

Oxidação seletiva de hidroximetilfurfural em meio aquoso.

Erica D. da Silva^{1,2} (PG), Dandara Nascimento² (IC), Wilma A. Gonzalez¹ (PQ), Marco A. Fraga^{2*} (PQ)

¹Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, Urca, Rio de Janeiro/RJ.

²Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82/518, Centro, Rio de Janeiro/RJ.

*marco.fraga@int.gov.br

Palavras Chave: Oxidação, HMF, FDCA, carboidratos.

Introdução

O hidroximetilfurfural (HMF), um derivado furânico obtido pela desidratação da glicose, é um intermediário químico utilizado na produção de compostos de elevado valor agregado através de reações de hidrogenação ou oxidação. 2,5-bis-(hidroximetil)-furano, 2,5-diformilfurano e ácido 2,5-furanodicarboxílico são alguns exemplos de importantes produtos obtidos pelo processo oxidativo. O ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) tem se destacado nos últimos anos como monômero precursor de materiais poliméricos, sendo apontado como possível substituto do ácido tereftálico para a produção de bio-PET. Isso se deve à sua similaridade química e estrutural com o ácido tereftálico^{1,2}. No presente trabalho será abordada a produção de FDCA a partir da oxidação seletiva do HMF em meio aquoso com base na composição química de catalisadores bifuncionais.

Resultados e Discussão

Para esse trabalho foram sintetizados catalisadores heterogêneos bifuncionais, constituídos de sítios superficiais básicos e metálicos. Inicialmente, foram preparados óxidos mistos MgO-ZrO₂ com diferentes composições. Esses materiais foram empregados como suportes na preparação de catalisadores de platina (5%). As reações foram realizadas em reator Parr, com 80 mL de solução aquosa de HMF a 0,1 mol/L, a 80 °C, com razão molar HMF:Pt = 1217 e pressão total de 10 bar. O desempenho dos catalisadores foi avaliado com base na conversão de HMF e no rendimento a FDCA. A análise dos produtos por HPLC mostrou que, apesar da complexidade da reação, que passa por diferentes intermediários, os únicos produtos formados foram o ácido 5-hidroximetil-2-furanocarboxílico (HMFCa) e FDCA. Na Figura 1 é apresentado um esquema reacional simplificado bem como os produtos formados após quatro horas de reação sobre todas as amostras preparadas.

Todos os catalisadores testados mostraram-se ativos na transformação do HMF independente da composição química (Figura 1). No entanto, fica clara a relação entre a formação de FDCA e os sítios básicos presentes na superfície dos catalisadores, cuja densidade aumenta com o

aumento do teor de magnésio conforme verificado por TPD e FTIR usando CO₂ como molécula sonda.

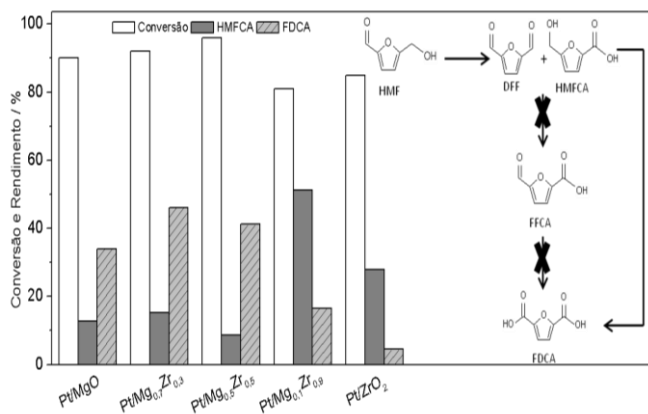


Figura 1. Desempenho dos catalisadores e esquema reacional simplificado.

As amostras com elevados teores de ZrO₂ (Pt/Mg_{0,1}Zr_{0,9} e Pt/ZrO₂) alcançaram rendimentos abaixo de 20%. Nesses casos, a formação preferencial de HMFCa foi observada. Um comportamento diferente foi verificado ao se fazer uso de catalisadores contendo maiores teores de MgO (Pt/MgO, Pt/Mg_{0,7}Zr_{0,3} e Pt/Mg_{0,5}Zr_{0,5}). Sobre essas amostras o rendimento a FDCA foi sempre maior que 35%, atingindo ~50%. Pode-se evidenciar que a combinação das propriedades físico-químicas dos óxidos de zircônio e magnésio na formulação dos óxidos mistos é fundamental na determinação da distribuição dos produtos, definindo a formação de FDCA.

Conclusões

O trabalho mostrou a possibilidade de obter FDCA a partir da oxidação seletiva de HMF em meio aquoso. A composição química dos catalisadores usados e, por consequência suas propriedades básicas superficiais, mostrou-se primordial para a obtenção do produto de interesse.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

¹Davis, S. E., Houk, L. R., Tamargo, E. C., Datye, A. K., Davis, R. J. *Catalysis Today*, **2011**, 160, 55.

²Liiga, M.A., Hallen, R.T., Gray, M. *Top. Catal.*, **2010**, 53, 1264.