importantes nos processos de conversão de açúcares em HMF. Em um deles, Dumesic *et al.* testaram a síntese do HMF utilizando catalisadores ácidos inorgânicos (H_2SO_4 , HCl e H_3PO_4) para manter o pH = 1,5 durante a reação em um sistema reacional composto por uma fase aquosa (água:DMSO, 5:5 em massa) e uma fase orgânica de extração do HMF (MIBC:2-butanol, 7:3 em massa). Ao utilizar uma solução aquosa de glicose como substrato (10% em massa) os resultados de conversão do açúcar e de

seletividade em HMF foram diferentes para cada catalisador testado. Com o H_2SO_4 , 48% da glicose foi convertida para formar e formou o HMF com 36% de seletividade. O HCl e o H_3PO_4 permitem obter uma seletividade em HMF de 41% e 48% e uma conversão de 47% e 36%, respectivamente.^[67]

Resultados superiores foram encontrados ao utilizar a frutose como material de partida em solução aquosa (30% em massa). Usando o H_2SO_4 obteve-se 66% de seletividade em HMF, com o H_3PO_4 65% e com o HCl 73% de seletividade em HMF. As conversões alcançadas pelos sistemas reacionais utilizados foram de 65% para o H_3PO_4 , 75% para o HCl e 80% para o H_2SO_4 .^[67]

Por outro lado, Souza *et al.* estudaram a desidratação da frutose em sistema aquoso usando ácidos orgânicos como catalisador, 20% em peso de ácido acético ou fórmico. No caso desses dois últimos, observou-se que a presença de água no meio reacional é essencial, uma vez que, foi observada uma redução drástica dos rendimentos em HMF (43-53%) quando foram utilizados puros. Esse resultado é relacionado à forte acidez do meio reacional. Utilizando o ácido láctico, o melhor resultado foi obtido em uma solução de 50% em peso deste ácido, formando o HMF com 64% de rendimento. Esses resultados mostram que os ácidos carboxílicos, que são ácidos fracos, possuem acidez necessária para converter frutose de forma eficiente em HMF.^[66]

Uma alternativa para dificultar a decomposição do HMF e a sua reidratação em sistemas aquosos pode ser obtida através da utilização de uma mistura de solvente orgânico (acetona, 2-butano e éter etílico) com água no sistema reacional. Segundo Gomes *et al.*, a mistura de água/solvente orgânico permitiu um aumento no rendimento em HMF para 50-60% (relação de volume entre os solventes 1:1), enquanto em meio aquoso e sem a utilização de solvente, o rendimento em HMF foi de apenas 34%. A conversão de frutose foi quase 100% em todas as reações empregando a mistura dos dois solventes ou somente água e o H_3PO_4 como catalisador.^[68]

Nessa mesma linha de raciocínio, outros sistemas reacionais puderam ser otimizados adicionando à fase aquosa o solvente dimetilsulfóxido (DMSO) ou 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), conseguindo bons rendimentos em HMF a partir de uma solução 20% de frutose (em massa). Chheda *et al.* observaram

que o HMF pode ser produzido com uma boa seletividade partindo do polissacarídeo constituído por unidades monoméricas frutose, a inulina, e utilizando um sistema de reator bifásico. Como resultado, 81% de seletividade em HMF foi obtido a partir da desidratação da frutose, proveniente da inulina, e catalisada por resina trocadora de íons modificada a 90 °C. Esse processo foi realizado utilizando um sistema bifásico em que a fase aquosa foi modificada por DMSO e que o MIBC foi utilizado como solvente extrator do HMF.^[69]

Modificando a fase aquosa com NMP, Chheda *et al.* obtiveram o HMF com 85% de seletividade. Entretanto, a utilização do NMP ao invés de DMSO, dificultou o processo de separação do HMF. Em outro teste realizado na ausência de catalisador, utilizando na fase aquosa o DMSO e diclorometano (DCM) como solvente de extração a 90 °C, uma seletividade em HMF de 77% foi alcançada, indicando que os dissacarídeos podem ser processados usando um sistema bifásico, eliminando uma etapa de processamento de hidrólise.^[69]

Outro estudo realizado por Mendonça *et al.* relata a produção de HMF a partir da glicose em um sistema água:acetona (relação de volume de 1:2) saturado com cloreto de sódio (NaCl), usando ácido H₃PO₄ como catalisador. Esses autores utilizaram o NaCl, pois é relatado que em sistemas aquosos, alguns trabalhos utilizam NaCl com o intuito de facilitar a partição do HMF na fase extratora, favorecendo o aumento do rendimento em HMF sem o uso de solventes com alto ponto de ebulição. Rendimentos de mais de 50% em HMF foram obtidos quando utilizaram 0,8% de catalisador (em massa) a 200 °C durante 8,4 minutos. A maioria dos estudos utilizou uma solução diluída de glicose, resultando em baixas concentrações de produto, aumentando o custo da separação e purificação.^[70,71]

Para minimizar a formação de reações secundárias, Roman-Leshkov *et al.* utilizaram, para a desidratação da frutose em HMF, um sistema bifásico constituído por DMSO, poli(1-vinil-2-pirrolidinona) (PVP), frutose (10% em massa) e HCl (catalisador) na fase aquosa e MIBC modificada com 2-butanol na fase orgânica para aumentar a extração do HMF da solução aquosa, em que ocorre a formação do HMF. Neste processo, o HMF foi extraído continuamente para a fase orgânica resultando em 80% de seletividade em HMF e uma conversão de 90%.^[72]

Outra classe de catalisadores está sendo explorada na produção de HMF, as zeólitas. Estes catalisadores estão sendo utilizados nos processos de conversão de açúcares devido às suas propriedades ácidas ou básicas, por apresentarem estabilidade em soluções aquosas ou em solventes orgânicos e por resistirem altas temperaturas reacionais (10-200 °C).^[73]

Um exemplo disso, é o estudo de Lourvanij *et al.* que empregou como catalisador a zeólita Y na sua forma protonada (HY), sendo assim um sólido ácido, para produzir o HMF de forma seletiva a partir da conversão da glicose. Eles utilizaram uma solução aquosa (12% em massa de açúcar) com zeólita HY, variando a temperatura 110-160 °C, a concentração do catalisador e o tempo de reação. Com esse sistema foi possível observar que a conversão da glicose é maior e mais rápida quando submetida a maiores temperaturas. A conversão da glicose a 130 °C foi de 80% após 24 horas e total para a temperatura de 160 °C após 8 horas de reação. Porém, este sistema reacional não se mostrou eficiente na formação do HMF, pois a seletividade em HMF foi de aproximadamente 10%.^[73]

Outro estudo de conversão da glicose empregando zeólita Fe/HY como catalisador foi investigado por Ramli *et al.* para produzir o HMF e o ácido levulínico (AL). Assim como no estudo desenvolvido por Lourvanij *et al.*, o sistema catalítico não favoreceu a formação de HMF (11,4% de rendimento após 240 min a 120 °C), mas mostrou-se eficiente na produção de AL com 66% de rendimento (100% de conversão a 180 °C). Nesse sistema catalítico, Ramli *et al.* sugerem que a formação do HMF foi favorecida a baixas temperaturas com o tempo de reação prolongado ou a altas temperaturas com o tempo reacional menor. No entanto, sob altas temperaturas (200 °C) o HMF foi formado com baixa seletividade devido à provável produção de compostos húmicos, um dos maiores "vilões" nos processos de síntese do HMF.^[74]

O HMF também pode ser obtido através de sistemas reacionais em condições subcrítica e supercrítica. Um exemplo disso, é o estudo realizado por Bicker *et al.* em que utilizaram uma mistura de acetona-água (90:10) subcrítica e supercrítica em presença de H₂SO₄ no sistema reacional. Com esse trabalho, verificaram que a produção do HMF se mostrou efetiva nessa mistura com a seletividade máxima a partir da frutose de 75%, a 180 °C e 20 MPa. Além

disso, esse estudo mostrou que a pressão não influenciou os valores de seletividade em HMF e de conversão do açúcar.^[75]

Comparativamente, diferentes meios reacionais foram estudados por Esmaeili *et al.* na síntese do HMF, tais como: ultrassom, radiação de micro-ondas e aquecimento convencional. A reação em que se utilizou ultrassom levou ao rendimento de 53% e à seletividade de 72%, após 12 minutos, enquanto que no método de aquecimento convencional (80 °C) (com MIBC como solvente) foram necessárias 2 horas para dar um rendimento de 57% (seletividade de 81%). Modificando o meio reacional por água-MIBC houve um aumento do rendimento (87%) e da seletividade (92%). Nas reações submetidas à radiações micro-ondas foi possível obter o HMF após 80 segundos. Contudo, essa reação fortemente acelerada conduziu um baixo rendimento em HMF (38%).^[76]

Outro trabalho realizado por De *et al.* que também usaram radiações micro-ondas em meio aquoso com o AlCl_3 como catalisador, relata a formação de HMF através da conversão de diferentes açúcares (frutose, glicose e sacarose) e polissacarídeos (inulina e amido) com baixos rendimentos (53,9% - 21,1%), a 120 °C após 5 minutos. Um baixo rendimento em HMF também foi observado quando foi empregado DMSO para a reação de conversão de frutose, glicose, sacarose, inulina e amido. Os rendimentos em HMF a partir do amido e inulina foram comparativamente mais baixos do que os obtidos a partir da frutose e glicose. No entanto, os autores consideram que a síntese direta do HMF a partir do amido e da inulina é certamente uma rota alternativa promissora para a produção de HMF, pois segundo De *et al.*, o catalisador AlCl_3 mostrou-se eficaz para converter os polissacarídeos testados (amido e inulina) em HMF, em meio aquoso, sob radiações micro-ondas com rendimento máximo de 32,5%.^[77]

Ainda, utilizando radiações micro-ondas, Qi *et al.* conseguiram um resultado semelhante aos relatados por De *et al.* em relação à conversão da frutose, utilizando H_2SO_4 como catalisador e uma mistura 7:3 (em massa) de acetona/DMSO como solvente. A conversão desse açúcar foi de 97,3% com um rendimento em HMF de 47%. Ao modificar o substrato para glicose e empregando TiO_2 como catalisador, a conversão foi de 50% e o rendimento

não excedeu 8%. Comparativamente, Qi *et al.* concluem que a utilização de radiações micro-ondas apresentaram resultados superiores em termos de rendimentos e conversões aos realizados no sistema de aquecimento convencional nas mesmas condições.^[78]

Hansen *et al.* complementam que rendimentos relacionados ao HMF, sob radiações micro-ondas, independem da potência aplicada durante o processo e que o uso de baixas concentrações do material de partida (açúcares) minimiza a produção de polímeros insolúveis. O maior rendimento alcançado por eles (53%) acompanhado de uma alta conversão (95%) com um sistema catalítico ácido homogêneo (HCl) foi com concentrações iniciais maiores da solução aquosa de frutose (27% em massa).^[79]

A seguir, outros exemplos de produção de HMF empregando líquidos iônicos são apresentados de forma detalhada.

3.3.1.1. Utilização de líquidos iônicos na síntese do HMF

A utilização de líquidos iônicos (LIs) tem atraído interesses em diferentes áreas, em particular, por ser considerado uma alternativa ambiental quando os LIs são empregados como substituinte de solventes orgânicos voláteis.^[80,81]

Os LIs são sais iônicos que geralmente apresentam baixo ponto de fusão (<100 °C), considerados solventes tecnológicos avançados que podem ser desenvolvidos para atender a uma aplicação específica através da modificação da natureza do ânion e/ou cátion. LIs oferecerem propriedades químicas e físicas muito atraentes (viscosidade, densidade, solubilidade), mas é sua pressão de vapor desprezível que tem atraído, principalmente, a atenção de muitos pesquisadores. As suas propriedades físico-químicas, imiscibilidade ou miscibilidade com água e seu caráter ácido ou básico podem ser ajustados alterando a combinação dos seus cátions e ânions. Diversos estudos industriais e acadêmicos utilizam LIs com o intuito de reformular processos químicos para reduzir ou eliminar as perdas e/ou uso de solventes orgânicos.^[82,83]

A miscibilidade dos LIs em água está relacionada à sua natureza, sendo alguns totalmente solúveis em água, enquanto que outros apresentam uma miscibilidade altamente reduzida e são praticamente imiscíveis. O ânion é utilizado para controlar a miscibilidade de água e o cátion pode também influenciar a capacidade de ligação de hidrogênio ou a hidrofobicidade. A maioria dos LIs possuem alguma quantidade de água dissolvida que pode ser proveniente do processo de preparação ou purificação. Grande quantidade de água, proveniente de umidade ou misturas, pode ser detectada através da espectroscopia de RMN ^1H e pequena quantidade de água (quantidade na ordem de ppm) por titulação coulométrica Karl-Fischer.^[84,85]

Além de reduzir perdas por evaporação, a substituição da utilização de um processo que empregue solvente orgânico volátil por um processo com solvente não volátil é importante, pois os LIs são produtos químicos que podem ser aplicados como solventes e catalisadores em processos de química verde.^[82,83]

Tendo em vista a forte dependência de solventes orgânicos nos processos industriais atuais, o desenvolvimento de novas tecnologias para a prevenção da poluição pode ajudar na redução da utilização de solventes orgânicos, diminuindo as preocupações ambientais e de saúde dos trabalhadores que estão em constante exposição.^[84]

Durante a última década, os LIs tem sido utilizados como meios de reação ou catalisadores para a conversão de carboidratos em HMF. De acordo com Li *et al.*, a maior dificuldade em usar LIs na conversão de açúcares está associada à dificuldade de encontrar um solvente ou um método de extração do HMF eficiente do meio reacional, sendo considerado um dos maiores problemas na utilização do LI. Ao mesmo tempo, Li *et al.* relatam que a utilização de diferentes classes de LIs são eficientes para a conversão de açúcares em HMF.^[86]

Dentre os LIs, o $\text{C}_4\text{MI.Cl}$ destaca-se por ser empregado em diversos estudos relacionados à obtenção do HMF. A Tabela 3.3 apresenta alguns exemplos de sistemas reacionais para os quais $\text{C}_4\text{MI.Cl}$ foi utilizado produzir o HMF.

Tabela 3.3: Sistemas reacionais para obtenção do HMF empregando o LI C₄MI.Cl.

Açúcar	Solvente ^(a) e/ou catalisador ^(b)	Condições reacionais	Rend. _{HMF} (%)	Ref.
(1) Sacarose	GeCl ₄ ^(b)	(1) 100 °C; 30 min	(1) 55,4%	54
(2) Glicose		(2) 100 °C; 75 min	(2) 38,4%	
(3) Frutose		(3) 100 °C; 5 min	(3) 92,1%	
(1) Glicose	CrCl ₃ ^(b)	(1) radiações micro-ondas (400 W), 1 min	(1) 91%	87
(2) Celulose		(2) radiações micro-ondas (400W); 2 min	(2) 62%	
(1) Frutose	H ₂ SO ₄ ^(b)		(1) 85%	88
(2) Glicose		120 °C; 4 horas	(2) não formou	
(3) Manose			(3) não formou	
Frutose	Amberlyst 15 ^(b)	* 80 °C; 10 min	* 82,1%	89
		** 120 °C; 1 min	** 82%	
Glicose	H-ZSM-5 ^(b)	110 °C; 8 horas	45%	90
Frutose	HCl ^(b)	80 °C; 8 min	97%	91
Frutose	THF (extração) ^(a) Ipr-WCl ₆ ^(b)	50 °C; 6 horas	65%	92
Glicose	CO ₂ (extração) ^(a) CrCl ₂ ^(b)	100 °C; 3 horas; 20 MPa	62%	93

Como apresentado na Tabela 3.3, reações conduzidas com LIs à base de imidazólio na presença de CrCl₃ sob radiações micro-ondas (rendimentos entre 60-90%) mostraram-se eficientes na produção do HMF a partir da glicose e celulose.^[87] Porém, Jadhav *et al.* destacaram que a utilização do sal de cromo é prejudicial ao meio ambiente e pode ser substituído por uma zeólita (H-ZSM-5), levando a um rendimento de 45% em HMF.^[90]

Apesar dos LIs à base de imidazólio dissolverem facilmente sais e carboidratos estes apresentam como desvantagem, até o momento, a alta toxicidade e custo elevado. Porém, não significa que todos os LIs possuam esta característica. Assim, Jadhav *et al.* substituíram o solvente C₄MI.Cl por um solvente atóxico, o cloreto de tetrabutilamônio (TBAC), e obtiveram um aumento do rendimento em HMF até 56% comparando-se ao processo para qual foi utilizado o C₄MI.Cl^[90]

Com isso, sabendo o potencial que os LIs oferecem em diversos sistemas reacionais, outros LIs também foram estudados visando a formação de HMF. Por exemplo, foi avaliado por Mamo *et al.* a conversão da glicose em HMF utilizando zeólitas mordenitas modificadas para gerar sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis, em dois meios diferentes: um com o LI brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.Br) e um sistema bifásico composto por água, acetona e acetato de etila. Para o sistema composto por C₄MI.Br, os melhores resultados foram obtidos com a mordenita (razão Si/Al moderado de 11,2) com teor elevado de sítios ácidos de Brønsted: 64% de rendimento em HMF e uma conversão da glicose de 97%. Para o sistema bifásico, o maior rendimento em HMF foi obtido utilizando a mordenita contendo sítios ácidos de Lewis: 50% de rendimento em HMF com a conversão de 98%. Conforme relatado pelos autores, a diferença de resultados relacionada aos sistemas reacionais pode estar associada a uma absorção rápida e uma forte interação do líquido iônico com a zeólita, dificultando a formação dos produtos e aumentando a atividade catalítica quando a reação foi realizada com o LI.^[94]

Li *et al.* utilizaram como solvente e catalisador LIs derivados de L-prolina (à base de aminoácidos). Como resultado, obtiveram para a transformação de frutose e sacarose em HMF em presença de água, um rendimento máximo de 73,6% em HMF a partir da frutose, a 90 °C após 50 minutos. Ao modificarem o material de partida pela sacarose, observaram uma diminuição no rendimento em HMF para 40% após 180 minutos a 90 °C. Nesse estudo, a escolha da L-prolina foi associada ao fato de apresentar um centro quiral que exhibe excelente enantiosseletividade em vários tipos de reações assimétricas.^[86]

Partindo do conhecimento relacionado ao caráter hidrofílico e hidrofóbico que um LI apresenta, Lansalot-Matras *et al.* testaram a conversão da frutose utilizando o LI hidrofílico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.BF_4$) e o LI hidrofóbico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.PF_6$) catalisada pela resina trocadora de íons Amberlyst 15. No estudo realizado com $C_4MI.BF_4$ um rendimento de até 50% em HMF foi obtido após 3 horas. Quando a reação foi realizada com o $C_4MI.PF_6$, o DMSO foi utilizado como um co-solvente com o intuito de solubilizar frutose no líquido iônico hidrofóbico. Sob estas condições, esse LI permitiu que a reação funcionasse mais rapidamente do que só em DMSO. Os rendimentos em HMF foram de aproximadamente 80% após 24 horas.^[95]

Outro trabalho realizado por Li *et al.* para o qual o $C_4MI.BF_4$ e $C_4MI.PF_6$ também foram empregados, indicou que esses LIs apresentaram baixa capacidade de converter a frutose quando foi utilizado o HCl como catalisador, formando o HMF com menos de 10%. Segundo Li *et al.*, essa diferença no comportamento reacional ocorreu, provavelmente, porque os ânions PF_6^- e BF_4^- são considerados menos eficientes do que ânions haletos no fornecimento de uma rede de ligações de hidrogênio no processo de desidratação na presença do catalisador HCl.^[91]

Por outro lado, conhecendo o efeito favorável exercido pelos líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio em dissolver carboidratos, os pesquisadores utilizaram misturas binárias de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($BMI.Cl$) com líquidos iônicos à base de C_4MI^+ que diferem no tamanho, forma e capacidade de coordenação do ânion, tais como, $C_4MI.BF_4$, $C_4MI.N(CF_3SO_2)_2$, $C_4MI.N(CN)_2$, $C_4MI.SbF_6$ e $C_4MI.CF_3SO_3$. A utilização de misturas binárias de LIs na conversão da glicose, frutose e sacarose foi estudada por D'Anna *et al.* com resina trocadora de íons Amberlyst 15 (catalisador) e ativação por ultrassom. Primeiramente, realizaram as reações nas diferentes misturas binárias e na ausência de catalisador. Em todos os casos não houve formação de HMF. Nos testes realizados com as misturas binárias (Fração molar_{Cl}= 0,5) e catalisador, observaram que o rendimento em HMF diminuiu de acordo com a seguinte evolução: $C_4MI.BF_4 > C_4MI.N(CN)_2 > C_4MI.N(CF_3SO_2)_2 > C_4MI.SbF_6 > C_4MI.CF_3SO_3$. Também, observaram que a

capacidade de coordenação de ânions favoreceu a dissolução dos carboidratos nos LIs, mas essa capacidade não foi o único fator determinante para obtenção do HMF e que o comportamento das misturas binárias não pode ser relacionado às propriedades dos LIs componentes puros.^[96]

Em relação aos resultados de HMF para esse mesmo estudo realizado por D'Anna *et al.*, os melhores rendimentos foram obtidos utilizando C₄MI.Cl/C₄MI.BF₄: 56% após 3 horas a 25 °C para frutose e 32% após 2 horas a 25 °C para a glicose. O maior rendimento em HMF a partir da sacarose (34%) pode ser obtido somente após 2 horas a 90 °C. Ao mesmo tempo, os pesquisadores destacaram que o aumento da quantidade de catalisador e da diluição da mistura de reação resultou em um rendimento mais baixo, indicando que maiores quantidades de catalisador podem afetar negativamente a reação favorecendo a hidratação e policondensação do HMF. Por outro lado, um aumento da quantidade de açúcar inicial pode causar reações secundárias entre o açúcar e HMF, formando polímeros mistos, tais como, os compostos húmicos.^[96]

Comumente, com a utilização da glicose e manose, açúcares constituídos por 6 carbonos (aldoses), o principal produto formado não é o HMF, mesmo com a conversão completa do açúcar, confirmando que a transformação de cetoses (frutose) é mais rápida e eficiente na produção do HMF.^[88] Qi *et al.* justificam esse baixo rendimento obtido a partir de aldoses pelas prováveis reações paralelas do HMF formado com esse monossacarídeo ou com os produtos de degradação desse monossacarídeo.^[97]

Uma maneira distinta de aplicação dos LIs é utilizá-lo como catalisador, pois, segundo Wagh *et al.*, os LIs apresentam capacidade suficiente para evitar os intermediários da reação. Além disso, as cadeias laterais presentes nos cátions dos LIs podem atuar como sítios ligantes entre os reagentes e produtos intermediários, aumentando assim, a velocidade de reação.^[98]

Recentemente, Qu *et al.* descreveram o uso de LIs como catalisador e o DMSO como solvente no processo de obtenção do HMF através da conversão dos dissacarídeos sacarose e celobiose. Entre os LIs testados o tetrafluoroborato de 1-hidroxietil-3-metilimidazólio (AEMI.BF₄) foi o que apresentou a maior atividade catalítica e rendimento de 68,7% em HMF a partir

da sacarose após 6 horas a 160 °C. Modificando o material de partida para a celobiose e mantendo as condições reacionais, o rendimento em HMF foi de 24,7%. Nesse estudo, os autores consideram que o HMF exibiu boa estabilidade neste meio reacional, dificultando a sua decomposição.^[99]

Outro sistema catalítico constituído por cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (HO₂CMMI.Cl) (LI ácido de Brønsted) como catalisador e isopropanol como solvente mostrou ser eficaz para a obtenção de HMF a partir da desidratação da frutose. A solubilidade de HO₂CMMI.Cl em isopropanol mostrou-se dependente da temperatura, sendo miscível com isopropanol em temperatura acima de 80 °C. Variando a temperatura de 80 a 110 °C, tanto a conversão da frutose quanto o rendimento em HMF aumentaram, atingindo 100% e 90,8%, respectivamente, a 110 °C. O aumento da temperatura para 120 °C ocasionou uma diminuição do rendimento para 71%. Ma *et al.* destacaram que com o aumento da temperatura reacional a desidratação da frutose foi acelerada e que temperaturas reacionais elevadas direcionam às reações secundárias, tais como, a polimerização e reidratação do HMF. A grande vantagem deste método é que o LI precipitou com o resfriamento da reação, facilitando a separação e reutilização do mesmo.^[100]

Tao *et al.* utilizaram o LI ácido funcionalizado por grupamentos SO₃H⁻ como catalisador na conversão direta da glicose em sistema bifásico formado por água e 4-metil-2-pentanona. A conversão de glicose obtida foi alta (97,4%) com um rendimento em HMF de 75,1% a 120 °C após 360 minutos e, também, foram identificadas pequenas quantidades de ácido levulínico (LA) e ácido fórmico (AF). A acidez da solução apresentou um grande efeito sobre a conversão da glicose e a formação do HMF, pois os resultados mostraram que uma forte acidez conduziu a uma maior atividade catalítica. Os autores destacaram que a concentração do catalisador e a quantidade inicial de glicose também desempenharam papéis importantes na reação.^[101]

Outro grupo de LIs, os líquidos iônicos funcionalizados (LIFs), foi investigado como catalisador na conversão da glicose em HMF e AL por Ramli *et al.* Foram testados três tipos de LIFs, o tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.FeCl₄), o cloreto de 1-ácidosulfônico-3-metilimidazólio (SMI.Cl) e o tetracloroferrato de 1-ácidosulfônico-3-metilimidazólio (SMI.FeCl₄).

Os LIFs mostraram-se eficientes para a conversão de glicose devido ao grande número de sítios ácidos envolvidos em todas as etapas de reação, incluindo a isomerização e a etapa de desidratação/reidratação. A conversão da glicose foi completa utilizando SMI.FeCl₄ e BMI.FeCl₄ sugerindo que os sítios ácidos de Lewis a partir FeCl₄⁻ favoreceram a conversão de glicose através da reação de isomerização. O SMI.Cl exibiu uma fraca atividade devido à ausência de sítios ácido de Lewis, sendo atribuída a conversão da glicose pelos sítios de ácido de Brönsted. Esse estudo confirma que os ácidos de Lewis apresentam melhor atividade na reação de isomerização da glicose do que os ácidos de Brönsted. Entre os LIFs o que apresentou melhor atividade catalítica foi o SMI.FeCl₄ com 18% e 68% de rendimento em HMF e AL, respectivamente, após 4 horas à 150 °C.^[102]

Utilizando um LI como solvente e como catalisador, Moreau *et al.* estudaram a conversão da frutose e da sacarose em HMF, empregando o LI cloreto de 1-H-3-metilimidazólio (HMIM.Cl) como solvente e catalisador. Rendimentos elevados em HMF (~90%) foram obtidos sob temperatura (90 °C) e tempo reacional (45 minutos) relativamente baixos, partindo da frutose. Na conversão da sacarose foi observada uma rápida clivagem em glicose e frutose, entretanto, metade da glicose não reagiu. A decomposição do HMF não foi observada e a sua fácil extração do LI foi feita com éter etílico, permitindo assim, a reciclagem do LI. A dificuldade de decomposição está associada à baixa energia de ativação calculada na presença deste LI.^[103]

Outro estudo desenvolvido por Qi *et al.* descreve a síntese do HMF a partir da inulina, em duas etapas sob condições suaves. Na primeira etapa, a inulina foi convertida em frutose com 84% de rendimento após 5 minutos usando hidrogênio sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.HSO₄) como solvente e catalisador, enquanto na segunda etapa a frutose foi convertida em HMF. Nesta última etapa, o C₄MI.Cl juntamente com a resina ácida trocadora de íons foram adicionados à mistura para converter seletivamente a frutose em HMF, dando um rendimento em HMF de 82% após 65 minutos a 80 °C, sendo considerado um dos melhores rendimentos em HMF relatado para inulina. Os autores propuseram que o C₄MI.Cl favorece a formação do enol que é um

passo intermediário importante para a formação de HMF, conforme mostrado na Figura 3.15.^[104]

Além de atuar como solvente e como catalisador, os LIs podem ser utilizados como co-catalisador. No trabalho desenvolvido por Yang *et al.* o efeito de diferentes LIs na produção do HMF a partir de glicose foi estudado utilizando como solvente o dimetilacetamida (DMA) e AlCl_3 como catalisador. Os LIs utilizados neste trabalho como co-catalisador incluíram o sulfato de hidrogênio de N-metil-2-pirrolidona (NMP.HSO_4), o sulfato de metila de N-metil-2-pirrolidona ($\text{NMP.CH}_3\text{SO}_3$), o cloreto de N-metil-2-pirrolidona (NMP.Cl) e o brometo de N-metil-2-pirrolidona (NMP.Br). A partir desse estudo, foi possível observar a formação da frutose, proveniente da isomerização da glicose, e outros subprodutos com o NMP.HSO_4 . Nem a glicose e nem a frutose foram convertidas em HMF de forma eficiente com o $\text{NMP.CH}_3\text{SO}_3$. O co-catalisador NMP.Br foi o que favoreceu a obtenção da maior seletividade em HMF a partir de frutose quando comparado ao NMP.Cl e AlCl_3 . Esse resultado pode ser devido à preferência que os íons Al^{+3} apresentam em se combinar aos íons Br^- , o que facilita a isomerização da glicose em frutose em função da diminuição da barreira de energia livre global. Assim, um rendimento em HMF de 57% foi obtido a partir da glicose catalisada por AlCl_3 interagindo com o NMP.Br .^[105]

Baseando-se nos estudos descritos anteriormente, a utilização dos LIs hidrofóbicos pode ser considerada uma ótima alternativa, pois apresentam um ótimo potencial na produção do HMF e evitariam a utilização de solvente orgânico na etapa de extração do HMF no meio reacional.

A obtenção de compostos furânicos a partir da biomassa e o emprego de um meio reacional à base de LI corresponde uma rota a ser destacada para a síntese de monômeros, esses empregados para a produção de materiais poliméricos. Com isso, esses exemplos citados podem ser considerados importantes no desenvolvimento de novos materiais a partir da conversão de fontes renováveis.

3.3.2. Reações de Reidratação e Degradação do HMF

Durante o processo de conversão de hexoses e pentoses em HMF pode ocorrer uma sequência de reações paralelas. Entre elas, na presença de duas moléculas de água, o HMF pode sofrer uma reidratação, formando assim, o ácido fórmico (AF) e o ácido levulínico (AL). De acordo com Horvat *et al.*, a formação desses ácidos é resultado da adição de duas moléculas de água, respectivamente, aos C(4) e do C(5) do anel furânico, gerando uma sequência de intermediários que levam ao AF e AL, conforme mostrado na Figura 3.16.^[12,106]

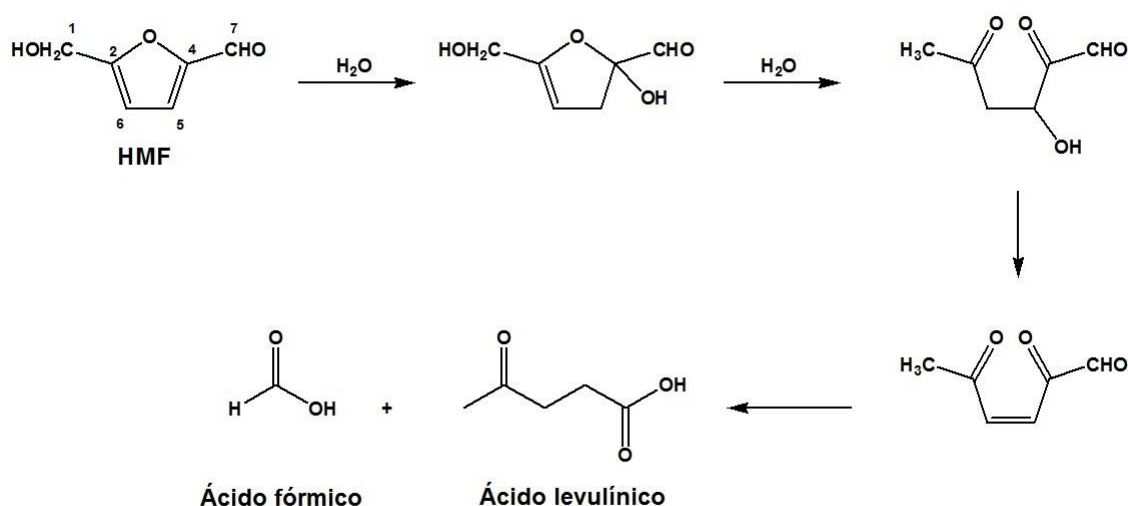


Figura 3.16: Esquema de reidratação do HMF (adaptada a partir da referência^[106]).

O AL e o AF podem ser preparados a partir da frutose ou do HMF, contudo outros carboidratos de partida também podem ser empregados como, a inulina, a celulose e o amido, esses convertidos por processos de catálise ácida. A produção destes ácidos é considerada uma das principais aplicações da frutose fora do contexto alimentar.^[34]

Por outro lado, através da conversão de açúcares catalisada por ácidos, reações de polimerização cruzada podem ocorrer em todo o processo reacional, conduzindo à produção de polímeros solúveis e insolúveis.^[12,107]

Os compostos húmicos, também conhecidos por huminas, são compostos carbonáceos com morfologia heterogênea (presença de cristais e áreas porosas) e considerados materiais polidispersos com estrutura molecular desconhecida. Os compostos húmicos são formados durante o tratamento hidrotérmico de açúcares em condições ácidas para a produção de HMF, FF (furfural) e AL.^[107,108]

Até o momento, os compostos húmicos foram muito pouco estudados, no que diz respeito ao mecanismo de sua formação e a sua estrutura molecular. Alguns estudos sugerem que esses compostos são formados por polímeros constituídos por anéis furânicos e que as suas estruturas dependem das condições reacionais, tais como, a estrutura da matéria-prima, concentrações de reagentes, temperatura e tempo de reação. Hoje o que mais se sabe a respeito destes compostos é que correspondem a materiais obtidos por carbonização hidrotermal (HTC) preparados a partir de carboidratos ou biomassa.^[107,108]

De acordo com Sumerskii *et al.* os compostos húmicos são constituídos de anéis furânicos (60%) ligados a éter (20%) ou a ligantes acetal alifáticos formados através de processos de policondensação.^[109] Lund *et al.* sugerem que estes compostos são formados a partir de 2,5-dioxo-6-hidroxiexanal (DHH), provenientes da reidratação do HMF, o qual sofre uma condensação aldólica com o grupo carbonila presente no HMF, conforme mostrado na Figura 3.17. Esses autores destacam também que o AL não está relacionado à formação de huminas e que a incorporação do HMF depende da grande quantidade deste durante a conversão dos açúcares por catálise ácida, não podendo se formar a partir dos açúcares.^[110,111]

Por outro lado, a composição das huminas apresentada por van Zandvoort *et al.* é resultado de reações de condensação entre açúcares, HMF e intermediários, durante o processo de desidratação de carboidratos. Estas reações de condensação ocorrem através das ligações na posição α ou através de substituições na posição β do HMF *via* ataque nucleofílico. Além do mais, os pesquisadores citados anteriormente concordam com o que Lund *et al.* sugeriram em relação ao AL: esse ácido não é incorporado nas huminas, ainda

que seja possível a condensação aldólica do HMF com o grupo cetona do AL.^[108,112]

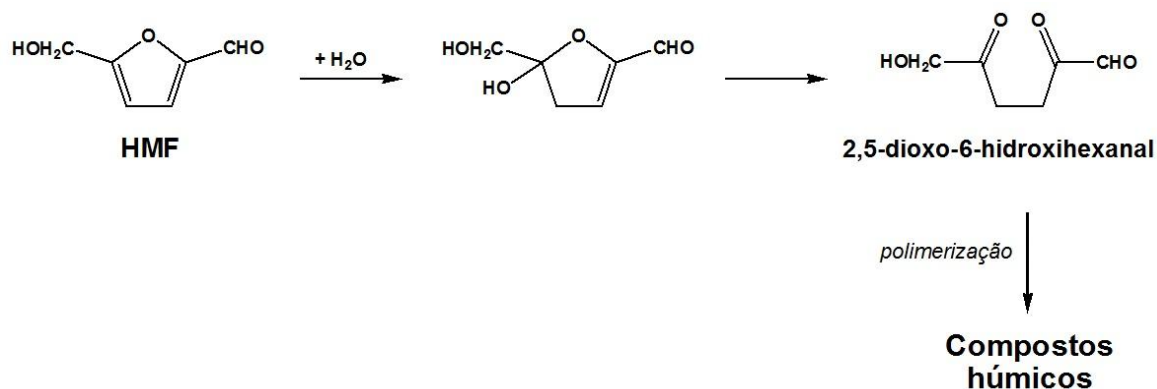


Figura 3.17: Esquema de conversão do HMF em compostos húmicos (adaptada a partir da referência^[111]).

Contudo, é interessante os cientistas focarem em mais pesquisas sobre a estrutura molecular dos compostos húmicos, podendo assim, contribuir para o desenvolvimento de rotas sintéticas e para a sua valorização química.

3.3.3. Métodos de Extração do HMF

De acordo com os diversos trabalhos relatados anteriormente, a produção do HMF pode ser realizada em diferentes meios reacionais, tais como, aquosos, não aquosos e bifásicos. Contudo, independentemente do meio reacional escolhido pelos grupos de pesquisas na produção do HMF, é de grande importância avaliar e desenvolver métodos de extração do HMF para que este possa ser utilizado em processos industriais.

Entre os métodos estudados para produção e extração do HMF, a escolha pela utilização de sistemas aquosos, não aquosos ou bifásicos pode empregar o uso de solventes orgânicos ou de líquidos iônicos. Como exemplo, os solventes orgânicos e os LIs mais utilizados na síntese do HMF são: DCM, acetona, DMSO, acetato de etila, MIBC, THF, dimetilformamida (DMF), *n*-butanol e os LIs à base de cloretos de imidazólio.^[12,67,69,72,80,92,93] Em alguns

casos, a utilização de solventes com alto ponto de ebulição como MIBC (115°C), DMF (153°C) e DMSO (189°C), dificulta a separação por destilação sem que ocorra a decomposição do HMF.^[12,113]

Tuercke *et al.* produziram o HMF utilizando DMSO e uma mistura MIBC/2-butanol em um microrreator. Essa mistura MIBC/2-butanol permitiu a formação de um sistema bifásico em contato com o DMSO que facilitou a extração do HMF. Mesmo obtendo o HMF com 85% de seletividade, Tuercke *et al.* destacaram que o uso de solventes orgânicos nesse processo é uma desvantagem por serem nocivos ao meio ambiente e à saúde e por produzirem resíduos adicionais. Do ponto de vista ambiental, é preferível que os processos de conversão de açúcares em HMF sejam realizados em meio aquoso, o que limita a formação do HMF e favorece a formação de produtos de reidratação e compostos húmicos.^[114]

Em outro estudo Chheda *et al.* converteram diferentes açúcares usando sistemas com DCM ou MIBC/2-butanol como fase extratora do HMF e uma outra fase aquosa contendo DMSO. A mistura MIBC/2-butanol mostrou-se mais eficiente que o DCM na etapa de extração do HMF. Chheda *et al.* observaram que o aumento da quantidade de DMSO na fase aquosa ocasionou a diminuição do poder de extração do solvente orgânico. Outro sistema testado em que conseguiram altas conversões e seletividades a partir da frutose usava MIBC:2-butanol/água:DMSO. No entanto, os pesquisadores destacaram que esse sistema é de difícil aplicação industrial devido à utilização de quatro solventes no meio reacional. Nesse sistema empregando quatro solventes, partindo da glicose, a seletividade em HMF foi de ~50% e a partir da frutose a seletividade em HMF foi de ~90%.^[115]

Roman-Leshkov *et al.* desenvolveram outro sistema bifásico para produzir o HMF constituído por DMSO, PVP, frutose (10% em massa) e HCl (catalisador) na fase aquosa e MIBC modificada com 2-butanol na fase orgânica para aumentar a partição da solução aquosa reativa e facilitar a extração do HMF. Com esse sistema reacional, além de dificultar a formação de reações secundárias, foi possível isolar o HMF da fase orgânica resultando em 80% de seletividade em HMF e uma conversão de 90%.^[72]

A Figura 3.18 mostra o sistema reacional bifásico empregado por Zhang *et al.* para produção do HMF constituído por THF–C₄MI.Cl em que a função do LI foi solubilizar a frutose e o catalisador utilizado (Ipr-WCl₆). Nesse sistema o HMF foi encontrado em ambas as fases (LI e THF), mas a maior quantidade de HMF formado foi isolada da fase orgânica (THF). Como vantagem, nesse processo, o THF pode ser reciclado e reutilizado após a etapa de extração do HMF. Um rendimento de 65% em HMF foi obtido.^[92]

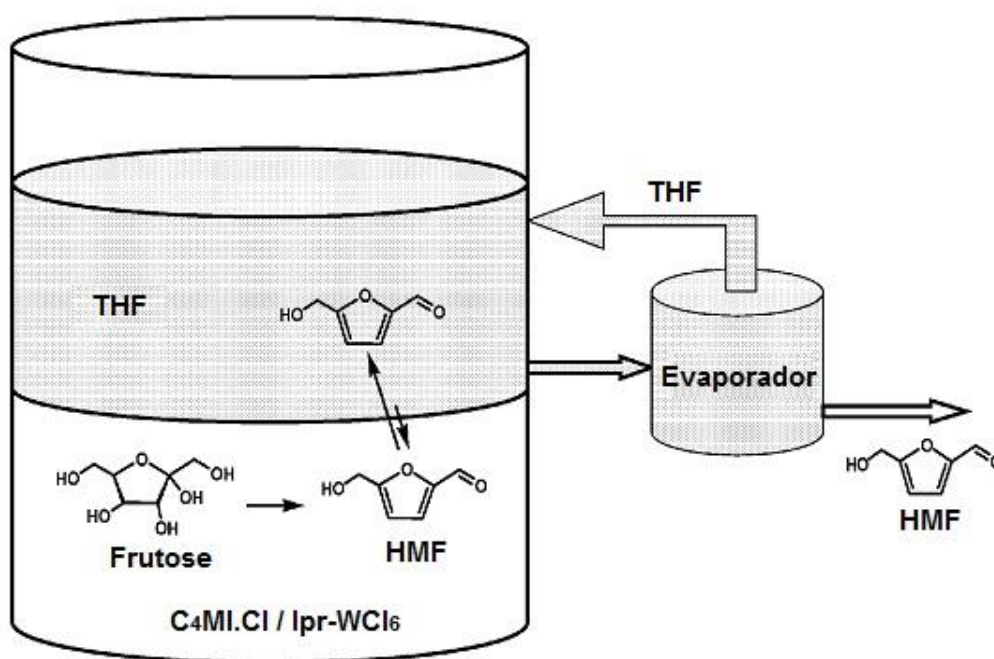


Figura 3.18: Produção do HMF empregando sistema bifásico C₄MI.Cl/THF com simulação da etapa de evaporação do THF (adaptada a partir da referência^[92]).

Além de desenvolver métodos eficientes para a produção do HMF, é de grande importância desenvolver métodos que reduzam os custos industriais relacionados ao processo e aos resíduos. Também, é importante desenvolver processos sustentáveis que não sejam tóxicos e nem poluidores do meio ambiente. Seguindo essa linha de pensamento, um sistema ideal seria obter de forma eficiente o HMF e fazer a sua extração do meio reacional utilizando a água. Com isso, evitaria a utilização de solventes orgânicos e favoreceriam as

próximas etapas de transformação do HMF em produtos químicos de grande importância para a indústria química. Nos próximos capítulos desse trabalho será relatada uma proposta de método eficiente de produção de HMF com importante âmbito de aplicação industrial, objeto desse estudo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste tópico serão descritas as metodologias utilizadas para a síntese dos líquidos iônicos $C_4MI.Cl$, $C_8MI.Cl$, $C_{10}MI.Cl$ e $C_{12}MI.Cl$, solúveis em água, e $C_{10}MI.CF_3SO_3$, insolúvel em água, a realização dos experimentos referentes à conversão de glicose, frutose e sacarose e as análises dos resultados desses experimentos.

4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Todos os reagentes e os catalisadores foram obtidos de fontes comerciais. Na Tabela 4.1 são apresentados dados sobre os reagentes, catalisadores e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4.1: Reagentes, catalisadores e solventes utilizados na preparação do líquido iônico e do HMF.

Produto	Origem	Pureza e/ou observações
<i>1-metilimidazólio</i>	Aldrich	≥ 99%
<i>1-clorobutano</i>	Aldrich	≥ 99,5%
<i>1-cloro-octano</i>	Aldrich	99%
<i>1-clorodecano</i>	Aldrich	≥ 98%
<i>1-clorododecano</i>	Aldrich	≥ 97%
<i>Acetate de etila</i>	Tedia Brazil	Grau HPLC
<i>Ácido trifluorometanesulfônico</i>	Aldrich	98%
<i>Hidróxido de sódio</i>	Vetec	97%
<i>Diclorometano</i>	Tedia Brazil	Grau HPLC
<i>Frutose</i>	Vetec	≥99%
<i>Glicose</i>	Vetec	≥99%
<i>Sacarose</i>	União	≥99%
<i>HCl</i>	Vetec	37%
<i>AlCl₃</i>	Aldrich	≥99%
<i>Argônio</i>	Air Liquid	≥99%
<i>HMF</i>	Fluka	≥99%

4.2. METODOLOGIA DE REAÇÃO

4.2.1. Síntese dos Líquidos Iônicos Utilizados

4.2.1.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

Em um balão de 1 L acoplado a um condensador de refluxo e agitação magnética colocou-se 1,5 mol de 1-metilimidazol e 2 mol de 1-clorobutano dissolvidos em 100 mL de acetonitrila, conforme representado na Figura 4.1. Aqueceu-se o sistema com banho de óleo a 80 °C durante 48 horas. Depois, precipitou-se o C₄MI.Cl com 300 mL de acetato de etila, sob agitação magnética. Após a precipitação colocou-se o balão na geladeira durante 12-16 horas para completa precipitação do LI e, posteriormente, retirou-se o sobrenadante com o auxílio de uma cânula. A secagem do sólido branco foi realizada sob pressão reduzida por 30 horas para garantir a total retirada dos solventes. Obteve-se 1,2 mol de C₄MI.Cl com 80% de rendimento.^[116]

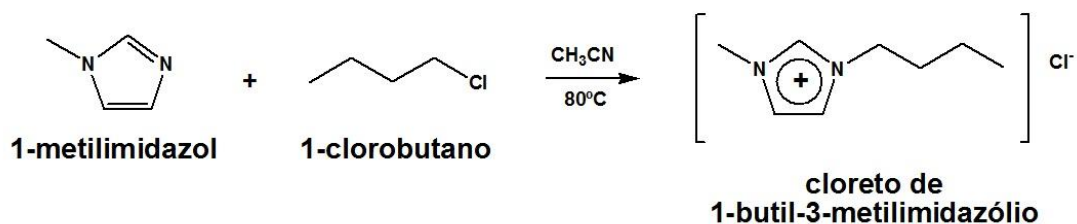


Figura 4.1: Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN de ^1H apresentou os seguintes resultados: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,96 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz), 1,37 (m, 2H), 4,14 (s, 3H), 4,34 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz), 7,51 (s, 1H), 7,67 (s, 1H), 10,69 (s, 1H). Os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura.^[116]

4.2.1.2. Síntese do cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio

Em um balão de 50 mL adicionou-se 0,15 mol de 1-metilimidazol e 0,2 mol de 1-cloro-octano, conforme representado na Figura 4.2. Aqueceu-se o sistema com banho de óleo a 100-120 °C durante 48 horas sob agitação magnética. Após o término da reação resfriou-se o balão à temperatura ambiente e adicionou-se 30 mL de acetato de etila. Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida extraiu-se o acetato de etila com o auxílio de um funil de separação e o líquido iônico cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio ($\text{C}_8\text{MI}.\text{Cl}$) foi seco sob pressão reduzida. Obteve-se um 0,12 mol de $\text{C}_8\text{MI}.\text{Cl}$ com rendimento de 80%.^[117]

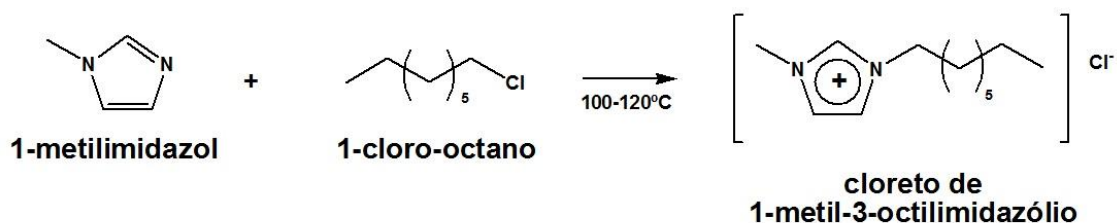


Figura 4.2: Síntese do cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio.

A análise de RMN ^1H mostrou os seguintes resultados: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,74 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz), 1,10-1,20 (m, 10H), 1,78 (m, 2H), 4,01 (s, 3H), 4,20 (t, 2H, $J = 7,1$ Hz), 7,41 (s, 1H, $H(4)$), 7,63 (s, 1H, $H(5)$), 10,38 (s, 1H). Os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura.^[117]

4.2.1.3. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio

Colocou-se em um balão de 250 mL 0,2 mol de 1-metilimidazólio e 0,25 mol de 1-clorodecano. Aqueceu-se a mistura a 100-120 °C, sob agitação magnética constante durante 48 horas, conforme representado na Figura 4.3, formando um produto viscoso alaranjado. Após o término da reação resfriou-se o balão à temperatura ambiente e adicionou-se 30 mL de acetato de etila. Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida extraiu-se o acetato de etila com o auxílio de um funil de separação e o líquido iônico cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio ($\text{C}_{10}\text{MI}.\text{Cl}$) foi seco sob pressão reduzida. Obteve-se um 0,16 mol de $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{Cl}$ com rendimento de 82%.^[117]

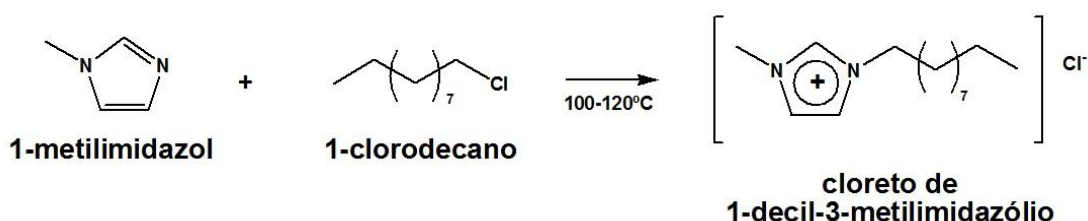


Figura 4.3: Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN ^1H apresentou os seguintes resultados: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,81 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz), 1,23-1,31 (m, 14H), 1,85 (m, 2H), 4,07 (s, 3H, $J = 5,3$ Hz), 4,26 (m, 2H), 7,42 (s, 1H, $H(4)$), 7,63 (s, 1H, $H(5)$), 10,54 (s, 1H).^[117]

Analisou-se o líquido iônico $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{Cl}$ por RMN ^{13}C e comparou-se com os resultados de RMN ^{13}C obtidos do LI $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$. Esta análise apresentou os seguintes resultados: RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm 137,5 (C2), 123-122 (C3, C4), 49,9 (C5), 36,4 (C1), 30-32 (C6, C12) 29 (C9, C10), 28-

29 (C8, C11), 26,1 (C7), 22,5 (C13), 13,9 (C14). Os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura.^[117]

4.2.1.4. Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio

Em um balão de 50 mL colocou-se 0,2 mol de 1-metilimidazólio e 0,25 mol de 1-clorododecano. Aqueceu-se a mistura a 100-120 °C, sob agitação magnética constante durante 48 horas, conforme representado na Figura 4.4. Após o término da reação resfriou-se o balão à temperatura ambiente e adicionou-se 30 mL de acetato de etila. Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida extraiu-se o acetato de etila com o auxílio de uma cânula e o líquido iônico cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio (C₁₂MI.Cl) foi seco sob pressão reduzida. Obteve-se um 0,17 mol de C₁₂MI.Cl com rendimento de 85%.^[117]

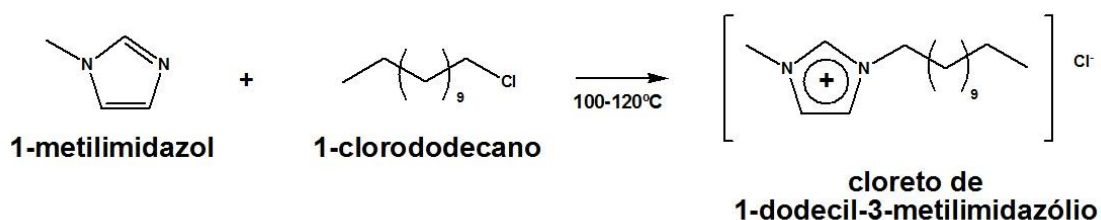


Figura 4.4: Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN ¹H mostrou os seguintes resultados: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm: 0,83 (t, 3H, J = 6,9 Hz), 1,09-1,24 (m, 18H), 1,83 (m, 2H), 4,09 (s, 3H), 4,27 (m, 2H, J = 7,4 Hz), 7,41 (s, 1H, H(4)), 7,63 (s, 1H, H(5)), 10,58 (s, 1H). Os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura.^[117]

4.2.1.5. Síntese do trifluorometasulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio

Primeiramente, foi preparado o LI cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio, $C_{10}MI.Cl$ (seção 4.2.1.3), e na etapa seguinte, sintetizou-se o LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$ através da troca iônica, como mostrado na Figura 4.5.^[117,118]

Primeiramente, solubilizou-se em um balão de 250 mL 0,16 mol de $C_{10}MI.Cl$ em 60 mL de água deionizada e após, adicionou-se 0,2 mol de NaOH dissolvido em 5 mL de água deionizada. Posteriormente, 0,2 mol de ácido trifluorometanosulfônico foi adicionado à mistura gota a gota, com o auxílio de um funil de adição, sob agitação constante e banho de gelo. A mistura reacional foi agitada por 2 horas a temperatura ambiente, formando um líquido amarelado e um precipitado de NaCl. Extraíu-se o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ com diclorometano e filtrou-se para remover o NaCl. Este LI foi seco sob vácuo, obtendo-se 0,13 mol do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ com 81% de rendimento.^[118]

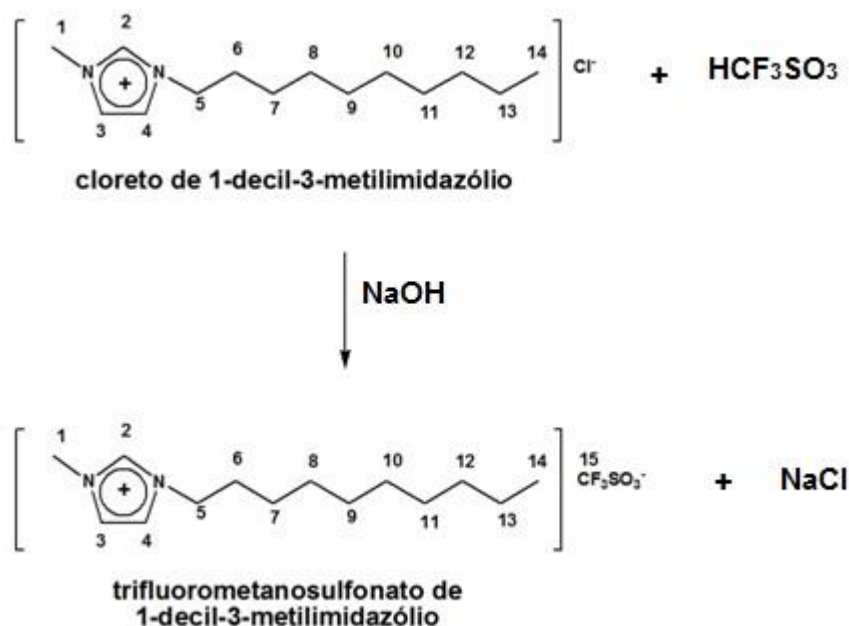


Figura 4.5: Esquema reacional para síntese do LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$.

Os resultados obtidos no espectro de RMN ^{13}C do líquido iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$ sintetizado (Figura 5.2) apresentaram: RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): 136,6 (C2), 122-124 (C3, C4), 118 (C15), 50 (C5), 36,2 (C1), 30-32

(C6, C12), 29 (C9, C10), 28-29 (C8, C11), 26,1 (C7), 22,5 (C13), 14 (C14). Neste caso, o que confirma a formação deste líquido iônico é um pico a mais em 118 ppm que se refere ao C do ânion CF_3SO_3^- , indicando a formação do $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$, conforme resultados da literatura.^[117,118]

4.2.2. Síntese do 5-Hidroximetilfurfural

Neste trabalho, utilizou-se em todos os experimentos um frasco do tipo Schlenk de 50 mL, imerso em banho de silicone em diferentes temperaturas. Este sistema reacional foi colocado sob atmosfera inerte de argônio, agitação magnética constante e um banho de silicone previamente regulado numa faixa de 80 a 140 °C. A Figura 4.6 mostra a montagem utilizada para os testes de desidratação.

Para avaliar a influência do tamanho da cadeia carbônica alifática lateral do cátion nos líquidos iônicos constituídos por imizadol e cloro, $\text{C}_n\text{MI}.\text{Cl}$ ($n = 4, 8, 10$ e 12), na obtenção do HMF foram realizados testes em que se colocou 4 g do líquido iônico, 0,4 g açúcar e 10% de ácido clorídrico ou cloreto de alumínio (razão mássica), aquecido conforme o ponto de fusão do LI, 80-120 °C, sendo mantido nesta temperatura durante 2 a 12 minutos. Após o término da reação separou-se uma amostra de 0,250 g para posterior análise no HPLC.^[91] A representação geral da reação de obtenção do HMF utilizando como líquido iônico $\text{C}_n\text{MI}.\text{Cl}$ ($n = 4, 8, 10, 12$) é mostrada na Figura 4.7.

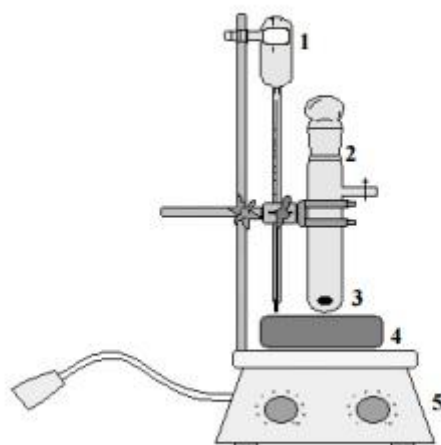


Figura 4.6: Montagem utilizada para síntese do HMF: (1) controlador de temperatura, (2) Schlenk, (3) barra de agitação magnética, (4) banho de silicone, (5) chapa de aquecimento e agitação magnética.

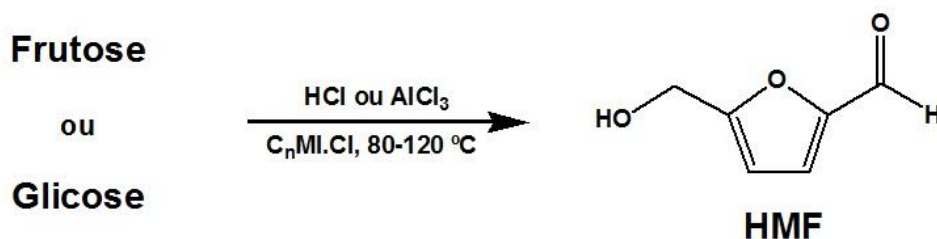


Figura 4.7: Reação geral de desidratação de açúcares utilizando $\text{C}_n\text{MI.Cl}$.

No sistema catalítico em que se utilizou o líquido iônico hidrofóbico, colocou-se 4 g de $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$, 0,2-0,8 g açúcar solubilizado em 2 mL água deionizada e como catalisador 0-20% de HCl (m/m) ou AlCl_3 (m/m). Aqueceu-se o sistema com um banho de silicone a uma temperatura que variou de 80-140 $^\circ\text{C}$ durante um tempo reacional que variou de 30 a 240 minutos. Após o término da reação separou-se uma amostra de 0,250 g para posterior análise no HPLC. A representação geral da reação de obtenção do HMF utilizando com o líquido iônico $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ é mostrada na Figura 4.8.

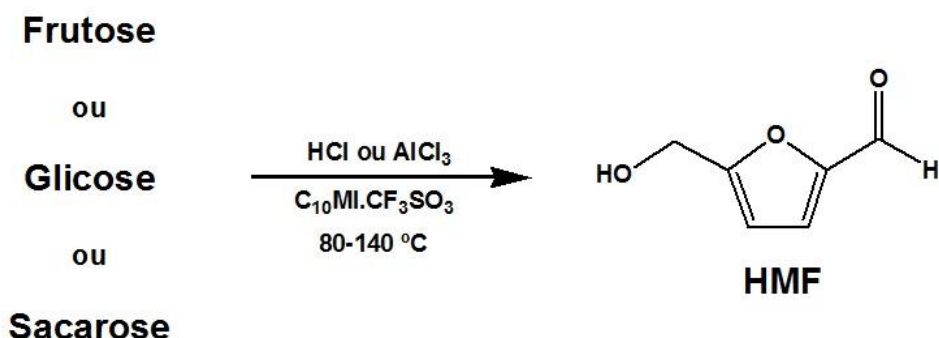


Figura 4.8: Reação geral de desidratação de açúcares utilizando $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$.

A escolha em utilizar este LI e não variar a cadeia alifática nos testes de desidratação foi devido à sua estabilidade nas temperaturas reacionais testadas, por ser líquido à temperatura ambiente e ser insolúvel em água. Por exemplo, o $\text{C}_4\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ não se mostrou estável nas temperaturas testadas e o $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ dificultou a dissolução das amostras para posterior análise.

4.2.3. Avaliação da Reutilização do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$

Para avaliar a reutilização do LI foram realizados 4 ciclos de reações de desidratação da frutose em 60 minutos cada, utilizando o HCl como catalisador a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Posterior ao término da reação, adicionou-se 10 mL de H_2O , sob agitação constante e temperatura ambiente. Após a decantação do LI extraiu-se a fase aquosa com o HMF produzido. Repetiu-se esse procedimento por 4 vezes. Em seguida, secou-se o LI sob vácuo por 6 horas e utilizou-se novamente. No sistema reacional utilizando o LI reciclado foram adicionados a solução de frutose e o catalisador HCl.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A frutose, a glicose, a sacarose, o HMF e os líquidos iônicos sintetizados nas etapas anteriores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por RMN ^1H . Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrofotômetro Varian INOVA-300 operado a 300 MHz usando CDCl_3 como solvente para os LIs à base de cloreto de imidazólio e DMSO para o $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$. Utilizou-se tubos de vidro de 5 mm de diâmetro. Através dessa técnica foi possível determinar as possíveis estruturas dos líquidos iônicos.

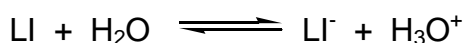
4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Os líquidos iônicos $\text{C}_{10}\text{MI.Cl}$ e $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ sintetizados foram caracterizados RMN ^{13}C . Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro Varian INOVA-300 operado a 75 MHz usando CDCl_3 como solvente para $\text{C}_{10}\text{MI.Cl}$ e DMSO para o $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$. Utilizou-se tubos de vidro de 5 mm de diâmetro. Através dessa técnica foi possível determinar as possíveis estruturas dos líquidos iônicos.

4.3.3. Medida de pH

Para as medidas de pH dos líquidos iônicos $\text{C}_4\text{MI.Cl}$, $\text{C}_8\text{MI.Cl}$, $\text{C}_{10}\text{MI.Cl}$ e $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$, preparou-se uma solução 1 mol/L de cada LI. Após, transferiu-se cada solução (aquosa) para um copo de Béquer de 20 mL e mediu-se o pH de cada solução (a 20 °C), utilizando um pHmetro Digimed DM-22.

A partir do valor de pH de cada LI, calculou-se a constante de acidez Brönsted-Lowry (K_a), considerando-se a seguinte equação química:



Então, mediu-se o pH da solução 1 mol/L de cada LI e definiu-se matematicamente a constante Ka , conforme as equações (1) e (2).

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (1)$$

$$Ka = \frac{[LI^-] \times [H_3O^+]}{[LI]} \quad (2)$$

As espécies mostradas entre colchetes representam suas respectivas concentrações molares. Deste modo, o valor de Ka é diretamente proporcional à concentração das espécies iônicas, indicando que quanto maior for o valor de Ka , maior será sua ionização e a força ácida do LI em relação à água.^[119]

4.3.4. Medida de Condutividade Elétrica

As condutividades elétricas (σ) das soluções, expressas em $\mu\text{S/cm}$ ou mS/cm , foram medidas usando um condutímetro Hach sension 7. As medidas foram realizadas para água de Mili-Q, $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ e para a água de Mili-Q proveniente da decantação de uma mistura com o $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$.

4.3.5. Análise Termogravimétrica

A temperatura de decomposição do LI $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ foi obtida pelo analisador termogravimétrico TA Instruments Q50, utilizando 12 mg de amostra colocada num porta amostra de platina e aquecida a 10°C/min de 10 - 900°C , sob fluxo de nitrogênio.

4.3.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AD Prominence equipado com um detector de UV-vis SPD-20A, detector de índice de refração RID-10A e um sistema de propulsão de quatro solventes. Para as análises do HMF e dos açúcares utilizou-se a coluna de exclusão iônica HPX-87H (30mm x 7,8mm) obtida pela Bio-rad. O solvente utilizado nestas análises foi uma solução de H₂SO₄ com pH=2, modo isocrático e 65 °C. Os volumes das injeções foram de 40µL e a taxa de fluxo do eluente foi 0,60mL/min.

Para a quantificação dos açúcares utilizados nas sínteses e do HMF obtido, desenvolveu-se uma curva de calibração usando soluções de HMF, glicose, frutose e sacarose em diferentes concentrações (0,3125; 0,625; 1,25; 2,5; 5; 10 e 20 g/L).

Com as curvas de calibração obteve-se as equações da reta, onde o coeficiente de correlação linear é R²= 0,9998 e a equação da reta é y = 272011x – 14413 para o HMF, R²= 0,9998 e y = 272996x – 14167 para a glicose, R²= 0,9999 e y = 312060x – 17590 para a frutose e R²= 1 e y = 279534x – 5197,3 para a sacarose. Nestas equações obtidas, o eixo x refere-se à concentração de HMF ou do açúcar e o eixo y a área obtida nos cromatogramas.

Essas análises de HPLC permitiram separar e identificar a glicose, a frutose, a sacarose e o HMF, além de determinar a conversão do açúcar (C), o rendimento (R) e a seletividade (S) em HMF conforme equações (3), (4) e (5), sendo [açúcar]_i, a concentração de açúcar inicial; [açúcar]_f, a concentração de açúcar final; [HMF]_f, a concentração de HMF formado.

Conversão do açúcar (mol%)

$$C = \frac{[\text{açúcar}]_i - [\text{açúcar}]_f}{[\text{açúcar}]_i} \times 100 \quad (3)$$

Seletividade do HMF (mol%)

$$S = \frac{[HMF]_f}{[açúcar]_i - [açúcar]_f} \times 100 \quad (4)$$

Rendimento do HMF (mol%)

$$R = C \times S \quad (5)$$

A Figura 4.9 apresenta um cromatograma da análise de uma solução padrão contendo glicose, frutose e HMF.

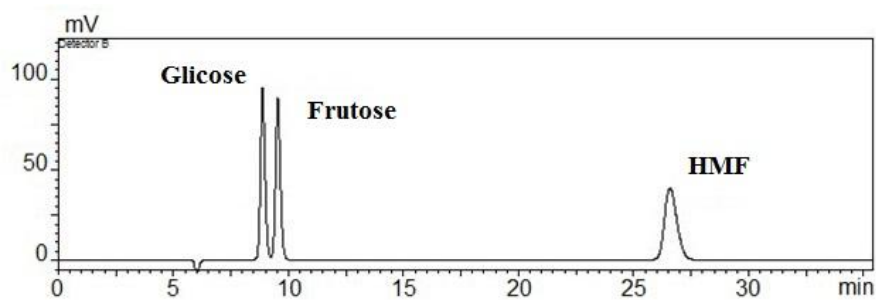


Figura 4.9: Cromatograma de HPLC típico da glicose, frutose e HMF.

A Figura 4.10 apresenta um cromatograma de HPLC típico da análise de uma solução padrão de sacarose.

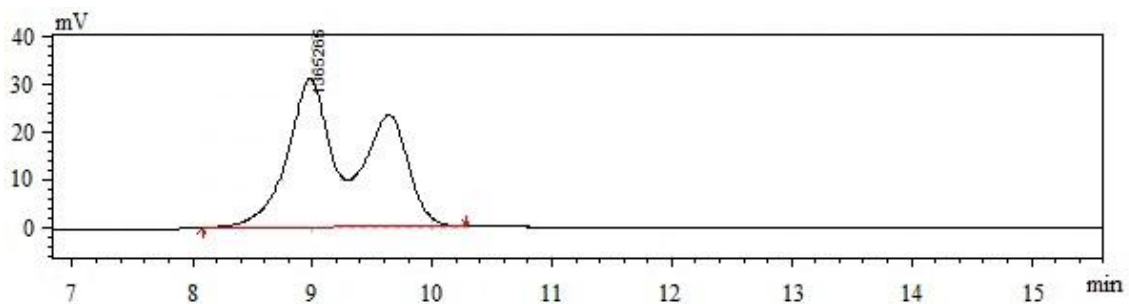


Figura 4.10: Cromatograma de HPLC típico da sacarose.

Nesse cromatograma é possível observar que a sacarose sofre hidrólise ao entrar em contato com a fase móvel utilizada para a análise, solução de H_2SO_4 , e para se determinar a conversão da sacarose considerou-se que a soma das áreas dos picos correspondentes à glicose e frutose corresponde à área da sacarose.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho estudou-se a reação de conversão dos açúcares glicose, frutose e sacarose, visando a obtenção de um precursor para a produção de polímeros, o 5-hidroximetilfurfural (HMF). Para isso, os meios reacionais investigados foram divididos em dois estudos. O primeiro consistiu em encontrar novos sistemas que apresentaram maiores rendimentos e seletividades em HMF e, o segundo propor uma rota tecnológica que possa apresentar melhorias quanto à facilidade de implementação de um processo com menos etapas operacionais ou relacionada a um processo ecologicamente mais amigável ao meio ambiente.

Assim, inicialmente estudou-se a conversão da glicose e frutose empregando como meio reacional líquidos iônicos à base cloretos de imidazólio associados a HCl ou $AlCl_3$. Avaliou-se a influência do tamanho da cadeia lateral orgânica desses líquidos iônicos sobre os rendimentos e seletividades reacionais.

Na segunda etapa desse trabalho, estudou-se a conversão da glicose, frutose e sacarose empregando o líquido iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$. A escolha desse líquido iônico deve-se às suas propriedades hidrofóbicas. Na presença de água, esse LI forma duas fases, ilustrando a sua miscibilidade parcial ou imiscibilidade. Seu uso visa auxiliar o processo de separação do HMF, pois após a decantação do meio reacional, o HMF se encontrará numa fase aquosa separada da fase composta essencialmente do LI, permitindo assim, a reciclagem do LI. Adicionalmente, o processo de oxidação do HMF poderá ser realizado diretamente na fase aquosa contendo o HMF (sem ter que efetuar uma prévia extração do HMF do meio reacional), reduzindo assim os custos industriais relacionados à utilização de solventes orgânicos empregados nos

processo descritos na literatura para extrair o HMF.^[92,95,96] Ao LI C₁₀MI.CF₃SO₃ foram adicionados HCl ou AlCl₃ para constituir o sistema reacional.

Para todos os sistemas reacionais, foram avaliados diversos parâmetros reacionais como temperatura, tempo, quantidade de catalisado e relação LI/substrato.

5.1. REAÇÃO DE CONVERSÃO DE AÇÚCARES EM HMF

5.1.1. Conversão da Frutose e Glicose Utilizando Líquidos Iônicos à Base de Cloreto de Imidazólio

5.1.1.1. Influência do LI na síntese do HMF

Com o objetivo de avaliar a influência que o LI apresenta nos processos de conversão de açúcares, primeiramente realizou-se reações na ausência de catalisador (sem HCl ou AlCl₃), somente na presença do LI. Para os LIs C₄MI.Cl, C₈MI.Cl e C₁₀MI.Cl e na ausência de um catalisador ácido, nem a frutose e nem a glicose sofreram conversão, indicando que estes LIs não apresentam acidez necessária para iniciar o processo de conversão do açúcar, sugerindo que esses LIs atuam nessas condições como solvente.

Entretanto, quando a reação foi conduzida com o LI C₁₂MI.Cl na ausência de catalisador ácido, após 12 minutos de reação, 69% da frutose foi convertida com 89% de seletividade e rendimento de 61% em HMF. Em condições similares, a conversão da glicose foi iniciada (8%) sem que o HMF fosse formado.

Tendo em vista que a força ácida do meio reacional deve ser o fator preponderante para a conversão dos açúcares, determinou-se a constante de acidez Brønsted-Lowry (*K_a*) dos diversos LIs empregados nesse estudo, conforme mostra a Tabela 5.1.

Este comportamento diferenciado do C₁₂MI.Cl pode estar associado à sua constante de acidez Brønsted-Lowry (*K_a*) que é maior do que a dos outros

LIs, apresentando característica ácida de um ácido fraco ($K_a = 2,092 \times 10^{-8}$) no processo de desidratação, enquanto que os demais LIs apresentam propriedade ácida de um ácido muito fraco ($1,49 \times 10^{-18} > K_a < 4,57 \times 10^{-17}$) em relação à água.

Tabela 5.1: Valores de pH e K_a dos LIs (1 mol/L).

Líquido iônico	pH medido	K_a	Força ácida
C ₄ MI.Cl	8,9	$1,99 \times 10^{-18}$	Muito fraco
C ₈ MI.Cl	8,2	$4,57 \times 10^{-17}$	Muito fraco
C ₁₀ MI.Cl	8,8	$3,02 \times 10^{-18}$	Muito fraco
C ₁₂ MI.Cl	3	$8,33 \times 10^{-7}$	Fraco

Baseando-se nos valores de pH e K_a apresentados na Tabela 5.1, é possível dizer que a formação do HMF nos sistemas reacionais em que se utilizou o C₁₂MI.Cl está relacionada à força ácida deste LI, atuando como solvente e como catalisador devido à provável ionização de parte das moléculas deste LI durante o processo de desidratação dos açúcares. A utilização de LIs como co-catalisador foi estudada por Yang *et al.* na conversão da glicose em HMF. Neste trabalho, a isomerização da glicose em frutose foi realizada utilizando o DMA (solvente) e o AlCl₃ (catalisador). Para a etapa de desidratação da frutose em HMF foi adicionado ao sistema reacional um LI ácido de Brönsted que exerce uma interação com o AlCl₃, facilitando a formação do HMF com bom rendimento a partir da glicose (~60%).^[105]

C₄MI.Cl, C₈MI.Cl e C₁₀MI.Cl possuem acidez equivalente a um ácido muito fraco ($1,49 \times 10^{-18} > K_a < 4,57 \times 10^{-17}$) em relação à água, ou seja, a grande maioria das moléculas não se ioniza, sugerindo que estes LIs atuam como solvente nos sistemas reacionais testados, pois na ausência de catalisador ácido a reação não ocorreu. A utilização de LIs como solvente na produção do HMF tem sido muito estudada por diferentes grupos de pesquisa. Qi *et al.*

demonstram que processos em que o $C_4MI.Cl$ foi usado como solvente permitem obter o HMF com altos rendimentos dependendo do catalisador ácido empregado. Por exemplo, utilizando como catalisador uma resina trocadora de íons, 98% da frutose foi convertida com um rendimento em HMF de 83% após 10 minutos de reação a 80 °C.^[78]

Todavia, a diferença de acidez encontrada para o $C_{12}MI.Cl$ pode estar relacionada à sua hidrólise. Em água o LI dissocia-se em $C_{12}MI^+$ e Cl^- e, neste caso, o cátion hidrolisa-se em água. Partindo deste princípio, entende-se que no processo de hidrólise do LI ocorre a formação da base conjugada ($C_{12}MI.OH$) e, conseqüentemente, o íon H^+ é formado. Então, compreende-se que quanto maior for a cadeia alquila do LI, mais ácido é o cátion, maior é a tendência em hidrolisar e maior é a acidez devido à formação do íon H^+ .

Em nosso sistema reacional, entende-se que a maior cadeia carbônica ligada ao anel imidazólio do LI facilita a hidrólise e o LI mantém-se em excesso em relação aos demais componentes, favorecendo a sua auto-ionização. Neste caso, acredita-se que a espécie receptora do H^+ do anel imidazólio atua como catalisador.

Por outro lado, para avaliar o comportamento dos LIs como solvente efetuou-se experimentos com a mesma quantidade em mol dos LIs $C_4MI.Cl$ e $C_{12}MI.Cl$, modificando somente a quantidade dos LIs em mol já que utiliza-se nos sistemas reacionais 4 g de LI. Os resultados estão reportados na Tabela 5.2.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.2 verificou-se que o efeito da adição de LI no processo de desidratação da frutose é atuar como solvente, pois com o aumento da quantidade de LI no meio reacional, realizando as reações no mesmo tempo, não houve um aumento no rendimento em HMF. Esse mesmo comportamento pode ser observado para os dois catalisadores, o HCl e o $AlCl_3$. Cabe ressaltar que, como todas as conversões alcançadas nessas condições foram de 100%, esse estudo não é completamente conclusivo. Para melhor avaliar a influência da quantidade de LI, teria que encontrar condições de baixa conversão. Pode-se considerar esse estudo como introdutório.

Tabela 5.2: Influência da quantidade de LI na desidratação da frutose.

LI	nº mol LI	Tempo (min)	Catalisador	Conv. (%)	Sel. _{HMF} (%)	Rend. _{HMF} (%)
C ₄ MI.Cl	0,014	8	HCl	100	98	98
C ₄ MI.Cl	0,024	8	HCl	100	91	91
C ₁₂ MI.Cl	0,014	8	HCl	100	89	89
C ₁₂ MI.Cl	0,024	8	HCl	100	100	100
C ₄ MI.Cl	0,014	8	AlCl ₃	100	99	99
C ₄ MI.Cl	0,024	8	AlCl ₃	100	99	99
C ₁₂ MI.Cl	0,014	8	AlCl ₃	100	85	85
C ₁₂ MI.Cl	0,024	8	AlCl ₃	100	82	82

Condições de síntese: 0,4 g frutose, 0,04g catalisador, 8 minutos, 80 °C (C₄MI.Cl) ou 120 °C (C₁₂MI.Cl).

Substituindo a frutose pela glicose foi possível confirmar ainda mais o efeito solvente do LI, conforme os resultados mostrados na Tabela 5.3. Nestes experimentos ficou evidente que o aumento da quantidade de LI dificultou o processo de conversão da glicose, independentemente do LI e do catalisador utilizado. Esse comportamento pode estar associado ao poder de diluição do açúcar e do catalisador utilizados no meio reacional, dificultando a interação do LI com o catalisador para que inicie o processo de conversão para posterior formação do HMF. Ou, como outra interpretação, podemos entender que, com o aumento da quantidade de líquido iônico, as interações entre o LI e o composto ácido são modificadas, o que afeta a reatividade do meio reacional. Para investigar essa hipótese, precisaríamos estudos espectroscópicos capazes de identificar essas interações e/ou modificações de interações.

Tabela 5.3: Influência da quantidade de LI na conversão da glicose em HMF.

LI	nº mol LI	Tempo (min)	Catalisador	Conv. (%)	Sel. _{HMF} (%)	Rend. _{HMF} (%)
C ₄ MI.Cl	0,014	12	HCl	17	26	5
C ₄ MI.Cl	0,024	12	HCl	0	0	0
C ₁₂ MI.Cl	0,014	12	HCl	75	45	34
C ₁₂ MI.Cl	0,024	12	HCl	55	32	18
C ₄ MI.Cl	0,014	12	AlCl ₃	21	32	7
C ₄ MI.Cl	0,024	12	AlCl ₃	0	0	0
C ₁₂ MI.Cl	0,014	12	AlCl ₃	75	37	28
C ₁₂ MI.Cl	0,024	12	AlCl ₃	59	46	27

Condições de síntese: 0,4 g glicose, 0,04g catalisador, 12 minutos, 80 °C (C₄MI.Cl) ou 120 °C (C₁₂MI.Cl).

Segundo Zhang *et al.*, os líquidos iônicos são considerados solventes reguláveis em função das suas estruturas apresentarem diferença de efeito sobre suas propriedades, pois as interações entre cátion, ânion e carboidrato desempenham um importante papel no processo reacional. Também, considera-se que o resultado final esteja associado às condições operacionais e ao catalisador utilizado.^[54]

5.1.1.2. Influência do tamanho da cadeia alifática do cátion imidazólio dos líquidos iônicos na síntese do HMF

Neste estudo foram usados diferentes líquidos iônicos (LIs) à base de cloreto de imidazólio de fórmula C_nMI.Cl (n = 4, 8, 10 e 12) como solvente na reação de desidratação da frutose e glicose na presença de HCl ou AlCl₃. A temperatura reacional foi ajustada de acordo com o ponto de fusão dos LIs,

conforme descrito na tabela 5.4. Foram determinadas a conversão do açúcar de partida, o rendimento e a seletividade em HMF.

A partir dos dados reportados na Tabela 5.4, observa-se que ao usar o HCl (catalisador), independentemente do líquido iônico empregado e da temperatura reacional, a frutose apresentou uma alta reatividade, pois obteve-se uma conversão de 100%. Para a glicose essa conversão (<80%) mostrou-se dependente do comprimento da cadeia carbônica alifática ligada ao anel imidazólio do LI, pois somente com o LI C₁₂MI.Cl se observou a conversão da glicose. Este resultado evidencia que quando a glicose é o açúcar de partida, o que implica que ocorra previamente a sua isomerização, os LIs C_nMI.Cl com cadeia alifática n = 4-10 não foram eficientes para essa reação de isomerização, o que limita, conseqüentemente, os rendimentos em HMF conforme descrito na literatura.^[41,55]

Para as condições experimentais relatadas na Tabela 5.4 observa-se que a frutose foi sempre convertida em HMF com rendimentos superiores a 62%, enquanto a glicose foi convertida em HMF com rendimentos ~30% somente quando o LI C₁₂MI.Cl foi empregado.

Se compararmos os resultados de seletividade, obtidas após 12 minutos, da reação 4 (LI:C₄MI.Cl) com os das reações 12, 20 e 28, conduzidas respectivamente com C₈MI.Cl, C₁₀MI.Cl, C₁₂MI.Cl (Tabela 5.4), observa-se que os melhores resultados de seletividade em HMF foram obtidos com LI de cadeia alquila superior a 4. Esse resultado indica que reações conduzidas com LIs de cadeia superior a 4 permite diminuir a formação de subprodutos.

Tabela 5.4: Conversão da frutose e glicose em função do tempo reacional empregando diferentes líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio de fórmula C_nMI.Cl (n= 4, 8, 10 e 12) catalisada por HCl.

Reação	Açúcar	t (min)	LI	T (°C)	Conv. (%)	Sel. _{HMF} (%)	Rend. _{HMF} (%)
1	Frutose	2	C ₄ MI.Cl	80	100	62	62
2	Frutose	4	C ₄ MI.Cl	80	100	92	92
3	Frutose	8	C ₄ MI.Cl	80	100	91	91
4	Frutose	12	C ₄ MI.Cl	80	100	70	70
5	Glicose	2	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
6	Glicose	4	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
7	Glicose	8	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
8	Glicose	12	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
9	Frutose	2	C ₈ MI.Cl	90	100	85	85
10	Frutose	4	C ₈ MI.Cl	90	100	87	87
11	Frutose	8	C ₈ MI.Cl	90	100	91	91
12	Frutose	12	C ₈ MI.Cl	90	100	87	87
13	Glicose	2	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
14	Glicose	4	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
15	Glicose	8	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
16	Glicose	12	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
17	Frutose	2	C ₁₀ MI.Cl	110	100	65	65
18	Frutose	4	C ₁₀ MI.Cl	110	100	93	93
19	Frutose	8	C ₁₀ MI.Cl	110	100	88	88
20	Frutose	12	C ₁₀ MI.Cl	110	100	88	88
21	Glicose	2	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
22	Glicose	4	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
23	Glicose	8	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
24	Glicose	12	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
25	Frutose	2	C ₁₂ MI.Cl	120	100	86	86
26	Frutose	4	C ₁₂ MI.Cl	120	100	92	92
27	Frutose	8	C ₁₂ MI.Cl	120	100	89	89
28	Frutose	12	C ₁₂ MI.Cl	120	100	96	96
29	Glicose	2	C ₁₂ MI.Cl	120	62	21	13
30	Glicose	4	C ₁₂ MI.Cl	120	61	18	11
31	Glicose	8	C ₁₂ MI.Cl	120	79	38	30
32	Glicose	12	C ₁₂ MI.Cl	120	75	45	34

Condições de síntese: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 10% (m/m) HCl (2,6 mmol).

A Figura 5.1 foi elaborada a partir dos dados de rendimento em HMF da Tabela 5.4 relativos à frutose para verificar o efeito do comprimento da

cadeia carbônica alifática presente no LI e do tempo de reação na formação do HMF. Quando o açúcar de partida é a frutose (Figura 5.1 e Tabela 5.4) a modificação do comprimento da cadeia alifática do LI provocou uma diferença considerável nos resultados relacionados ao rendimento em HMF apenas para os experimentos conduzidos durante 12 minutos. Esse comportamento indica que existe uma influência do tamanho da cadeia carbônica alifática do LI na formação do HMF que pode ser reduzida ou aumentada com o aumento do tempo de reação e na presença de HCl. Neste caso, o C₁₂MI.Cl não apresentou redução no rendimento em HMF com o aumento do tempo reacional, indicando uma maior estabilidade quando comparado aos demais LIs, dificultando as reações secundárias. Independentemente do LI utilizado em 2 minutos foi possível converter 100% da frutose.

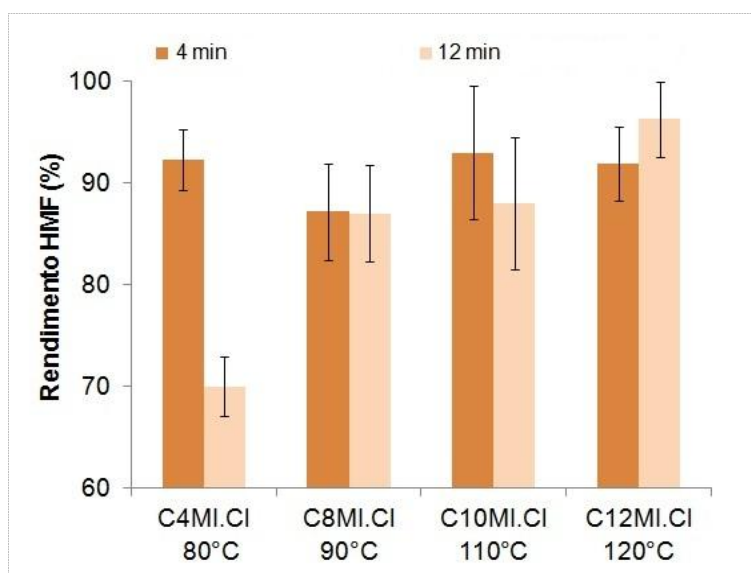


Figura 5.1: Efeito dos LIs na desidratação da frutose utilizando HCl em 4 minutos e 12 minutos. As temperaturas reacionais correspondem às temperaturas de fusão dos LIs empregados.

De modo geral, em relação ao efeito do tamanho da cadeia carbônica alifática ligada ao anel imidazólio do LI, observa-se que para o sistema frutose/HCl, após 4 minutos, não houve influência da variação da cadeia alifática do LI. Porém, para esse mesmo sistema, após 12 minutos, o aumento da cadeia alifática de 4 para 12 no sistema frutose/HCl reduziu a formação de

subprodutos, sendo que o melhor resultado obtido foi para o $C_{12}MI.Cl$ com 96% em HMF.

Em relação ao efeito do tempo reacional sobre o rendimento em HMF a partir da desidratação da frutose empregando o sistema $C_4MI.Cl/HCl$, a Figura 5.1 evidencia que o aumento do tempo reacional de 4 para 12 minutos, provocou a redução do rendimento em HMF de 92% para 70%. Esse resultado indica que a reação de desidratação foi completada rapidamente e que a decomposição do HMF ocorre na sequência, provocando a formação de subprodutos e a diminuição do rendimento em HMF. Para os demais LIs de cadeia carbônica alifática maiores, esse efeito do tempo reacional não foi observado, indicando que esses tornam mais difícil as reações de decomposição do HMF.

No caso particular do uso de $C_{12}MI.Cl$ na desidratação da frutose, a Figura 5.1 mostra que o rendimento em HMF aumentou de 86% para 96% quando o tempo passou de 4 para 12 minutos, indicando que a reação necessita de um tempo reacional maior para levar a um maior rendimento em HMF.

Quando o açúcar de partida foi a glicose (Tabela 5.4), observa-se a sua conversão com elevado valor (80%) somente quando $C_{12}MI.Cl$ foi usado, mas a seletividade e o rendimento correspondentes permanecem baixos (<50%). O aumento do tempo reacional (Tabela 5.4, reações 29, 30, 31 e 32) permite o aumento do rendimento em HMF, mas este ainda permanece baixo (34% após 12 minutos). Esses baixos rendimentos relacionados à conversão da glicose nesse meio reacional indicam que a sua isomerização não ocorreu de forma eficiente, possivelmente pela alta estabilidade da estrutura do anel.^[120]

Os resultados apresentados neste estudo sugerem que, independentemente do LI utilizado, foi possível obter-se o HMF a partir da frutose com altos rendimentos em um tempo reacional relativamente pequeno (4 minutos). Esses resultados corroboram aos descritos na literatura.^[41,55]

Um estudo similar foi conduzido substituindo o ácido de Brønsted HCl pelo ácido de Lewis $AlCl_3$. Os resultados correspondentes encontram-se na Tabela 5.5. Esses resultados mostram que, com o uso de $AlCl_3$, a frutose

continuou sendo mais reativa (conversão de 100%) do que a glicose (<80%). Os resultados de seletividade e rendimento em HMF reforçam a observação feita para os sistemas LI/HCl relacionada à dificuldade da glicose isomerizar-se em frutose.^[41,55]

O conjunto desses resultados mostra que a conversão dos açúcares é dependente da natureza do LI e do tempo reacional. Do mesmo modo que nos testes realizados com HCl, o C₁₂MI.Cl mostrou-se eficiente quando foi usado AlCl₃ para converter a glicose. Mas, a glicose continuou apresentando baixos rendimentos em HMF (~30%). Em condições equivalentes, a frutose foi convertida em HMF com rendimentos superiores a 70%.

A Figura 5.2 reúne os dados do rendimento em HMF da Tabela 5.5 referentes à frutose para avaliar o efeito do comprimento da cadeia carbônica alifática presente no cátion do LI e do tempo de reação na formação do HMF.

Para a frutose, quando foram utilizados os LIs C_nMI.Cl com cadeia alifática n = 4-10, o aumento do tempo reacional de 8 para 12 minutos não provocou mudanças no comportamento do sistema reacional LI/AlCl₃, demonstrando que o sistema empregado foi eficiente para desidratar a frutose e permite evitar a decomposição do HMF formado. Com o aumento da cadeia carbônica alifática ligada ao anel imidazólio do LI, observa-se que o rendimento em HMF permaneceu praticamente constante, indicando que a decomposição do HMF formado foi dificultada.

Entre os LIs testados, o sistema reacional C₁₂MI.Cl/AlCl₃ foi o único para o qual o rendimento em HMF, a partir da frutose, reduziu-se com o aumento do tempo reacional, favorecendo a formação de subprodutos. Esse efeito não foi observado para o sistema reacional C₁₂MI.Cl/HCl (Figura 5.1).

Além disso, foi possível converter 100% da frutose em 8 minutos somente quando o C₄MI.Cl/AlCl₃ e o C₈MI.Cl/AlCl₃ foram empregados. Para o C₁₀MI.Cl/AlCl₃ a conversão foi total em 4 minutos e para o C₁₂MI.Cl/AlCl₃ em 2 minutos. Ou seja, o aumento da cadeia carbônica alifática do LI reduziu o tempo para que a conversão da frutose fosse completa.

Tabela 5.5: Conversão da frutose e glicose em função do tempo reacional empregando diferentes líquidos iônicos à base de cloreto de imidazólio de fórmula C_nMI.Cl (n= 4, 8, 10 e 12) catalisada por AlCl₃.

Reação	Açúcar	t (min)	LI	T (°C)	Conv. (%)	Sel. _{HMF} (%)	Rend. _{HMF} (%)
33	Frutose	2	C ₄ MI.Cl	80	70	100	70
34	Frutose	4	C ₄ MI.Cl	80	80	100	80
35	Frutose	8	C ₄ MI.Cl	80	100	99	99
36	Frutose	12	C ₄ MI.Cl	80	100	97	97
37	Glicose	2	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
38	Glicose	4	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
39	Glicose	8	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
40	Glicose	12	C ₄ MI.Cl	80	0	0	0
41	Frutose	2	C ₈ MI.Cl	90	28	100	28
42	Frutose	4	C ₈ MI.Cl	90	77	100	77
43	Frutose	8	C ₈ MI.Cl	90	100	87	87
44	Frutose	12	C ₈ MI.Cl	90	100	87	87
45	Glicose	2	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
46	Glicose	4	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
47	Glicose	8	C ₈ MI.Cl	90	0	0	0
48	Glicose	12	C ₈ MI.Cl	90	4,3	0	0
49	Frutose	2	C ₁₀ MI.Cl	110	27	100	27
50	Frutose	4	C ₁₀ MI.Cl	110	100	68	68
51	Frutose	8	C ₁₀ MI.Cl	110	100	80	80
52	Frutose	12	C ₁₀ MI.Cl	110	100	79	79
53	Glicose	2	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
54	Glicose	4	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
55	Glicose	8	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
56	Glicose	12	C ₁₀ MI.Cl	110	0	0	0
57	Frutose	2	C ₁₂ MI.Cl	120	100	84	84
58	Frutose	4	C ₁₂ MI.Cl	120	100	92	92
59	Frutose	8	C ₁₂ MI.Cl	120	100	85	85
60	Frutose	12	C ₁₂ MI.Cl	120	100	72	72
61	Glicose	2	C ₁₂ MI.Cl	120	33	0	0
62	Glicose	4	C ₁₂ MI.Cl	120	69	0	0
63	Glicose	8	C ₁₂ MI.Cl	120	79	35	28
64	Glicose	12	C ₁₂ MI.Cl	120	75	37	28

Condições de síntese: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 10% (m/m) AlCl₃ (0,306 mmol).

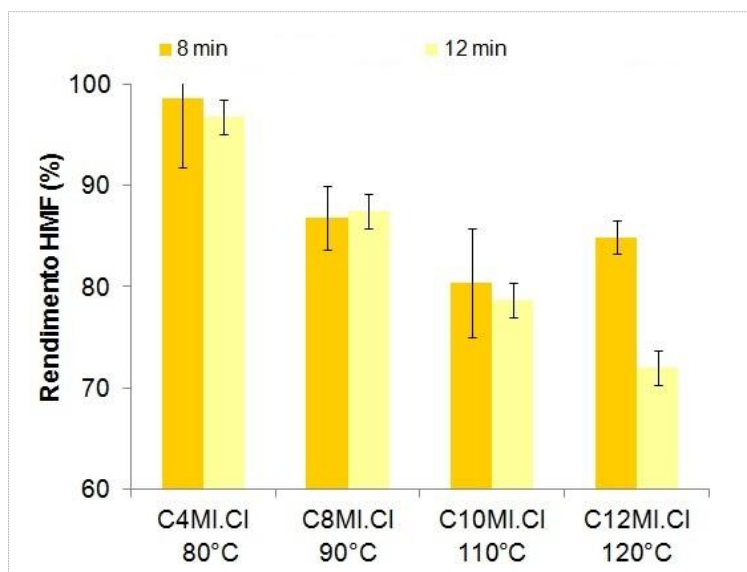


Figura 5.2: Efeito dos LIs na desidratação da frutose utilizando AlCl_3 em 8 minutos e 12 minutos. As temperaturas reacionais correspondem às temperaturas de fusão dos LIs empregados.

Se compararmos os resultados de seletividade da reação 36 (LI: $\text{C}_4\text{MI.Cl}$) com os das reação 44, 52 e 60, conduzidas respectivamente com $\text{C}_8\text{MI.Cl}$, $\text{C}_{10}\text{MI.Cl}$, $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ e executadas durante 12 minutos (Tabela 5.5) observa-se que os melhores resultados de seletividade em HMF foram obtidos com LI de cadeia alquil inferior a 12, indicando que quanto menor a cadeia do alquil, melhor é o rendimento obtido nos experimentos conduzidos. A diferença nos resultados pode estar relacionada à menor acidez do catalisador e, conseqüentemente, interação do LI/AlCl_3 que dificultou o processo de desidratação.

Usando a glicose como açúcar de partida (Tabela 5.5), também se observa a sua conversão com elevado valor (~80%) somente quando $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ foi usado, mas a seletividade e rendimento correspondentes permaneceram baixos (<40%).

Em relação à utilização da frutose como substrato e LI o $\text{C}_4\text{MI.Cl}$ a 80 °C, nota-se que após 4 minutos o rendimento foi de 80% (Tabela 5.5, reação 34) e que aumentando o tempo reacional para 12 minutos (Tabela 5.5, reação 36) aumentou ainda mais o rendimento em HMF para 97%. Esses dados indicam que a reação não foi completa em 4 minutos e que com o aumento do

tempo reacional não há decomposição do HMF. Neste mesmo LI, o HMF não foi formado pela conversão da glicose (Tabela 5.5, reações 37, 38, 39 e 40). O mesmo ocorreu quando o C₈MI.Cl (Tabela 5.5, reações 45, 46, 47 e 48) e o C₁₀MI.Cl (Tabela 5.5, reações 53, 54, 55 e 56) foram utilizados. Estes resultados confirmam que quando a glicose foi o açúcar de partida, uma etapa de isomerização do mesmo é previamente necessária, o que limita os rendimentos em HMF conforme descrito na literatura.^[12,41,55]

Esperava-se que o rendimento do HMF a partir da glicose e com o AlCl₃ fosse superior ao obtido com o HCl, devido à maior capacidade que os ácidos de Lewis apresentam em isomerizar a glicose em frutose. Porém, em relação a formação do HMF, o AlCl₃ não apresentou o mesmo desempenho do que o HCl, conforme mostra a Figura 5.3 (b). Este comportamento indica que o meio reacional empregado (LI) juntamente com o catalisador também influenciam na formação do HMF. Outra hipótese sugerida por Pagán-Torres *et al.* é que esse meio reacional favorece a rota sintética através da desidratação direta da glicose para HMF, sem passar pela etapa de isomerização, dificultando a formação do HMF e favorecendo a formação de subprodutos.^[121]

A Figura 5.3 confirma que os sistemas catalíticos LI/HCl e LI/AlCl₃ estudados catalisaram a desidratação da frutose devido à alta acidez do meio reacional, conforme proposto no mecanismo da Figura 3.15 (seção 3.3.1.).

Dentre os sistemas reacionais testados, para o LI/HCl, o melhor resultado foi obtido com a utilização de C₁₂MI.Cl. Para o LI/AlCl₃ o melhor resultado foi obtido com C₄MI.Cl quando a frutose foi usada e C₁₂MI.Cl quando a glicose foi usada. Os resultados foram semelhantes aos estudados por Li *et al.* para os quais se obteve o HMF com rendimento >90% em 8 minutos com o catalisador HCl.^[91]

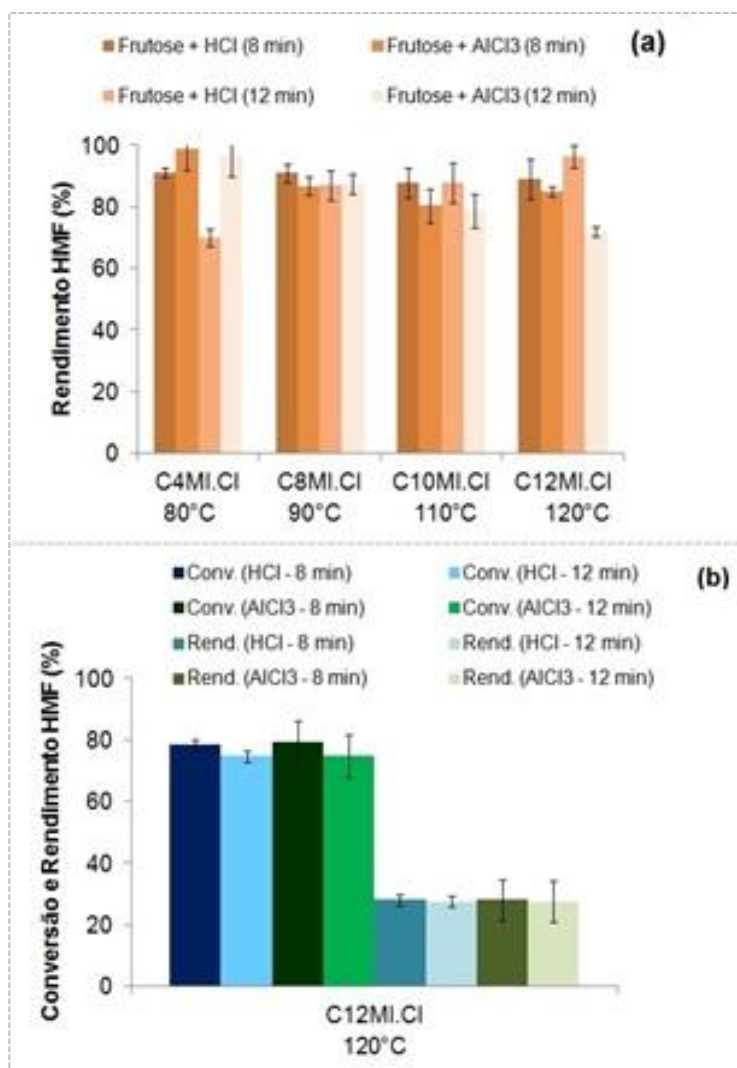


Figura 5.3: Efeito dos catalisadores HCl ou AlCl₃ na formação do HMF a partir da (a) desidratação da frutose e (b) conversão da glicose.

Para o trabalho desenvolvido por Zhang *et al.* que usaram C₄MI.Cl, C₆MI.Cl, C₈MI.Cl e C₁₀MI.Cl, foi comprovado que estes LIs são considerados bons solventes para a reação de conversão de carboidratos. Para Zhang *et al.* o efeito do comprimento da cadeia carbônica alifática do LI com estes líquidos sobre a reação foi observado, sendo que a conversão da glicose foi reduzida de 38,4% para 23,3%, quando o grupo alquil mudou de butil para decil. Esse efeito observado por Zhang *et al.* diferencia dos resultados apresentados neste trabalho, que mostram que se conseguiu converter a glicose e produzir o HMF somente com o LI de maior grupo alquil, o C₁₂MI.Cl. A diferença entre os resultados obtidos e os da literatura pode estar relacionada ao emprego de

condições reacionais e catalisador diferentes dos utilizados por Zhang *et al* (100 °C, 75 minutos e GeCl_4).^[54]

O alto rendimento em HMF pela conversão direta da frutose obtido no meio reacional estudado neste trabalho tem como desvantagem o custo da matéria-prima, pois o Brasil não está entre os principais produtores. Por outro lado, a glicose é considerada um dos açúcares de maior abundância produtiva no Brasil, podendo ser obtida a partir da sacarose, maltose, amido e celulose. Contudo, como alternativa para reduzir gastos do processo industrial do HMF ser citada a obtenção da frutose a partir da inulina, polímero da frutose encontrado em diversas plantas da família asterácea e em espécies nativas do cerrado brasileiro.^[122]

5.1.1.3. Avaliação da reação de isomerização da glicose em frutose

Com base nos resultados experimentais realizados, calculou-se o poder de isomerização da glicose em frutose para cada sistema estudado, $\text{C}_{12}\text{MI.Cl/HCl}$ e $\text{C}_{12}\text{MI.Cl/AlCl}_3$, considerando que o HMF produzido a partir da glicose é oriundo da desidratação da frutose. Como tem-se os resultados da desidratação da frutose (conversão e seletividade) nas mesmas condições reacionais, pode-se calcular a seletividade em isomerização da glicose em frutose.

De acordo com a Tabela 5.4, reação 32, para o sistema reacional $\text{C}_{12}\text{MI.Cl/HCl}$, a glicose, após 12 minutos, converteu-se 75% e produziu-se o HMF com 45% de seletividade e 34% de rendimento. A Figura 5.4 apresenta esquematicamente um balanço de massa da conversão da glicose em HMF, identificando a quantidade de glicose isomerizada (formação da frutose).

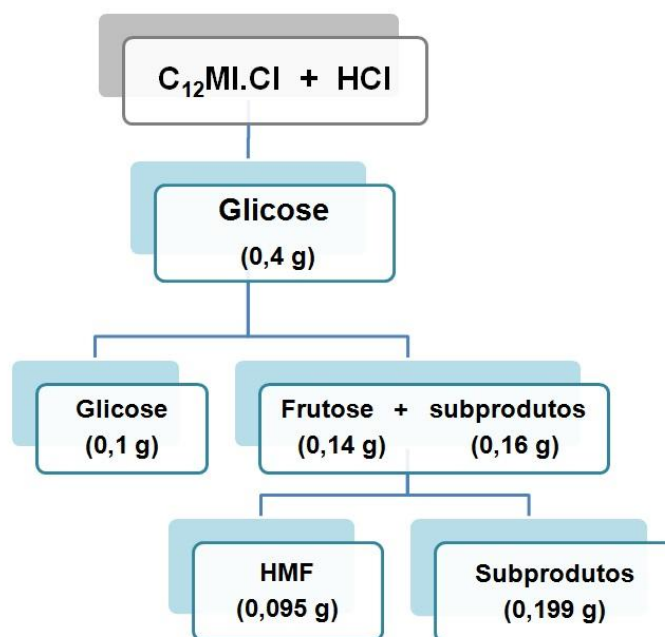


Figura 5.4: Produção do HMF a partir da frutose formada pela isomerização da glicose utilizando o sistema reacional $C_{12}MI.Cl/HCl$.

Para uma reação com 100% de rendimento em HMF, 0,4 g de glicose se isomerizaria em 0,4 g de frutose e através do processo de desidratação produziria 0,28 g de HMF (proporção molar 1:1). No caso da conversão da glicose com $C_{12}MI.Cl/HCl$, após 12 minutos, obteve-se 0,095 g de HMF (Tabela 5.4, reação 32). Considerando que essa massa de HMF foi produzida a partir da frutose (conversão 100% e seletividade 96% - Tabela 5.4, reação 28) deduz-se que, pela isomerização da glicose, foi produzida 0,14 g de frutose. Comparando essa massa de frutose com a massa de glicose inicial, calcula-se que a seletividade da reação de isomerização é de 47%. Assim, pode-se deduzir que dos 0,3 g de glicose convertida (conversão 75%), obteve-se 0,14 g de frutose e 0,16 g de subprodutos. O restante formado foi considerado subprodutos não identificados.

As mesmas deduções podem ser feitas para os sistemas empregando $C_{12}MI.Cl/AlCl_3$, mostradas na Figura 5.5. Conforme reação 64 (Tabela 5.5), 75% da glicose com $C_{12}MI.Cl/AlCl_3$, após 12 minutos, converteu-se e produziu o HMF com 37% de seletividade e 28% de rendimento. Para a frutose em

condições reacionais similares (Tabela 5.5, reação 60) a conversão foi total e o rendimento e seletividade em HMF foram de 72%.

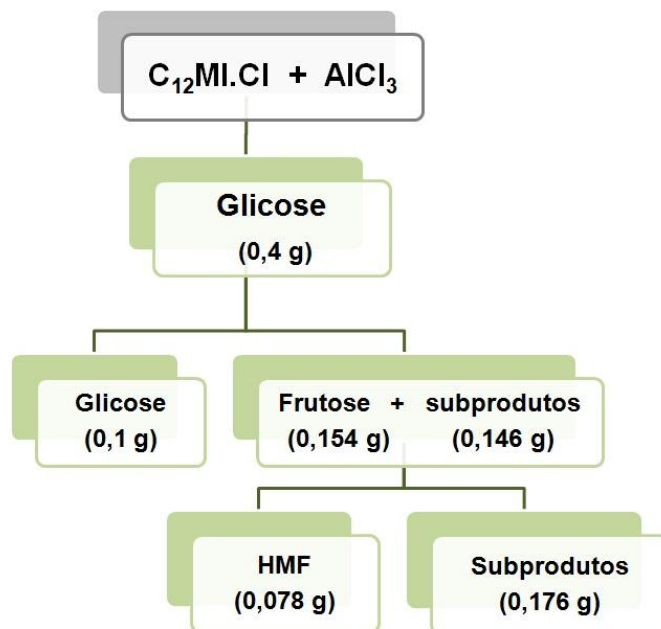


Figura 5.5: Produção do HMF a partir da frutose formada pela isomerização da glicose utilizando o sistema reacional $C_{12}MI.Cl/AlCl_3$.

A partir dos dados é possível deduzir que partindo da glicose 0,154 g de frutose foi produzida, correspondendo a uma seletividade para a reação de isomerização da glicose de 51%. Dos 75% da glicose convertida apenas 37% formou o HMF (0,078 g). O restante formado foi considerado subprodutos não identificados (0,176 g).

Através dessa avaliação verifica-se que, em relação à reação de isomerização da glicose, o ácido Lewis ($AlCl_3$) mostrou-se mais ativo do que o ácido de Brønsted (HCl), confirmando o que foi descrito por Saravanamurugan *et al.* e Tong *et al.* em diferentes estudos realizados.^[39,120] Contudo, é importante ressaltar que para a etapa de desidratação da frutose em HMF o HCl apresentou melhor resultado do que $AlCl_3$.

5.1.2. Conversão da Frutose, Glicose e Sacarose Utilizando o Líquido Iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$

5.1.2.1. Avaliação da Influência do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ na formação do HMF

A principal característica na utilização de LIs como solventes é a possibilidade de sintetizar um LI específico que proporcione as propriedades necessárias para uma aplicação desejada. Nesse estudo, a escolha do cátion e do ânion foi motivada pela obtenção de um LI hidrofóbico a ser usado como meio reacional para desenvolver um processo de produção do HMF. Se a cadeia carbônica alifática do LI for formada por menos de seis carbonos, este composto tende a apresentar miscibilidade com a água, mas acima de seis carbonos a sua solubilidade em água diminui devido a uma crescente característica hidrofóbica. Um LI com a cadeia carbônica alifática com mais de 10 carbonos não se mostrou aplicável em nossas condições experimentais devido à dificuldade em extrair o HMF. Utilizando o $C_{10}MI.CF_3SO_3$, em testes preliminares, além de ser um LI que proporciona um sistema bifásico na presença de uma fase aquosa, permitiu a produção do HMF.^[123]

O LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$ que é um líquido viscoso e amarelo claro foi caracterizado através da análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a sua estabilidade térmica e a perda de água (umidade) após ter ficado ao ar durante um longo período. A Figura 5.6 apresenta o termograma obtido que comprova que esse composto não é volátil e possui uma estabilidade térmica até ~350 °C. O platô, extremamente pouco inclinado, registrado entre a temperatura inicial e 100 °C permite concluir que o LI continha aproximadamente 5% de água, quantidade significativa após ter sido exposto ao ar, indicando seu caráter hidrofóbico.

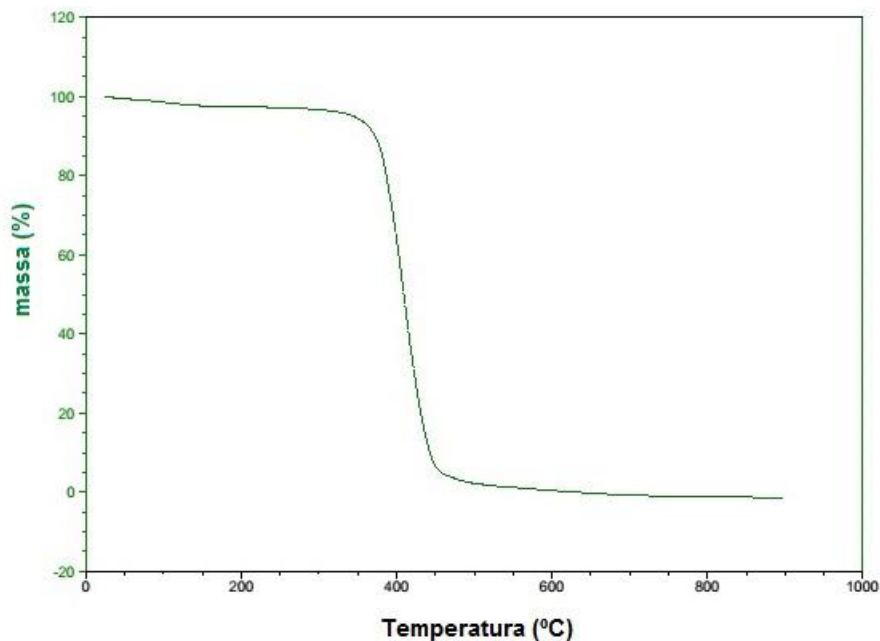


Figura 5.6: Análise termogravimétrica (TGA) do $C_{10}MI.CF_3SO_3$.

Por outro lado, para avaliar de forma qualitativa a imiscibilidade do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ com a água realizou-se medidas de condutividade elétrica do LI puro, da água pura e da água colocada em contato com o LI (após a separação com o LI).

Primeiramente, mediu-se a condutividade elétrica da água Mili-Q (H_2O)_i e do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ puro. Em seguida, misturou-se o LI com a água. Após a decantação da emulsão, esperou-se o LI decantar para então separar a água (H_2O)_f e efetuar a medida de condutividade elétrica. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Medidas de condutividade elétrica de $C_{10}MI.CF_3SO_3$, da água pura $(H_2O)_i$ e da água após ter sido colocada em contato com o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ $(H_2O)_f$.

Composto	Condutividade elétrica ($\mu S/cm$)
$C_{10}MI.CF_3SO_3$	325
$(H_2O)_i$	3
$(H_2O)_f$	2080

Os dados da Tabela 5.6 comprovam a pureza da água empregada para esse experimento e a mobilidade dos íons do LI quando puro. O valor de condutividade elétrica da água Mili-Q após a decantação do sistema bifásico evidencia a presença de um eletrólito, o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ dissolvido, indicando que esse LI é parcialmente miscível na água.

Para avaliarmos a importância da utilização do LI no meio reacional, testou-se os processos de conversão de açúcares em HMF na ausência do $C_{10}MI.CF_3SO_3$, utilizando o HCl ou o $AlCl_3$ como catalisador e solução aquosa de açúcar (frutose, glicose ou sacarose) 10% em massa. As condições reacionais foram previamente estudadas.

Baseando-se no cromatograma de HPLC típico mostrado na Figura 5.7 foi possível notar que na ausência deste LI o processo de conversão da frutose não foi iniciado, tanto na presença de HCl como na presença de $AlCl_3$. O pico relacionado à frutose aparece em ~10 minutos e, caso houvesse formado o HMF apareceria em ~26 minutos.

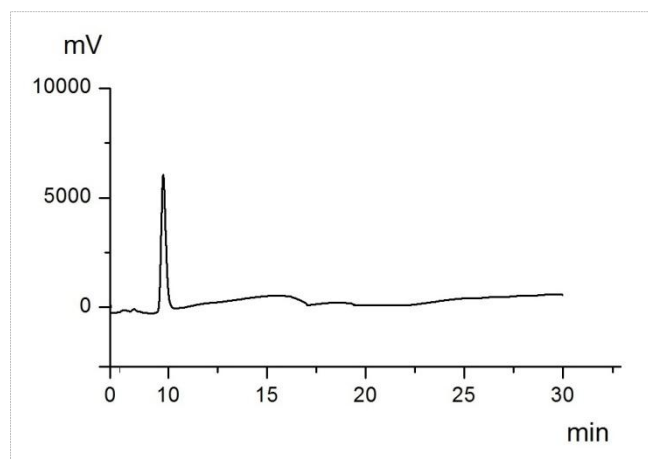


Figura 5.7: Cromatograma de HPLC típico dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando frutose e catalisador (HCl ou AlCl_3). Condições reacionais: 0,4 g frutose, 2 mL água; 10% AlCl_3 (100 °C e 240 min) ou HCl (m/m) em relação à frutose (110 °C e 60 min).

Para a glicose, conforme mostra a Figura 5.8, o mesmo comportamento foi observado na ausência do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ quando o HCl ou o AlCl_3 foi usado, pois o processo de conversão deste açúcar também não foi iniciado (~10 min).

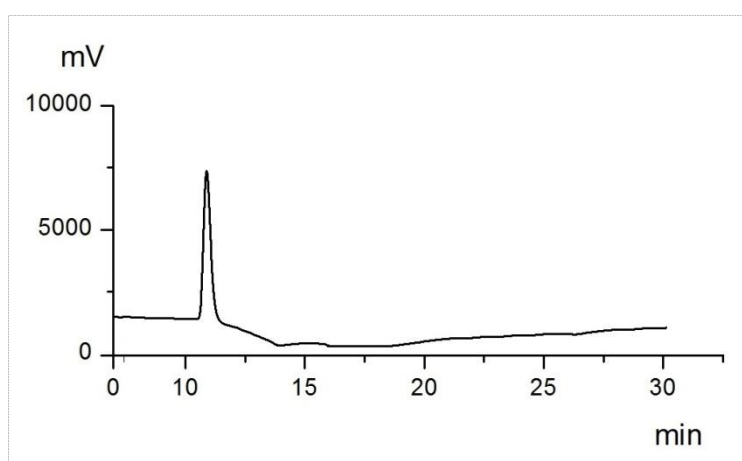


Figura 5.8: Cromatograma de HPLC típico dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando glicose e catalisador (HCl ou AlCl_3). Condições reacionais: 0,4 g glicose, 2 mL água, 140 °C; 10% AlCl_3 (120 min) ou HCl (m/m) em relação à glicose (60 min).

A partir da Figura 5.9 observou-se que, assim como para a frutose e glicose, a sacarose também não iniciou a conversão para ambos catalisadores na ausência do LI. Contudo, um ponto a ser destacado é que na presença do catalisador HCl ou do AlCl_3 o meio reacional apresentou acidez suficiente para que a sacarose fosse completamente hidrolisada em frutose e glicose, o que facilita o processo de produção do HMF. O processo de hidrólise da sacarose pode ser observado devido a presença de dois picos no cromatograma, sendo o primeiro equivalente à frutose e o segundo à glicose.

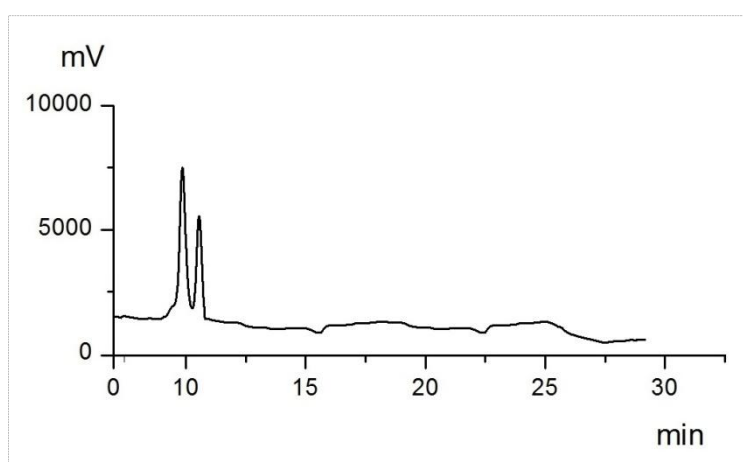


Figura 5.9: Cromatograma de HPLC dos sistemas reacionais na ausência de LI utilizando sacarose, HCl e AlCl_3 . Condições reacionais: 0,4 g sacarose, 2 mL água, 120 min; 10% AlCl_3 (m/m) a 120 °C; 10% HCl (m/m) a 100 °C).

Com base nos experimentos realizados, observa-se que a adição do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ ao sistema reacional é de grande importância para que o processo de conversão da frutose, glicose ou sacarose seja iniciado, pois no teste realizado somente com catalisador e solução aquosa de qualquer açúcar (sem LI) não apresentou condições necessárias para que a conversão deste sistema fosse iniciada e, conseqüentemente, o HMF formado.

5.1.2.2. Conversão de Açúcares em HMF Utilizando o Líquido iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$

Neste estudo foram abordados os resultados relacionados à conversão da frutose, glicose e sacarose utilizando como catalisador o HCl ou o $AlCl_3$. As variáveis estudadas a fim de verificar a influência na conversão dos açúcares, seletividade e rendimento em HMF foram:

- Temperatura: 80, 90, 100, 110, 120, 130 e 140 °C;
- Tempo: 30, 60, 120, 180 e 240 minutos;
- Razão mássica de catalisador/açúcar (g/g): 0; 0,05; 0,1; 0,15 e 0,2;
- Razão mássica de frutose/LI (g/g): 0,05; 0,1; 0,15 e 0,2.

5.1.2.2.1. Influência da temperatura reacional

Estudou-se a influência da temperatura reacional sobre a reatividade e a seletividade para a frutose, a glicose e a sacarose. Os experimentos foram conduzidos mantendo a razão mássica açúcar/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ de 0,1 (mesma razão mássica utilizada por Li *et al.*^[91]), 10% do catalisador HCl ou $AlCl_3$ (m/m) em relação ao açúcar em um tempo de reação de 120 minutos. Os respectivos resultados estão apresentados na Tabela 5.7.

Antal *et al.*^[56] relatam que sistemas que utilizam a frutose em água não são resistentes a altas temperaturas, favorecendo assim, a formação de produtos secundários. Rosatella *et al.*^[13] complementa relatando que a produção do HMF através da desidratação de monossacarídeos por catálise ácida pode ser considerada um processo complexo que facilita as reações secundárias. Com base nisso, observa-se que utilizando o $AlCl_3$ com o LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$ a 80 °C a frutose manteve-se mais estável, pois não se observou a sua conversão. Para temperaturas superiores a 100 °C, a conversão da frutose foi total. Adicionalmente, o aumento da conversão da frutose devido ao aumento da temperatura acompanhou-se de altas seletividades em HMF (> 60%), atingindo valores de ~70% para temperaturas reacionais de 100 e 110 °C. Somente para a reação conduzida a 120 °C a

seletividade em HMF diminuiu para 61% indicando a formação de produtos secundários.

Tabela 5.7: Influência da temperatura reacional na conversão da frutose, glicose ou sacarose em HMF catalisada por HCl e AlCl₃.

Açúcar	Temp. (°C)	HCl ^(a)			AlCl ₃ ^(b)		
		% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF	% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF
Frutose	80	39	100	39	0	0	0
Frutose	90	83	95	78	48	60	29
Frutose	100	100	83	83	100	73	73
Frutose	110	100	90	90	100	71	71
Frutose	120	100	79	79	100	61	61
Glicose	100	46	0	0	14	0	0
Glicose	110	53	0	0	36	0	0
Glicose	120	66	0	0	71	52	37
Glicose	130	80	19	16	74	49	37
Glicose	140	82	20	16	77	62	47
Sacarose	90	32	70	23	21	0	0
Sacarose	100	63	86	54	66	56	37
Sacarose	110	60	83	50	68	70	48
Sacarose	120	60	84	50	81	69	56
Sacarose	130	70	82	57	90	56	55
Sacarose	140	88	61	53	93	53	49

Condições de síntese: 4 g líquido iônico, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl₃ ou HCl (m/m), t = 120 min. (a) 2,6 mmol; (b) 0,306 mmol.

Os resultados de rendimento em HMF empregando como material de partida a frutose, a glicose e a sacarose, extraídos da Tabela 5.7 são representados na Figura 5.10.

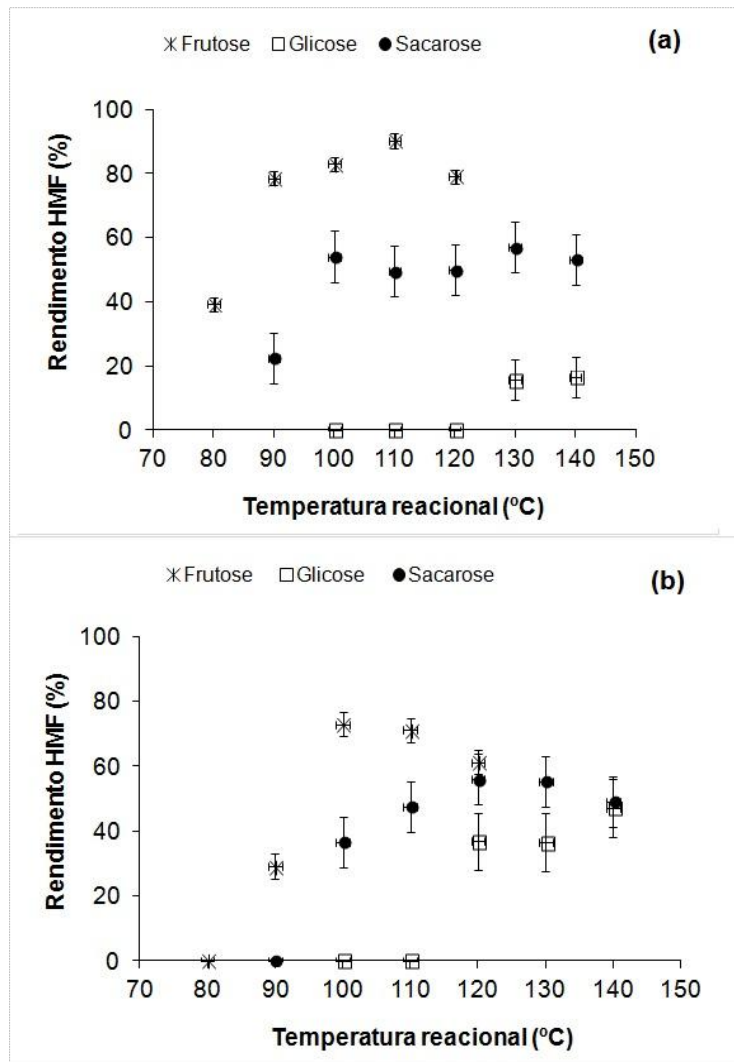


Figura 5.10: Efeito da temperatura reacional no rendimento em HMF utilizando como catalisador **(a)** HCl e **(b)** AlCl₃. Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl₃ ou HCl (m/m), t = 120 min.

Ao utilizar o HCl verifica-se que a 80 °C a frutose iniciou o processo de conversão (39%), produzindo o HMF com 100% de seletividade, mas com baixo rendimento. Aumentando para 90 °C a conversão praticamente dobrou (83%) acompanhada de uma alta seletividade em HMF (95%). Com este catalisador observa-se que a partir de 100 °C a conversão da frutose foi total e que 110 °C pode ser considerada a temperatura ideal, pois obteve-se o HMF com 90% de seletividade e rendimento. A 120 °C a seletividade do HMF diminuiu para 79% indicando a formação de produtos secundários, conforme relatou Antal.^[56]

A partir dos resultados apresentados, observa-se que o rendimento em HMF obtido pela desidratação da frutose aumentou com o aumento da temperatura, até uma temperatura máxima de 100 °C correspondendo a um rendimento de 90% e em seguida diminuiu com o aumento da temperatura. Quando o AlCl_3 foi usado essa temperatura máxima foi de 100 °C e corresponde a um rendimento de 73%. Quando o HCl foi usado, a temperatura máxima foi de 110 °C.

É importante ressaltar que a conversão da frutose, o rendimento e seletividade em HMF dependem da temperatura reacional do sistema catalítico e que controlando-a é possível obter altos rendimentos. Neste estudo observa-se que a temperatura em que se conseguiu melhor rendimento em HMF e alta conversão da frutose foi de 110 °C quando foi usado o HCl e 100 °C quando foi usado o AlCl_3 , não evidenciando um efeito significativo da reatividade da frutose em relação aos dois catalisadores.

Para a glicose, verifica-se na Tabela 5.7 que para os dois sistemas catalíticos a conversão aumentou com o aumento da temperatura atingindo aproximadamente o valor de 80% para a temperatura de 140 °C. Contudo, a seletividade em HMF foi sempre maior em condições comparáveis com AlCl_3 do que com o HCl, sendo que com esse último o seu maior valor foi de 20% enquanto que com o AlCl_3 ela foi de aproximadamente de 60%.

A Figura 5.10 permite igualmente verificar que quando o HCl foi empregado, apesar de observar a conversão da glicose a partir de 100 °C, a formação de HMF iniciou somente na temperatura de 120 °C. Essa demora em termos de formação do HMF em relação ao início da conversão foi observada igualmente quando o AlCl_3 foi usado, porém com uma menor amplitude. O fato do HMF não ser produzido no mesmo momento em que a conversão da glicose foi iniciada pode ser devido à necessidade da glicose ser isomerizada em frutose previamente para depois ter a reação de formação de HMF.

A diferença de comportamento observada entre os dois sistemas catalíticos (HCl e AlCl_3) em relação à formação de HMF (diferentes temperaturas e seletividades) evidencia que o AlCl_3 foi mais ativo na reação de isomerização da glicose do que o HCl, etapa limitante para a formação de HMF. Essa propriedade do AlCl_3 já foi mencionada por Yang *et al.*^[124]

No caso em que se usou o HCl, em temperaturas de 100-120 °C a glicose converteu e esta aumentou com o aumento da temperatura, mas não houve a formação do HMF. O maior rendimento obtido foi de 16% e a seletividade foi de 20% a 140 °C.

Da mesma forma, Liu *et al.*^[127] estudaram a conversão da glicose no LI EMI.Cl e verificaram que converter a glicose em HMF é mais difícil do que converter a frutose em HMF, sendo necessário temperaturas reacionais superiores para a glicose (100 °C) do que para a frutose (80 °C).

O presente estudo confirma o resultado mencionado por Liu *et al.*, pois se compararmos a temperatura de conversão da glicose para ambos catalisadores, esta foi de 140 °C, enquanto que para a frutose foi de 100°C, indicando que para o presente sistema, maiores temperaturas foram exigidas para converter glicose do que para converter frutose.^[127]

Em relação à sacarose, nota-se na Figura 5.10 que o rendimento em HMF obtido pela conversão da sacarose aumentou com o aumento da temperatura, até uma temperatura máxima. Após esse máximo de temperatura, observa-se uma pequena redução com o aumento da temperatura.

Quando o AlCl₃ foi usado essa temperatura máxima foi de 120 °C e correspondeu a um rendimento de 56%. Quando o HCl foi empregado, a temperatura máxima foi de 100 °C e correspondeu a um rendimento de 54%.

Wang *et al.* relatam o efeito da temperatura na desidratação de sacarose com sistema CrCl₃-NH₄Br e observaram que a temperatura de reação ótima foi de 100 °C, temperatura inferior encontrada para a conversão da glicose e semelhante a usada com a frutose.^[125]

Hua *et al.* complementam que para a conversão da sacarose não é recomendada usar uma temperatura mais elevada por favorecer as reações secundárias que formam subprodutos.^[126] Com base nisso, observa-se que utilizando o AlCl₃ com o LI C₁₀MI.CF₃SO₃ a 90 °C a sacarose se manteve mais estável, pois se observa o início da sua conversão (21%). Para temperaturas superiores a 120 °C, a conversão da sacarose foi maior que 80%. Adicionalmente, o aumento da temperatura demonstrou um efeito na conversão da sacarose com seletividades em HMF com valores intermediários aos obtidos

com a frutose e a glicose (> 50%). A seletividade foi de ~70% para temperaturas reacionais de 110 e 120 °C. A diminuição da seletividade em HMF para 56% a partir da temperatura reacional de 130 °C indica que há formação de produtos secundários.

Ao usar o HCl verifica-se que a 90 °C a sacarose iniciou o processo de conversão (32%) formando o HMF com 23% de rendimento, mas com alta seletividade (70%). Aumentando para 100 °C a conversão praticamente dobrou (63%) acompanhada de uma alta seletividade em HMF (86%).

A partir desse conjunto de resultados relativos ao uso de sacarose é importante controlar a temperatura reacional no processo de produção do HMF para dificultar o processo de decomposição do HMF e, assim, permitir alcançar uma boa seletividade e, conseqüentemente, um bom rendimento em HMF, conforme sugerido por Moreau *et al.*^[103]

5.1.2.2.2. *Influência do tempo reacional*

A influência do tempo reacional na desidratação da frutose é discutida a partir dos resultados obtidos em termos de conversão, seletividade e rendimento em HMF. Foi utilizada nesse estudo, a temperatura ótima para cada catalisador encontrada no estudo da temperatura, descrito anteriormente. As condições reacionais foram: razão mássica de açúcar/C₁₀MI.CF₃SO₃ é 0,1, 10% do catalisador (m/m). Para a frutose e com o catalisador HCl a temperatura reacional foi 110 °C e para o AlCl₃ foi a 100 °C. Partindo da glicose, independente do catalisador empregado, a temperatura reacional foi de 140 °C. Com a sacarose, empregou-se 100 °C com o HCl e 120 °C com o AlCl₃. Os tempos reacionais estudados foram: 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Os resultados correspondentes são apresentados na Tabela 5.8.

De acordo com os resultados experimentais apresentados na Figura 5.11 quando o HCl foi usado, em termos de rendimento em HMF, o maior valor quando se utilizou a frutose foi de 90% em 60 minutos. Após 60 minutos, o rendimento em HMF manteve-se constante ou diminuiu levemente (81% para 240 minutos). Os dados de conversão da frutose indicam que a partir de 120 minutos de reação a conversão desse açúcar é completa.

Tabela 5.8: Influência do tempo reacional na conversão da frutose, glicose e sacarose em HMF catalisada por HCl e AlCl₃.

Açúcar	HCl ^(a)				AlCl ₃ ^(b)		
	Tempo (min)	% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF	% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF
Frutose	30	52	100	52	0	0	0
Frutose	60	100	90	90	39	73	28
Frutose	120	100	90	90	100	69	69
Frutose	180	100	85	85	100	73	73
Frutose	240	100	81	81	100	82	82
Glicose	30	58	18	10	57	58	33
Glicose	60	72	23	16	77	47	36
Glicose	120	82	20	16	77	62	47
Glicose	180	100	14	14	87	38	33
Glicose	240	100	10	10	100	57	57
Sacarose	30	11	17	2	0	0	0
Sacarose	60	47	32	15	29	17	5
Sacarose	120	63	86	54	81	69	56
Sacarose	180	68	78	53	89	65	58
Sacarose	240	69	83	57	92	50	46

Condições reacionais: 4 g líquido iônico, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl₃ ou HCl (m/m). (a) 2,6 mmol, 110 °C (frutose), 140 °C (glicose) e 100 °C (sacarose); (b) 0,306 mmol, 100 °C (frutose), 140 °C (glicose) e 120 °C (sacarose).

Ao utilizar o AlCl₃, observa-se que o rendimento em HMF aumentou com o aumento do tempo. A conversão da frutose atingiu 100% somente a partir de 120 minutos sendo que o maior rendimento obtido foi 82% após 240 minutos de reação.

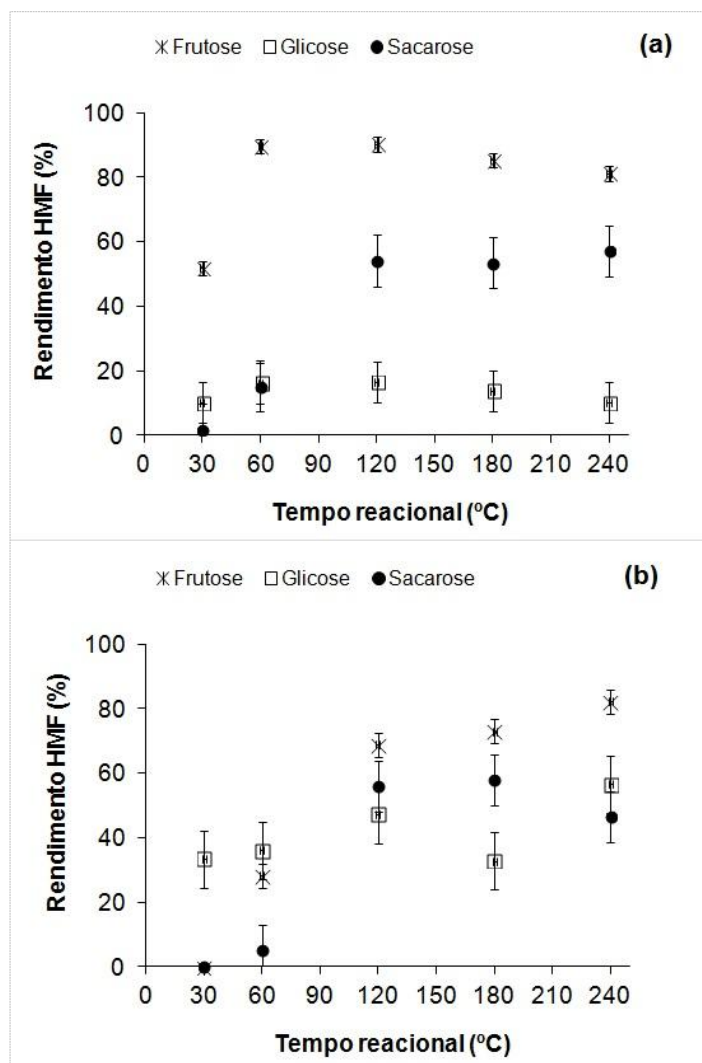


Figura 5.11: Efeito do tempo reacional no rendimento em HMF utilizando como catalisador **(a)** HCl e **(b)** AlCl₃. Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água, 10% catalisador AlCl₃ ou HCl (m/m). HCl: 110 °C (*frutose*), 140 °C (*glicose*) e 100 °C (*sacarose*); AlCl₃: 100 °C (*frutose*), 140 °C (*glicose*) e 120 °C (*sacarose*).

Se compararmos os resultados dos dois catalisadores, o HCl mostrou-se mais eficiente na desidratação da frutose do que o AlCl₃, sendo necessário apenas 60 minutos para obter o HMF com altos rendimentos (90%). Provavelmente, essa diferença está associada ao caráter ácido do HCl que facilita a desidratação. Esses resultados estão de acordo aos obtidos por Liu *et al.* estudaram a desidratação da frutose utilizando como líquido iônico o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl) com os catalisadores H₂SO₄ e AlCl₃. A

conversão da frutose foi completa em um tempo reacional inferior (10 minutos) utilizando o H_2SO_4 enquanto que mesmo após 60 minutos a conversão da frutose não havia iniciado utilizando o AlCl_3 . Com isso, pode-se observar comparando os resultados obtidos nesse estudo aos da literatura que a associação do LI com o catalisador ácido é um parâmetro imprescindível para a produção da acidez necessária para obter a desidratação da frutose e que as condições reacionais serão específicas para cada associação LI/catalisador.^[127]

Em relação à conversão da glicose, observa-se na Tabela 5.8 que nos dois sistemas catalíticos esse açúcar foi convertido nas mesmas porcentagens independentemente do tempo reacional e que os dados de seletividade em HMF não variaram sensivelmente com o aumento da conversão. Adicionalmente, observa-se que com o sistema AlCl_3 , as seletividades em HMF (~50%) foram maiores que aquelas obtidas com o sistema HCl (20%). É estabelecido que para obter HMF a partir da glicose, essa deve ser previamente isomerizada em frutose. Se a conversão da glicose por HCl formasse frutose, se esperaria maiores seletividades em HMF com esse catalisador do que com o AlCl_3 , pois Wang *et al.*^[128] mostraram que ácidos de Brønsted (HCl) são mais ativos de que ácido de Lewis (AlCl_3) na conversão da frutose em HMF. Como houve alta conversão da glicose acompanhada de uma baixa seletividade em HMF, pode-se concluir que o HCl não foi ativo para a isomerização da glicose em frutose, mas foi responsável pela conversão da glicose em compostos húmicos o que impede a formação de HMF.^[127]

Por outro lado, as seletividades em HMF a partir da glicose foram maiores para o sistema AlCl_3 do que para o sistema HCl. O AlCl_3 não foi o melhor catalisador para converter frutose (proveniente da isomerização) em HMF, mas esse resultado indica que o AlCl_3 foi mais eficiente do que o HCl para isomerizar a glicose em frutose. Em relação aos rendimentos em HMF obtidos, vale ressaltar que com o AlCl_3 (Tabela 5.8) um rendimento de ~50% foi alcançado após 240 minutos de reação.

Esses resultados estão de acordo aos estudados por Liu *et al.* na conversão da glicose utilizando líquido iônico com os catalisadores H_2SO_4 e AlCl_3 , em que a conversão da glicose foi ~80% em 100 minutos utilizando o AlCl_3 e ~60% utilizando H_2SO_4 .^[127]

Os resultados de conversão da sacarose e rendimento em HMF apresentados na Tabela 5.8 e na Figura 5.11 mostram que a maior seletividade em HMF aliada ao rendimento foi de 69% e 54%, respectivamente, após 120 minutos quando o HCl foi usado. Após 120 minutos, o rendimento em HMF manteve-se constante. Os dados de conversão da sacarose indicam que a partir de 120 minutos de reação a conversão foi entre 60-70% e esse açúcar não foi totalmente convertido mesmo após 240 minutos.

Ao utilizar o AlCl_3 , observa-se que o rendimento em HMF aumentou com o aumento do tempo. A conversão da sacarose também não atingiu 100% mesmo em 240 minutos. A partir de 120 minutos a conversão foi entre 80-90%, um pouco maior se comparada ao HCl, sendo que a maior seletividade obtida foi 56% igual ao rendimento de 56%.

Se compararmos os resultados dos dois catalisadores, o AlCl_3 mostrou-se mais eficiente na conversão da sacarose do que o HCl a partir de 120 minutos, mas não mais seletivo. Esse resultado indica que o HCl é mais ativo para a formação do HMF de forma seletiva. Provavelmente, essa diferença está associada ao caráter ácido do HCl que facilita a desidratação da frutose produzida pela hidrólise da sacarose. Esses resultados estão de acordo aos estudados por Chun *et al.*^[55] em sistema aquoso utilizando como líquido iônico o cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio (MOI.Cl ou $\text{C}_8\text{MI.Cl}$) com os catalisadores CrCl_2 e ZnCl_2 , em que o rendimento foi 45-65% após 120 minutos. Esse resultado reforça ainda mais que a interação do meio reacional entre o LI e o catalisador ácido é um parâmetro de grande importância para a produção da acidez necessária para obter o HMF.

5.1.2.2.3. *Influência da quantidade de catalisador*

A acidez do meio reacional pode ser ajustada alterando a quantidade de catalisador adicionado, podendo assim influenciar na conversão dos açúcares e na formação do HMF.

Os experimentos foram realizados utilizando o AlCl_3 e HCl como catalisador e condições reacionais para quais, com cada sistema obteve-se os melhores resultados. Nas reações com o AlCl_3 utilizou-se a temperatura de 100

°C e o tempo reacional de 240 minutos para a frutose, 140 °C e 120 minutos para a glicose, 120 °C e 120 minutos para a sacarose. Com o HCl foram conduzidas a 110 °C e 60 minutos para a frutose, 140 °C e 60 minutos para a glicose, 100 °C e 120 minutos para a sacarose. A razão mássica de catalisador/açúcar estudada foi de 0,05; 0,1; 0,15 e 0,2. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Influência da razão mássica de catalisador (HCl ou AlCl₃)/açúcar na produção do HMF.

Açúcar	m _{cat.} /m _{açúcar} (g/g)	HCl ^(a)			AlCl ₃ ^(b)		
		% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF	% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF
Frutose	0	0	0	0	0	0	0
Frutose	0,05	57	78	45	24	0	0
Frutose	0,1	100	90	90	100	82	82
Frutose	0,15	100	87	87	100	65	65
Frutose	0,2	100	77	77	100	63	63
Glicose	0	0	0	0	0	0	0
Glicose	0,05	75	13	10	44	0	0
Glicose	0,1	72	23	16	77	62	47
Glicose	0,15	78	22	17	83	62	51
Glicose	0,2	85	33	28	100	51	51
Sacarose	0	0	0	0	0	0	0
Sacarose	0,05	0	0	0	34	0	0
Sacarose	0,1	63	86	54	81	69	56
Sacarose	0,15	68	100	68	94	50	47
Sacarose	0,2	68	100	68	93	64	60

Condições reacionais: 4 g líquido iônico, 0,4 g açúcar, 2 mL água. (a) 110 °C e 60 min (frutose), 140 °C e 60 min (glicose), 100 °C e 120 min (sacarose); (b) 100 °C e 240 min (frutose), 140 °C e 120 min (glicose), 120 °C e 120 min (sacarose).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.9, o teste realizado sem catalisador mostra que a presença de um ácido associado ao LI é imprescindível para que ocorra a conversão dos açúcares testados, tendo em vista que sem catalisador não se observou a conversão do açúcar. Os resultados de seletividade em HMF extraídos da Tabela 5.9 são representados na Figura 5.12.

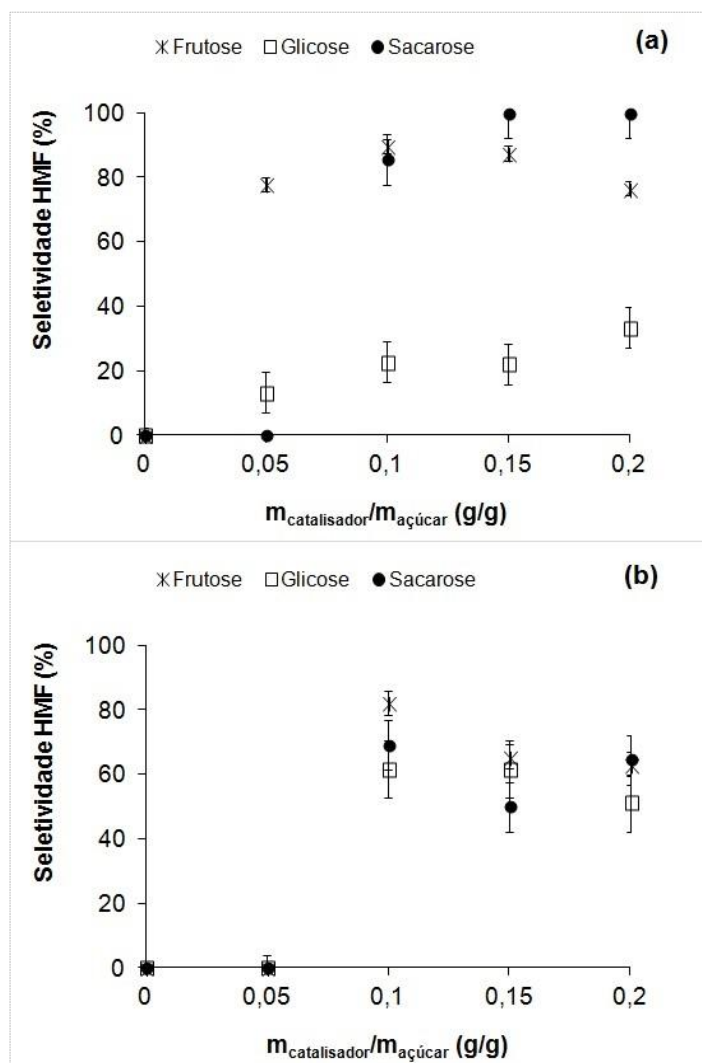


Figura 5.12: Influência da quantidade de catalisador na seletividade em HMF utilizando como catalisador **(a)** HCl e **(b)** AlCl₃. Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g açúcar, 2 mL água. *(a)* 110 °C e 60 min (frutose), 140 °C e 60 min (glicose), 100 °C e 120 min (sacarose); *(b)* 100 °C e 240 min (frutose), 140 °C e 120 min (glicose), 120 °C e 120 min (sacarose).

A partir dos resultados apresentados evidenciou-se que o aumento da proporção de catalisador/frutose (0,15 e 0,2) favoreceu a conversão completa da frutose, independente do catalisador usado, mas que os rendimentos e seletividade em HMF diminuíram. Esses resultados indicam que nessas condições houve formação de subprodutos em quantidade cada vez maior. Os subprodutos podem ser ácido fórmico, ácido levulínico e compostos húmicos, conforme relatado por Wang *et al.* que sugerem que esses compostos se formam na presença de catalisadores ácidos de Lewis.^[128] Nossos experimentos mostram que tanto o ácido de Lewis (AlCl_3) quanto o ácido de Brönsted (HCl) devem ser responsáveis pela formação de alguns ou de todos esses subprodutos, o que conseqüentemente, diminuiu o rendimento em HMF.

Em relação ao rendimento em HMF a partir da frutose, a Tabela 5.9 mostra que o HCl e o AlCl_3 apresentam um comportamento parecido, mas com o HCl como catalisador um rendimento em HMF maior foi obtido (90%) quando comparado ao melhor rendimento obtido com o AlCl_3 (82%). De modo geral, em tempos iguais de reação os rendimentos obtidos com HCl são sempre superiores do que os obtidos com AlCl_3 . Assim, pode-se concluir que o catalisador HCl apresentou melhor desempenho do que o AlCl_3 para converter a frutose em HMF.

O HCl além de ser mais ativo em termos de rendimento em HMF do que o AlCl_3 , a comparação dos dados de conversão e seletividade em HMF na Tabela 5.9 mostra que usando a razão de catalisador/frutose 0,05 de HCl , 57% da frutose foi convertida com um rendimento em HMF de 45%, enquanto com uma quantidade igual de AlCl_3 a conversão da frutose (24%) foi praticamente a metade daquela obtida com o HCl e sem formação de HMF.

Observa-se que conforme mencionado na literatura, ácidos de Brönsted apresentaram melhor atividade catalítica na desidratação da frutose do que os ácidos de Lewis.^[128] No caso presente, o excesso de HCl na presença do LI provavelmente modificou a acidez do meio reacional causando a diminuição no rendimento do HMF devido à formação de subprodutos.

A partir dos resultados de conversão da glicose e seletividade em HMF, verifica-se que o aumento da quantidade do catalisador HCl contribuiu para o aumento da conversão da glicose, o aumento da seletividade e,

consequentemente, o rendimento em HMF. No caso do uso de AlCl_3 , a seletividade em HMF passa por um máximo (~60%), sendo que com o aumento da quantidade de catalisador em relação a glicose de 0,15 para 0,2 observa-se um leve decréscimo (~50%). Igualmente, observa-se que com a razão de 0,5 de AlCl_3 a glicose foi convertida significativamente para (44%), mas o HMF não foi formado, indicando a formação de subprodutos ou decomposição da glicose.

Da mesma forma, observa-se que em condições comparáveis, o AlCl_3 foi mais seletivo para a formação do HMF a partir da glicose do que o HCl (confirmado pelos dados de rendimento), levando igualmente a propor que o HCl foi responsável pela conversão da glicose em grande quantidades de produtos húmicos em comparação à frutose, o que se reflete nas baixas seletividades em HMF registradas.

Wang *et al.* estudaram a conversão da glicose e observaram que a esse processo ocorre mais facilmente em sistemas com alta acidez, pois as taxas mais baixas foram encontradas para o sistema reacional com pH 5,5. Os ácidos de Lewis desempenham um papel fundamental nas reações de desidratação em meio aquoso. Em nosso estudo pode-se confirmar essa afirmação, pois o AlCl_3 exerceu melhor desempenho catalítico na desidratação da glicose do que o HCl, conforme o aumento significativo da seletividade em HMF.^[128]

Outra hipótese para explicar o baixo rendimento em HMF nos processos de conversão da glicose em presença de ácido de Brønsted (ausência de um catalisador de isomerização) pode estar relacionada ao caminho direto de desidratação da glicose em HMF que se encaminha na presença de ácidos minerais, sem que ocorra a etapa de formação da frutose, conforme descrito na literatura.^[102,129] Embora os ácidos de Lewis com metal halogenado sejam considerados como inativos em água, nossos resultados relacionados ao AlCl_3 estão de acordo com os obtidos por Fringuelli *et al.* que demonstraram que AlCl_3 , TiCl_4 e SnCl_4 são ativos em sistemas aquosos.^[130,131]

Os resultados de conversão da sacarose e rendimento em HMF mostrados na Tabela 5.9 mostram que o HCl e o AlCl_3 apresentaram um comportamento parecido, mas com o HCl como catalisador um rendimento em

HMF maior foi obtido (68%) quando comparado ao melhor rendimento obtido com o AlCl_3 (60%). De modo geral, em tempos iguais de reação as seletividades obtidas com HCl foram sempre superiores do que as obtidas com AlCl_3 .

Além do HCl ser mais ativo em termos de seletividade em HMF do que o AlCl_3 , a comparação dos dados de conversão mostra que quando a razão catalisador/sacarose foi 0,05 para o HCl, a sacarose não foi convertida, enquanto que com a mesma razão com AlCl_3 a conversão da sacarose (34%) foi iniciada sem a formação de HMF.

Assim, pode-se entender que o HCl foi melhor catalisador do que o AlCl_3 . Adicionalmente, os resultados evidenciam que mesmo com o aumento da proporção de catalisador em relação à sacarose (0,15 e 0,2) não houve conversão completa da sacarose, independente do catalisador empregado. Para o AlCl_3 a conversão aumentou consideravelmente, de 81 para 93%, mas esses resultados indicam que nessas condições houve a formação de subprodutos em função da seletividade e do rendimento não aumentarem. Conforme citado por Wang *et al.* os ácidos de Lewis facilitam a formação tais subprodutos e nossos experimentos demonstram que o ácido de Brønsted (HCl) dificulta a formação desses subprodutos, permitindo obter o HMF com alta seletividade (100%) mesmo com o aumento da quantidade de catalisador em relação ao açúcar.^[128] No caso presente, o excesso de HCl na presença do LI não ocasionou a diminuição no rendimento do HMF.

Em conclusão, observa-se que conforme mencionado na literatura, ácidos de Brønsted apresentaram melhor atividade catalítica na desidratação da frutose do que os ácidos de Lewis e, com isso, acredita-se que toda ou grande parte da frutose proveniente da hidrólise da sacarose foi transformada em HMF.^[128] Outro ponto a ser considerado em relação ao melhor comportamento catalítico do HCl é que este catalisador apresentou maior acidez se comparado ao AlCl_3 , facilitando a etapa de hidrólise da sacarose em frutose e glicose para então obter o HMF.^[59]

A partir dos experimentos realizados nesse trabalho, observa-se que se obteve o HMF, utilizando como material de partida a sacarose, com rendimentos superiores para o HCl do que para o AlCl_3 . Esperava-se que o HCl

apresentaria um melhor desempenho na formação do HMF a partir da sacarose, fato que pode ser confirmado. Os rendimentos obtidos foram semelhantes aos obtidos por Wang *et al.*, em que utilizaram um outro sistema reacional constituído por DMA (dimetilacetamida) como solvente e CrCl_3 como catalisador (rendimento de 66%), sistema que emprega um solvente orgânico e um catalisador tóxico.^[128]

A vantagem em utilizar o método reacional estudado nesse trabalho associa-se ao emprego de um LI insolúvel em água que favorece a separação do HMF formado usando água como solvente de extração e, também, ao fato de utilizar catalisadores considerados menos tóxicos e com menor custo quando comparado ao CrCl_3 .

5.1.2.2.4. *Influência da quantidade de açúcar*

Apresentando como foco deste trabalho a obtenção de HMF a partir da conversão de açúcares, resolveu-se verificar o efeito da proporção de açúcar em relação ao LI $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$, uma vez que, concentrações mais elevadas de matéria-prima tornaria o processo industrial mais econômico. Para as reações com AlCl_3 , usou-se a temperatura de 100 °C e um tempo reacional de 240 minutos para a frutose, 140 °C e 120 minutos para a glicose, 120 °C e 120 minutos para a sacarose. Com o HCl foram conduzidas a 110 °C e 60 minutos para a frutose, 140 °C e 60 minutos para a glicose, 100 °C e 120 minutos para a sacarose. A razão mássica de açúcar/LI testadas foram: 0,05; 0,1; 0,15 e 0,2. O conjunto de resultados é apresentado na Tabela 5.10.

A Figura 5.13 apresenta os resultados de seletividade em HMF extraídos da Tabela 5.10 correspondentes ao uso dos dois catalisadores com diferentes razões mássicas de açúcar no meio reacional. Esses resultados permitem observar que quando AlCl_3 foi empregado utilizando a razão mássica de 0,05 houve a conversão da frutose de 24% com uma seletividade de 100%, enquanto para a mesma condição com HCl não se observou a conversão da frutose.

Tabela 5.10: Influência da razão mássica de açúcar/LI na produção de HMF, empregando HCl e AlCl₃ como catalisadores.

Açúcar	M _{açúcar} /m _{LI} (g/g)	HCl ^(a)			AlCl ₃ ^(b)		
		% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF	% Conv.	% Sel. HMF	% Rend. HMF
Frutose	0,05	0	0	0	24	98	24
Frutose	0,1	100	90	90	100	82	82
Frutose	0,15	83	86	71	100	64	64
Frutose	0,2	84	81	68	84	65	55
Glicose	0,05	51	13	7	42	0	0
Glicose	0,1	85	33	28	77	62	47
Glicose	0,15	38	0	0	100	21	21
Glicose	0,2	50	8	4	100	32	32
Sacarose	0,05	44	100	44	40	0	0
Sacarose	0,1	68	100	68	81	69	56
Sacarose	0,15	75	89	66	91	43	39
Sacarose	0,2	72	82	59	84	57	48

Condições de síntese: 4 g líquido iônico, 2 mL água, AlCl₃ ou HCl (m/m). (a) 110 °C, 60 min, 10% catalisador (frutose); 140 °C, 60 min e 20% catalisador (glicose); 100 °C, 120 min e 15% catalisador (sacarose). (b) 100 °C, 240 min, 10% catalisador (frutose); 140 °C, 120 min e 10% catalisador (glicose); 120 °C, 120 min e 10% catalisador (sacarose).

Quando o AlCl₃ foi utilizado, a medida que a conversão da frutose aumentou a seletividade em HMF diminuiu indicando a formação crescente de subprodutos com o aumento da conversão. Um comportamento bem diferente foi observado quando HCl foi usado, mesmo com altas conversões da frutose, pois altas seletividades em HMF em torno de 80% foram obtidas. Esse comportamento traduz um excelente comportamento do meio reacional empregando HCl, ou seja, mesmo aumentando a proporção de frutose se obtém boas conversões e seletividades.

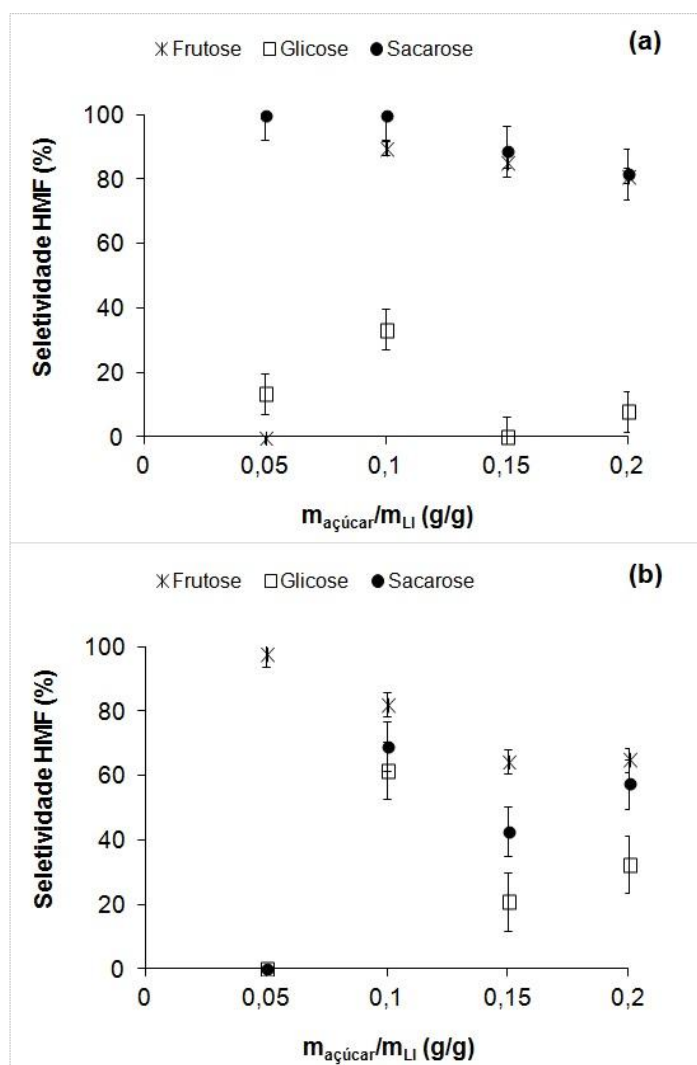


Figura 5.13: Influência da razão mássica de açúcar/LI seletividade em HMF utilizando como catalisador **(a)** HCl **(b)** AlCl₃. Condições reacionais: 4 g LI, 2 mL água; 10% AlCl₃ (m/m) a 100 °C e 240 min; 10% HCl (m/m) a 110 °C e 60 min.

Os maiores rendimentos em HMF encontrado foram de 82% (AlCl₃) e 90% (HCl) ao utilizar a razão 0,1 de frutose. Esses valores diminuiram para 55% (AlCl₃) e 68% (HCl) quando a razão de frutose/LI do meio reacional foi 0,2.

Esse mesmo comportamento relacionado ao aumento da concentração inicial de frutose foi observado por Qi *et al.* que observaram a diminuição no rendimento em HMF em sistemas com concentrações acima de 10% em peso de frutose (razão 0,1). A diminuição do rendimento em HMF foi atribuído às reações paralelas que podem ocorrer entre a frutose e o HMF, favorecendo

assim, a produção de compostos húmicos.^[78]

Baseando-se nos resultados apresentados nota-se que aumentando a quantidade de glicose, a sua conversão aumentou progressivamente, isso para ambos catalisadores. No intervalo de 0,1 a 0,2 de glicose/LI os rendimentos em HMF diminuíram significativamente. Da mesma forma foi para a razão 0,1 de glicose/LI em que se obteve para os dois sistemas catalíticos a melhor seletividade em HMF, sendo que o AlCl_3 foi o melhor catalisador. Essas informações levam a propor que com o aumento da concentração da glicose, a formação de subprodutos foi favorecida. Adicionalmente, o poder maior de isomerização da glicose em frutose utilizando o AlCl_3 foi novamente evidenciado para esse conjunto de experimentos.

Ramli *et al.* atribuem o aumento da conversão da glicose aos sítios ativos disponíveis sob as condições reacionais aplicadas e a diminuição do rendimento em HMF ao aumento da quantidade de glicose que favorece a provável formação de subprodutos húmicos no sistema reacional.^[102] Segundo Qi *et al.* a formação de húmicos pode ocorrer a partir da combinação do açúcar com o HMF, especialmente em sistemas aquosos.^[78]

Os resultados de conversão da sacarose e seletividade em HMF correspondentes ao uso dos dois catalisadores com diferentes razões mássicas de sacarose no meio reacional permitiu observar que quando o HCl foi empregado utilizando a razão mássica de 0,05, houve conversão deste açúcar de 44% com uma seletividade de 100%, enquanto para a mesma condição com o AlCl_3 houve conversão de 40%, mas o HMF não foi formado.

Nos sistemas em que o AlCl_3 foi usado, a medida que a conversão aumentou, a seletividade em HMF diminuiu, indicando a formação de subprodutos com o aumento da conversão. Para o HCl o mesmo comportamento foi observado em relação à conversão da sacarose, mas com a vantagem que altas seletividades em HMF foram obtidas, acima de 80%. Esse desempenho demonstra um excelente comportamento do meio reacional, ou seja, mesmo aumentando a proporção de sacarose é possível obter boas conversões e seletividades.

O maior rendimento em HMF encontrado foi de 56% (AlCl_3) e 68%

(HCl) ao utilizar a razão 0,1 de sacarose/LI, mas esses valores se reduzem para 48% (AlCl_3) e 59% (HCl) quando o meio reacional contém a razão 0,2 de sacarose/LI. Conforme citado para a frutose e glicose, esse comportamento em relação à redução do rendimento pode ser atribuída às reações paralelas que podem ocorrer durante o processo, bem como, a produção de compostos húmicos.^[78]

5.1.2.3. Avaliação da Reutilização do $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ na formação do HMF

Considerando as propriedades específicas dos carboidratos a reutilização do líquido iônico utilizado neste trabalho foi testada para a frutose e com o catalisador HCl. Os resultados relacionados à conversão da frutose e rendimento em HMF foram obtidos pelas análises cromatográficas dos produtos de 4 ciclos operacionais. Os resultados encontrados são representados na Figura 5.14. A metodologia e as condições reacionais para esse estudo estão descritas na seção 4.2.3.

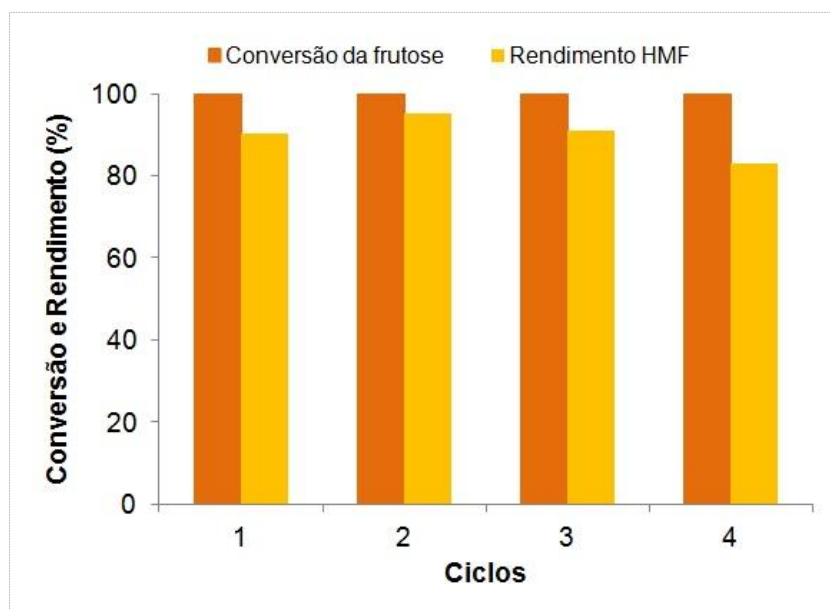


Figura 5.14: Influência da reutilização do LI na conversão da frutose e rendimento em HMF. Condições reacionais: 4 g LI, 0,4 g frutose, 2 mL de H_2O , 10 % HCl (m/m), 60 min e 110 °C.

Os resultados mostram que com a reutilização do LI a conversão da frutose se manteve em 100% nos 4 ciclos operacionais. Nos 3 primeiros ciclos não houve alteração no percentual do rendimento em HMF. No último ciclo o LI perdeu levemente sua atividade em função da redução do rendimento de ~90% para 83%.

Li *et al.* realizaram um estudo de reutilização do líquido iônico ProCl na síntese do HMF a partir da frutose e observaram que a reciclagem do ProCl exibiu reatividade praticamente constante no que diz respeito ao rendimento em HMF (~70%) em cinco ciclos. Nossos resultados estão de acordo aos descritos na literatura.^[86] Comparando os resultados relacionados ao ciclo do C₁₀MI.CF₃SO₃ ao sistema estudado por Li *et al.*, nosso sistema apresentou melhor desempenho em sintetizar o HMF, pois mesmo após 4 ciclos obteve-se o HMF com rendimento superior a 80%.

O C₁₀MI.CF₃SO₃, na presença de soluções aquosas, que solubilizam os açúcares e o HMF, forma um sistema bifásico. Esse, sob agitação, se torna em uma emulsão e nas interfaces das esferas da emulsão ocorrem as reações catalíticas que convertem os açúcares em HMF.

Baseando-se nos resultados obtidos com o LI C₁₀MI.CF₃SO₃, a seguir está proposto na Figura 5.15 um fluxograma simplificado ilustrando o uso desse LI e sua reciclagem num processo industrial de produção de HMF a partir da conversão de açúcares. Ao final da reação e após a parada da agitação, as duas fases se reformam, permitindo assim, por simples decantação separar o HMF do líquido iônico. Subsequente à etapa de separação o LI poderá ser reciclado e o HMF em solução aquosa ser diretamente submetido às reações como, por exemplo, a oxidação do HMF em FDCA que é utilizado na produção de polímeros.

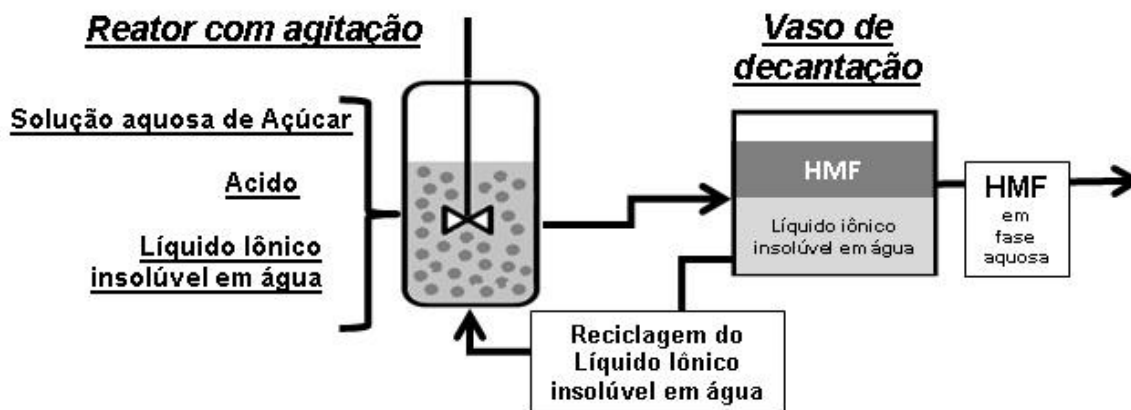


Figura 5.15: Processo industrial para produção do HMF utilizando $C_{10}MI.CF_3SO_3$.

O processo descrito que emprega o líquido iônico $C_{10}MI.CF_3SO_3$ permite desenvolver um processo mais econômico e sustentável, pois possibilita a reciclagem do LI, para a produção de HMF a partir da biomassa sem precisar do uso de solventes orgânicos para separar o HMF do meio reacional.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, avaliou-se a conversão de açúcares para a produção de HMF empregando diferentes líquidos iônicos (LIs) associados ao HCl ou AlCl_3 (catalisador).

Em relação aos resultados obtidos com os LIs baseados em cloretos de imidazólio, observou-se que o sistema catalítico empregado, HCl ou AlCl_3 com o $\text{C}_n\text{MI.Cl}$ ($n = 4, 8, 10$ e 12), foi eficiente para produzir o HMF a partir da frutose com altos rendimentos ($>90\%$).

Ao utilizar a glicose como material de partida, os sistemas reacionais não se mostraram tão eficientes devido à baixa capacidade em isomerizar glicose em frutose, o que prejudica a reação de desidratação que leva ao HMF. Dentre esses LIs, o $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ foi o mais eficiente na formação do HMF a partir da glicose para ambos catalisadores, indicando que os LIs da família imidazólio com cadeia alifática maior são mais promissores para converter em HMF. Esse resultado pode ser relacionado aos valores de constante de acidez Brønsted-Lowry (K_a) medidos para o conjunto de LIs.

Entre os LIs à base de cloreto de imidazólio testados, o $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ foi o que apresentou maior K_a em relação à água ($K_a = 8,33 \cdot 10^{-7}$), enquanto os demais LIs apresentaram K_a entre $1,49 \cdot 10^{-18}$ e $4,57 \cdot 10^{-17}$. O valor de K_a para o $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ pode estar associado ao seu desempenho diferenciado quando comparado com os demais LIs da mesma família.

Baseando-se nos resultados obtidos, é possível propor que o $\text{C}_{12}\text{MI.Cl}$ atua como solvente e co-catalisador no processo de conversão de açúcares em HMF, pois na ausência de catalisador a reação foi iniciada devido à sua

provável força ácida. Já o $C_4MI.Cl$, o $C_8MI.Cl$ e o $C_{10}MI.Cl$ provavelmente atuam somente como solvente no meio reacional, porque na ausência de HCl ou $AlCl_3$ não houve conversão dos açúcares.

Como inovação tecnológica desse trabalho, foi desenvolvido um processo de conversão da glicose, da frutose e da sacarose empregando como meio reacional o LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$ composto altamente hidrofóbico. Nesse estudo foi utilizado como catalisador o HCl ou o $AlCl_3$. Também, foram avaliadas a influência da temperatura do sistema, o tempo reacional, a razão mássica entre o catalisador e o açúcar e a razão mássica entre o açúcar/LI.

Em relação à atividade catalítica do $C_{10}MI.CF_3SO_3$ pode-se notar que na ausência deste LI, o processo de conversão da frutose, a glicose e sacarose não foi iniciado e, conseqüentemente, o HMF não foi formado.

Os catalisadores testados, HCl e $AlCl_3$, mostraram-se eficientes em hidrolisar a sacarose em frutose e glicose, mesmo na ausência do $C_{10}MI.CF_3SO_3$, devido à força ácida associada a eles.

Pode-se notar que o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico na conversão da frutose e no rendimento em HMF foi o HCl, obtendo-se rendimento de 90%. Utilizando-se o catalisador $AlCl_3$ na desidratação da frutose, o rendimento máximo obtido foi de 82%, indicando que este catalisador é menos eficiente no processo de desidratação quando comparado ao HCl. As variáveis que apresentaram melhor desempenho com o HCl foram: razão mássica entre a frutose/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ 0,1, 10% HCl (m/m), 110 °C e 60 minutos. Utilizando-se o $AlCl_3$, a razão mássica entre a frutose e o LI foi de 0,1, 10% $AlCl_3$ (m/m), 100 °C e 240 minutos.

Nas reações de conversão da glicose utilizando o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ o catalisador $AlCl_3$ apresentou melhor eficiência no rendimento em HMF e na conversão deste açúcar devido à facilidade de isomerizar a glicose em frutose. As variáveis reacionais foram: razão mássica entre a glicose/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ igual a 0,1, 10% $AlCl_3$ (m/m), 140 °C e 120 minutos (rend. HMF 47% e sel. HMF 62%). Para o HCl a condição reacional que apresentou melhor desempenho foi: razão mássica entre a glicose/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ de 0,1, 20% HCl (m/m), 140 °C e 60 minutos (rend. HMF 28% e sel. HMF 33%).

O rendimento em HMF a partir da sacarose mostrou-se intermediário ao da frutose e glicose, sendo necessário o mesmo tempo reacional (120 minutos) para os dois sistemas testados nos processos reacionais, o $C_{10}MI.CF_3SO_3/HCl$ e o $C_{10}MI.CF_3SO_3/AlCl_3$. Nos processos de conversão da sacarose utilizando o $C_{10}MI.CF_3SO_3$ o catalisador HCl foi o que apresentou ser mais eficiente na formação de HMF. Já o $AlCl_3$ mostrou-se mais eficiente na conversão da sacarose, mas não de forma seletiva, pois o rendimento relacionado foi inferior ao obtido com HCl. As variáveis reacionais foram: razão mássica entre a sacarose/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ de 0,1, 10% $AlCl_3$ (m/m), 120 °C e 120 minutos (rend. HMF 56% e sel. HMF 69%). Para HCl a condição reacional que apresentou melhor desempenho foi: razão mássica entre a sacarose/ $C_{10}MI.CF_3SO_3$ de 0,1, 15% HCl (m/m), 100 °C e 120 minutos (rend. HMF 68% e sel. HMF 100%).

De forma geral, a utilização do LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$ mostrou-se bastante promissora na produção do HMF com altos rendimentos e sem o emprego de solventes orgânicos para que fosse isolado o HMF, evitando a formação de resíduos orgânicos, reduzindo custos industriais e tornando o processo ambientalmente sustentável.

Um dos principais fatores que contribuiu para o desenvolvimento desse processo tecnológico está associado à hidrofobicidade do LI $C_{10}MI.CF_3SO_3$, pois quando esse LI é empregado, um sistema bifásico (LI/fase aquosa) é formado e o HMF produzido se encontra na fase aquosa, podendo ser facilmente removido do meio reacional após decantação, evitando assim o uso de solventes orgânicos. A elevada acidez desse LI também contribuiu para a obtenção do HMF.

No estudo de reutilização deste LI foram obtidos resultados satisfatórios, pois a conversão da frutose foi total para todos os 4 ciclos operacionais. Nos 3 primeiros ciclos praticamente não houve alteração no rendimento do HMF (~90%). No último ciclo testado o rendimento em HMF diminuiu levemente (83%), diminuição atribuída ou a erros experimentais ou à diminuição na atividade catalítica do sistema.

Através dos resultados obtidos, conclui-se que o sistema bifásico ($C_{10}MI.CF_3SO_3$ /fase aquosa) associado a um catalisador ácido, por exemplo,

HCl ou AlCl_3 , corresponde a um sistema alternativo a ser aplicado em processos industriais para, a partir de açúcares oriundos da biomassa, obter o HMF. Esse sistema é mais econômico quando comparado com os equivalentes descritos na literatura e é sustentável.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se avaliar a hidrofobicidade do LI $\text{C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ com maior precisão. Após, realizar o processo de produção do HMF empregando outros substratos como a inulina, celulose, amido, maltose, entre outros, empregando outros catalisadores (sais inorgânicos e ácidos de Lewis).

Para favorecer a aplicação industrial desse processo de produção do HMF desenvolvido nesse estudo, é de grande importância desenvolver um processo eficiente de oxidação do HMF de baixo custo para posterior produção de polímeros.

7. REFERÊNCIAS

- [1] MOREAU, C.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymer. *Top. Catal.* **2004**, 27, 11.
- [2] VEREVKIN, S.P.; EMEL'YANENKO, V.N.; STEPURKO, E.N.; RALYS, R.V.; ZAITSAU, D.H.; Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 10087.
- [3] MEHTA, R.; KUMAR, V.; BHUNIA, H.; UPADHYAY J., S. N.; Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **2005**, 45, 325.
- [4] ARISTIZÁBAL, V.M.; GÓMEZ, A.P.; CARDONA, C.A.A.; Biorefineries based on coffee cut-stems and sugarcane bagasse: Furan-based compounds and alkanes as interesting products. *Bioresour. Technol.*, **2015**, 196, 480.
- [5] ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A.; Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- [6] TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S.; Microreactor Process for the Optimized Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural: A promising building block obtained by catalytic dehydration of fructose. *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32(11), 1815.
- [7] HOFFMANN, B.; SZKLO, S.A.; SCHAEFFER, R.; An evaluation of the techno-economic potential of co-firing coal with woody biomass in thermal power plants in the south of Brazil. *Biomass Bioenergy*, **2012**, 45, 295.
- [8] GANDINI, A.; Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules*, **2008**, 41(24), 9491.
- [9] WOLF, F.F.; FRIEDEMANN, N.; FREY, H.; Poly(lactide)-block-Poly(HEMA) Block Copolymers: An Orthogonal One-Pot Combination of ROP and ATRP, Using a Bifunctional Initiator. *Macromolecules*, **2009**, 42, 5622.
- [10] PUTTEN, R.J.; WAAL, J.C.; JONG, E.; RASRENDRA, C.B.; HEERES, H.J.; VRIES, J.G.; Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform chemical Made from Renewable Resources. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1499.

-
- [11] ZHAO, J.; ZHOU, C.; HE, C.; DAI, Y.; JIA, Y.; YANG, Y.; Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. *Catal. Today*, **2016**, 264, 123.
- [12] TONG, X.; MA, Y.; LI, Y.; Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Appl. Catal., A*, **2010**, 385, 01.
- [13] ROSATELLA, A.A.; SIMEONOV, S.P.; FRADE, R.F.M.; AFONSO, C.A.M.; 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem.*, **2011**, 13, 754.
- [14] SU, Y.; BROWN, H.M.; HUANG, X.; ZHOU, X-d.; AMONETTE, J.E.; ZANG, Z.C.; Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Appl. Catal., A*, **2009**, 361, 117.
- [15] MOSNACEK, J.; MATYJASZEWSK, K.; Atom Transfer Radical Polymerization of Tulipalin A: A Naturally Renewable Monomer. *Macromolecules*, **2008**, 41, 5509.
- [16] COATES, G.W.; HILLMYER, M.A.; A Virtual Issue of Macromolecules: "Polymers from Renewable Resources". *Macromolecules*, **2009**, 42, 7987.
- [17] TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J.N.; LU, G.Q.M.; A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2010**, 14, 166.
- [18] Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, disponível em <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32003L0030> (acesso em 19/10/2015).
- [19] SHIH, C.J.; SMITH, E.A.; Determination of glucose and ethanol after enzymatic hydrolysis and fermentation of biomass using Raman spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 653, 200.
- [20] SANTOS, M.F.R.F.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M.A.P.G.; Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. *Economia e Energia*, **2011**, 82, 14.
- [21] GARLOTTA, D.; A literature review of poly(lactic acid). *J. Polym. Environ.*, **2001**, 9(2), 63.
- [22] JIANG, X.; SMITH, M.R.; BAKER, G.L.; Water-Soluble Thermoresponsive Polylactides. *Macromolecules*, **2008**, 41, 318.
- [23] CONN, R.E.; KOLSTAD, J.J.; BORZELLECA, J.F.; DIXLER, D.S.; FILER,

L.J.J.; LADU, B.N.J.; PARIZA, M.W.; Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a foodcontact polymer. *Food Chem. Toxicol.*, **1995**, 33, 273.

[24] BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H.; Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers. Manage.*, **2009**, 50, 3147.

[25] REN, N.; WANG, A.; CAO, G.; XU, J.; GAO, L.; Bioconversion of lignocellulosic biomass to hydrogen: Potential and challenges. *Biotechnol. Adv.*, **2009**, 27, 1051.

[26] SHEN, D.K.; GU, S.; The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100, 6496.

[27] SINGH, S.; SIMMONS, B.A.; VOGEL, K.P.; Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass. *Biotechnol. Bioeng.*, **2009**, 104, 68.

[28] AMARAL, L.; *A Química*; Edições Loyola: São Paulo, **1995**, p.17.

[29] ATKINS, P.; JONES, L.; *Princípios de Química*; Bookman: Nova Iorque, **1999**, p.901.

[30] FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 623.

[31] CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A.; Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.

[32] TUNDO, P.; PEROSA, A.; ZECCHINI, F.; *Methods and reagents for Green chemistry. An Introduction*. Wiley-Interscience: New Jersey, **2007**, p.33.

[33] STRYER, L.; TYMOCZKO, J. L.; BERG, J. M.; *Bioquímica*. Guanabara Koogan S. A.: Rio de Janeiro, **2004**, p.313.

[34] FERREIRA, V.F.; SILVA, F.C.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. *Quim. Nova*, **2013**, 36, 1514.

[35] CRISCI, A.J.; TUCKER, M.H.; DUMESIC, J.A.; SCOTT, S.L.; Bifunctional solid catalysts for the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Top. Catal.*, **2010**, 53, 1185.

[36] ANGYAL, S.J.; The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformation and related reactions. *Top. Curr. Chem.*, **2001**, 215, 1.

-
- [37] ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J.A.; DAVIS, M.E.; Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8954.
- [38] STRAATSMA, J.; VELLENGA, K.; WILT, H.G.J.; JOOSTEN, G.E.H.; Isomerization of Glucose to Fructose. 2. Optimization of reaction conditions in the production of high fructose syrup by isomerization of glucose catalyzed by a whole cell immobilized glucose isomerase catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1983**, 22, 356.
- [39] SARAVANAMURUGAN, S.; PANIAGUA, M.; MELERO, J.A.; RIISAGER, A.; Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5246.
- [40] BARREIROS, R.C.; BOSSOLAN, G.; TRINDADE, C.E.P.; Fructose in humans: metabolic effects, clinical utilization, and associated inherent errors. *Rev. Nutr.*, **2005**, 18, 377.
- [41] FABER, M.O.; Isomerização enzimática de glicose a frutose em biorreator de leito fixo alimentado continuamente. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2011**.
- [42] WANG, T.; NOLTE, M.W.; SHANKS, B.H.; Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chem.*, **2014**, 16, 548.
- [43] HU, L.; ZHAO, G.; HAO, W.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L.; LIU, S.; Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes. *RSC Adv.*, **2012**, 2, 11184.
- [44] LE COUTEUR, P.; BURRESON, J.; *Os botões de Napoleão*. Jorge Zahar Editor: Rio de Janeiro, **2006**, p.54.
- [45] FERREIRA, V.F.; SILVA, F.C.; PERRONE, C.C.; Sacarose no laboratório de química orgânica de graduação. *Quim. Nova*, **2001**, 24, 905.
- [46] LEWKOWSKI, J.; Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *ARKIVOC (Zurich, Switz.)*, **2001**, (i), 17.
- [47] Sigma Aldrich, disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/>

5hydroxymethylfurfural126116747011?lang=pt®ion=BR (acesso em 12/05/2016).

[48] HAYES, D.J.; ROSS, J.; HAYES, M.H.B.; FITZPATRICK, S.; The biofine process: Production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks. Biorefinery, disponível em http://www.carbolea.ul.ie/files/HFHR_Chapter%204_FINAL.pdf (acesso 13/05/2016)

[49] PARTENHEIMER, W.; GRUSHIN, V.V.; Synthesis of 2,5-diformylfuran and furan-2,5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal-bromide catalysts *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, 343, 102.

[50] STAHLBERG, T.; EYJÓLFSDÓTTIR, E.; GORBANEV, Y.Y.; SÁDABA, I.; RIISAGER, A.; Aerobic oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with solid ruthenium hydroxide catalysts. *Catal Lett*, **2012**, 142, 1089.

[51] SAHA, B.; DUTTA, S.; ABU-OMAR, M.M.; Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 79.

[52] BOISEN, A.; CHRISTENSEN, T.B.; FU, W.; GORBANEV, Y.Y.; HANSEN, T.S.; JENSEN, J.S.; KLITGAARD, S.K.; PEDERSEN, S.; RIISAGER, A.; STAHLBERG, T.; WOODLE, J.M.; Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2009**, 87, 1318.

[53] CRISCI, A.J.; TUCKER, M.H.; DUMESIC, J.A.; SCOTT, S.L.; Bifunctional Solid Catalysts for the Selective Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Scott. *Top Catal*, **2010**, 53, 1185.

[54] 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*, **2011**, 4, 131.

[55] CHUN, J.A.; LEE, J.W.; YI, Y.B.; HONG, S.S.; CHUNG, C.H.; Catalytic production of hydroxymethylfurfural from sucrose using 1-methyl-3-octylimidazolium chloride ionic liquid. *Korean J. Chem. Eng.*, **2010**, 27, 930.

[56] ANTAL Jr., M.J.; MOK, W.S.L.; RICHARDS, G.N.; Four-carbon model compounds for the reactions of sugars in water at high temperature. *Carbohydr. Res.*, **1990**, 199, 111.

-
- [57] NEWTH, F.H.; The formation of furan compounds from hexoses. *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1951**, 6, 83.
- [58] JAMES, O.O.; MAITY, S.; USMAN, L.A.; AJANAKU, K.O.; AJANI, O.O.; SIYANBOLA, T.O.; SAHU, S.; CHAUBEY, R.; Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 1833.
- [59] VAN PUTTEN, R.-J.; SOETEDJO, J.N.M.; PIDKO, E.A.; VAN DER WAAL, J.C.; HENSEN, E.J.M.; JONG, E.; HEERES, H.J.; Dehydration of different ketoses and aldoses to 5-hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1681.
- [60] STAHLBERG, T.; RODRIGUEZ, S. R.; FRISTRUP, P.; RIISAGER, A.; Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 1456.
- [61] ZHAO, H.; HOLLADAY, J.E.; BROWN, H.; ZHANG, Z.C.; Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, **2007**, 316(5831), 1597.
- [62] CARLINI, C.; PATRONO, P.; GALLETTI, A.M.R.; SBRANA, G.; Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydrations to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 275, 111.
- [63] HANSEN, T.S.; MIELBY, J.; RIISAGER, A. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Green Chem.*, **2011**, 13, 109.
- [64] NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M.; Nb₂O₅.nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid Sites. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4224.
- [65] KITANO, M.; NAKAJIMA, K.; KONDO, J.N.; HAYASHI, S.; HARA, M.; Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6622.
- [66] 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*, **2012**, 3, 212.

-
- [67] DUMESIC, J.A.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHEEDA, J.N.; Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor (Wisconsin). *US2008/0033188A1*, 07 fev. **2008**.
- [68] 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. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32, 119.
- [69] CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A.; An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catal. Today*, **2007**, 123, 59.
- [70] MENDONÇA, A.D.M.; SIQUEIRA, P.M.; SOUZA, M.M.V.M.; PEREIRA Jr., N.; Optimization of production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose in a water: acetone biphasic system. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32(2), 501.
- [71] OKANO, T.; QIAO, K.; BAO, Q.; TOMIDA, D.; HAGIWARA, H.; YOKOYAMA, C.; Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in an aqueous acetonitrile biphasic system in the presence of acidic ionic liquids. *Appl. Catal., A*, **2013**, 451, 01.
- [72] ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J.N.; DUMESIC, J.A.; Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, **2006**, 312, 1933.
- [73] LOURVANIJ, K.; RORRER, G.L. ; Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid-zeolite catalyst at 110-160 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 11.
- [74] RAMLI, N.A.S.; AMIN, N.A.S.; Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283, 150.
- [75] BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H.; Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-and supercritical acetone. *Green Chem.*, **2003**, 5, 280.
- [76] ESMAEILI, N.; ZOHURIAAN-MEHR, M.J.; BOUHENDI, H.; BAGHERI-MARANDI, G.; HMF synthesis in aqueous and organic media under ultrasonication, microwave irradiation and conventional heating. *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**, 33, 1964.

-
- [77] DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B.; Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. *Green Chem.*, **2011**, 13, 2859.
- [78] QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T.M.; SMITH JR, R.L.; Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating. *Green Chem.*, **2008**, 10, 799.
- [79] HANSEN, T. S.; WOODLEY, J. M.; RIISAGER, A. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose. *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, 2568.
- [80] ZHANG, Y.; DU, H.; QIAN, X.; CHEN, E.Y.X.; Ionic liquid–water mixtures: enhanced k_w for efficient cellulosic biomass conversion. *Energy Fuels*, **2010**, 24, 2410.
- [81] SOUZA, M.O.; Ionic liquids and catalysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2014**, 25, 2140.
- [82] LOZINSKAYA, E.I.; SHAPLOV, A.S.; VYGODSKII, Y.S.; Direct polycondensation in ionic liquids. *Eur. Polym. J.*, **2004**, 40, 2065.
- [83] ZHANG, Q.; ZHANG, S.; DENG, Y.; Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem.*, **2011**, 13, 2619.
- [84] HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D.; Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.*, **2001**, 3, 156.
- [85] JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A.A.H.; MAJER, V.; Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.*, **2006**, 8, 172.
- [86] LI, H.; YANG, S.; Catalytic transformation of fructose and sucrose to HMF with proline-derived ionic liquids under mild conditions. *Int. J. Chem. Eng.*, **2014**, 2014, 1.
- [87] LI, C.; ZHANG, Z.; ZHAO, Z.K.; Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50(38), 5403.

-
- [88] MARZIALETTI, T., SIEVERS, C., MUSIN, I., OLARTE, M. B. V., AGRAWAL, P. K., JONES, C. W. Acid-Catalyzed Conversion of Sugars and Furfurals in an IonicLiquid Phase. *Chem Sus Chem.*, **2009**, 2, 665.
- [89] QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T.M.; SMITH JR., R.L.; Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids. *Green Chem.*, **2009**, 11, 1327.
- [90] JADHAV, H.; TAARNING, E.; PEDERSEN, C.M.; BOLS, M.; Conversion of D-glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using zeolite in [Bmim]Cl or tetrabutylammonium chloride (TBAC)/CrCl₂. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 983.
- [91] LI, C.; ZHAO, Z.K.; WANG, A.; ZHENG, M.; ZHANG, T.; Production of 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids under high fructose concentration conditions. *Carbohydr. Res.*, **2010**, 345, 1846.
- [92] ZHANG, Y.; CHAN, J.Y.G.; Production of hydroxymethylfurfural. US Patent 2009/0313889 A1, **2009**.
- [93] SUN, X.; LIU, Z.; XUE, Z.; ZHANG, Y.; MU, T.; Extraction of 5-HMF from the conversion of glucose in ionic liquid [Bmim]Cl by compressed carbon dioxide. *Green Chem.*, **2015**, 17, 2719.
- [94] MAMO, W.; CHEBUDE, Y.; MÁRQUEZ-ÁLVAREZ, C.; DÍAZ, I.; SASTRE, E.; Comparison of glucose conversion to 5-HMF using different modified mordenites in ionic liquid and biphasic media. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 2766.
- [95] LANSALOT-MATRAS, C.; MOREAU, C.; Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 517.
- [96] D'ANNA, F.; MARULLO, S.; VITALE, P.; RIZZO, C.; LO MEO, P.; NOTO, R.; Ionic liquid binary mixtures: Promising reaction media for carbohydrate conversion into 5-hydroxymethylfurfural. *Appl. Catal., A*, **2014**, 482, 287.
- [97] QI, X., WATANABE, M., AIDA, T.M., SMITH JR., R.L. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1771.
- [98] WAGH, K.V.; BADGUJAR, K.C.; PATIL, N.M.; BHANAGE, B.M.; *Curr. Org. Chem.*, **2016**, 20, 736.

-
- [99] QU, Y.; LI, L.; WEI, Q.; HUANG, C.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.; XU, J.; One-pot conversion of disaccharide into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by imidazole ionic liquid. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 1-7.
- [100] MA, Y.; QING, S.; WANG, L.; ISLAM, N.; GUAN, S.; GAO, Z.; MAMAT, X.; LI, H.; ELI, W.; WANG, T.; Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a thermo-regulated and recyclable Brønsted acidic ionic liquid catalyst. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 47377.
- [101] TAO, F.R.; ZHUANG, C.; CUI, Y.Z.; XU, J.; Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO₃H-functionalized ionic liquids. *Chin. Chem. Lett.*, **2014**, 25, 757.
- [102] RAMLI, N.A.S.; AMIN, N.A.S.; A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, 407, 113.
- [103] MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L.; Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 253, 165.
- [104] QI, X.; WATANABE, M.; AIDAB, T.M.; SMITH, JR. R.L. Efficient one-pot production of 5-hydroxymethyl furfural from inuline in ionic liquid. *Green Chem.*, **2010**, 12, 1855.
- [105] YANG, Y.; LIU, W.; WANG, N.; WANG, H.; LI, W.; SONG, Z.; Effect of different ionic liquids on 5-Hydroxymethylfurfural preparation from glucose in DMA over AlCl₃: experimental and theoretical study. *Chin. J. Chem.*, **2015**, 33, 583.
- [106] HORVAT, J.; KLAIC, B.; METELKO, B.; SUNJIC, V.; Mechanism of levulinic acid formation. *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2111.
- [107] TSILOMELEKIS, G.; ORELLA, M.J.; LIN, Z.; CHENG, Z.; ZHENG, W.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D.G.; Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) derived humins. *Green Chem.*, **2016**, 18, 1983.
- [108] VAN ZANDVOORT, I.; WANG, Y.; RASRENDRA, C.B.; VAN ECK, E.R.H.; BRUIJNINCX, P.C.A.; HEERES, H.J.; WECKHUYSEN, B.M.; Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass

conversion: influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem*, **2013**, 6, 1745.

[109] SUMERSKII, I.V.; KRUTOV, S.M.; ZARUBIN, M.Y.; Humin-like substances formed under the conditions of industrial hydrolysis of wood. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2010**, 83, 320.

[110] PATIL, S.K.R.; HELTZEL, J.; LUND, C.R.F.; Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde. *Energy Fuels*, **2012**, 26, 5281.

[111] PATIL, S.K.R.; LUND, C.R.F.; Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural. *Energy Fuels*, **2011**, 25, 4745.

[112] VAN ZANDVOORT, I.; KOERS, E.J.; WEINGARTH, M.; BRUIJNINCX, P.C.A.; BALDUS, M.; WECKHUYSEN, B.M.; Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR. *Green Chem.*, **2015**, 17, 4383.

[113] AMARASEKARA, A.S.; WILLIAMS, L.D.; EBEDE, C.C.; Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study. *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 3021.

[114] TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S.; Microreactor for the optimized synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: a promising building block obtained from catalytic dehydration of fructose. *Carbohydr. Res.*, **2009**, 32, 1815.

[115] CHHEDA, J.N.; ROMÁNLESHOKOV, Y.; DUMESIC, J.A.; Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chem.*, **2007**, 9, 342.

[116] DUPONT, J.; CONSORTI, C.S.; SUAREZ, P.A.Z.; de SOUZA, R.F.; preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. *Org. Synth.*, **2002**, 79, 236.

[117] BRADLEY, A.E.; HARDACRE, C.; HOLBREY, J.D.; JOHNSTON, S.; MCMATH, S.E.J.; NIEUWENHUYZEN, M.; Small-angle x-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts. *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 629.

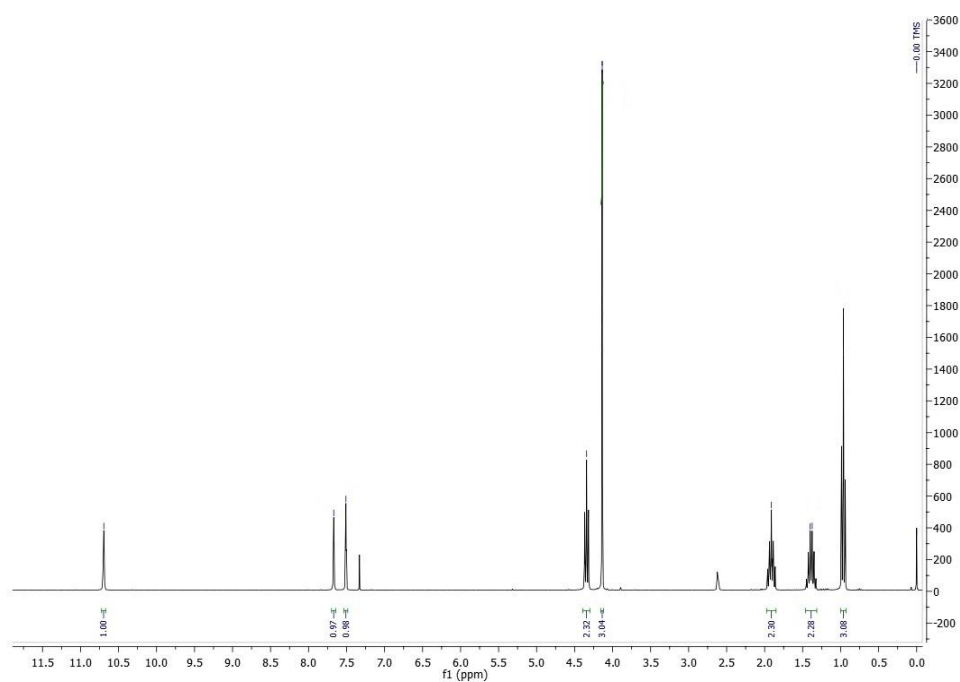
-
- [118] GELESKY, M.A.; Preparação e caracterização de nanopartículas de ródio(0) imobilizadas em líquidos iônicos: novo sistema para hidrogenação de aromáticos. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2004**.
- [119] ATKINS, P.; JONES, L.; *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, **2001**, p.521.
- [120] TONG, X.; LI, M.; YAN, N.; MA, Y.; DYSON, P. J.; LI, Y.; Defunctionalization of fructose and sucrose: Iron-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and sucrose. *Catal.Today*, **2011**, 175, 524.
- [121] PAGAN-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 an alkylphenol solvent . *ACS Catal.*, **2012**, 2, 930.
- [122] PESSONI, R.A.B.; OLMEDO, P.M.O.; CLEMENTE FILHA, A.C.; FIGUEIREDO-RIBEIRO, R.C.L.; produção de concentrados de frutose por inulinasas de *Penicillium janczewskii* e atividade sobre o nível de glicose plasmática em ratos diabéticos. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2004**, 24, 373.
- [123] EARLE, M.J.; SEDDON, K.R.; Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391.
- [124] YANG, Y.; HU, C.-W.; ABU-OMAR, M.M.; Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalyst in a biphasic solvent system. *Green Chem.*, **2012**, 14, 509.
- [125] WANG, C.; FU, L.; TONG, X.; YANG, Q.; ZHANG, W.; Efficient and selective conversion of sucrose to 5-hydroxymethylfurfural promoted by ammonium halides under mild conditions. *Carbohydr. Res.*, **2012**, 347, 182.
- [126] HUA, L.; SUNA, Y.; LINA, L.; LIU, S.; Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using double catalysts in ionic liquid. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2012**, 43, 718.
- [127] LIU, W.; HOLLADAY, J.; Catalytic conversion of sugar into hydroxymethylfurfural in ionic liquids. *Catal. Today*, **2013**, 200, 106.
- [128] WANG, T.; GLASPER, J.A.; SHANKS, B. H.; Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water. *Appl. Catal., A*, **2015**, 498, 214.

[129] ROBYT, J.F.; *Essentials of Carbohydrate Chemistry*. New York: Springer, **1998**, p. 48.

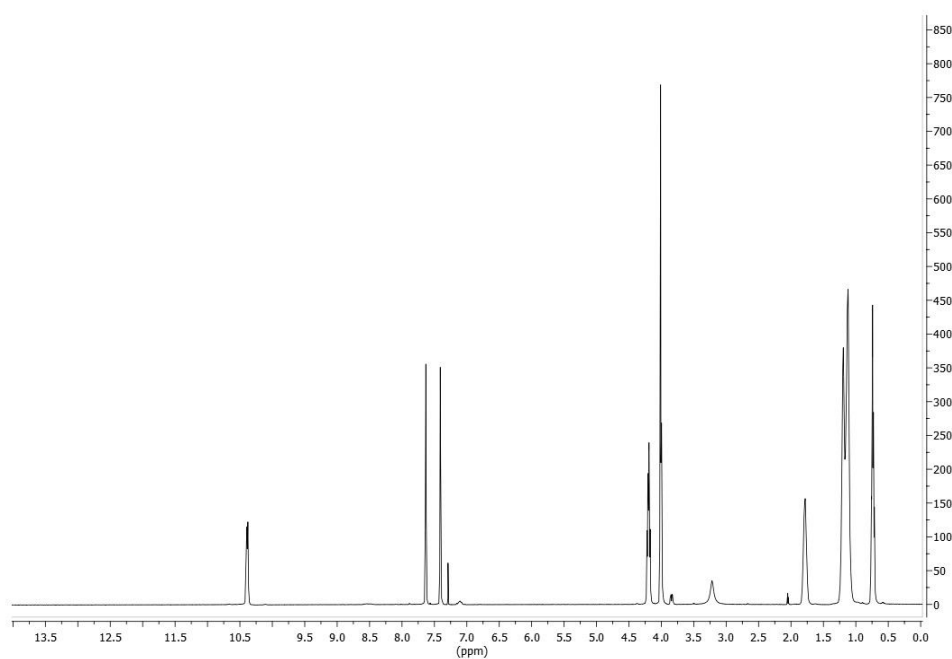
[130] FRINGUELLI, F.; PIZZO, F.; VACCARO, L.; AlCl₃ as an efficient Lewis acid catalyst in water. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 1131.

[131] FRINGUELLI, F.; PIZZO, F.; VACCARO, L.; Lewis-Acid catalyzed organic reactions in water. The case of AlCl₃, TiCl₄, and SnCl₄ believed to be unusable in aqueous medium. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4719.

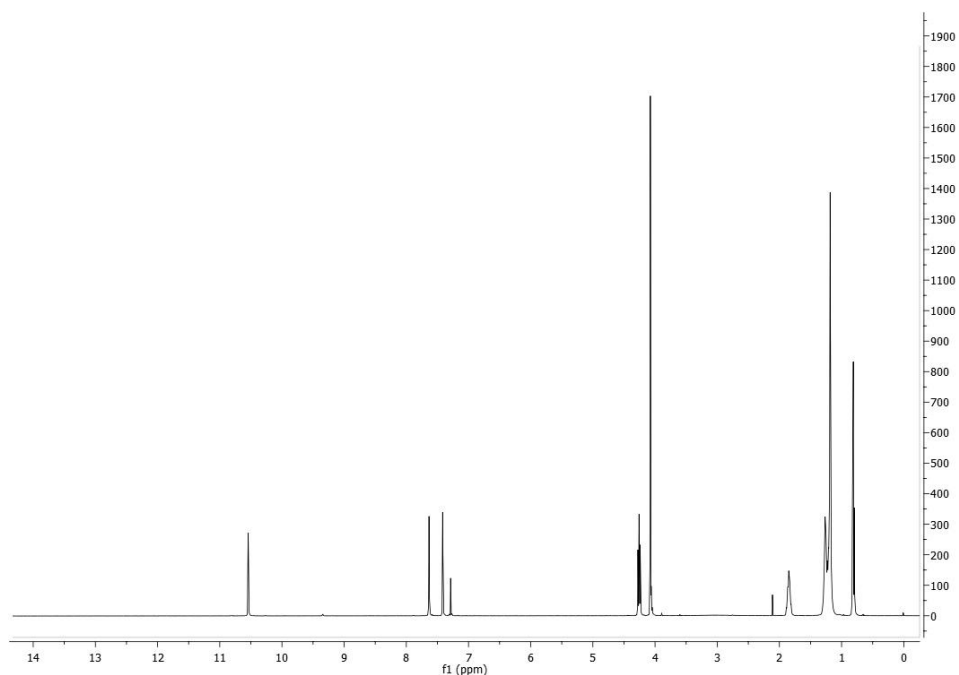
ANEXOS



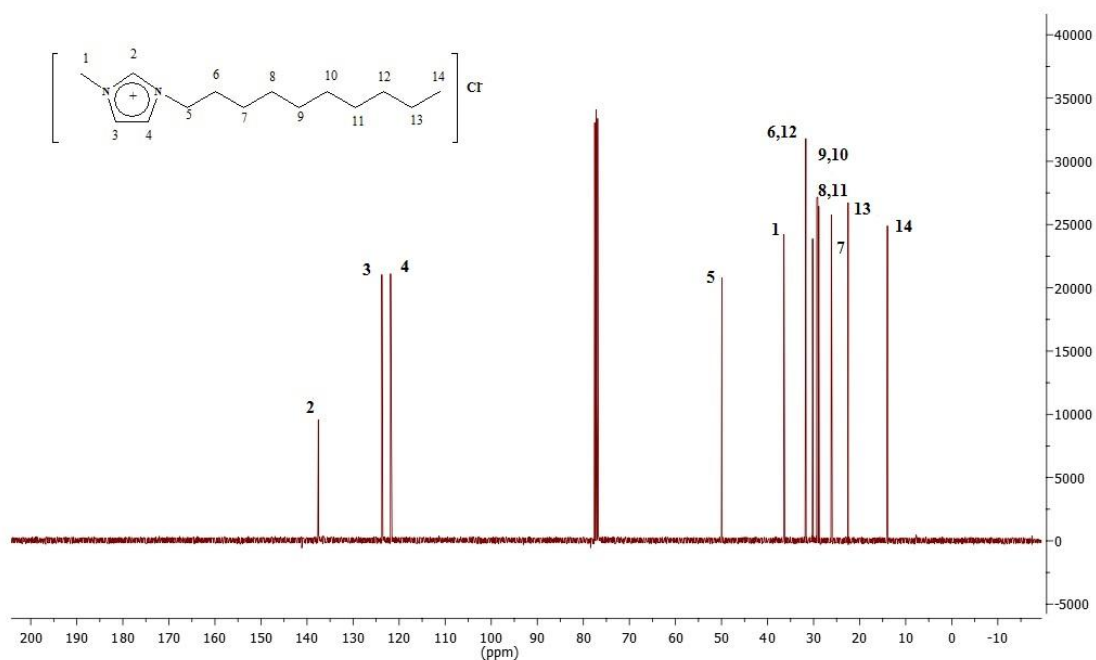
Anexo 1: Espectro RMN ^1H do $\text{LI C}_4\text{MI.Cl}$



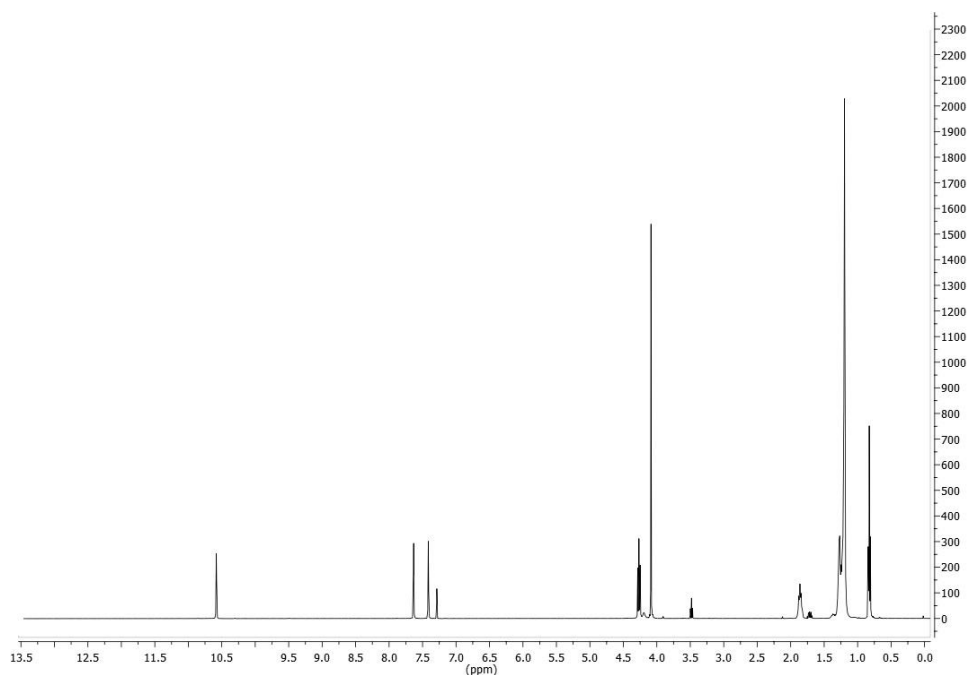
Anexo 2: Espectro RMN ^1H do $\text{LI C}_8\text{MI.Cl}$



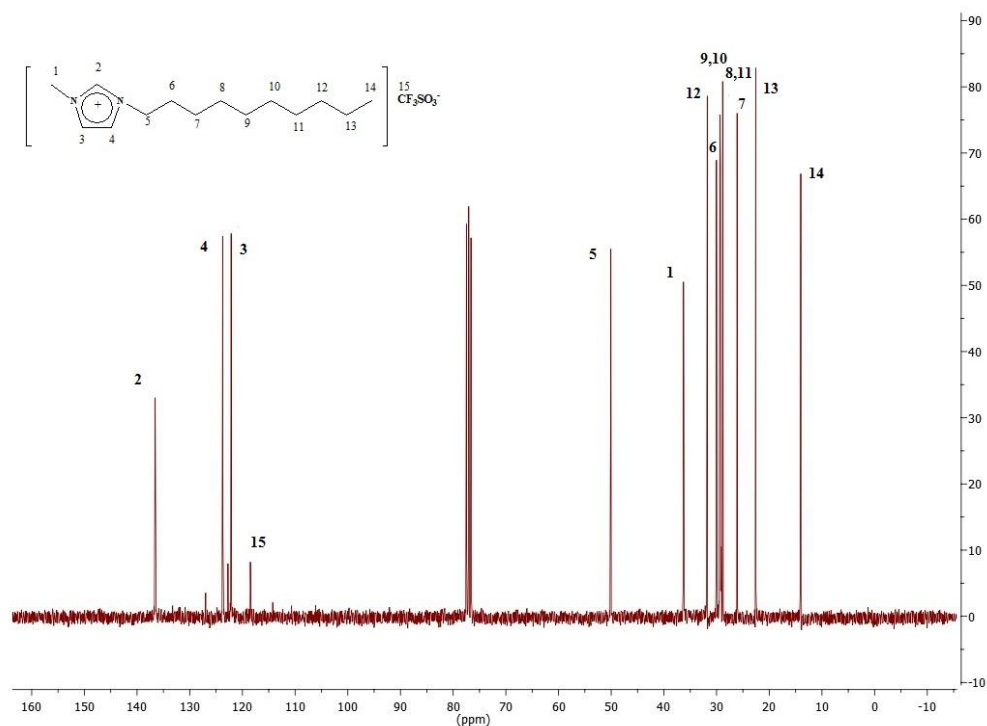
Anexo 3: Espectro RMN ^1H do LI $\text{C}_{10}\text{MI}\cdot\text{Cl}$



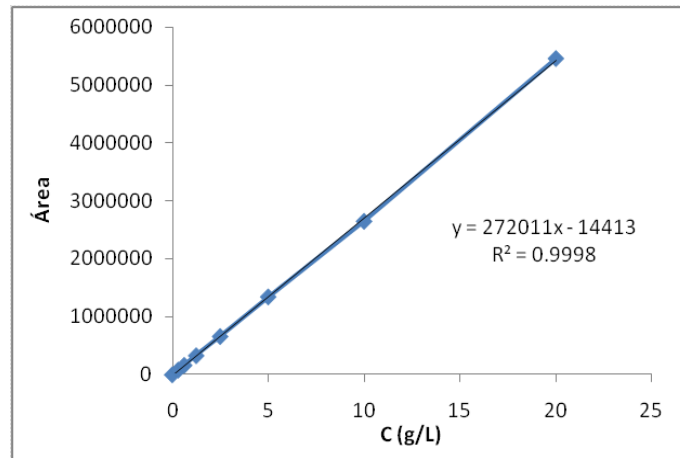
Anexo 4: Espectro RMN ^{13}C do LI $\text{C}_{10}\text{MI}\cdot\text{Cl}$



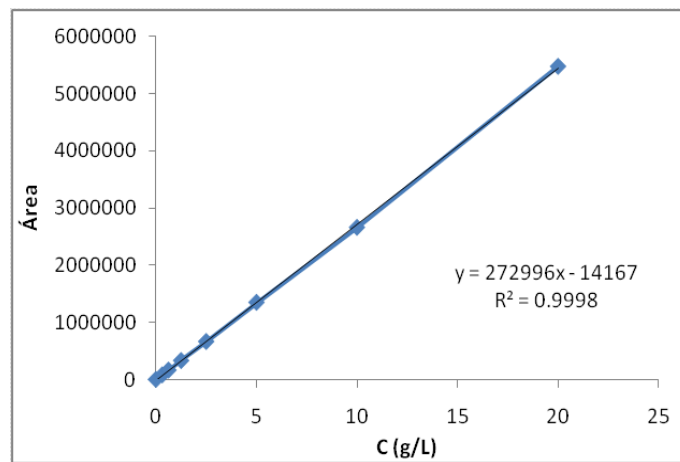
Anexo 5: Espectro RMN ^1H do $\text{Li C}_{12}\text{MI.Cl}$



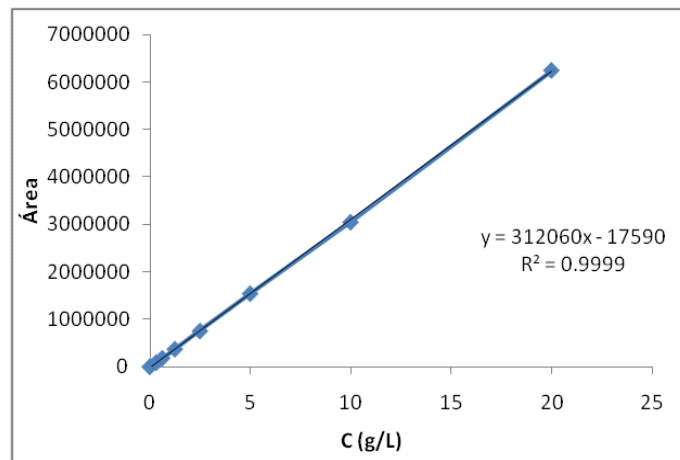
Anexo 6: Espectro RMN ^{13}C do $\text{Li C}_{10}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$



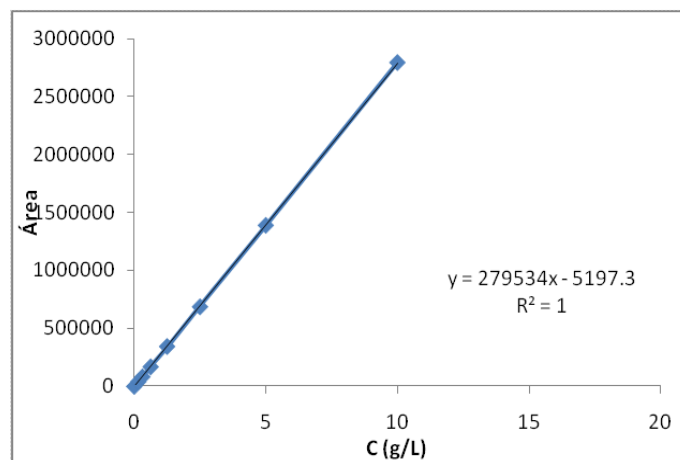
Anexo 7: Curva de calibração do HMF padrão em HPLC.



Anexo 8: Curva de calibração da glicose padrão em HPLC.



Anexo 9: Curva de calibração da frutose padrão em HPLC.



Anexo 10: Curva de calibração da sacarose padrão em HPLC.