

EVERTON GERALDO LADEIRA DE CARVALHO

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL  
A PARTIR DE FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE  
NÍOBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C331a  
2016  
Carvalho, Everton Geraldo Ladeira de, 1991-  
Avaliação da produção de 5-hidroximetilfurfural a  
partir de frutose catalisada por compostos de nióbio /  
Everton Geraldo Ladeira de Carvalho. - Viçosa, MG,  
2016.  
xiii, 88f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Márcio José da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.  
Referências bibliográficas: f.83-88.

1. Controle de processos químicos. 2. Compostos  
orgânicos. 3. Métodos de simulação. 4. Análise  
econômico-financeira. I. Universidade Federal de  
Viçosa. Departamento de Química. Programa de  
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.39

EVERTON GERALDO LADEIRA DE CARVALHO

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL  
A PARTIR DE FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE  
NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de julho de 2016.

---

André Gustavo Sato

---

Deusanilde de Jesus Silva

---

Márcio José da Silva  
(Orientador)

*“O que aprendi,  
acima de tudo, é a seguir em frente, pois a grande ideia é a de que,  
como o acaso efetivamente participa de nosso destino, um dos  
importantes fatores que levam ao sucesso está sob nosso controle:  
o número de vezes que tentamos rebater a bola, o número de vezes  
que arriscamos o número de oportunidade que aproveitamos. Pois  
até mesmo uma moeda viciada que tenda ao fracasso às vezes  
cairá do lado sucesso. ”*

(LEONARD MLODINOW)

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho tem o meu nome em suas primeiras páginas, mas eu não poderia ficar com todo o mérito por ele. Então, gostaria de agradecer às pessoas que, com seu tempo, conhecimento e paciência, ou mesmo sem ter influência direta, ajudaram de alguma forma a tornar esse trabalho melhor do que eu poderia ter feito sozinho.

Em primeiro lugar, ao Professor Fábio coordenador do projeto financiado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), pelo apoio e orientação, por contribuir com suas ideias e respeitar as minhas, e ao Professor Márcio, que ajudou a tornar possível esse projeto. À CBMM pelo suporte financeiro, pelo fornecimento do ácido nióbio, fosfato nióbio e óxido de nióbio e, em especial, ao Robson de Souza Monteiro e ao Rogério Marques Ribas, que contribuíram com sua experiência e conhecimento durante todo o projeto, seja nas reuniões ou através da internet. Ao Professor Reinaldo e a Mariana, com quem tive muitas discussões esclarecedoras sobre o projeto, e que foram fundamentais na análise dos resultados. A todos no LaSiP, especialmente a Camila, que me ajudou bastante durante a parte experimental.

Eu não podia esquecer também daquelas pessoas que contribuíram de maneira indireta para a realização desse trabalho, alguns mesmo sem conseguir entender direito o que eu fazia. A toda minha família, que tem me apoiado desde sempre e que fizeram de tudo para que eu pudesse chegar até aqui; aos amigos do mestrado, companheiros durante as disciplinas e também nas horas de diversão. Também aos amigos de República, que proporcionaram bons momentos de conversa e distração; e a todos os amigos em geral. Todas essas pessoas foram muito importantes porque suavizam a pressão e o estresse do mestrado. Sem elas, esse trabalho não se tornaria o que é hoje, pois eu não o teria feito com a mesma motivação. São essas pessoas que nos levantam nas horas de desânimo e nos proporcionam as horas de lazer, tão importantes quanto as horas de trabalho.

E por todas essas pessoas, devo agradecer a Deus, que de alguma forma as colocou no meu caminho. E também por ter me dado todas as condições de realizar esse trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	X
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
OBJETIVO GERAL.....	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>CAPÍTULO I : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
1.1 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SUAS APLICAÇÕES .....	3
1.2 SÍNTESE .....	6
1.2.1 <i>Matérias-primas</i> .....	9
1.2.2 <i>Solventes</i> .....	9
1.2.2.1 <i>Sistema aquoso</i> .....	10
1.2.2.2 <i>Sistema orgânico</i> .....	10
1.2.2.3 <i>Sistemas mistos</i> .....	11
1.2.3 <i>Catalisadores</i> .....	19
1.2.3.1 <i>Catálise Homogênea</i> .....	20
1.2.3.2 <i>Catálise Heterogênea</i> .....	20
1.2.3.2.1 <i>Catalisadores de Nióbio</i> .....	22
1.2.4 <i>Estudos Cinéticos</i> .....	24
1.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO.....	26
1.4 ASPECTOS TECNOECONÔMICOS .....	28
1.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	30
<b>CAPÍTULO II : PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>31</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	31
2.2 MÉTODOS.....	32
2.2.1 <i>Materiais e Equipamentos</i> .....	32
2.2.2 <i>Procedimento de reação</i> .....	33
2.2.3 <i>Testes preliminares</i> .....	33
2.2.4 <i>Planejamento Experimental e Superfície de Resposta</i> .....	33
2.2.5 <i>Comparação com o sistema aquoso</i> .....	33
2.2.6 <i>Análises</i> .....	34
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
2.3.1 <i>Testes com Catalisadores</i> .....	35
2.3.2 <i>Planejamento Fatorial Fracionário</i> .....	36
2.3.3 <i>Planejamento Composto Central</i> .....	39

2.3.4	<i>Comparação com o sistema aquoso</i> .....	44
2.4	CONCLUSÕES.....	46
<b>CAPÍTULO III : SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL .....</b>		<b>47</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	47
3.2	PACOTES TERMODINÂMICOS .....	48
3.2.1	<i>UNIQUAC</i> .....	48
3.2.2	<i>O Método UNIFAC</i> .....	50
3.3	PROCEDIMENTO.....	52
3.3.1	<i>Escolha dos componentes</i> .....	52
3.3.2	<i>Reação</i> .....	53
3.3.3	<i>Processos de Separação</i> .....	53
3.3.4	<i>Reciclo dos componentes</i> .....	53
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
3.4.1	<i>Simulação 1</i> .....	54
3.4.2	<i>Simulação 2</i> .....	58
3.4.3	<i>Simulação 3</i> .....	62
3.5	CONCLUSÕES.....	67
<b>CAPÍTULO IV : ANÁLISE ECONÔMICA.....</b>		<b>68</b>
4.1	INTRODUÇÃO.....	68
4.2	MÉTODOS.....	69
4.2.1	<i>Capital de Investimento Total (TCI)</i> .....	69
4.2.2	<i>Custos Operacionais Totais (TOC)</i> .....	70
4.2.3	<i>Preço Mínimo de Venda (MSP)</i> .....	70
4.2.4	<i>Análise de Sensibilidade</i> .....	71
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
4.3.1	<i>Custos de Investimento Total</i> .....	72
4.3.2	<i>Custos de Operação</i> .....	73
4.3.3	<i>Preço Mínimo de Venda</i> .....	76
4.3.4	<i>Análise de Sensibilidade</i> .....	77
4.4	CONCLUSÕES.....	80
<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>		<b>81</b>
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	82
<b>REFERÊNCIAS.....</b>		<b>83</b>

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo I

Figura I-1: Estrutura molecular do HMF .....	3
Figura I-2. Principais produtos derivados do HMF .....	4
Figura I-3. Reação geral de desidratação de hexoses em HMF .....	6
Figura I-4. Síntese de HMF a partir de hexoses: rota pela <i>via</i> acíclica .....	7
Figura I-5. Síntese de HMF a partir de hexoses: rota pela <i>via</i> cíclica .....	8
Figura I-6. Reação de hidrólise do HMF .....	8
Figura I-7. Representação do sistema bifásico para síntese de HMF .....	12
Figura I-8. Processos de separação: do sistema reacional ao HMF de elevada pureza ..	26

### Capítulo II

Figura II-1. Reator <i>Parr 5500 Series Compact</i> 300 mL .....	32
Figura II-2. Resultados dos testes catalíticos para conversão de frutose, seletividade e rendimento em HMF.....	35
Figura II-3. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-1}$ .....	38
Figura II-4. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para o Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-1}$ .....	39
Figura II-5. Superfície de resposta em relação a seletividade da reação para HMF .....	41
Figura II-6. Gráfico de valores preditos e observados para a seletividade de HMF .....	42
Figura II-7. Superfície de resposta em relação a conversão de frutose .....	42
Figura II-8. Gráfico de valores preditos e observados para a conversão de frutose .....	43
Figura II-9. Comparação do sistemas acetona/água e apenas água .....	44

### Capítulo III

Figura III-1. Diagrama de processos para produção de HMF em sistema com solução de acetona e fosfato de nióbio .....	55
Figura III-2. Porcentagem de utilização de energia por equipamento no Processo 1.....	57
Figura III-3. Diagrama de fluxo para o processo de produção de HMF em sistema aquoso e fosfato de nióbio.....	59
Figura III-4. Porcentagem relativa de consumo energético por equipamento para o Processo 2.....	61

Figura III-5. Diagrama de processos para produção de HMF em sistema bifásico com 2-butanol e água, e ácido níobico .....	63
Figura III-6. Porcentagem relativa de consumo energético por equipamento para o Processo 3.....	65

#### **Capítulo IV**

Figura IV-1. Contribuições para o custo de operação dos processos simulados.....	75
Figura IV-2. Análise de Sensibilidade para a Simulação 1.....	77
Figura IV-3. Análise de Sensibilidade para a Simulação 2.....	77
Figura IV-4. Análise de Sensibilidade para a Simulação 3.....	78

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo I

Tabela I-1: Propriedades físico-químicas do HMF .....	3
Tabela I-2. Resultados da literatura para síntese de HMF em sistemas aquosos .....	13
Tabela I-3. Resultados da literatura para síntese de HMF em solventes orgânicos .....	15
Tabela I-4. Resultados da literatura para síntese de HMF em sistemas mistos.....	17
Tabela I-5. Resultados da literatura para síntese de HMF utilizando catalisadores de nióbio .....	23

### Capítulo II

Tabela II-1. Fatores e Níveis do Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-1}$ .....	36
Tabela II-2. Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-1}$ .....	37
Tabela II-3. Resultados dos experimentos do Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-1}$ ...	37
Tabela II-4. Fatores e Níveis do Planejamento Composto Central .....	40
Tabela II-5. Planejamento Composto Central .....	40
Tabela II-6. Resultados do Planejamento Composto Central .....	40
Tabela II-7. Resumo das condições ótimas obtidas pelo planejamento experimental....	43
Tabela II-8. Comparação dos resultados experimentais com os modelos obtidos pelo planejamento experimental .....	44

### Capítulo III

Tabela III-1. Dados dos sistemas utilizados nas simulações.....	52
Tabela III-2. Balanço de massa global para a Simulação 1 .....	54
Tabela III-3. Balanço de massa para a etapa de reação na Simulação 1 .....	56
Tabela III-4. Balanço de massa para etapa de separação de HMF da Simulação 1 .....	56
Tabela III-5. Consumo de utilidades para o Processo 1.....	57
Tabela III-6. Balanço de massa global para a Simulação 2 .....	58
Tabela III-7. Balanço de massa para a etapa de reação na Simulação 2.....	60
Tabela III-8. Balanço de massa para a etapa de separação na Simulação 2.....	60
Tabela III-9. Consumo de utilidades para o Processo 2.....	61
Tabela III-10. Balanço de massa global para a Simulação 3 .....	62
Tabela III-11. Balanço de massa para a etapa de reação da Simulação 3.....	64
Tabela III-12. Balanço de massa para o decantador da Simulação 3 .....	64

Tabela III-13. Balanço de massa para a coluna de destilação da Simulação 3 .....	65
Tabela III-14. Consumo de utilidades para o Processo 3.....	65
Tabela III-15. Resumo e comparação dos principais resultados obtidos para os processos. .....	66

#### **Capítulo IV**

Tabela IV-1. Preços estimados dos insumos necessários aos processos .....	69
Tabela IV-2. Valores utilizados na análise de sensibilidade .....	71
Tabela IV-3. Custos de investimento para os processos simulados .....	72
Tabela IV-4. Custos de operação para os processos simulados .....	73
Tabela IV-5. Resumo dos resultados e preço mínimo de venda para os processos simulados.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AACE	Associação Americana de Custos de Engenharia
ANOVA	Análise de variância
BAS	Sítio ácido de Brønsted
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CMF	Clorometilfurfural
CRF	Fator de recuperação do capital
DCM	Diclorometano
DMF	2,5-dimetilfurano
DMSO	Dimetildulfóxido
DOE	Planejamento experimental
ESLD	Detector de espalhamento de luz evaporativo
EPI	Equipamento de proteção individual
FC	Capital fixo
FDCA	Ácido 2,5-furandicarboxílico
GVL	Gama-valerolactona
HMF	5-hidroximetilfufural
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
LAS	Sítio ácido de Lewis
MIBK	Metilisobutilcetona
MMF	Metoximetilfurfural
MP	Matéria-prima
MSP	Preço mínimo de venda
NRTL	<i>Non-Random-Two-Liquid</i>
PDA	Detector de arranjo de fotodiodos
PEF	Polifuranoato de etileno
PEG	Polietilenoglicol
PET	Politereftalato de etileno
PFD	Diagrama de Fluxo de Processo
PP	Produtos de Polimerização

PUR	Purga
SOLV	Solvente
TCI	Custo de investimento total
THF	Tetraidrofurano
TOC	Custo de operação total
UNIFAC	UNIQUAC <i>Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>
VOP	Compostos com fosfato de vanádio
WC	Capital de giro
WWT	Tratamento de efluentes

## RESUMO

CARVALHO, Everton Geraldo Ladeira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2016. **Avaliação da produção de 5-hidroximetilfurfural a partir de frutose catalisada por compostos de nióbio.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

O 5-Hidroximetilfurfural (HMF) é um composto chave para produção de combustíveis e compostos de química fina a partir de fontes renováveis, com grande potencial de substituir derivados do petróleo. É produzido, principalmente, por desidratação da frutose em presença de catalisadores ácidos. Neste trabalho, essa reação foi estudada em sistema água/acetona usando catalisadores de nióbio, um mineral abundante no Brasil e com potencial aplicação como catalisador. Dentre os catalisadores avaliados, o fosfato de nióbio gerou os melhores resultados, sendo então selecionado para estudo segundo um planejamento experimental. Nesse estudo, temperatura e tempo de reação foram as variáveis mais significativas, sendo então utilizadas em um planejamento composto central, no qual a conversão de frutose e a seletividade para HMF foram modelados por metodologia de superfície de resposta. O melhor resultado observado para o sistema de água/acetona foi 79,20% de conversão de frutose e 62,94% de seletividade para HMF em 138,3 ° C e 54,3 minutos. O efeito da acetona no meio reacional foi verificado por meio de comparação com um sistema aquoso, que apresentou resultados mais baixos (61,79% de conversão e 55,73% de seletividade) nas mesmas condições. Cada sistema (água/acetona e água apenas) foi utilizado para simular um processo de produção de HMF no *software* Aspen Plus, juntamente com um terceiro sistema (água/2-butanol) proveniente da literatura (89% de conversão e 98,9% de seletividade). A análise econômica foi feita com o objetivo de comparar a eficácia de cada processo, obtendo os custos de capital e de operação, bem como o custo unitário de produção de HMF. Os custos de HMF estimados foram 2,20 US\$/kg, 3,05 US\$/kg e 1,51 US\$/kg para os sistemas água/acetona, água e água/2-butanol, respectivamente. A análise de sensibilidade revelou que a seletividade é o parâmetro mais importante para a redução dos custos, sendo o motivo pelo qual o sistema água/2-butanol apresentou o melhor resultado. Não obstante, esse custo ainda é considerado elevado para uma possível aplicação industrial, fato que se deve ao alto custo de solvente e, principalmente, ao custo da matéria-prima. Sendo assim, mesmo com o elevado potencial de utilização do HMF comercialmente, sua produção enfrenta o desafio de utilizar solventes e matérias-primas de baixo custo, mantendo um alto rendimento da reação.

## ABSTRACT

CARVALHO, Everton Geraldo Ladeira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2016. **Analysis of 5-hydroxymethylfurfural production from fructose catalyzed by niobium compounds.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-adviser: Fábio de Ávila Rodrigues.

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is a key compound in the renewable production of fuels and chemicals, holding great potential to replace products derived from petroleum. This compound is produced, mainly, by fructose dehydration in the presence of acid catalysts. In this work, this reaction was studied in a water/acetone system using niobium-based catalysts, an abundant mineral in Brazil with great catalytic potential. Among the catalysts analyzed, niobium phosphate rendered the best results, being selected for a study by design of experiments. In this study, among the factors analyzed, temperature and time were the most significant, being applied in a central composite design, in which fructose conversion and HMF selectivity were modeled by response surface methodology. The best result achieved for the water/acetone system was 79.20% fructose conversion and 62.94% HMF selectivity at 138,3 °C in 54,3 minutes. The effect of acetone in a reactional medium was verified by means of comparison with a water system, which presented lower results (61.79% conversion and 55.73% selectivity) in the same conditions. Each system (water/acetone and only water) was used to simulate a HMF production process, along with a third system (water/2-butanol) from literature (89% conversion and 98.9% selectivity). The processing capacity was set at 300 metric tons/ day of fructose, and the separation processes were defined based on the available literature. Processes economics was analyzed in order to obtain the capital and operating costs as well as to compare each process' efficiency. From these results, the cost per unit of HMF was calculated, based on the total production. The estimated HMF costs were 2.20 US\$/kg, 3.05 US\$/kg and 1.51 US\$/kg for water/acetone, water and water/2-butanol systems, respectively. In addition, sensitivity analyses revealed that selectivity is the most important parameter to reduce costs, being the main motive whereby the water/2-butanol system presented the best results. Nevertheless, this cost is still high for industrial implementation due to the high cost of solvent and, mainly, to the feedstock price. Therefore, even with the high potential that HMF possesses for the world market, its production faces the challenge to employ low cost solvents and feedstock, keeping a high reaction yield.

## INTRODUÇÃO GERAL

---

Atualmente, recursos fósseis como carvão, petróleo e gás natural proveem a maior parte da energia e dos produtos químicos finos no mundo. Entretanto, o crescimento da demanda por esse tipo de recurso, juntamente com o esperado declínio de sua produção e as preocupações ambientais têm encorajado o desenvolvimento de processos de produção sustentáveis. Nesse contexto, a utilização da *biomassa* torna-se a alternativa mais atrativa, devido a sua abundância, renovabilidade e larga distribuição global.

Todo recurso natural originário de matéria orgânica vegetal ou animal pode ser considerado como biomassa. Quando de origem vegetal, ela pode ser um material formado principalmente de lignocelulose composta de importantes polímeros como celulose, hemicelulose e lignina (ROSATELLA et al., 2011). Em particular, celulose e hemicelulose são formadas por monossacarídeos que têm se mostrado promissores por ser a maior fonte natural de carbono no planeta (VAN PUTTEN et al., 2013).

A integração de processos para conversão de biomassa visando a produção de combustíveis, energia e produtos químicos é chamada *biorrefinaria*. Através de novas tecnologias químicas, biológicas e mecânicas, as biorrefinarias têm a capacidade de promover uma transição para processos energeticamente eficientes e ambientalmente sustentáveis (CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; KAZI et al., 2011; TONG; MA; LI, 2010; VAN PUTTEN et al., 2013; YANG et al., 2011).

Um dos exemplos de biorrefinaria é a transformação catalítica de hexoses em compostos furânicos, a qual tem despertado bastante interesse do ponto de vista químico. As hexoses, carboidratos com seis átomos de carbono, são os monossacarídeos mais abundantes na natureza. A desidratação catalítica ácida desses carboidratos é conhecida por produzir uma grande variedade de compostos, que podem ser utilizados como blocos construtores para novos produtos, os quais podem, por exemplo, substituir derivados de petróleo (TONG; MA; LI, 2010). Um desses compostos, em grande evidência recentemente, é o 5-hidroximetilfurfural (HMF), cuja produção foi mais profundamente investigada nesse trabalho.

## **Objetivo Geral**

Avaliar a viabilidade da produção de HMF em escala industrial através da simulação de processos desenvolvidos em laboratório.

## **Objetivos Específicos**

- Avaliar a atividade de diferentes catalisadores de nióbio tratados em diferentes condições na produção de HMF;
- Determinar os principais fatores que influenciam a seletividade de HMF no sistema acetona/água e otimizá-los;
- Simular o processo de produção de HMF em três sistemas reacionais diferentes;
- Estimar a produção de HMF, os gastos com matérias-primas e as utilidades dos processos;
- Determinar os custos operacionais e de capital dos processos simulados;
- Determinar o custo por unidade de HMF produzido em cada sistema;
- Analisar os fatores que têm maior impacto nos custos dos processos.

Para uma maior clareza, a presente dissertação está dividida em quatro capítulos: (I) Revisão Bibliográfica, (II) Planejamento Experimental, (III) Simulação Computacional e (IV) Análise Econômica. O primeiro contém uma revisão bibliográfica que abrange diversos estudos feitos com HMF, suas rotas de produção, catalisadores e solventes utilizados nos últimos anos, processos de separação e aspectos econômicos. O segundo capítulo é dedicado a parte experimental da pesquisa, abrangendo o processo de planejamento experimental, desde a escolha das variáveis e níveis até os resultados obtidos. A influência das principais variáveis foi determinada, bem como o ponto ótimo de seletividade para HMF. O processo de simulação computacional é exposto no terceiro capítulo. Este capítulo contém as informações necessárias para o desenvolvimento da planta industrial de produção, as equações termodinâmicas usadas para previsão, os equipamentos e as matérias-primas utilizadas. O quarto capítulo contém os métodos utilizados para determinação da viabilidade econômica dos processos simulados. Os preços de custo de cada processo foram comparados entre si e com a literatura, analisando os principais fatores que influenciam nesse custo.

Por fim, as conclusões gerais deste trabalho são apresentadas, integrando todos os resultados e contribuições alcançadas por essa pesquisa.

## CAPÍTULO I : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 5-Hidroximetilfurfural (HMF) e suas aplicações

O 5-hidroximetilfurfural (HMF), também chamado 5-hidroximetil-2-furaldeído, é um produto versátil e chave para a plataforma química renovável devido ao seu potencial de ser convertido em polímeros e combustíveis, substituindo vários compostos derivados do petróleo (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007; TONG; MA; LI, 2010). O HMF também está presente no dia-a-dia em alguns alimentos, principalmente, naqueles que contém açúcares e passaram por algum processo de aquecimento, como frutas secas, café, cereais e produtos de panificação (ROSATELLA et al., 2011).

A molécula consiste de um anel furânico contendo um grupo hidroxila e um grupo formila (Figura I-1). Em condições ambiente, se apresenta como um sólido amarelo estável. Algumas características físicas e químicas são apresentadas na Tabela I-1.

Figura I-1: Estrutura molecular do HMF

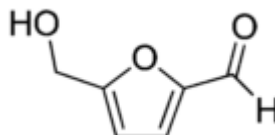


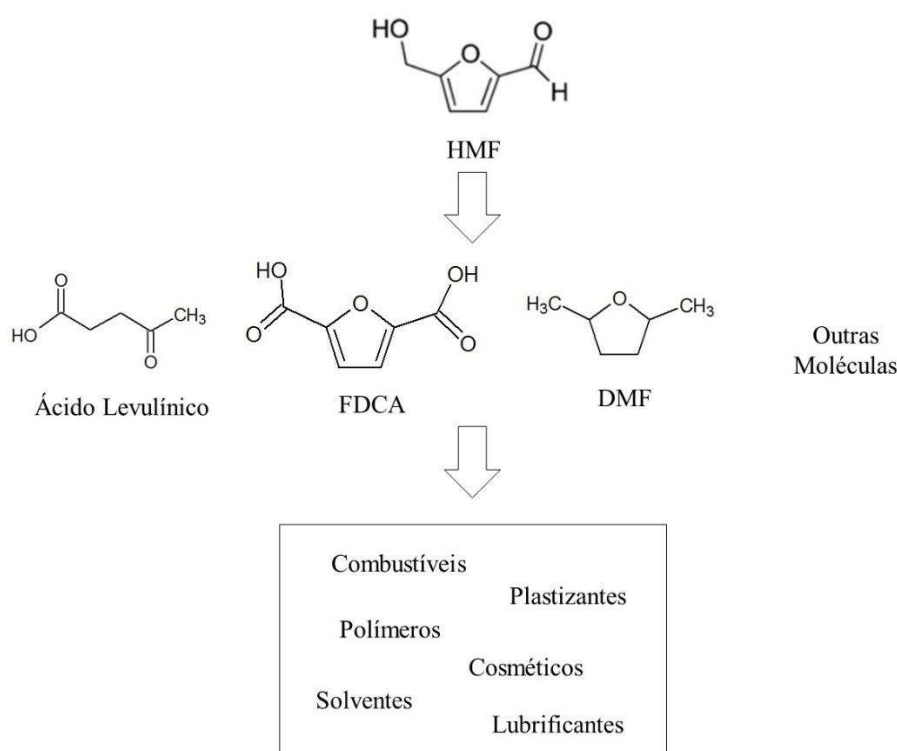
Tabela I-1: Propriedades físico-químicas do HMF

Propriedades	Valor
Número CAS	67-47-0
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar	126,11 g.mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	30-34 °C
Ponto de ebulição	114-116 °C (1 torr)
Densidade	1,29 g.cm <sup>-3</sup>
Ponto Flash	79 °C

Fonte: (MOLBASE, 2016)

Do ponto de vista comercial, o HMF é um produto versátil, como ilustrado na Figura I-2. O HMF pode ser obtido a partir de carboidratos derivados da biomassa, e pode ser usado, por exemplo, como intermediário na produção do biocombustível 2,5-dimetilfurano (DMF), e na síntese de compostos importantes como o ácido levulínico e o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007). Recentemente, esses compostos foram incluídos numa lista do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América dos TOP12 compostos químicos derivados da biomassa com maior potencial na biorrefinaria (WERPY; PETERSEN, 2004).

Figura I-2. Principais produtos derivados do HMF



O DMF é um combustível líquido com alto potencial no setor de transportes, possui alta densidade de energia, alto ponto de ebulição e não é solúvel em água. Por essas características esse composto torna-se tão atrativo quanto o etanol, por exemplo, o único combustível de fonte renovável produzido em larga-escala atualmente (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007). O FDCA é um composto estruturalmente análogo ao ácido tereftálico, o qual é usado na produção de politeraftalato de etileno (PET) (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003). A partir do FDCA é possível produzir o polifuranoato de etileno (PEF), potencial substituto para o PET (EERHART; FAAIJ; PATEL, 2012).

O ácido levulínico tem uma vasta gama de aplicações, das quais se destaca a produção de 2-metil-tetraidrofurano e de  $\gamma$ -valerolactona (GVL), que podem ser usados como aditivos em produtos derivados do petróleo ou como intermediários na produção de biocombustíveis. (RACKEMANN; DOHERTY, 2011) Atualmente, a  $\gamma$ -valerolactona também tem sido usada como solvente para diferentes reações (AKIEN et al., 2012; ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013; LIGUORI; MORENO-MARRODAN; BARBARO, 2015).

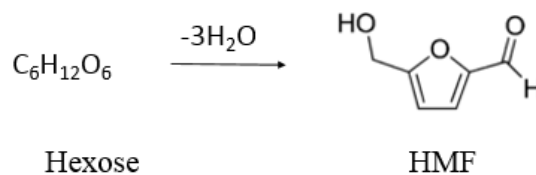
Alguns derivados do HMF começaram a ser produzidos recentemente em escala industrial. O 5-clorometilfurfural (CMF), por exemplo, está sendo usado pela *XF Technologies* para a produção de plastificantes, solventes de limpeza, cosméticos e combustíveis (XF TECHNOLOGIES, 2016). Em dezembro de 2011, a empresa *Avantium* abriu uma planta piloto em Gellen, Holanda, para a produção de FDCA e PEF em parceria com a *Coca-Cola* e a *Danone* (AVANTIUM, 2016a). Em março de 2016, BASF e *Avantium* anunciaram a intenção de estabelecer uma *joint venture*, para a produção e comercialização do FDCA, bem como do PEF. A intenção é construir uma planta de referência com capacidade de 50.000 toneladas por ano em Antuérpia, na Bélgica (AVANTIUM, 2016b).

Como brevemente mostrado, a aplicação do HMF é vasta e tem grande potencial na produção de novos materiais. Entretanto, um dos principais obstáculos para sua implantação é a sua síntese de maneira eficiente. Nas próximas seções, os desafios da síntese de HMF serão explicitados, abordando suas principais características e resultados já alcançados na literatura.

## 1.2 Síntese

A síntese de 5-hidroximetilfurfural se dá através da reação de desidratação de carboidratos, principalmente hexoses (Figura I-3). A formação ocorre através da perda de três moléculas de água em uma reação catalisada por ácidos (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007; ROSATELLA et al., 2011; VAN PUTTEN et al., 2013).

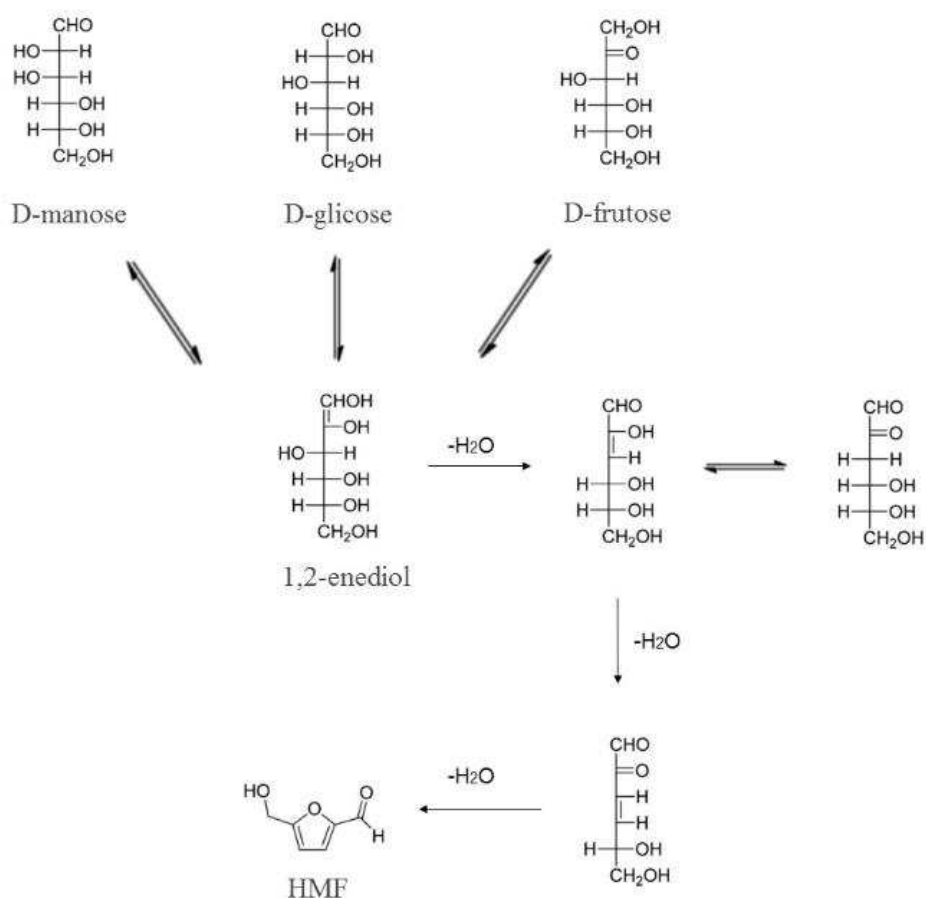
Figura I-3. Reação geral de desidratação de hexoses em HMF



Vários mecanismos têm sido propostos para essa reação, no entanto nenhum deles ainda é consenso no meio científico. Os estudos de mecanismos são particularmente difíceis devido à instabilidade dos intermediários e por estes estarem presentes em concentrações muito baixas no meio reacional. Apesar disso, duas rotas parecem se destacar e têm atraído a atenção dos pesquisadores, embora ainda falte uma evidência real. São elas: a rota pela *via* acíclica e a pela *via* cíclica.

As rotas pela *via* acíclica possuem em comum a formação de um enediol linear, seguido por duas  $\beta$ -desidratações e pelo fechamento do anel, com eliminação de mais uma molécula de água (VAN PUTTEN et al., 2013). O mecanismo geral dessa rota pode ser visto na Figura I-4.

Figura I-4. Síntese de HMF a partir de hexoses: rota pela *via* acíclica

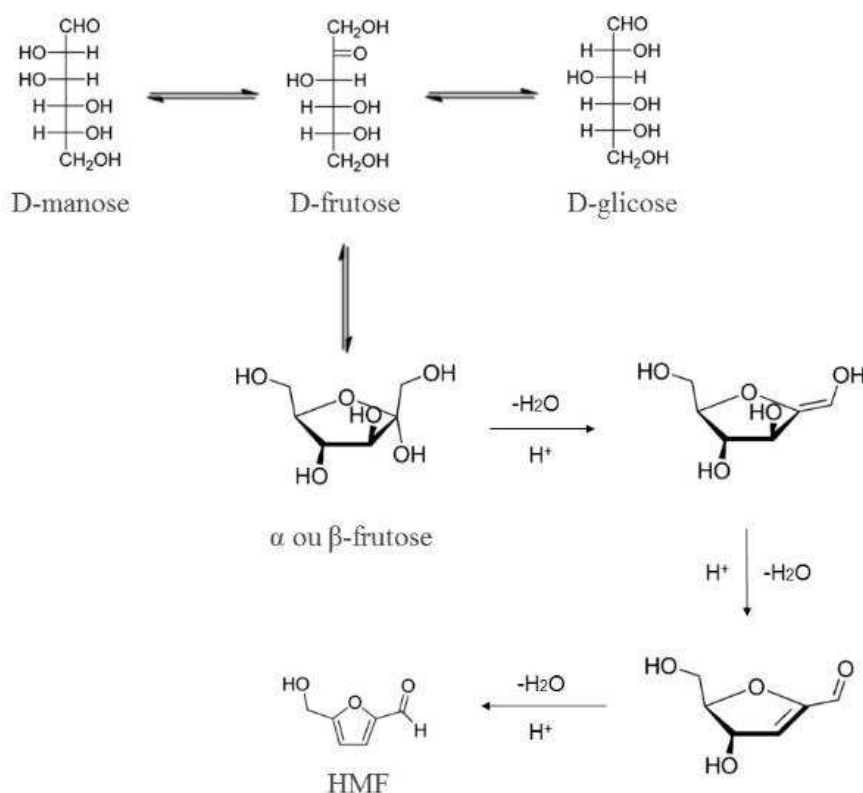


Fonte: Adaptado de Kuster (1990) e Van Putten (2013).

Os mecanismos cíclicos partem da frutose na forma cíclica. Considera-se então que os demais carboidratos devem se isomerizar em frutose antes da desidratação propriamente dita. Primeiramente, assume-se a desidratação do hemiacetal no carbono 2 da frutose, formando um enol cíclico. Então, seguem-se duas  $\beta$ -desidratações no anel, formando o HMF (VAN PUTTEN et al., 2013). Essa rota pode ser observada na Figura I-5.

Muitas reações laterais podem ocorrer durante essa reação, sendo a polimerização cruzada uma das mais comuns. Ela é responsável pela formação de polímeros solúveis de cor castanha e também de polímeros insolúveis de cor preta, chamados de huminas (KUSTER, 1990).

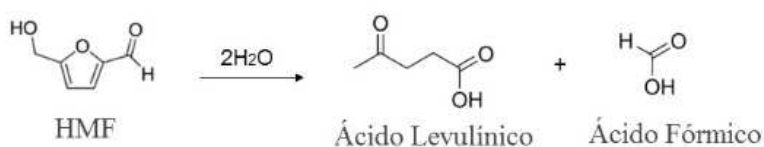
Figura I-5. Síntese de HMF a partir de hexoses: rota pela *via* cíclica



Fonte: Adaptado de Kuster (1990) e Van Putten (2013).

Além da polimerização, outra reação pode diminuir o rendimento de HMF. Isso porque esse composto pode se decompor em ácido levulínico e ácido fórmico através de uma reação de hidrólise (KUSTER, 1990), como pode ser visto na Figura I-6. Dependendo do solvente utilizado, também pode haver formação de éteres de HMF, a partir da substituição do hidrogênio presente no grupo hidroxila dessa molécula (LEWKOWSKI, 2005).

Figura I-6. Reação de hidrólise do HMF



Para melhor compreensão, alguns resultados da literatura para a síntese de HMF estão compilados ao final dessa seção. Os resultados foram divididos de acordo com o tipo de solvente utilizado.

### 1.2.1 Matérias-primas

Glicose e frutose são os carboidratos mais utilizados para a síntese de HMF, sendo os maiores rendimentos geralmente obtidos com a frutose (ver Tabela I-2, Tabela I-3 e Tabela I-4). Por exemplo, Yan et al. (2009) atingiram 100% de seletividade em HMF utilizando frutose como matéria-prima, enquanto em sistemas semelhantes utilizando a glicose o maior rendimento obtido foi de 48%.

A maior reatividade da frutose pode ser explicada utilizando os dois mecanismos discutidos anteriormente. A molécula de glicose tende a formar anéis mais estáveis do que a de frutose e, portanto, a forma acíclica da primeira está presente em menor quantidade (KUSTER, 1990), o que prejudica o processo de enolização no mecanismo da rota acíclica (Figura I-4). Considerando o mecanismo da rota cíclica (Figura I-5), a glicose precisaria passar por uma etapa prévia de isomerização em frutose, o que tornaria mais difícil a formação de HMF.

Pesquisas recentes têm utilizado também polissacarídeos para produção de HMF, como inulina e celulose. Geralmente, esses compostos apresentam rendimentos mais baixos devido ao acréscimo de etapas para a quebra das cadeias em monômeros. Ranoux et al. (2013) obtiveram 36,8% de rendimento e Carlini et al. (1999) atingiram 32% de rendimento para HMF, ambos os trabalhos utilizando inulina. De et al. (2011) alcançaram um ótimo rendimento para celulose, 53%, em sistema catalisado por heteropoliácido, porém, ainda baixo se comparado a frutose.

Apesar dos monossacarídeos serem mais fáceis de se converterem em HMF, o uso de materiais lignocelulósicos é mais vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental. No entanto, os rendimentos são ainda muito baixos. Chareonlimkun et al. (2010), por exemplo, não conseguiram alcançar mais de 10% de rendimento em HMF utilizando bagaço de cana, casca de arroz e sabugo de milho. Yemiş e Mazza (2012) utilizaram palha de trigo, atingindo um máximo de 3,4% de rendimento para HMF (YEMIŞ; MAZZA, 2012). Tais resultados se devem, provavelmente, as condições drásticas necessárias para a quebra desses materiais, o que acaba interferindo também na decomposição do HMF e no favorecimento de reações laterais.

### 1.2.2 Solventes

A principal função do solvente numa reação é promover o contato entre reagentes e catalisadores através de uma boa solubilização. Entretanto, diversas pesquisas têm mostrado que, para a síntese de HMF, o solvente tem papel fundamental no rendimento da reação.

As primeiras pesquisas visando a síntese de HMF começaram a aparecer por volta de 1875, utilizando água como solvente. Os solventes orgânicos começaram a ser utilizados para extração nos anos 50 e como sistema bifásico no final dos anos 70, quando também começaram a ser utilizados isoladamente no sistema de reação (TEONG; YI; ZHANG, 2014).

### **1.2.2.1 Sistema aquoso**

A água foi o primeiro solvente a ser testado, provavelmente devido a sua capacidade de solubilizar os carboidratos, além do seu baixo custo e segurança ambiental. No entanto, a seletividade para o HMF em sistema aquoso mostrou-se baixa em diversos trabalhos publicados. Rendimentos por volta de 50% têm sido alcançados para a frutose em sistemas aquosos (CARLINI et al., 2004; DE; DUTTA; SAHA, 2011; RANOUX et al., 2013; WU et al., 2013), enquanto que para a glicose, os rendimentos reportados dificilmente chegam a 40% (DE; DUTTA; SAHA, 2011; WU et al., 2013).

Sistemas aquosos demonstraram o favorecimento da reidratação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico, além de levar a um aumento das reações de polimerização e formação de huminas (SANBORN, 2009). Sendo assim, a maioria das investigações em sistemas aquosos tem focado na busca de catalisadores que possam aumentar o rendimento da reação, diminuindo as reações laterais. Alguns dos resultados dessas pesquisas podem ser vistos na Tabela I-2.

### **1.2.2.2 Sistema orgânico**

Sistemas orgânicos têm a vantagem de reduzir a decomposição de HMF e sua reidratação. Entretanto, os carboidratos tipicamente possuem baixa solubilidade nos solventes orgânicos mais comuns.

Dimetilsulfóxido (DMSO) é um dos solventes orgânicos mais estudado nas últimas décadas, como pode ser visto na Tabela I-3. Altos rendimentos têm sido alcançados nesse solvente, inclusive sem o uso de catalisadores, apesar de alguns resultados serem, por vezes, conflitantes. Sidhpuria et al. (2011), por exemplo, reportaram rendimento zero numa reação sem catalisador utilizando frutose em DMSO a 130 °C por 30 min, enquanto Yan et al. (2009) atingiu 71,9% de rendimento utilizando frutose e DMSO em 130°C por 4 horas, também sem catalisador. Entretanto, grande parte das pesquisas tem apresentado rendimentos maiores que o sistema aquoso, tanto que os resultados para a glicose em sistema orgânicos são comparáveis aos da frutose em sistema aquoso. Rendimentos em torno de 50% têm sido frequentemente reportados para glicose em solvente orgânicos,

como DMSO (DE; DUTTA; SAHA, 2011; YAN et al., 2009), GVL e THF (GALLO et al., 2013). Contudo, as reações com frutose continuam apresentando os maiores rendimentos e sendo o objeto de grande parte das pesquisas, nas quais rendimentos maiores que 80% são constantemente apresentados (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009; WANG et al., 2011; YAN et al., 2009).

Apesar de o DMSO apresentar bons resultados quanto ao rendimento de HMF, a separação ainda é complexa devido ao seu alto ponto de ebulição. Nesse sentido, têm aumentado a busca por solventes orgânicos mais voláteis, como o 1,4-dioxano (JEONG et al., 2013; WANG et al., 2011). Embora facilite a separação, esse solvente tem apresentado rendimentos menores que aqueles obtidos em DMSO.

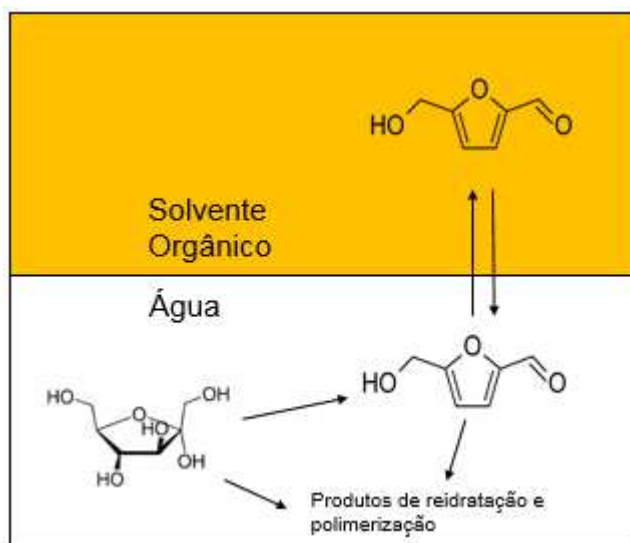
Álcoois também são candidatos interessantes, por poderem ser produzidos a partir de biomassa. Os trabalhos utilizando álcoois como solvente geralmente reportam a formação de éteres de HMF, pela substituição do hidrogênio do grupo hidroxila do composto furânico pela cadeia carbônica do solvente. A vantagem desse processo é a supressão das reações de polimerização cruzada (ZHU et al., 2011). O álcool mais utilizado geralmente é o metanol, chegando a apresentar 79% de rendimento para metoximetilfurfural (MMF) no trabalho de Bicker et al. (2005).

Outros resultados obtidos para sistemas orgânicos podem ser vistos na Tabela I-3.

### **1.2.2.3 Sistemas mistos**

Os sistemas mistos são aqueles que utilizam a mistura de água e solventes orgânicos. Esse tipo de sistema tem atraído bastante atenção devido à possibilidade de combinar as vantagens de cada tipo de solvente. De fato, grande parte dos trabalhos encontrados recentemente utilizam misturas de água e solventes orgânicos (CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; FAN et al., 2011; QI et al., 2008; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009; YANG et al., 2011). Quando a mistura forma um sistema bifásico, a fase aquosa é responsável por solubilizar o carboidrato e o catalisador, sendo, portanto, a fase onde a reação ocorre. O HMF formado é extraído simultaneamente para a fase orgânica, pela qual geralmente tem maior afinidade. Além de aumentar a seletividade pelo deslocamento do equilíbrio químico, esse sistema diminui as reações de polimerização cruzada e reidratação, que acontecem majoritariamente na fase aquosa (SAHA; ABU-OMAR, 2014). A Figura I-7 mostra um esquema do sistema bifásico para a conversão de carboidratos em HMF.

Figura I-7. Representação do sistema bifásico para síntese de HMF



Fonte: Adaptado de Rosatella et al. (2011)

Para aumentar o coeficiente de partição do HMF entre as duas fases, muitos pesquisadores têm utilizado sistemas saturados com sais. Roman-Leshkov e Dumesic (2009) analisaram o efeito do NaCl em diversos sistemas bifásicos com água e diferentes solventes orgânicos. Eles concluíram que o sal aumenta o coeficiente de partição do HMF em mais de 100% para alguns solventes, o que geralmente ajuda na seletividade da reação, uma vez que o HMF é retirado do meio reacional aquoso de maneira mais eficiente.

Alguns resultados para sistemas mistos podem ser vistos na Tabela I-4. Foram atingidos rendimentos maiores que 70% em sistemas com água/2-butanol (YANG et al., 2011), água/acetona (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003; QI et al., 2008), água/MIBK (FAN et al., 2011), e água/DMSO/DCM (CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007), entre outros.

A desvantagem dos sistemas mistos pode ser, como nos sistemas orgânicos, a separação e a purificação do HMF. Dependendo da miscibilidade com água e do número de solventes orgânicos utilizados, esse processo pode ser ainda mais difícil, tornando-o economicamente inviável apesar do ótimo rendimento da reação.

Tabela I-2. Resultados da literatura para síntese de HMF em sistemas aquosos

Matéria- Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Celulose	Água	Heteropoliácido (Cr[(DS)H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> )	150 °C	2h	77,1%	68,0%	52,7%	(ZHAO et al., 2011)
Frutose	Água	-	200 °C	30 min	70,0%	61,0%	42,7%	(RANOUX et al., 2013)
Frutose	Água	AlVOP	80 °C	2 h	75,9%	75,8%	57,6%	(CARLINI et al., 2004)
Frutose	Água	CrVOP	80 °C	2 h	58,2%	87,8%	58,2%	(CARLINI et al., 2004)
Frutose	Água	MnVOP	80 °C	1 h	45,6%	91,2%	41,5%	(CARLINI et al., 2004)
Frutose	Água	Ácido nióbbico	155 °C	12 min	72,3%	57%	41,5%	(WU et al., 2013)
Frutose	Água	AlCl <sub>3</sub>	120 °C	5 min	-	-	52,1%	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
Frutose	Água	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 °C	600 s	80,0%	35,0%	28,0%	(BICKER et al., 2005)
Frutose	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	1 h	25,1%	92,0%	23,0%	(CARLINI et al., 1999)
Glicose	Água	AlCl <sub>3</sub>	120 °C	20 min	-	-	40,3%	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
Glicose	Água	Ácido nióbbico	155 °C	150 min	42,0%	34,0%	14,3%	(WU et al., 2013)
Glicose	Água	HCl	170 °C	45 min	20,0%	11,0%	2,0%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)

(Continuação)

Matéria- Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Inulina	Água	GaVOP	80 °C	2 h	56,0%	66,0%	36,0%	(CARLINI et al., 2004)
Inulina	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	1 h	33,8%	95,0%	32,0%	(CARLINI et al., 1999)
Inulina	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	3 h	49,4%	96,0%	47,5%	(CARLINI et al., 1999)

Tabela I-3. Resultados da literatura para síntese de HMF em solventes orgânicos

Matéria-Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Frutose	DMSO	-	130 °C	30 min	0,3%	-	-	(SIDHPURIA et al., 2011)
Frutose	DMSO	-	130 °C	4 h	99,6%	72,0%	71,9%	(YAN et al., 2009)
Frutose	DMSO	Resina de troca iônica (Amberlyst-15)	120 °C	2 h	100%	100%	100%	(SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009)
Frutose	DMSO	Heteropoliácido (FePW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )	120 °C	2 h	100%	97,0%	97,0%	(SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009)
Frutose	DMSO	Zeólita (H-b (Si/Al = 25))	130 °C	30 min	99,9%	65,0%	65,2%	(SIDHPURIA et al., 2011)
Frutose	DMSO	Sc(OTf) <sub>3</sub>	120 °C	2 h	100%	83,0%	83,3%	(WANG et al., 2011)
Frutose	DMSO	Zeólita HY	120 °C	2 h	100%	76,0%	76,0%	(SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009)
Frutose	1,4-Dioxano	Sc(OTf) <sub>3</sub>	120 °C	2 h	86,2%	19,0%	16,3%	(WANG et al., 2011)
Frutose	Alcool Isopropílico	HCl	120 °C	2 h	-	-	81,0%	(LAI; ZHANG, 2011)
Frutose (HFCS-90)	GVL	AlCl <sub>3</sub> /HCl	170 °C	20 min	89,0%	66,0%	58,7%	(GALLO et al., 2013)
Frutose	Metanol	Resina de Troca Iônica (Amberlyst-15)	120 °C	180 min	96,1%	46,0%	43,9% (MMF)	(ZHU et al., 2011)
Frutose	Metanol subcrítico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	240 °C	2 s	99,0%	80,0%	79,0% (MMF)	(BICKER et al., 2005)

(Continuação)

Matéria-Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Glicose	DMSO	-	130 °C	4 h	94,0%	5,0%	4,3%	(YAN et al., 2009)
Glicose	DMSO	AlCl <sub>3</sub>	140 °C	5 min	-	-	52,4%	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
Glicose	DMSO	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1)	130 °C	4 h	99,1%	48,0%	48,0%	(YAN et al., 2009)
Glicose	1,4-Dioxano	Resina de Troca Iônica (Amberlyst-15)	100 °C	3 h	~100%	80,0%	80,0%	(JEONG et al., 2013)
Glicose	THF	AlCl <sub>3</sub> /HCl	170 °C	20 min	90,0%	56,0%	50,4%	(GALLO et al., 2013)

Tabela I-4. Resultados da literatura para síntese de HMF em sistemas mistos

Matéria-Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Sel.	Rend.	
Frutose	Água-1-propanol	HCl	150 °C	35 min	68,0%	74,0%	50,3%	(ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009)
Frutose	Água-2-butanol	Ácido nióbbico	160 °C	50 min	90,0%	99,0%	89,0%	(YANG et al., 2011)
Frutose	Água-2-propanol	HCl	150 °C	35 min	39,0%	80,0%	31,2%	(ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009)
Frutose	Água-acetona	Resina de Troca Iônica	150 °C	15 min	95,1%	77,0%	73,4%	(QI et al., 2008)
Frutose	Água-acetona	HCl	150 °C	35 min	62,0%	79,0%	49,0%	(ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009)
Frutose	Água-acetona subcrítica	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 °C	120 s	98,0%	77,0%	75,5%	(BICKER et al., 2005)
Frutose	Água-acetona subcrítica	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 °C	2 s	77,0%	99,0%	76,0%	(BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003)
Frutose	Água-GVL	AlCl <sub>3</sub> /HCl	170 °C	20 min	94,0%	84,0%	79,0%	(GALLO et al., 2013)
Frutose	Água-MIBK	Heteropoliácido Ag <sub>3</sub> PW <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	120 °C	60 min	82,8%	94,0%	77,7%	(FAN et al., 2011)
Frutose	Água-MIBK-2-butanol	Zeólita (SBA-15)	180 °C	120 min	59,0%	52,0%	31,0%	(CRISCI et al., 2010)
Frutose	Água-MIBK-2-butanol	Resina de Troca Iônica (Amberlyst 70)	180 °C	10 min	86,0%	67,0%	58,0%	(CRISCI et al., 2010)
Frutose	Água-THF	HCl	150 °C	85 min	53,0%	83,0%	44,0%	(ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009)

(Continuação)

Matéria-Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Sel.	Rend.	
Frutose	Metanol-THF	Resina de Troca Iônica (Amberlyst-15)	120 °C	180 min	97,4%	67,0%	65,4% (MMF)	(ZHU et al., 2011)
Glicose	Água-DMSO	HCl	170 °C	10 min	41,0%	26,0%	11,0%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)
Glicose	Água-DMSO-DCM	-	140 °C	4,5 h	62,0%	48,0%	30,0%	(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007)
Glicose	Água-GVL	AlCl <sub>3</sub> /HCl	170 °C	40 min	88,0%	70,0%	61,6%	(GALLO et al., 2013)
Glicose	Água-MIBK	Heteropoliácido Ag <sub>3</sub> PW <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	130 °C	60 min	54,9%	77,0%	42,2%	(FAN et al., 2011)
Glicose	Água-MIBK	Heteropoliácido Ag <sub>3</sub> PW <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	130 °C	4 h	89,5%	82,0%	76,3%	(FAN et al., 2011)

### 1.2.3 Catalisadores

A reação de desidratação da frutose é, normalmente, catalisada por ácidos. Alguns trabalhos, no entanto, utilizam sistemas não catalíticos, embora normalmente apresentem baixo rendimento. Por exemplo, Ranoux et al. (2013) conseguiram 42,7% de rendimento utilizando frutose em sistema aquoso em elevada temperatura (200 °C), enquanto Yan et al. (2009) obtiveram apenas 5% de seletividade para HMF em 4 horas de reação, utilizando DMSO como solvente e glicose como matéria-prima. A reação autocatalítica pode ocorrer em altas temperaturas ou longos tempos de reação devido à formação dos produtos de reidratação de HMF, do ácido levulínico e do ácido fórmico, que passam a atuar como catalisadores da reação (RANOUX et al., 2013). Por isso mesmo, os sistemas catalíticos compreendem a vasta maioria das pesquisas para produção de HMF, visando a obtenção de altos valores de conversão e seletividade.

A reação para produção de HMF pode ser catalisada tanto por ácidos de Brønsted quanto por ácidos de Lewis. Os últimos parecem estar relacionados com a isomerização das hexoses no mecanismo cíclico e com a etapa de enolização do mecanismo acíclico. Já as reações de desidratação e reidratação parecem estar relacionadas à presença de sítios de Brønsted (CHOUDHARY et al., 2013). Recentemente, Zhang et al. (2015) avaliaram o efeito da razão entre sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis (BAS/LAS) na conversão de glicose e carboidratos com unidades de glicose (celulose, amido, sacarose) em HMF. Através da preparação de catalisadores de fosfato de nióbio com diferentes quantidades de BAS/LAS, eles determinaram que os sítios de Lewis têm grande influência na isomerização de glicose em frutose, enquanto a acidez de Brønsted em excesso é prejudicial a essa conversão. Já na desidratação da frutose, os efeitos se invertem, sendo BAS favorável para a formação de HMF e LAS prejudicial, levando a formação de co-produtos (ZHANG et al., 2015). Isso explica também a dificuldade de sintetizar HMF a partir da glicose, uma vez que diferentes tipos de acidez são necessários em diferentes etapas de reação.

Os catalisadores são comumente divididos em catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Os primeiros são, geralmente, líquidos, que se misturam ao solvente, enquanto os catalisadores sólidos normalmente levam a condições de catálise heterogênea, exceto quando o sólido se dissolve na água, como é o caso dos heteropoliácidos (MUKHERJEE; RAGHAVAN, 2014).

### 1.2.3.1 Catálise Homogênea

Dentre os catalisadores mais comuns para o sistema homogêneo estão os ácidos minerais, como o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); os ácidos orgânicos; os ácidos de Lewis como AlCl<sub>3</sub>; e os heteropoliácidos, que apesar de sólidos, normalmente se dissolvem no meio reacional. Esse tipo de catálise começou a ser utilizado nas primeiras pesquisas de produção de HMF e ainda é largamente aplicado, apresentando bons resultados para conversão e seletividade (TONG; MA; LI, 2010).

Em 1977, Kuster e Van der Baan investigaram a desidratação da frutose em sistema aquoso catalisado por HCl, obtendo 63% de conversão e 34% de seletividade em HMF em um de seus experimentos. Rapp (1988) citou em sua patente a utilização de ácido sulfúrico e ácido oxálico como catalisadores para a reação. No início dos anos 2000, Bicker e seu grupo de pesquisa também investigaram a produção de HMF *via* catálise homogênea utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtendo seletividades maiores que 80% (BICKER; HIRTH; VOGEL, 2003; BICKER et al., 2005). Mais recentemente, o grupo de Dumesic investigou uma série de sistemas bifásicos utilizando HCl como catalisador (CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2009) também obtendo seletividades elevadas. Já em 2013, HCl foi usado conjuntamente com AlCl<sub>3</sub> em um sistema com água e GVL, obtendo 84% de seletividade em HMF a partir de frutose e 70% a partir de glicose (GALLO et al., 2013).

Apesar dos altos rendimentos geralmente obtidos com esse tipo de catalisador, esse sistema possui grandes desvantagens. Entre eles está a dificuldade de separação e reciclo do catalisador, além de problemas com corrosão de equipamentos e necessidade de tratamento de efluentes, o que pode aumentar consideravelmente os custos do processo (HUANG; FU, 2013). Outros resultados para catálise homogênea podem ser vistos na Tabela I-2, Tabela I-3 e Tabela I-4.

### 1.2.3.2 Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea possui grandes vantagens em relação à homogênea. Isso porque os catalisadores sólidos são mais fáceis de serem separados e reciclados, além de poderem ter suas superfícies ajustadas quanto a acidez, de modo a melhorar a seletividade do HMF. No entanto, a principal desvantagem é a sua possível desativação devido a deposição de polímeros na superfície (TONG; MA; LI, 2010).

Apesar de os catalisadores homogêneos terem sido usados nos primeiros estudos sobre a produção de HMF, os catalisadores sólidos também começaram a ser utilizados

desde cedo, porém em menor proporção. No entanto, os catalisadores sólidos tiveram um crescimento mais expressivo a partir dos anos 90 e 2000. Em 1986, por exemplo, Rigal et al. mencionaram em sua patente o uso de resinas de troca iônica como catalisadores sólidos. Kuster et al., em seu artigo de revisão de 1990, citaram majoritariamente catalisadores solúveis no meio reacional, porém chamaram atenção para o crescente uso de zeólitas e resinas de troca iônica num sistema heterogêneo. Alguns dos catalisadores sólidos mais comuns são as zeólitas, as resinas de troca iônica e os óxidos e fosfatos de metais de transição.

As resinas de troca iônica são materiais poliméricos sintéticos as quais têm sido muito utilizadas para produção de HMF, obtendo ótimos resultados. Pesquisadores chegaram a reportar 100% de seletividade utilizando a resina comercial Amberlyst-15 em DMSO (SHIMIZU; UOZUMI; SATSUMA, 2009). No entanto, valores mais modestos, mas ainda assim expressivos, são mais comumente reportados. Jeong et al. (2013), por exemplo, alcançaram 80% de seletividade utilizando a Amberlyst-15 em 1,4-dioxano, e Crisci et al. (2010) atingiram 67% de seletividade utilizando Amberlyst-70 em sistema bifásico com água, MIBK e 2-butanol.

Outros catalisadores sólidos muito utilizados são as zeólitas. Em geral, esses aluminossilicatos porosos têm apresentado boa seletividade, porém menor do que aquelas obtidas para as resinas de troca iônica. Shimizu, Uozumi e Satsuma (2009) conseguiram 76% de seletividade em DMSO utilizando a zeólita HY e Crisci et al. (2010) reportaram 52% de seletividade utilizando a zeólita SBA-15 em água, MIBK e 2-butanol. Já Sidphuria et al. (2011), utilizando a zeólita H- $\beta$  em DMSO, obtiveram 65% de seletividade para HMF.

Óxidos e fosfatos de metais de transição também são catalisadores muito utilizados para a produção de HMF. Fosfato de zircônio mesoporoso foi utilizado em DMSO, obtendo-se 80,54% de seletividade (XU et al., 2015). Catalisadores de fosfato de vanádio (VOP) combinado com diversos metais foram investigados por Carlini et al. (2004), obtendo seletividades elevadas para frutose e inulina em sistema aquoso, com metais como alumínio, manganês, cromo e gálio. Chareonlimkun et al. (2010) utilizaram óxidos de titânio e zircônio na conversão de matérias-primas lignocelulósicas, obtendo 8,6% de rendimento em HMF a partir de sabugo de milho (CHAREONLIMKUN et al., 2010). Óxido de titânio também foi utilizado por McNeff et al. (2010) na conversão de carboidratos complexos, como celulose, amido e mel, alcançando rendimentos entre 15 e 35% em HMF. Dentro dessa categoria, o presente trabalho destaca os catalisadores de nióbio, que vêm apresentando bons resultados para desidratação de hexoses em HMF e

que foram utilizados nesta pesquisa. Na próxima seção, eles foram discutidos de maneira mais aprofundada.

#### 1.2.3.2.1 Catalisadores de Nióbio

O Nióbio é encontrado na natureza em minérios chamados columbita e pirocloro. O Brasil detém 95% das reservas desse metal, sendo responsável por quase 90% da produção mundial, seguido pelo Canadá com 9% (PAPP, 2016). Nas últimas décadas, o interesse em compostos de nióbio tem crescido, parcialmente devido a sua larga gama de aplicações. Dentre essas aplicações, os compostos de nióbio têm grande importância como catalisadores em diversas reações, apresentando características peculiares (TANABE, 2003). Embora o nióbio apresente características similares aos seus vizinhos na tabela periódica (V, Zr, Mo), a habilidade catalítica de seus compostos é intrigante devido à alta estabilidade e a forte interação metal-suporte apresentada (ZIOLEK, 2003).

Para a síntese de HMF, os catalisadores de nióbio mais investigados na literatura têm sido o ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e o fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ). Esses compostos têm atraído grande interesse devido a suas propriedades ácidas, as quais são preservadas mesmo em líquido polares. O ácido nióbico possui alta acidez de Brønsted ( $H_0 \leq -5,6$ ), enquanto o fosfato de nióbio possui alta relação entre sítios de Lewis (LAS) e sítios de Brønsted (BAS), com acidez ainda maior ( $H_0 \leq -8,2$ ) (CARNITI et al., 2006). Devido a isso, o fosfato de nióbio geralmente apresenta maior seletividade para HMF, como pode ser visto na Tabela I-5.

Grande variedade de resultados pode ser encontrada na literatura para o uso de catalisadores de nióbio em água, solventes orgânicos e sistemas bifásicos. As reações em sistema aquoso normalmente apresentam baixo rendimento, tanto para glicose como frutose (CARLINI et al., 1999; ZHANG et al., 2015). Já em sistemas orgânicos e bifásicos, são reportados rendimentos elevados principalmente para a frutose, da ordem de 80% (WANG et al., 2013; YANG et al., 2011). No entanto, ainda são necessários mais estudos envolvendo reações em fluxo contínuo e também sobre a desativação do catalisador. Apesar de alguns autores reportarem pouca perda de atividade até pelo menos 5 ciclos em reações em batelada (WANG et al., 2013; YANG et al., 2011), o tempo de vida efetivo desses catalisadores deve ser melhor investigado para determinação das suas reais vantagens perante aos demais catalisadores sólidos.

Tabela I-5. Resultados da literatura para síntese de HMF utilizando catalisadores de nióbio

Matéria- Prima	Condições de reação				Resultados			Ref.
	Solvente	Catalisador	Temperatura	Tempo	Conv.	Selet.	Rend.	
Frutose	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	1 h	25,1%	91,8%	23,0%	(ARMAROLI et al., 2000)
Frutose	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	2 h	39,0%	72,0%	28,0%	(CARLINI et al., 1999)
Frutose	Água	Ácido nióbico	155 °C	12 min	72,3%	57,0%	41,5%	(WU et al., 2013)
Glicose	Água	Ácido nióbico	155 °C	150 min	42,2%	34,0%	14,3%	(WU et al., 2013)
Glicose	Água-2-butanol	Ácido nióbico	160 °C	110 min	68,0%	72,0%	49,0%	(YANG et al., 2011)
Inulina	Água-2-butanol	Ácido nióbico	160 °C	80 min	76,0%	97,0%	74,0%	(YANG et al., 2011)
Frutose	Água-2-butanol	Ácido nióbico	160 °C	50 min	90,0%	98,9%	89,0%	(YANG et al., 2011)
Inulina	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	1 h	33,8%	95,0%	32,0%	(CARLINI et al., 1999)
Inulina	Água	Fosfato de Nióbio	100 °C	3 h	49,4%	96,0%	47,5%	(CARLINI et al., 1999)
Frutose	DMSO	Ácido Nióbico	120 °C	2 h	100%	80,9%	80,9%	(WANG et al., 2013)
Frutose	DMSO	Óxido de nióbio	120 °C	2 h	100%	86,2%	86,2%	(WANG et al., 2013)
Glicose	Água	Fosfato de Nióbio	140 °C	60 min	68,1%	49,3%	33,6%	(ZHANG et al., 2015)
Glicose	Água	Óxido de Nióbio	140 °C	60 min	50,9%	35,6%	18,2%	(ZHANG et al., 2015)

### 1.2.4 Estudos Cinéticos

Diversos estudos têm sido publicados sobre a cinética de formação de HMF a partir de diferentes matérias-primas. Os estudos cinéticos são importantes para os cálculos de reatores e para determinar condições de processo que levem a maiores rendimentos. Assim como as condições de reação são diversas, principalmente em relação a solventes e catalisador, também os estudos cinéticos o são, gerando uma variedade de resultados diferentes.

Apesar do complexo mecanismo envolvido na conversão das hexoses em HMF, os modelos cinéticos reportados são, geralmente, bem simples, e se ajustam em modelos de primeira ordem, como reportado nos estudos de Kuster e Van der Baan (1977) e no artigo de revisão de Van Putten et al. (2013).

A frutose tem sido o carboidrato mais utilizado nesse tipo de estudo, em parte por apresentar os melhores rendimentos. Bicker, Hirth e Vogel (2003) estudaram a cinética da reação em acetona-água (90:10) utilizando ácido sulfúrico como catalisador em diferentes concentrações. O sistema sem catalisador apresentou energia de ativação ( $E_a$ ) igual a  $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto a adição de  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi capaz de diminuir esse valor para  $99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Isso mostra que o sistema com catalisador necessita menos energia e, portanto, é mais eficiente na formação de HMF. No mesmo trabalho, a utilização de uma concentração maior de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) não alterou significativamente a energia de ativação ( $E_a = 98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Estudos com catalisadores heterogêneos também são constantemente reportados, como no trabalho de Qi et al. (2008). Os autores utilizaram resina de troca iônica como catalisador em uma mistura de acetona/água (70:30 m/m), obtendo energia de ativação de  $103,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para um modelo de primeira ordem. Já Carniti et al. (2006), utilizando fosfato de nióbio em meio aquoso, reportou o valor de  $65,8 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para energia de ativação, indicando boa atividade desse catalisador na cinética de formação de HMF. Entretanto, para analisar o rendimento da reação, não apenas a cinética de formação de HMF deve ser levada em consideração, mas também a cinética de formação dos subprodutos. Wei et al. (2011), utilizando  $\text{IrCl}_3$  em líquido iônico, calcularam a energia de ativação da formação de HMF ( $E_{a1}$ ) e dos subprodutos em geral ( $E_{a2}$ ). Ajustando-se a um modelo de primeira ordem, eles encontraram o valor de  $165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $E_{a1}$  e de  $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $E_{a2}$ , mostrando que a formação de subprodutos necessita menos energia nesse sistema. Nesse caso, o uso de altas temperaturas seria indicado para a obtenção de maiores rendimentos de HMF (WEI et al., 2011).

Os estudos com a glicose são menos frequentes, especialmente no que diz respeito a formação de HMF. Qi et al. (2010), por exemplo, utilizaram  $\text{CrCl}_3$  como catalisador e líquido iônico como solvente, atingindo um valor de  $114,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a energia de ativação em um modelo de primeira ordem. Muitos estudos com a glicose, no entanto, têm sido feitos para a cinética de formação dos produtos de decomposição, ácido levulínico e ácido fórmico, e não diretamente para HMF (VAN PUTTEN et al., 2013). Girisuta et al. (2006), por exemplo, estudaram a conversão de glicose em ácido levulínico, obtendo também os dados para o intermediário HMF, em sistema aquoso utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A energia de ativação calculada para a formação de HMF foi de  $152,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto para a formação de huminas foi  $164,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicando que altas temperaturas devem favorecer a formação das últimas. Já a energia de ativação para a decomposição do HMF foi menor que as demais ( $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sugerindo que baixas temperaturas favorecem a formação de ácido levulínico e ácido fórmico (GIRISUTA; JANSSEN; HEERES, 2006). As constantes de velocidade também foram determinadas, indicando a formação de HMF como a etapa lenta da reação.

### 1.3 Processos de Separação

A separação do HMF do meio reacional constitui-se uma tarefa complexa. A solução obtida após a reação de desidratação pode compreender uma grande variedade de compostos, como matérias-primas que não reagiram, catalisadores ácidos, solventes e subprodutos da síntese (ácidos orgânicos, polímeros solúveis, huminas). A Figura I-8 identifica os principais processos citados na literatura para a obtenção de HMF com elevada pureza.

Figura I-8. Processos de separação: do sistema reacional ao HMF de elevada pureza



A primeira etapa de separação deve ser a remoção de sólidos, que pode ser obtida por meio de filtração ou centrifugação. Para catálise heterogênea, a separação do catalisador é mais fácil, podendo ser separada como sólido ou, se usado em leito fixo, não necessita separação, já que este não faz parte da solução. No caso de catálise homogênea, deve haver uma etapa de neutralização e separação do ácido (BÖHLING et al., 2013).

O isolamento e purificação do HMF são as partes mais difíceis de serem executadas e têm sido objeto de algumas patentes ao longo dos anos (BACKES et al., 2010;

ESSAYEM; SOUZA; RATABOUL, 2014; HAWORTH; FREDERICK, 1950; RAPP, 1988; RIGAL et al., 1986)

Extração com solvente é uma das formas mais tradicionais, seguida de posterior evaporação para isolamento do HMF (HAWORTH; FREDERICK, 1950; TORRES; DAOUTIDIS; TSAPATSI, 2010). Rigal et al. (1986), por exemplo, patenteou um processo utilizando DMSO como solvente, MIBK como solvente extrator e uma resina de troca iônica como catalisador. Os autores reportaram rendimentos maiores que 97% em HMF.

Outro método de separação do HMF é através da cromatografia, uma forma eficiente de separar principalmente os açúcares não convertidos e polímeros solúveis, com temperatura de ebulição maior que o HMF. Rapp (1988) descreveu em sua patente um método cromatográfico utilizando resinas de troca iônica, utilizando água como eluente e temperatura entre 55 e 85 °C. Segundo ele, a primeira fração contém frutose não reagida, enquanto a segunda contém HMF com pureza maior que 90%. O autor também descreve a possibilidade de uma terceira fração mista, que pode ser passada novamente no cromatógrafo.

O método típico de purificação têm sido a destilação à vácuo. A destilação do HMF é problemática devido a degradação térmica do HMF associada com a formação de materiais carbonáceos. Por esse motivo, a destilação em baixas pressões, assim como o uso de solventes mais voláteis, é essencial para diminuir a temperatura da coluna. Böhling et al. (2013) reportaram purezas maiores que 95% utilizando um sistema de destilação a vapor. Nesse sistema, o tratamento acontece preferencialmente em baixa pressão (1 a 300 mbar) a uma temperatura inicial entre 100 e 200 °C. A solução e o vapor são alimentados continuamente em contracorrente no destilador, sendo o HMF retirado juntamente com o vapor no topo da coluna, enquanto os demais compostos são retirados no fundo. Sanborn (2009) reportou o uso de polietilenoglicol (PEG) como *flowing agente* para ajudar a recuperação de HMF e evitar a formação de coque durante a destilação.

A cristalização é outro método de purificação do HMF que tem mostrado boa eficiência e garantido alta pureza. Esse método, no entanto, necessita partir de uma solução já razoavelmente concentrada de HMF e através do resfriamento com agitação forma cristais de HMF com alta pureza. A cristalização foi descrita por Rapp (1988) para aumentar a pureza de uma solução de HMF previamente separada por cromatografia, resultando em cristais com pureza maior que 97%.

## 1.4 Aspectos Tecnoeconômicos

Avaliações tecnoeconômicas da produção de HMF têm sido reportadas recentemente, ajudando a identificar os fatores que mais influenciam no custo do processo.

O uso de catalisadores, apesar de acrescentar um custo a mais no processo, é considerado vantajoso devido a melhora da seletividade da reação. Os catalisadores homogêneos têm a vantagem de serem relativamente baratos, porém sua separação e recuperação são etapas frequentemente difíceis e custosas. Os catalisadores heterogêneos, apesar de relativamente mais caros, são capazes de suprir tais desvantagens. Entretanto, os depósitos de huminas que podem desativar o catalisador são uma preocupação constante, o que pode interferir no tempo de vida do catalisador (VAN PUTTEN et al., 2013). Em relação a isso, são necessários estudos mais detalhados.

O solvente utilizado é outra variável que afeta o custo de produção, não apenas devido ao custo do solvente em si, mas também pelo seu efeito no rendimento da reação. A água é o solvente mais barato e ambientalmente amigável, porém a reação apresenta baixos rendimentos como mostrado em seções anteriores. Os solventes orgânicos, apesar de apresentar altos rendimentos para HMF, geralmente têm custos elevados. Por consequência, os sistemas bifásicos parecem ser a alternativa mais viável, com uma melhor relação custo-rendimento.

Poucos trabalhos têm sido publicados nessa área, em parte devido ao estágio inicial que se encontra ainda o processo de manufatura de HMF. Entretanto, alguns pesquisadores têm usado modelos simplificados para analisar o processo, identificando os principais obstáculos para a implementação industrial desse produto.

Em um trabalho de 2005, Bicker et al. desenvolveram um processo utilizando acetona e metanol como solventes e ácido sulfúrico como catalisador. Eles estimaram um custo entre 2 e 3 €/kg para o HMF, supondo a frutose disponível a 0,5 €/kg.

Torres et al. (2011) simularam a produção contínua de HMF em um sistema bifásico, composto de um reator, uma coluna de extração e um evaporador. O menor custo obtido foi de 2,15 U\$/kg, quando utilizado frutose como matéria-prima, uma mistura de MIBK e 2-butanol como fase orgânica, e HCl como catalisador. O custo da frutose foi considerado 0,55 U\$/kg.

Também utilizando sistema bifásico e catálise homogênea, Kazi et al. (2011) estimaram um custo de 1,08 U\$/kg considerando o preço de 0,3 U\$/kg para a frutose. No processo, foram utilizados água e butanol como solvente e HCl como catalisador. A

separação e purificação do HMF se deu por destilação e o processo ainda produziu uma pequena quantidade de ácido levulínico.

Segundo Van Putten et al. (2013), o preço em torno de US\$ 1,00/ kg parece ser uma boa base para as aplicações em larga escala do HMF, uma vez que essa é a média das atuais matérias-primas provenientes dos recursos fósseis. O desenvolvimento da tecnologia em escala industrial ainda é lento principalmente devido à dificuldade de estabelecer no mercado os produtos derivados de HMF. Apesar de serem similares aos existentes, esses não são exatamente iguais, o que dificulta sua consolidação no mercado. Esse processo pode ser acelerado pela identificação de novas ou melhores propriedades dos produtos finais que incentivem sua substituição.

## 1.5 Considerações Finais

A necessidade e o desejo de diminuir a dependência dos recursos fósseis têm aumentado expressivamente a quantidade de pesquisas na área de conversão da biomassa em compostos-chave para produção de combustíveis e produtos químicos finos. O HMF é um desses compostos de interesse, produzido a partir da desidratação de hexoses. Entretanto, sua produção enfrenta alguns desafios em relação a seletividade dessa reação e a estabilidade do produto. Nesse sentido, grande variedade de catalisadores e solventes têm sido testados, como foi evidenciado nesse capítulo.

A matéria-prima com maior eficácia para produção de HMF é a frutose. Seria interessante a obtenção de altos rendimentos também para glicose e celulose, e mais ainda para materiais lignocelulósicos residuais.

A água seria o solvente econômica e ambientalmente mais viável para a reação. No entanto, a estabilidade do HMF em água é baixa, tendendo à reidratação e à formação de produtos de polimerização cruzada. Os solventes orgânicos minimizam essas desvantagens, porém esbarram nos custos econômicos e ambientais. Assim, os sistemas bifásicos parecem ter o maior potencial para aplicação industrial atualmente.

Os catalisadores também enfrentam essa dualidade dos solventes. Por um lado, os catalisadores homogêneos apresentam altos rendimentos, mas sofrem com problemas de separação, recuperação e corrosão de equipamentos. Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos parecem ser os mais indicados para uma futura aplicação industrial, uma vez que apresentam bons rendimentos e podem ser mais facilmente separados. Os catalisadores de nióbio são bons candidatos devido às suas propriedades e ao seu baixo custo em relação a outros catalisadores sólidos. Porém, estudos com respeito à desativação e ao tempo de vida dos catalisadores ainda são necessários.

A maioria das pesquisas nessa área concentra-se somente em obter altos rendimentos sem se preocupar com a eficiência e a viabilidade econômica do processo. Ainda existe pouca informação referente a purificação do HMF, uma etapa essencial para determinar o rendimento efetivo do processo.

## CAPÍTULO II : PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

---

### 2.1 Introdução

Esse capítulo é aplicado ao desenvolvimento de planejamentos estatísticos de experimentos para avaliar o comportamento da reação de desidratação da frutose em relação a algumas variáveis, com objetivo de otimizar a seletividade dessa reação para HMF.

O planejamento estatístico de experimentos, também chamado DOE (do inglês, *Design of Experiments*) refere-se ao processo de planejamento e condução de experimentos de modo que dados apropriados possam ser coletados e analisados por métodos estatísticos, resultando em conclusões válidas e objetivas (MONTGOMERY, 2001).

Na nomenclatura adotada neste trabalho, as propriedades de interesse (conversão de frutose e seletividade de HMF) são chamadas de *resposta*. As variáveis que podem influenciar na reação são chamadas *fatores*, e os valores que cada variável pode abranger são chamados *níveis*. Nessa metodologia, todos os fatores são variados ao mesmo tempo, por que as variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Esse comportamento, chamado de *interação* entre os fatores, é um fenômeno que ocorre com muita frequência e não deve ser negligenciado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Na próxima seção, são explicitados os métodos usados para proceder a reação e o planejamento experimental, bem com a análise dos resultados. Em seguida, os resultados são apresentados e discutidos. Os resultados desse capítulo são de grande importância para os próximos, pois baseado neles foram feitas as simulações computacionais.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Materiais e Equipamentos

- Matéria-prima: frutose com pureza >99%, *Sigma-Aldrich*;
- Solvente: água destilada e acetona (*Sigma-Aldrich*), em diferentes proporções. A acetona foi escolhida devido a seu baixo ponto de ebulição (56°C) e por acreditar-se que poderá minimizar os efeitos de decomposição e polimerização do HMF em água (Qi et al., 2008);
- Catalisadores: fosfato de níbio, ácido níobico e óxido de níbio, fornecidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração);
- Nitrogênio gasoso para purga;
- Reator *Parr 5500 Series Compact* de 300 mL com controle de temperatura e agitação (Figura II-1);
- Centrífuga CT-4000, *Cientec*;
- Filtro de seringa *Analítica*, 13 mm de diâmetro e tamanho de poro de 0,22  $\mu\text{m}$ ;
- *Vials* âmbar de 1,5 mL.

Figura II-1. Reator *Parr 5500 Series Compact* 300 mL



Fonte: *Parr Instrument Company*.

### 2.2.2 Procedimento de reação

Em cada experimento, frutose e catalisador foram misturados juntamente com o solvente nas proporções definidas, para um volume final de 200 mL. O reator era fechado e purgado com nitrogênio por 10 minutos. Após a purga, o aquecedor e o agitador eram ligados. A agitação era mantida em 500 rpm e o tempo começava a contar a partir do momento em que a temperatura desejada era atingida. Ao final da reação, uma alíquota era retirada do reator, resfriada em banho de gelo e levada a centrífuga a 3000 rpm para separação do catalisador. O sobrenadante era ainda filtrado em filtro de seringa e estocado sob refrigeração em *vials* âmbar.

### 2.2.3 Testes preliminares

Testes preliminares foram conduzidos com cada catalisador, com e sem calcinação. O processo de calcinação se deu a 300°C por duas horas. Também foi feito um experimento de autocatálise, ou seja, sem a presença de catalisador, totalizando 7 experimentos. As reações foram realizadas utilizando frutose 6% em massa em solução de acetona 70% (m/m) a 120°C, pressão autógena de 4 bar e agitação de 500 rpm, sendo recolhidas alíquotas em 30, 60, 90 e 120 minutos de reação.

### 2.2.4 Planejamento Experimental e Superfície de Resposta

Após a definição do catalisador, um planejamento fatorial fracionário de dois níveis e resolução V ( $2^{5-1}$ ) foi utilizado para triagem dos fatores que afetam a reação. Foram escolhidas cinco variáveis: (1) temperatura, (2) tempo de reação, (3) concentração inicial de frutose, (4) razão de frutose/catalisador em massa e (5) concentração de acetona em água (% em massa). Nesse planejamento, o efeito da variável 5 foi confundido com a interação das demais variáveis ( $5=1234$ ), tornando-se, portanto, um planejamento fracionário. Após a seleção de variáveis, foi desenvolvido um planejamento composto central para determinação da superfície de resposta e do ponto ótimo de seletividade em HMF.

### 2.2.5 Comparação com o sistema aquoso

As condições ótimas obtidas foram utilizadas em um novo experimento para determinar os resultados reais da reação. As mesmas condições foram utilizadas também em um experimento empregando apenas água como solvente. Foram feitas três repetições de cada sistema e os resultados foram comparados por análise de variância. O objetivo

foi determinar se a acetona realmente possui o efeito esperado de evitar a decomposição do HMF em produtos de polimerização.

### 2.2.6 Análises

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para determinar a concentração de frutose e HMF. O equipamento utilizado foi um Shimadzu Prominence System equipado com detector de fotodiodo (PDA) e detector de espalhamento de luz evaporativo LT-II (ELSD LT-II). Frutose e HMF foram separados em uma coluna Rezex RFQ, 100 mm × 7,8 mm, tamanho de partícula de 8 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA). Água ultrapura com 0,08% de ácido acético foi usada como fase móvel com um fluxo de 0,6 mL/min e a coluna foi aquecida a 80°C. O tempo total de corrida foi de 10 minutos. A concentração de frutose foi determinada pelo ESLD enquanto o HMF foi quantificado no detector PDA em 310 nm. A partir desses valores, foram determinadas a conversão, o rendimento e a seletividade, pelas equações (II.1), (II.1) e (II.2), respectivamente.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[FRU]_{inicial} - [FRU]_{final}}{[FRU]_{inicial}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_{FRU}}{M_{HMF}} \times \frac{[HMF]}{[FRU]_{inicial}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Rendimento (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \quad (\text{II.5})$$

Na Equação (II.1),  $[FRU]_{inicial}$  é a concentração mássica inicial de frutose e  $[FRU]_{final}$  é a concentração mássica de frutose ao final da reação. Na Equação (II.2),  $M_{FRU}$  é a massa molar da frutose,  $M_{HMF}$  é a massa molar do HMF,  $[HMF]$  é a concentração mássica do HMF ao final da reação.

A análise estatística dos resultados foi realizada usando o *software Statistica*®.

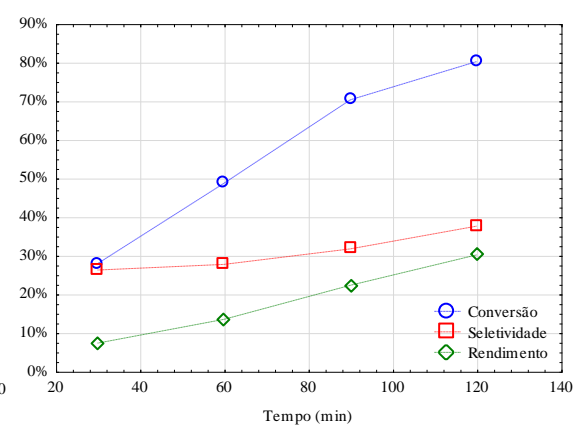
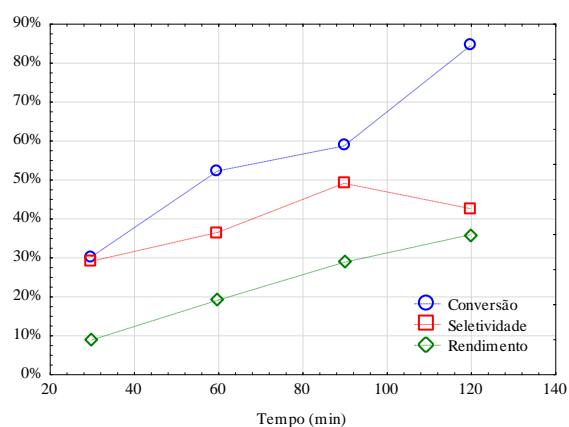
## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Testes com Catalisadores

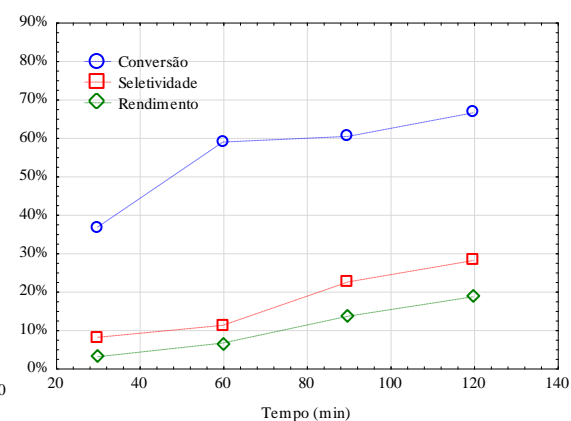
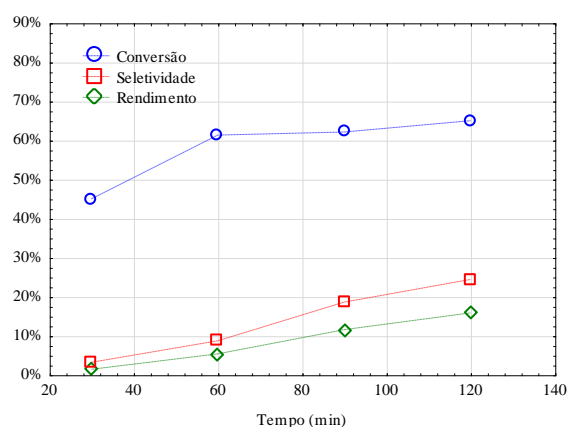
Os resultados dos experimentos com catalisadores são mostrados na Figura II-2. As reações com óxido de nióbio e sem catalisador não obtiveram resultados quantitativos.

Figura II-2. Resultados dos testes catalíticos para conversão de frutose, seletividade e rendimento em HMF

(A) Fosfato de nióbio sem tratamento, (B) Fosfato de nióbio calcinado a 300°C acetona 70%, 120°C, 4 bar, frutose 6% e relação frutose/catalisador = 3. (C) Fosfato de nióbio calcinado a 300°C por duas horas, acetona 70%, 120°C, 4 bar, frutose 6% e relação frutose/catalisador = 3.



(C) Ácido nióbio sem tratamento, acetona 70%, 120°C, 4 bar, frutose 6% e relação frutose/catalisador = 3. (D) Ácido nióbio calcinado a 300°C por duas horas, acetona 70%, 120°C, 4 bar, frutose 6% e relação frutose/catalisador = 3



Como pode ser notado pela Figura II-2, as reações catalisadas pelo fosfato de nióbio (II-2A e II-2B) atingiram maiores resultados de rendimento e seletividade se comparadas as do ácido nióbico (II-2C e II-2D). Como discutido no Capítulo 1 (pg. 36), a melhor resposta para o fosfato de nióbio em relação aos demais já era esperada devido a sua maior acidez.

Ao comparar os diferentes tratamentos, é possível notar que o fosfato de nióbio sem calcinação (II-2A) obteve maior seletividade do que o catalisador calcinado (II-2B). Esse resultado pode ser explicado pela presença de sítios ácidos de Brønsted, que estão diretamente relacionados à seletividade da reação (CARNITI et al., 2006; CHOUDHARY et al., 2013; ZHANG et al., 2015). A calcinação tende a reduzir a quantidade desses sítios por causa da perda de água além de diminuir a área superficial, diminuindo assim a seletividade alcançada pelo catalisador.

O melhor resultado foi obtido na reação por 90 minutos com fosfato de nióbio sem tratamento (conversão de 58% e seletividade de 49%). Assim, para os próximos experimentos, foi utilizado apenas o fosfato de nióbio sem tratamento como catalisador.

### 2.3.2 Planejamento Fatorial Fracionário

A escolha dos níveis foi baseada em testes prévios feitos no laboratório e também em artigos da literatura científica. Ao todo, foram 21 experimentos sendo 5 pontos centrais, como pode ser visto na Tabela II-1e na Tabela II-2.

Tabela II-1. Fatores e Níveis do Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$

Fatores	Níveis		
	- 1	0	+1
(1) Temperatura (°C)	100	125	150
(2) Tempo (min)	30	60	90
(3) Concentração de Frutose (g/L)	20	60	100
(4) Razão frutose/catalisador, R (m/m)	1	2	3
(5) Concentração de acetona (% m/m)	50	70	90

Tabela II-2. Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$ 

Experimentos (n°)	Fatores				
	1	2	3	4	5
1	- 1	- 1	- 1	- 1	+1
2	+1	- 1	- 1	- 1	- 1
3	- 1	+1	- 1	- 1	- 1
4	+1	+1	- 1	- 1	+1
5	- 1	- 1	+1	- 1	- 1
6	+1	- 1	+1	- 1	+1
7	- 1	+1	+1	- 1	+1
8	+1	+1	+1	- 1	- 1
9	- 1	- 1	- 1	+1	- 1
10	+1	- 1	- 1	+1	+1
11	- 1	+1	- 1	+1	+1
12	+1	+1	- 1	+1	- 1
13	- 1	- 1	+1	+1	+1
14	+1	- 1	+1	+1	- 1
15	- 1	+1	+1	+1	- 1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0

Os resultados para conversão de frutose, rendimento e seletividade em HMF encontram-se na Tabela II-3. Como pode ser notado, os melhores resultados de seletividade para HMF foram encontrados nos pontos centrais (experimentos 17 a 21).

Tabela II-3. Resultados dos experimentos do Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$ 

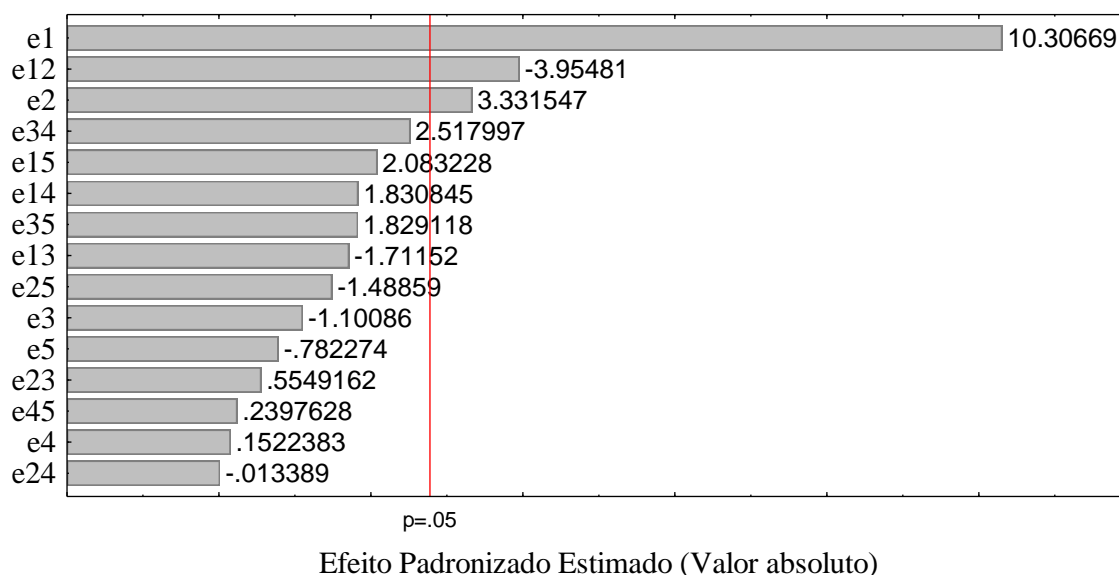
Experimentos (n°)	Resultados (%)		
	Conversão de frutose	Rendimento em HMF	Seletividade em HMF
1	29,71	0,94	3,17
2	91,97	37,27	40,53
3	6,67	2,09	31,32
4	100,00	35,88	35,88
5	47,22	0,55	1,16
6	98,88	32,14	32,50
7	75,13	12,78	17,00
8	100,00	25,41	25,41
9	41,17	0,35	0,85
10	94,63	39,36	41,59
11	26,21	1,65	6,30

(Continuação)

Experimentos (n°)	Resultados (%)		
	Conversão de frutose	Rendimento em HMF	Seletividade em HMF
12	98,13	38,68	39,41
13	70,52	3,04	4,31
14	96,51	31,12	32,25
15	9,65	2,42	25,07
16	100,00	40,17	40,17
17	64,19	38,61	60,15
18	66,63	33,59	50,41
19	63,33	37,84	59,76
20	65,23	35,37	54,22
21	71,68	44,41	61,95

A análise estatística revelou que apenas 3 efeitos foram importantes para a reação a 5% de significância, sendo eles a temperatura (e1), a interação temperatura-tempo (e12) e o tempo de reação (e13). Esse resultado pode ser avaliado pelo diagrama de Pareto, apresentado na Figura II-3. Nesse gráfico a linha vertical representa o limite de significância dos efeitos, sendo aqueles que a ultrapassam considerados significativos.

Figura II-3. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o Planejamento Fatorial Fracionário  $2^{5-1}$



- (1) Temperatura; (2) Tempo; (3) Concentração de frutose;  
(4) Razão frutose/catalisador; (5) Concentração de acetona

Outra maneira de mostrar a significância dos efeitos é através do gráfico de probabilidade normal, o qual pode ser observado na Figura II-4. Nesse gráfico, pode ser



$$\text{Temperatura } (^{\circ}\text{C}) = 125 + 15x_1 \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Tempo (min)} = 60 + 15x_2 \quad (\text{II.7})$$

Tabela II-4. Fatores e Níveis do Planejamento Composto Central

Fatores	Níveis				
	- 1,41	- 1	0	+1	+1,41
(1) Temperatura (C)	103,8	110	125	140	146,2
(2) Tempo (min)	38,8	45	60	75	81,2

Tabela II-5. Planejamento Composto Central

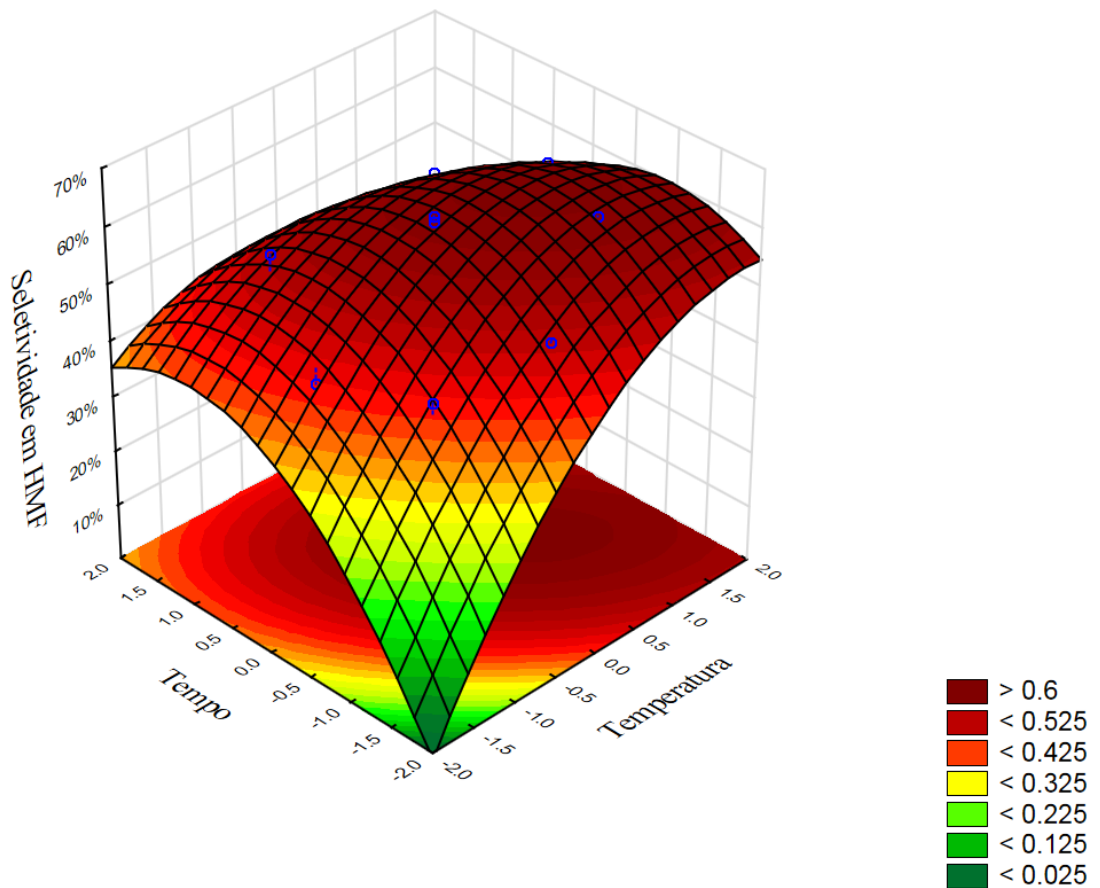
Experimentos (n°)	Fatores	
	A	B
1	- 1	- 1
2	- 1	+1
3	+1	- 1
4	+1	+1
5	- 1,41	0
6	+1,41	0
7	0	- 1,41
8	0	+1,41
9	0	0
10	0	0

Tabela II-6. Resultados do Planejamento Composto Central

Experimentos (n°)	Resultados (%)		
	Conversão de frutose	Rendimento em HMF	Seletividade em HMF
1	9,10	4,09	44,93
2	16,29	9,03	55,40
3	83,12	51,57	62,05
4	89,88	49,50	55,07
5	7,51	3,28	43,64
6	92,46	56,48	61,09
7	38,10	19,43	50,99
8	68,47	34,52	50,42
9	49,19	30,01	61,01
10	52,99	30,30	57,18

Através da análise estatística dos dados, foram geradas superfícies de resposta para a seletividade em HMF (Figura II-5) e para a conversão de frutose (Figura II-7). A seletividade em HMF foi ajustada em um modelo quadrático, como pode ser visto na Equação (II.8), correspondente a superfície de resposta da Figura II-5.

Figura II-5. Superfície de resposta em relação a seletividade da reação para HMF

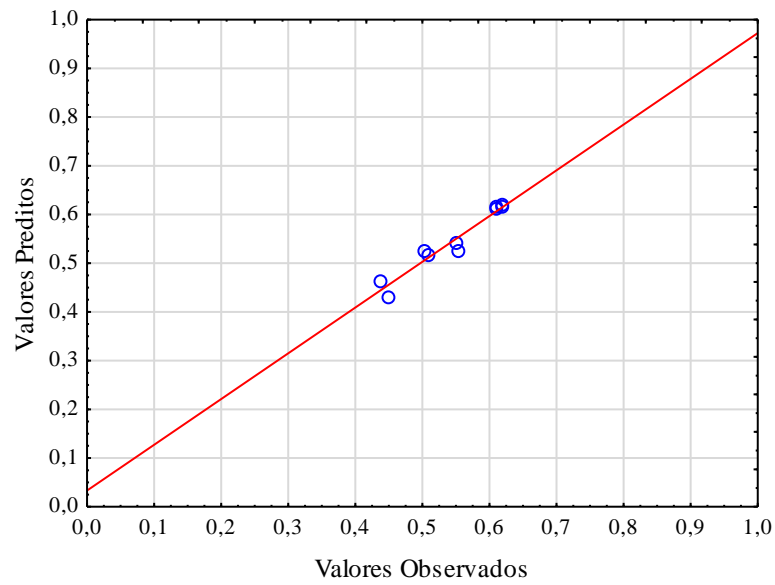


$$\text{Seletividade (\%)} = 61,48 + 5,18x_1 + 0,33x_2 - 4,36x_1x_2 - 3,85x_1^2 - 4,68x_2^2 \quad (\text{II.8})$$

O ponto crítico desta equação é em 0,887 para temperatura e em -0,377 para o tempo, o que corresponde a 138,3 °C e 54,3 minutos, pelas Equações (II.6) e (II.7). Esse é o ponto ótimo teórico para a seletividade de HMF nesse sistema, estimado em 63,72%.

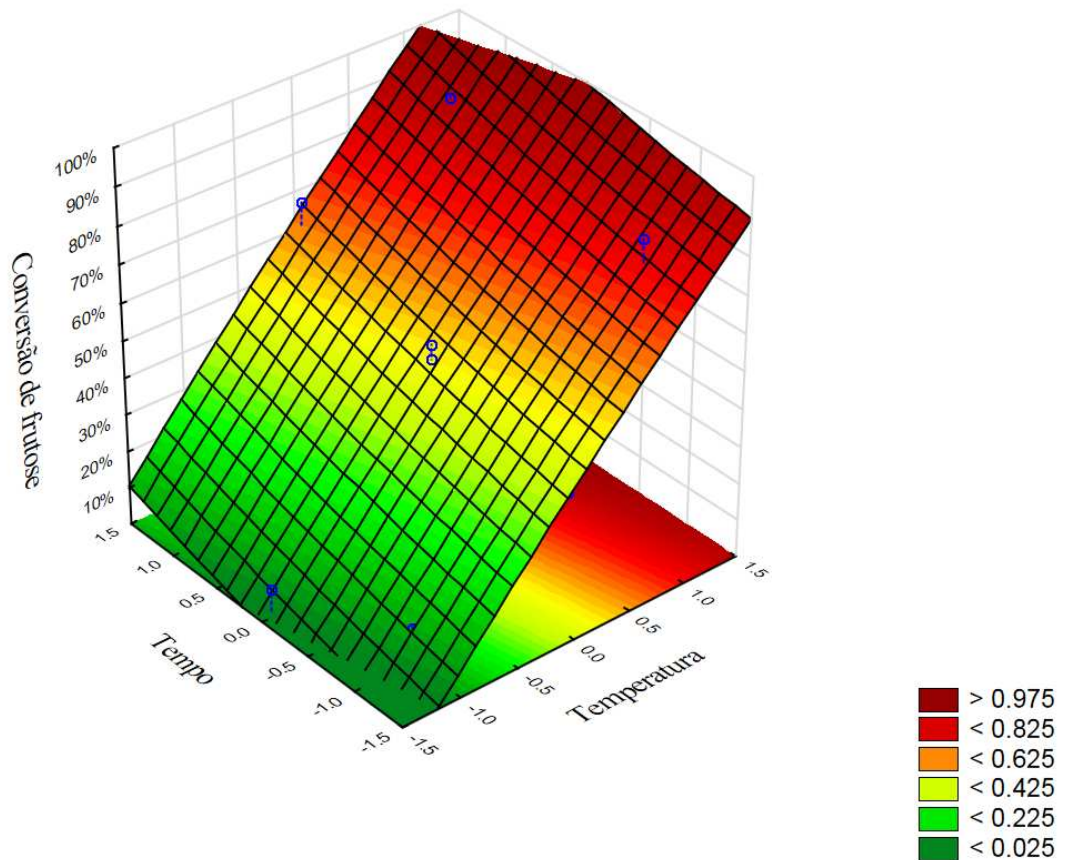
A Figura II-6 mostra a comparação entre os valores preditos pela Equação (II.8) e os valores observados nos experimentos. O erro puro calculado por quadrados mínimos foi de 0,0000442. Ainda, em um nível de confiança de 95%, a falta de ajuste calculada pela ANOVA não foi significativa, o que indica um bom modelo. O coeficiente de determinação foi de 0,93941.

Figura II-6. Gráfico de valores preditos e observados para a seletividade de HMF



A superfície de resposta obtida para a conversão encontra-se na Figura II-7, representada pela Equação (II.9).

Figura II-7. Superfície de resposta em relação a conversão de frutose

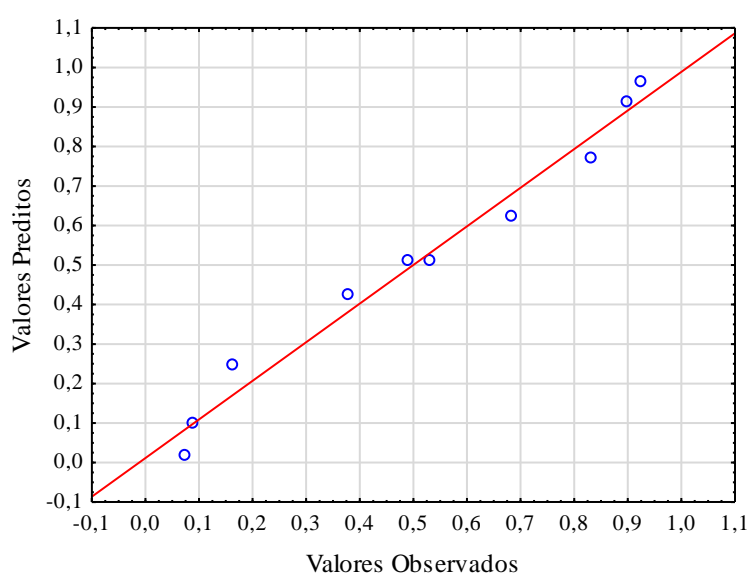


$$\text{Conversão (\%)} = 51,09 + 33,47x_1 + 7,11x_2 \quad (\text{II.9})$$

Como esperado, a conversão é maior em temperaturas e tempo maiores. A conversão estimada para o ponto ótimo obtido para a seletividade é de 78,09%.

A conversão de frutose foi bem ajustada em um modelo linear, sendo a falta de ajuste não significativa a 95% de confiança, calculada pela ANOVA. O gráfico da Figura II-8 mostra o bom ajuste através da comparação entre valores preditos e observados, sendo 0,000722 o erro puro calculado por quadrados mínimos. O coeficiente de determinação foi de 0,9776.

Figura II-8. Gráfico de valores preditos e observados para a conversão de frutose



A Tabela II-7 contém a síntese dos resultados encontrados. Esses dados serão utilizados para os próximos experimentos e para a simulação.

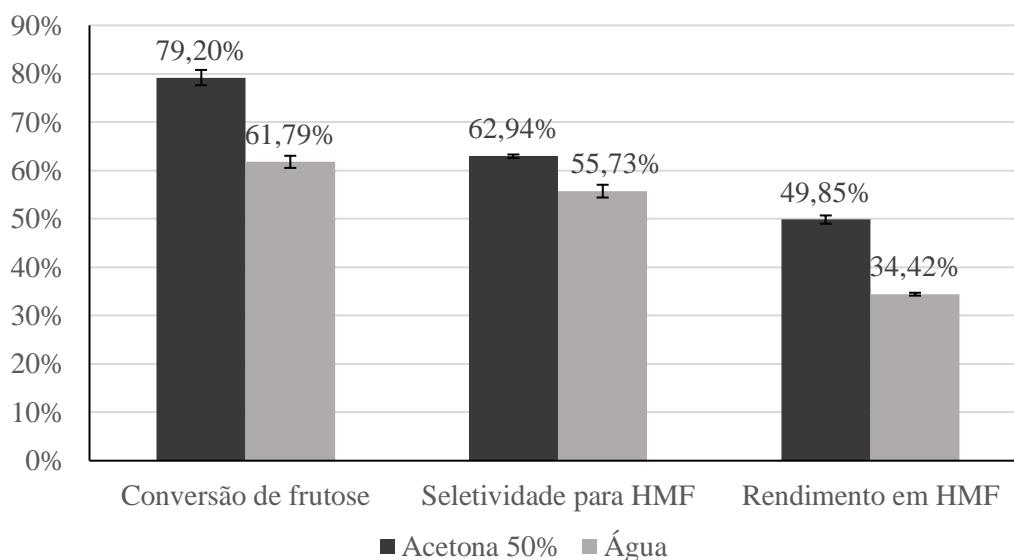
Tabela II-7. Resumo das condições ótimas obtidas pelo planejamento experimental

<b>Condição</b>	<b>Valor</b>
Temperatura	138,3 °C
Tempo de reação	54,3 min
Seletividade estimada	63,72%
Conversão estimada	78,09%

### 2.3.4 Comparação com o sistema aquoso

Os resultados observados para ponto ótimo para o sistema com acetona e para o sistema aquoso estão no gráfico da Figura II-9. A comparação das médias de cada resultado em um nível de confiança de 95% mostrou a existência de diferenças significativas entre o sistema aquoso e o sistema com acetona.

Figura II-9. Comparação do sistemas acetona/água e apenas água



Como pode ser observado pela Figura II-9, tanto a conversão de frutose como a seletividade e rendimento de HMF foram maiores no sistema com solução de acetona. É possível que a presença da acetona no meio diminua a degradação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico, bem como a formação de produtos de polimerização.

Os valores observados para o experimento com acetona foram bem próximos daqueles estimados pelos modelos do item anterior, como pode ser observado na Tabela II-8. Os erros relativos são menores que 1,5%, sendo este mais um indicador da validade dos modelos obtidos pelo planejamento experimental.

Tabela II-8. Comparação dos resultados experimentais com os modelos obtidos pelo planejamento experimental

Resultado	Valor Estimado	Valor Observado	Erro relativo
Conversão	78,09%	79,20%	1,40%
Seletividade	63,72%	62,94%	1,24%
Rendimento	49,76%	49,85%	0,18%

Comparado a outros resultados para o sistema água/acetona e frutose obtidos na literatura, os resultados desse trabalho encontram-se num nível intermediário. O rendimento foi menor comparado ao trabalho de Qi et al. (2008), por exemplo, que obtiveram 73,4% de rendimento utilizando resina de troca iônica. No entanto, o rendimento foi ligeiramente maior comparado ao trabalho de Roman-Leshkov e Dumesic (2009), que obtiveram 49% de rendimento utilizando HCl como catalisador.

Em relação a outros trabalhos com catalisadores de nióbio e frutose, o rendimento alcançado neste trabalho foi, em geral, maior que aqueles obtidos em sistemas aquosos, como no trabalho de Carlini et al. (1999) (28%), utilizando fosfato de nióbio, e de Wu et al. (2013) (41,5%), utilizando ácido nióbico. Já em relação a sistemas bifásicos e orgânicos, esse valor ainda é baixo, como no trabalho de Yang et al. (2011), que obteve 89% de rendimento usando ácido nióbico em água/2-butanol, e no trabalho de Wang et al. (2013), que alcançou 80,9% de rendimento usando ácido nióbico em DMSO.

## 2.4 Conclusões

Para o sistema escolhido de água e acetona, o óxido de nióbio e a autocatálise não obtiveram resultados significativos dentro das condições avaliadas. O melhor resultado foi obtido utilizando o fosfato de nióbio sem calcinação. Como esperado, a acetona parece favorecer o aumento da conversão e seletividade da reação, levando a formação de maior quantidade de HMF comparado ao sistema utilizando apenas água.

O planejamento experimental fracionário se mostrou uma ferramenta eficaz na análise e triagem dos fatores, sendo a temperatura e o tempo de reação as variáveis mais importantes na reação de desidratação de frutose a HMF. O planejamento composto central foi capaz de gerar bons modelos através da metodologia de superfície de resposta, sendo a conversão ajustada a um modelo linear enquanto a seletividade foi bem ajustada em um modelo quadrático. O ponto ótimo de seletividade estimado para a reação foi de 138,3 °C e 54 minutos.

O melhor resultado observado para o sistema estudado foi 49,85% de rendimento em HMF, sendo 79,20% de conversão e 62,94% de seletividade, que representam valores intermediários comparados a outros resultados da literatura.

## CAPÍTULO III : SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

---

### 3.1 Introdução

A simulação computacional é um procedimento essencial para o desenvolvimento de tecnologias que ainda estão em estágio laboratorial ou piloto antes de serem implantadas em escala industrial. Esse procedimento fornece informações importantes, como os parâmetros dos equipamentos (tamanho, material, forma), a quantidade de material e energia necessários ao processo, bem como os custos envolvidos na produção em larga escala.

A proposta deste capítulo é simular o processo de produção de HMF a partir de frutose usando catalisadores de nióbio. Para isso, foram utilizados modelos de processo simplificados no software Aspen Plus, utilizando dados da reação em batelada. Foram avaliados três diferentes processos, sendo um deles proveniente da literatura e outros dois a partir dos resultados alcançados no Capítulo II.

Esse capítulo começa com uma breve introdução teórica sobre os modelos termodinâmicos utilizados para a simulação. Em seguida, os procedimentos são explicados, com a escolha dos componentes e o desenvolvimento do processo, incluindo reação, separação e reciclo dos componentes. O diagrama de fluxo do processo (PFD), construído com base em dados da literatura (CARLINI et al., 1999; KAZI et al., 2011; TORRES; DAOUTIDIS; TSAPATSI, 2010; TRIEBL; NIKOLAKIS; IERAPETRITOU, 2013; YANG et al., 2011), foi similar para os três processos.

Finalmente, os resultados das três simulações são apresentados e discutidos, com os balanços de massa e energia para os equipamentos mais importantes e para o processo como um todo. Assim, o objetivo desse capítulo é obter uma visão geral do processo de produção de HMF.

## 3.2 Pacotes Termodinâmicos

A Engenharia Química usualmente necessita de interpolação e extrapolação de dados termodinâmicos para misturas líquidas. Embora o modelo de solução ideal seja uma aproximação válida, grandes desvios da idealidade são frequentes. Tais desvios podem ser expressos por funções de excesso dependentes da temperatura e da concentração dos componentes (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

Em 1964, G. M. Wilson introduziu o conceito de *composição local*, com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções conhecido como equação de Wilson (WILSON, 1964). Segundo esse conceito, composições locais em uma mistura líquida, diferentes da composição global, são supostamente responsáveis pelas diferenças nas forças intermoleculares e no tamanho molecular (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). O trabalho de Wilson estimulou o desenvolvimento de novos modelos de composição local, como a equação NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (1968) e a equação UNIQUAC (*UNIversal QUasi-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (1975).

Neste trabalho foram utilizados os modelos UNIQUAC e UNIFAC, discutidos a seguir.

### 3.2.1 UNIQUAC

Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação semi-teórica para a energia de Gibbs em excesso em uma mistura líquida a partir da generalização da análise quase-química de Guggenheim (1952). A introdução da composição local como variável de concentração primária resultou na equação *universal quasi-chemical* (UNIQUAC), que utiliza apenas dois parâmetros ajustáveis por par binário.

Segundo (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), a equação UNIQUAC divide a energia de Gibbs em excesso em duas partes, um termo combinatorial  $g^C$  e um termo residual  $g^R$ :

$$\frac{G^E}{RT} \equiv g \equiv g^C + g^R \quad (\text{III.1})$$

O termo combinatorial está relacionado às diferenças de tamanho e forma das moléculas e considera apenas os parâmetros das espécies puras:

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (\text{III.2})$$

O termo residual está relacionado às interações moleculares e contém dois parâmetros binários para cada par:

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{III.3})$$

O subscripto  $i$  indica o componente e  $j$  indica o componente que forma o par binário. Os parâmetros  $\Phi$  e  $\theta$  para cada espécie são calculados pelas Equações (III.4) e (III.5):

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{III.4})$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{III.5})$$

Nessas equações,  $r_i$  é um volume molecular relativo e  $q_i$  é uma área molecular superficial relativa, ambos parâmetros das espécies puras. A influência da temperatura entra por meio dos parâmetros binários  $\tau_{ji}$ , calculados pela Equação (III.6):

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ij})}{RT} \quad (\text{III.6})$$

Os valores para os parâmetros  $(u_{ji} - u_{ij})$  podem ser encontrados através da regressão de dados do equilíbrio líquido-vapor para cada binário. O coeficiente de atividade pode ser calculado através da equação geral (III.7):

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{III.7})$$

Aplicando a equação (III.7) às equações UNIQUAC (III.1), (III.2) e (III.3), tem-se as equações a seguir:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.8})$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (\text{III.9})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (\text{III.10})$$

Em que,

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{III.11})$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{III.12})$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (\text{III.13})$$

### 3.2.2 O Método UNIFAC

O método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) é um modelo utilizado para estimar os coeficientes de atividade em misturas não ideais quando não se têm dados experimentais sobre certo par binário (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Este modelo considera cada molécula como um conjunto de unidades estruturais chamadas de *subgrupos*, cada uma identificada por um número  $k$ . A partir de dados de volume relativo  $R_k$  e área superficial relativa  $Q_k$  de cada subgrupo é possível prever os coeficientes de atividade. Os coeficientes de atividade dependem também de interações entre subgrupos  $a_{mk}$ . (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007) Esses parâmetros podem ser encontrados em tabelas na literatura (HANSEN et al., 1991).

A equação UNIFAC é baseada na equação UNIQUAC aplicada a uma solução de subgrupos, e podem ser escritas na seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (\text{III.14})$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_j \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (\text{III.15})$$

As grandezas  $J_i$  e  $L_i$  são as mesmas dadas pelas equações (III.11) e (III.12). Os demais parâmetros podem ser calculados como a seguir:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{III.16})$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III.17})$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (\text{III.18})$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (\text{III.19})$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{III.20})$$

$$s_k = \sum_m \theta_k \tau_{mk} \quad (\text{III.21})$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (\text{III.22})$$

O subscrito  $i$  identifica as espécies, enquanto  $j$  é um índice mudo que percorre todas as espécies. Analogamente,  $k$  é o subscrito que identifica os subgrupos e  $m$  o índice mudo que percorre todos os subgrupos. A grandeza  $v_k^{(i)}$  é o número de subgrupos do tipo  $k$  em uma molécula da espécie  $i$  (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

### 3.3 Procedimento

Três sistemas diferentes foram utilizados para proceder as simulações. Os dois primeiros foram sistemas testados em laboratório e explicitados no Capítulo 2, sendo o primeiro o sistema com água e acetona e o segundo, apenas com água. A terceira simulação foi feita com resultados obtidos por Yang et al. (2011), que utilizou um sistema bifásico composto de água e 2-butanol. Os dados de cada um desses sistemas são apresentados na Tabela III-1. Para todas as simulações foi convencionada a capacidade de processamento de 300 toneladas métricas de frutose por dia.

Tabela III-1. Dados dos sistemas utilizados nas simulações

	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3
Solvente	Água e Acetona	Água	Água e 2-butanol
Matéria-Prima	Frutose	Frutose	Frutose
Concentração Inicial no Reator	6% em massa	6% em massa	6% em massa
Proporção mássica entre solventes	1:1	1	1:1,2
Temperatura	138 °C	138 °C	150 °C
Tempo de reação	54 minutos	54 minutos	50 minutos
Catalisador	Fosfato de nióbio	Fosfato de nióbio	Ácido nióbio
Catalisador/Matéria-Prima	1:1 massa	1:1 massa	1:12 massa
Conversão	79,20%	61,79%	90%
Seletividade para HMF	62,94%	55,73%	98,9%

#### 3.3.1 Escolha dos componentes

Após a escolha do pacote termodinâmico, os seguintes componentes foram inseridos: HMF, frutose, água, acetona e 2-butanol. Todos eles já faziam parte da biblioteca *do Aspen Plus V8.8*, com suas respectivas propriedades físico-químicas já definidas. Os catalisadores de nióbio não precisaram ser incluídos, uma vez que foi usado um reator de conversão na simulação e os dados necessários foram obtidos experimentalmente. Como as estruturas das huminas não são bem definidas, essas foram consideradas como um único composto sem estrutura definida, apenas para fechar o balanço de massa do sistema.

### 3.3.2 Reação

Os processos de produção foram simulados com base em informações da literatura. A base dos três processos foi idêntica; primeiro, foram feitas as etapas de preparação para a reação, que incluem aquecimento em trocadores de calor (modelo *Heater*) e misturas de solvente, matéria-prima e correntes de reciclo (modelo *Mixer*).

A reação foi simulada num reator de conversão *RSTOIC* utilizando as condições e resultados da Tabela III-1.

### 3.3.3 Processos de Separação

Para separação dos produtos de polimerização foi utilizada a filtragem. O modelo *Filter* foi utilizado na opção separador de sólidos, com fração de líquidos na corrente líquida e fração de sólidos na corrente sólida iguais a 1, o que significa separação total dos componentes sólidos.

A separação da frutose não reagida foi feita através do modelo *Sep*, representando uma coluna cromatográfica. Esse é um modelo geral de separação, já que o software não possui modelos específicos de coluna cromatográfica. Essa consideração pode afetar o custo real do processo, no entanto, não prejudica o objetivo final de comparação entre os processos.

A separação dos solventes e a purificação do HMF foram simuladas em uma coluna de destilação a vácuo *DSTWU*.

### 3.3.4 Reciclo dos componentes

Frutose e solventes recuperados foram levados ao início do processo, onde foram misturados, retornando ao reator. Para os cálculos, foi considerado que toda a frutose não reagida e 99% do solvente inicial são reciclados, sendo o restante retirado na purga (*FSplit*). Para as mudanças de pressão foi utilizado o modelo de bombas *Pump*.

### 3.4 Resultados e Discussão

#### 3.4.1 Simulação 1

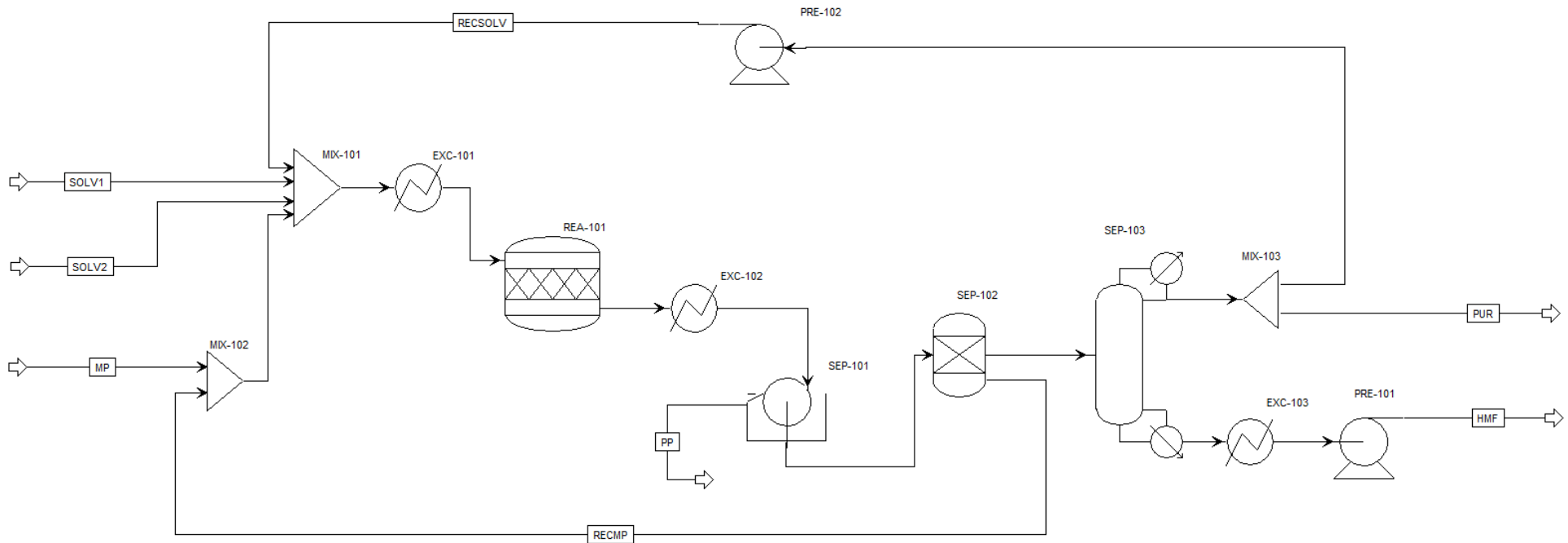
O processo representado pela Simulação 1 (Figura III-1) se inicia com a mistura dos solventes acetona (SOLV1) e água (SOLV2) com o açúcar frutose (MP), juntamente com suas respectivas correntes de reciclo (MIX-101/102). A mistura é aquecida a 138 °C no equipamento EXC-101 e conduzida ao reator REA-101, contendo fosfato de nióbio. Após o tempo de residência de 54 minutos, a corrente é resfriada para 25 °C em EXC-102 e filtrada em SEP-101 para remoção de sólidos (PP). Em seguida, essa corrente passa por uma coluna cromatográfica (SEP-102), onde a frutose não reagida é separada e reciclada. A outra fração é levada a uma coluna de destilação à vácuo (SEP-103), onde o HMF é separado dos solventes. A corrente de HMF é resfriada em EXC-103 e pressurizada em PRE-101 para fins de estocagem. Após terem uma parte purgada (PUR) em MIX-103, os solventes passam por uma bomba (PRE-102), são pressurizados e retornam ao início do processo. Nesse caso, considerou-se que 99% da acetona foi recuperada.

O processo simulado é capaz de produzir 132,21 ton/dia de HMF a partir de 300 ton/dia de frutose. O balanço de massa global deste processo é mostrado na Tabela III-2.

Tabela III-2. Balanço de massa global para a Simulação 1

Correntes		Entradas			Saídas		
		SOLV1	SOLV2	MP	PP	PUR	HMF
Composição (fração mássica)	Acetona	1	-	-	-	0,193	-
	Água	-	1	-	-	0,806	0,0002
	Frutose	-	-	1	-	-	-
	Huminas	-	-	-	1	-	-
	HMF	-	-	-	-	2 ppb	0,9998
<b>Vazão mássica (ton/dia)</b>		29,67	0,75	300	44,48	153,73	132,21

Figura III-1. Diagrama de processos para produção de HMF em sistema com solução de acetona e fosfato de níbio



**Equipamentos:**

MIX- 101/MIX-102 = Misturadores

MIX-103 = Purga

EXC-101/102/103 = Trocadores de Calor

**Correntes:**

SOLV1 = *Make-up* de acetone

SOLV2 = *Make-up* de água

MP = Entrada de frutose

REA-101 = Reator de conversão

SEP-101 = Filtro

SEP-102 = Coluna cromatográfica

RECSOLV = Reciclo de solvente

RECOMP = Reciclo de frutose

PP = Produtos de polimerização

SEP-103 = Coluna de destilação

PRE-101/102 = Bombas

PUR = Purga de solvente

HMF = Corrente de HMF

O processo utiliza 14,2 ton/ano de fosfato de nióbio, baseado nas relações obtidas experimentalmente, considerando o tempo de vida de um ano para o catalisador. Devido ao reciclo de frutose, o reator processa 378,8 toneladas de frutose por dia. O balanço de massa para essa etapa pode ser visto na Tabela III-3.

Tabela III-3. Balanço de massa para a etapa de reação na Simulação 1

Correntes		Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Acetona	0,4700	0,4700
	Água	0,4700	0,4895
	Frutose	0,0600	0,0125
	Huminas	-	0,0070
	HMF	-	0,0209
Vazão mássica (ton/dia)		6312,79	6312,79
Temperatura (°C)		44	138

A separação do HMF se dá em uma coluna de destilação a vácuo de 0,01 atm no refeedor e no condensador. A coluna conta com 8 estágios e taxa de refluxo 0,09, sendo que a corrente de alimentação entra no estágio 4. As correntes de entrada e saída da destilação são mostradas na Tabela III-4.

Tabela III-4. Balanço de massa para etapa de separação de HMF da Simulação 1

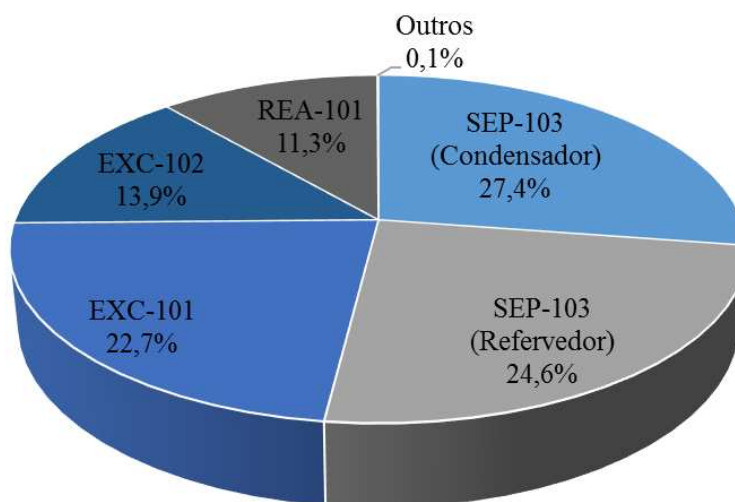
Correntes		Entrada	Saída topo	Saída fundo
Composição (fração mássica)	Acetona	0,4793	0,4898	-
	Água	0,4993	0,5102	0,0002
	Frutose	-	-	-
	Huminas	-	-	-
	HMF	0,0214	-	0,9998
Vazão mássica (ton/dia)		6189,53	6057,32	132,21
Temperatura (°C)		25	-13,4	127,4

Quanto ao gasto energético, os valores de utilidades necessários ao processo estão relacionados na Tabela III-5. A Figura III-2 mostra os gastos relativos de energia de cada equipamento.

Tabela III-5. Consumo de utilidades para o Processo 1

Utilidades	Quantidade
Eletricidade	157,32 kW
Água de Resfriamento	5495,4 m <sup>3</sup> /h
Vapor 100psi	201,7 ton/h

Figura III-2. Porcentagem de utilização de energia por equipamento no Processo 1



A coluna de destilação (SEP-103) é o equipamento que mais consome energia no processo, atingindo 52,0% do total ao somar-se a quantidade relativa ao condensador e ao refervedor. Em seguida estão os trocadores de calor responsáveis pelo aquecimento da mistura para a reação (EXC-101) e pelo resfriamento após a reação (EXC-102). O reator (REA-101) aparece na quarta posição e os demais equipamentos somam juntos 0,1% do consumo de energia. Esse gráfico mostra a grande importância da fase de separação para os custos do processo.

### 3.4.2 Simulação 2

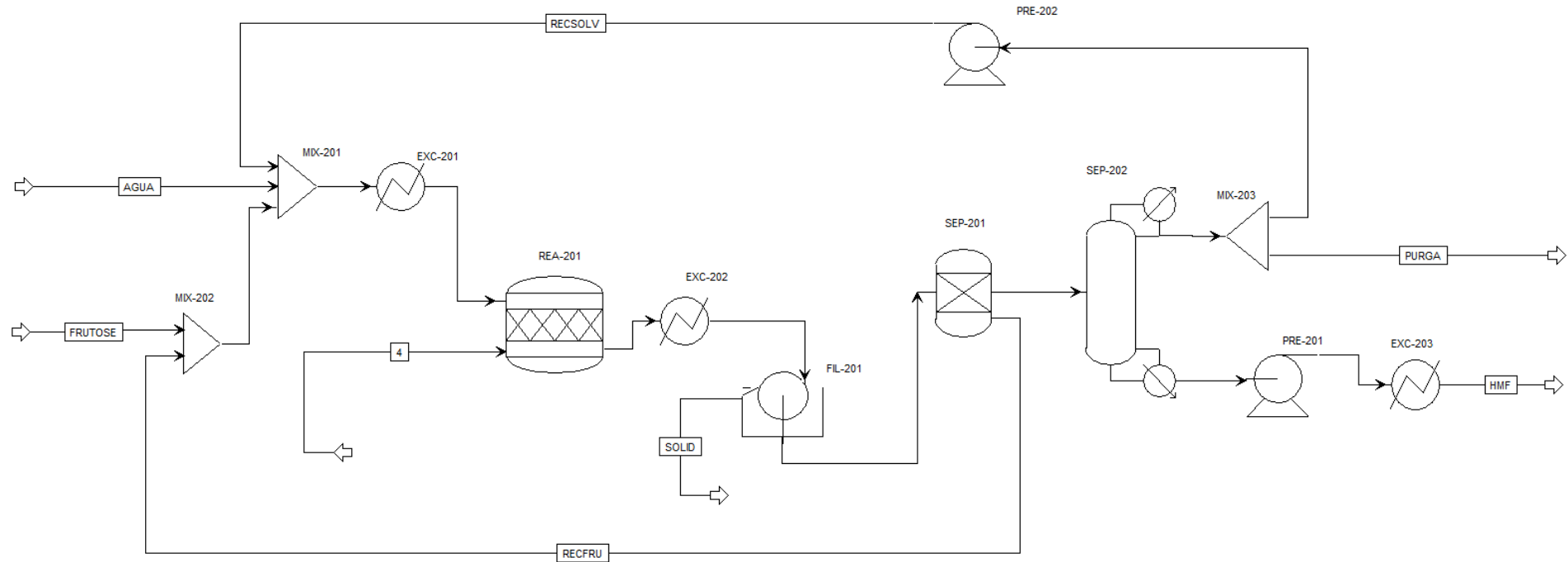
O processo da Simulação 2, representado na Figura III-3, é análogo a Simulação 1. Água (SOLV) e frutose (MP), juntamente com suas respectivas correntes de reciclo (MIX-201/202), são misturadas e direcionadas para a etapa de reação. A corrente é aquecida a 138 °C no trocador de calor EXC-201 e conduzida ao reator REA-201, contendo fosfato de nióbio, com um tempo de residência de 54 minutos. A corrente efluente do reator é resfriada para 25 °C em EXC-202 e filtrada em SEP-201 para remoção de sólidos. A frutose não-reagida é separada em uma coluna cromatográfica (SEP-202) e reciclada em seguida. A outra fração é levada a uma coluna de destilação à vácuo (SEP-203), onde o HMF é purificado. A corrente de HMF é resfriada em EXC-203 e pressurizada em PRE-201 para fins de estocagem. Parte da água é purgada (MIX-203), enquanto a outra parte passa por uma bomba (PRE-202) e retorna ao início do processo. Foi considerado que 98% da água foi recuperada.

O processo simulado é capaz de produzir 117,05 ton/dia de HMF a partir de 300 ton/dia de frutose. O balanço de massa global deste processo é mostrado na Tabela III-6.

Tabela III-6. Balanço de massa global para a Simulação 2

Correntes	Entradas		Saídas			
	SOLV1	MP	PP	PURGA	HMF	
Composição (fração mássica)	Água	1	-	-	1	0,0007
	Frutose	-	1	-	-	-
	Huminas	-	-	1	-	-
	HMF	-	-	-	-	0,9993
Vazão mássica (ton/dia)		24,93	300	53,16	154,72	117,05

Figura III-3. Diagrama de fluxo para o processo de produção de HMF em sistema aquoso e fosfato de níbio



**Equipamentos:**

MIX- 201/MIX-202 = Misturadores

MIX-203 = Purga

EXC-201/202/203 = Trocadores de Calor

**Correntes:**

SOLV = *Make-up* de água

MP = Entrada de frutose

PP = Sólidos

REA-201 = Reator de conversão

SEP-201 = Filtro

SEP-202 = Coluna cromatográfica

RECSOLV = Reciclo de solvente

RECFRU = Reciclo de frutose

SEP-203 = Coluna de destilação

PRE-201/202 = Bombas

PURGA = Purga de solvente

HMF = Corrente de HMF

O processo utiliza 18,4 ton/ano do catalisador fosfato de nióbio, baseado nas relações obtidas experimentalmente, e considerando o tempo de vida de um ano para o catalisador. Devido ao reciclo de frutose, o reator processa 485,5 toneladas de frutose por dia. O balanço de massa para essa etapa pode ser visto na Tabela III-7.

Tabela III-7. Balanço de massa para a etapa de reação na Simulação 2

Correntes		Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	Água	0,9400	0,9560
	Frutose	0,0600	0,0229
	Huminas	-	0,0066
	HMF	-	0,0145
Vazão mássica (ton/dia)		8091,52	8091,52
Temperatura (°C)		26,0	138

A separação do HMF se dá em uma coluna de destilação sob vácuo de 0,01 atm no refeedor e no condensador. A coluna conta com 8 estágios e taxa de refluxo 0,125, sendo que a corrente de alimentação entra no estágio 5. As correntes de entrada e saída da destilação são mostradas na Tabela III-8.

Tabela III-8. Balanço de massa para a etapa de separação na Simulação 2

Correntes		Entrada	Saída Topo	Saída Fundo
Composição (fração mássica)	Água	0,9851	1	0,0007
	Frutose	-	-	-
	Huminas	-	-	-
	HMF	0,0149	-	0,9993
Vazão mássica (ton/dia)		7852,84	7735,79	117,05
Temperatura (°C)		25	7,17	105,6

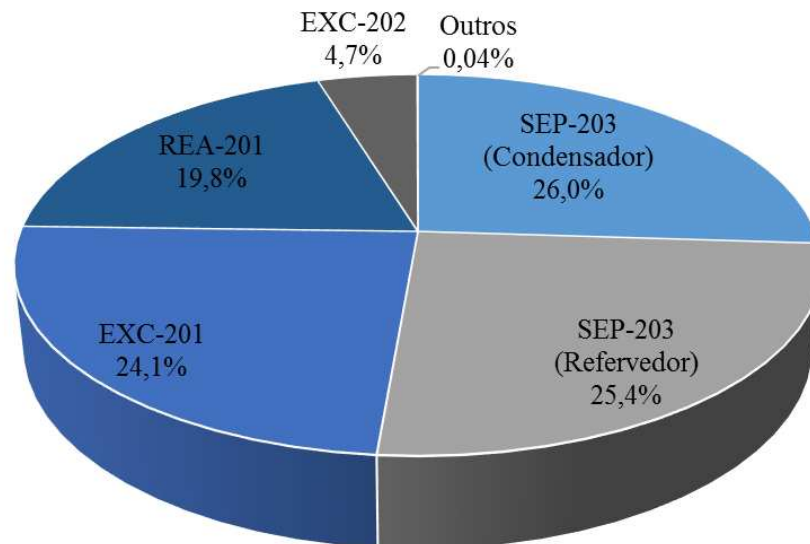
Quanto ao gasto energético, os valores de utilidades necessários ao processo estão relacionados na Tabela III-9. A Figura III-4 mostra os gastos relativos de energia de cada equipamento.

Tabela III-9. Consumo de utilidades para o Processo 2

Utilidades	Quantidade consumida
<b>Eletricidade</b>	69,9 kW
<b>Água de Resfriamento</b>	3572,9 m <sup>3</sup> /h
<b>Vapor 100psi</b>	407,8 ton/h

Esse processo consome mais energia do que o anterior (Figura III-2), sendo necessário mais que o dobro da quantidade de vapor. No entanto, o consumo de eletricidade e água de resfriamento são menores.

Figura III-4. Porcentagem relativa de consumo energético por equipamento para o Processo 2



Assim como no processo anterior, a coluna de destilação (SEP-203) é o equipamento responsável por mais de 50% dos gastos com energia. A etapa de reação, incluindo os trocadores de calor para aquecimento (EXC-201) e resfriamento (EXC-202) e o reator (REA-201) perfazem 48,6% do gasto energético total com o processo. Os demais equipamentos juntos somam apenas 0,04%.

### 3.4.3 Simulação 3

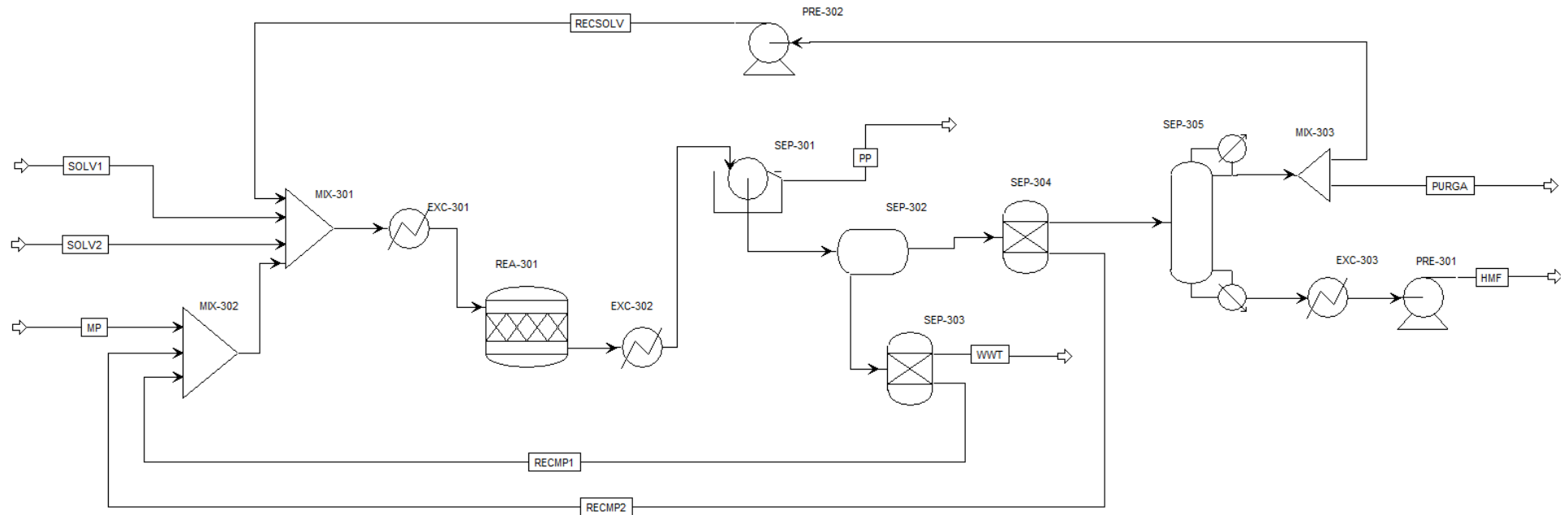
O processo representado pela Simulação 3 (Figura III-5) é similar aos anteriores, se diferenciando somente nas etapas de separação. Assim, ele se inicia com a mistura dos solventes água e 2-butanol com a frutose, juntamente com suas respectivas correntes de reciclo (MIX-301/302). A mistura é aquecida a 150 °C no trocador de calor EXC-301 e conduzido ao reator REA-301, contendo ácido nióico. Após o tempo de residência de 50 minutos, a corrente é resfriada para 25 °C em EXC-302 e filtrada em SEP-301 para remoção de sólidos. A partir desse ponto, o processo se diferencia pela utilização de um decantador (SEP-302) para separação das duas fases formadas por água e 2-butanol. A fase aquosa passa por uma coluna cromatográfica (SEP-303), onde a frutose não reagida é separada e reciclada, sendo a outra fração levada para tratamento (WWT). A fase orgânica também passa por uma coluna cromatográfica (SEP-304) para recuperação de frutose. A fração restante é levada a uma coluna de destilação à vácuo (SEP-305), onde o HMF é separado dos solventes. A corrente de HMF é resfriada em EXC-303 e pressurizada em PRE-301 para fins de estocagem. Após terem uma parte purgada (MIX-303), os solventes passam por uma bomba (PRE-302) e retornam ao início do processo. Nesse caso, considerou-se que 99% dos solventes separados na coluna foram recuperados.

O processo simulado é capaz de produzir 194,9 ton/dia de HMF a partir de 300 ton/dia de frutose. O balanço de massa global deste processo é mostrado na Tabela III-10.

Tabela III-10. Balanço de massa global para a Simulação 3

Correntes	Entradas			Saídas				
	SOLV1	SOLV2	MP	WWT	PP	PURGA	HMF	
Composição (fração mássica)	2-Butanol	1	-	-	0,0060	-	0,7461	0,0002
	Água	-	1	-	0,9855	-	0,2539	-
	Frutose	-	-	1	-	-	-	-
	Huminas	-	-	-	-	1	-	-
	HMF	-	-	-	0,0085	-	-	0,9998
Vazão mássica (ton/dia)	37,53	1404,1	300	1505,59	2,97	38,19	194,90	

Figura III-5. Diagrama de processos para produção de HMF em sistema bifásico com 2-butanol e água, e ácido nióbbico



**Equipamentos:**

MIX- 301/MIX-302 = Misturadores

MIX-303 = Purga

EXC-301/302/303 = Trocadores de Calor

**Correntes:**

SOLV1 = *Make-up* de água

SOLV2 = *Make-up* de 2-butanol

MP = Entrada de frutose

REA-301 = Reator de conversão

SEP-301 = Filtro

SEP-302 = Decantador

RECSOLV = Reciclo de solvente

RECFRU = Reciclo de frutose

PP = Produtos de Polimerização

SEP-303/304 = Colunas cromatográficas

SEP-305 = Coluna de destilação a vácuo

PRE-201/202 = Bombas

PURGA = Purga de solvente

HMF = Corrente de HMF

WWT = Tratamento de água

O processo utilizou 1,16 ton/ano do catalisador ácido nióbio, baseado nas relações da Tabela III-1, e considerando o tempo de vida de um ano para o catalisador. Devido ao reciclo de frutose, o reator processa 333,3 toneladas de frutose por dia. O balanço de massa para essa etapa pode ser visto na Tabela III-11.

Tabela III-11. Balanço de massa para a etapa de reação da Simulação 3

Correntes		Entrada	Saída
Composição (fração mássica)	2-butanol	0,515	0,5147
	Água	0,425	0,4419
	Frutose	0,0600	0,0060
	Huminas	0	0
	HMF	0	0,0374
Vazão mássica (ton/dia)		5555,33	5555,33
Temperatura (°C)		31,6	150

O balanço de massa para a decantação é mostrado na Tabela III-12. A separação foi baseada nas propriedades físico-químicas dos componentes contidas no banco de dados do *Aspen Plus*. Nesse processo, a maior parte do HMF é separada na fase orgânica, que contém majoritariamente 2-butanol. A fase aquosa contém pequenas frações de 2-butanol e HMF, mas contém principalmente água e frutose não reagida.

Tabela III-12. Balanço de massa para o decantador da Simulação 3

Correntes		Entrada	Fase Aquosa	Fase Orgânica
Composição (fração mássica)	2-butanol	0,5147	0,0059	0,7072
	Água	0,4419	0,9737	0,2407
	Frutose	0,0060	0,0120	0,0037
	Huminas	-	-	-
	HMF	0,0374	0,0084	0,0484
Vazão mássica (ton/dia)		5552,36	1523,87	4028,50
Temperatura (°C)		25	25	25

A separação do HMF se dá em uma coluna de destilação a vácuo de 0,01 atm no refeedor e no condensador. A coluna conta com 8 estágios e taxa de refluxo 0,08, sendo que a corrente de alimentação entra no estágio 4. As correntes de entrada e saída da destilação são mostradas na Tabela III-12.

Tabela III-13. Balanço de massa para a coluna de destilação da Simulação 3

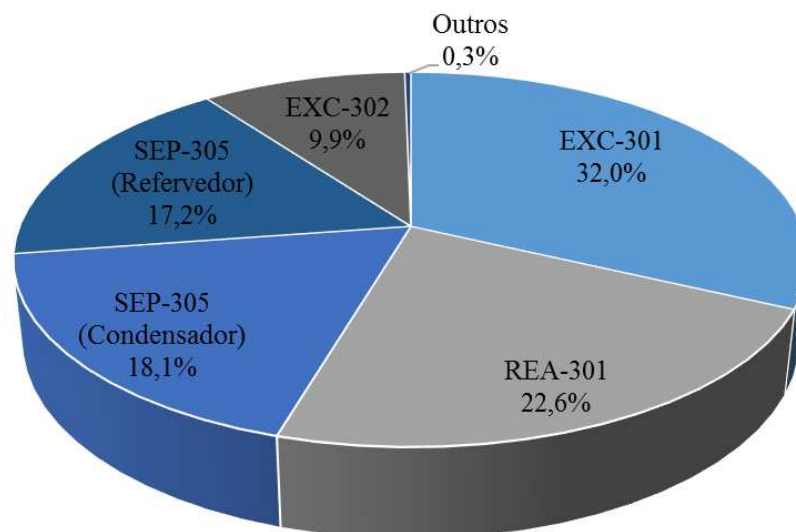
Correntes	Entrada	Saída Topo	Saída Fundo	
<b>Composição</b> (fração mássica)	<b>2-butanol</b>	0,7099	0,7461	0,0002
	<b>Água</b>	0,2416	0,2539	-
	<b>Frutose</b>	-	-	-
	<b>Huminas</b>	-	-	-
	<b>HMF</b>	0,0486	-	0,9998
<b>Vazão mássica (ton/dia)</b>	4013,45	3818,54	194,90	
<b>Temperatura (°C)</b>	25	3,3	143,7	

Em relação ao consumo energético, as utilidades necessárias ao processo estão relacionadas na Tabela III-14. A Figura III-6 mostra os gastos relativos de energia de cada equipamento.

Tabela III-14. Consumo de utilidades para o Processo 3

Utilidades	Quantidade consumida
<b>Eletricidade</b>	92,83 kWh
<b>Água de Resfriamento</b>	2517,5 m <sup>3</sup> /h
<b>Vapor 100psi</b>	180,7 ton/h

Figura III-6. Porcentagem relativa de consumo energético por equipamento para o Processo 3



Comparado aos anteriores, esse processo é aquele que consome menos energia em relação a quantidade de vapor e de água de resfriamento. O gasto de eletricidade é um pouco maior que o do processo 2, mas menor que o do processo 1 (Tabela III-15).

Quanto ao consumo dos equipamentos, esse processo apresentou diferenças importantes. O maior gasto energético advém da etapa de reação, através do trocador de calor EXC-301, que aquece o sistema para a temperatura de reação e do próprio reator REA-301. Os dois juntos somam 54,6% do consumo energético total. Isso se deve provavelmente a temperatura mais alta de reação desse processo em relação aos demais (Tabela III-15). A coluna de destilação SEP-305 ocupa o terceiro lugar, representando 35,3% do gasto energético, juntando refeedor e condensador. O trocador de calor que resfria o sistema após a reação (EXC-302) foi responsável por 9,9% e os demais equipamentos somaram 0,3%.

A seguir, uma compilação das principais características e resultados dos três processos pode ser vista na Tabela III-15.

Tabela III-15. Resumo e comparação dos principais resultados obtidos para os processos.

<b>Propriedades</b>	<b>Simulação 1</b>	<b>Simulação 2</b>	<b>Simulação 3</b>
<b>Solvente</b>	Acetona/ Água	Água	2-butanol/ Água
<b>Temperatura de reação</b>	138 °C	138 °C	150 °C
<b>Eletricidade (kWh)</b>	157,32	69,9	92,83
<b>Água de resfriamento (m<sup>3</sup>/h)</b>	5495,4	3572,9	2517,5
<b>Vapor 100 psi (ton/h)</b>	201,7	407,8	180,7
<b>Capacidade de Produção (ton/dia)</b>	132,21	117,05	194,90

### 3.5 Conclusões

Diagramas de fluxo foram desenvolvidos para três processos distintos de produção de HMF baseados em resultados experimentais e processos descritos na literatura. Com auxílio do software Aspen Plus, os processos foram simulados utilizando o modelo UNIQUAC para previsão do comportamento termodinâmico do sistema, e foram executados os balanços de massa e energia dos processos.

Como a frutose é totalmente reciclada, o valor de seletividade corresponde ao rendimento final do processo. Sendo assim, a Simulação 3 obteve o maior rendimento, sendo capaz de produzir 194,9 ton/ dia de HMF a partir de 300 ton/ dia de frutose, enquanto o processo 2 consegue produzir até 117,05 ton/ dia e o primeiro processo, 132,21 ton/ dia.

O principal efeito da conversão é na capacidade de processamento do reator. Processos com conversão mais baixa, como o do sistema aquoso, exigem maior quantidade de solvente e um reator maior, uma vez que a quantidade de frutose não convertida que retorna ao processo também é maior. Como consequência, a conversão tem influência direta nos gastos energéticos do processo tanto na etapa de reação como na etapa de separação.

A maior parte da energia necessária ao processo é gasta com a separação do produto, principalmente na destilação, para os processos com temperaturas mais brandas de reação (Simulação 1 e 2). Temperaturas maiores de reação, como no caso da Simulação 3, tendem a aumentar significativamente os gastos dessa etapa.

Finalmente, a simulação mostrou-se uma ferramenta útil para avaliar o desenvolvimento dos processos de produção de HMF, sendo capaz de representar de maneira simplificada as principais operações unitárias, estimando a quantidade de materiais e insumos necessários para uma possível aplicação industrial.

## CAPÍTULO IV : ANÁLISE ECONÔMICA

---

### 4.1 Introdução

A análise econômica de um processo compreende a avaliação dos custos de capital e operação associados com a construção e operação de uma planta industrial, sendo essencial para avaliar a viabilidade de um processo químico. Além disso, a análise econômica pode identificar os fatores que mais contribuem para o custo final, o que pode auxiliar na otimização do processo através da diminuição de custos. Essa análise serve também como guia para pesquisadores que desejem desenvolver um processo possível de ser aplicado em grande escala.

A estimativa de custo feita nesse capítulo pode ser categorizada como Classe 4, segundo o sistema de classificação da *AACE International* (antes *American Association of Cost Engineering*). Essa categoria se destina a estudos conceituais e de viabilidade, possuindo um nível de maturidade de 1 a 15% da definição completa da planta. A precisão esperada para esse tipo de estimativa é de 15 a 30% para menos e entre 20 e 50% para mais (DYSERT; CHRISTENSEN, 2016).

Esse capítulo concentra-se na avaliação econômica dos processos simulados no Capítulo III. Foram estimados para cada processo os custos de investimento, os custos de operação e o custo por unidade de HMF produzido. O objetivo desse capítulo é determinar o processo mais viável economicamente e entender os principais fatores que influenciam o custo final do produto, deixando diretrizes para que novas pesquisas possam ser desenvolvidas considerando a economia do processo.

## 4.2 Métodos

A avaliação econômica dos processos foi feita utilizando o software *Aspen Plus Economic Analyzer*. O software procede o mapeamento e dimensionamento da planta com base na sua capacidade e a partir de considerações previamente definidas, detalhadas a seguir.

A operação das plantas foi assumida em modo contínuo por 365 dias por ano com uma taxa de imposto de 40% e valor residual de 20% do custo de capital inicial. O tempo de vida da planta foi definido em 20 anos, com uma taxa de juros de 20% ao ano. O método de depreciação usado foi. Entende-se por depreciação a desvalorização financeira da planta ao final do processo comparado ao seu valor inicial. No método *straight line*, quantidades iguais de depreciação são cobradas a cada ano durante o período estipulado.

Os preços estimados para matéria-prima, solventes, catalisadores e utilidades encontram-se na Tabela IV-1, e foram baseados na literatura e também no banco de dados do próprio software.

Tabela IV-1. Preços estimados dos insumos necessários aos processos

Material	Preço	Referência
Frutose	500 \$/ton	(TORRES; DAOUTIDIS; TSAPATSI, 2010)
Acetona	950 \$/ton	(ICIS, 2016)
2-butanol	1260 \$/ton	(ICIS, 2016)
Água	0,1 \$/ton	(TRIEBL; NIKOLAKIS; IERAPETRITOU, 2013)
Catalisadores	60 \$/kg	CBMM
Eletricidade	0,077 \$/KWh	ASPEN PLUS V8.8
Água de resfriamento	0,032 \$/m <sup>3</sup>	ASPEN PLUS V8.8
Vapor	17,91 \$/ton	ASPEN PLUS V8.8

### 4.2.1 Capital de Investimento Total (TCI)

Em geral, o capital de investimento total (TCI) numa indústria química é formado por dois componentes: o capital fixo (FC) e o capital de giro (WC).

O capital fixo inclui todos os custos associados a construção da planta. A única parte do capital fixo que não pode ser depreciada é a terra, que normalmente representa uma fração muito pequena do total. O capital de giro é a quantidade de capital necessária para iniciar a operação da planta antes que haja receita. Normalmente, é usado nos gastos

com salário, aquisição de matéria-prima e contingências. Por ser totalmente recuperado ao final do processo, este tipo de capital não pode ser depreciado (TURTON et al., 2009).

#### 4.2.2 Custos Operacionais Totais (TOC)

Os custos associados a operação diária da planta devem ser estimados antes de se avaliar a viabilidade econômica do processo. Existem muitos elementos que influenciam no custo de produção de compostos químicos como o HMF, os quais podem ser divididos, segundo Turton et al. (2009), em três categorias:

1. *Custos de produção diretos*: Representam as despesas de operação que variam com a produção. Nessa categoria estão os custos com matéria-prima e utilidades (combustível, eletricidade, vapor, água de resfriamento, etc.), custos com trabalho de operação de equipamentos e suprimentos de apoio, como lubrificantes, filtros, EPIs; custos de manutenção e reparo de equipamentos, custos de laboratório necessários para o controle de qualidade e solução de problemas; além de possíveis custos com patentes e *royalties* da tecnologia utilizada.
2. *Custos de produção fixos*: São independentes das mudanças na taxa de produção. Entre eles, estão incluídos a depreciação, taxas e seguros da propriedade, além de gastos gerais, associados com as instalações que auxiliam no processo de produção, como serviços de contabilidade, segurança, alimentação, etc.
3. *Despesas Gerais*: Essas despesas estão relacionadas a manutenção da função empresarial. Incluem custos administrativos, salários, custos de distribuição e venda dos produtos, e custos de pesquisa e desenvolvimento para melhoria do processo.

#### 4.2.3 Preço Mínimo de Venda (MSP)

Após a determinação dos custos de capital e operação de cada simulação, foram determinados os custos por unidade de HMF produzido. O MSP (do inglês *Minimum Selling Price*) representa o preço mínimo de venda de um produto, ou seja, ao preço a partir do qual não haverá prejuízos financeiros. Assim, a venda por preços maiores que o MSP seria capaz de gerar lucro. O cálculo desse parâmetro é dado pela Equação (IV.1) e pela Equação (IV.2).

$$MSP = \frac{CRF \cdot TCI + TOC}{\text{Produção total de HMF}} \quad (\text{IV.1})$$

$$CRF = \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (\text{IV.2})$$

Sendo:

- CRF*, o fator de recuperação de capital;
- TCI*, o capital de investimento total;
- TOC*, o custo total de operação;
- i*, a taxa de juros, e
- n*, o tempo de vida da planta.

#### 4.2.4 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade consistiu na variação de parâmetros com o objetivo de observar a sua influência nos custos do processo, mais precisamente no MSP. Foram analisados cinco parâmetros: (1) Preço da frutose, (2) Concentração de frutose no reator, (3) Conversão de frutose, (4) Seletividade para HMF e (5) Capacidade de processamento da planta. Para isso, foram feitas novas análises econômicas alterando o valor de cada parâmetro em 25% para mais e para menos, com os demais parâmetros fixados no seu valor original. Os valores utilizados podem ser vistos na Tabela IV-2.

Tabela IV-2. Valores utilizados na análise de sensibilidade

Parâmetro	-25%	Valor original	+25%
<b>Preço da frutose</b>	375 \$/ton	500 \$/ton	625 \$/ton
<b>Concentração de frutose</b>	4,5% (m/m)	6% (m/m)	7,5% (m/m)
<b>Conversão de frutose</b>	<b>Simulação 1</b>	59,40%	99,00%
	<b>Simulação 2</b>	46,34%	77,24%
	<b>Simulação 3</b>	67,50%	100,00%*
<b>Seletividade para HMF</b>	<b>Simulação 1</b>	47,21%	78,68%
	<b>Simulação 2</b>	41,80%	69,66%
	<b>Simulação 3</b>	71,18%	100,00%*
<b>Capacidade da planta</b>	225 ton/dia	300 ton/dia	375 ton/dia

\* Para o sistema com 2-butanol (Simulação 3) o valor original +25% ultrapassa as condições reais de conversão e seletividade. Por essa razão, os cálculos foram feitos com o valor máximo de 100%.

## 4.3 Resultados e Discussão

### 4.3.1 Custos de Investimento Total

Os custos de investimento estimado para cada processo simulado estão discriminados na Tabela IV-3.

Tabela IV-3. Custos de investimento para os processos simulados

Elemento	Custo (US Dólar)		
	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3
<b>Equipamentos</b>	2.113.795,00	2.171.616,00	1.786.322,00
<b>Solventes</b>	2.818.947,00	761,00	3.601.316,00
<b>Tubulações</b>	1.171.990,00	2.346.434,00	815.237,00
<b>Civil</b>	192.598,00	277.641,00	111.330
<b>Aço</b>	81.743,00	76.944,00	45.077,00
<b>Instrumentação</b>	634.169,00	568.179,00	496.844,00
<b>Elétrica</b>	512.822,00	482.186,00	487.915,00
<b>Isolamento</b>	211.166,00	242.138,00	136.969,00
<b>Pintura</b>	42.847,00	44.645,00	35.961,00
<b>Outros*</b>	2.843.478,00	3.486.800,00	2.239.828,00
<b>Gastos Gerais e Administrativos</b>	190.454,00	249.745,00	147.976,00
<b>Taxas de contrato</b>	348.386,00	451.642,00	277.739,00
<b>Contingências</b>	1.501.823,00	1.871.632,00	1.184.611,00
<b>Total</b>	<b>12.664.217,00</b>	<b>12.270.361,00</b>	<b>11.367.126,40</b>

\* Inclui custos de projeto, engenharia e aquisição, fretes de materiais e impostos e custos indiretos de construção.

No que diz respeito aos custos de equipamento, as Simulações 1 e 2 possuem custos significativamente maiores. Tais valores podem ser explicados pela conversão mais baixa obtida nesses processos (79,20% para o processo 1 e 61,79% para o processo 2, comparado a 90% de conversão para o processo 3). Considerando a mesma quantidade inicial de matéria-prima, uma conversão mais baixa faz com que maior quantidade de frutose precise ser processada no reator devido ao reciclo. Conseqüentemente, isso demanda maior quantidade de solvente e, portanto, equipamentos maiores. Esse maior custo se reflete também nos demais gastos, como aço, pintura, tubulações e etc.

Quanto ao custo do solvente, a Simulação 2 é mais vantajosa pois utiliza apenas água, um solvente muito barato em comparação à acetona e ao 2-butanol. Sendo o último o mais caro, a simulação 3 é a que possui maior custo de investimento nesse quesito.

Apesar disso, os três processos apresentaram custo total de investimento de capital similares, sendo a Simulação 1 o processo que apresenta o maior custo e a Simulação 3 a que apresenta um menor custo. Tais custos são baixos comparados ao obtido no trabalho de Kazi et al. (2011) (US\$158,390,000), no qual foi utilizado ácido clorídrico como catalisador. O uso de catálise homogênea pode ser responsável pelos custos elevados com equipamentos, devido à alta acidez do meio, e também pode ter dificultado a recuperação do catalisador, o que têm grande influência nos custos. Um processo ideal para diminuir os custos de investimento deveria possuir uma alta conversão utilizando solventes de baixo custo como água e catalisadores heterogêneos.

#### 4.3.2 Custos de Operação

Os custos de operação anual para os processos simulados estão discriminados na Tabela IV-4. Como a quantidade de matéria-prima foi fixada para os três processos de modo a facilitar a comparação, os gastos anuais com frutose são idênticos nas três simulações.

Tabela IV-4. Custos de operação para os processos simulados

Elemento	Custo (US Dólar/ ano)		
	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3
<b>Matéria-Prima</b>	54.750.000,00	54.750.000,00	54.750.000,00
<b>Solvente</b>	10.288.072,00	761,00	17.311.238,00
<b>Catalisador</b>	852.000,00	1.092.000,00	69.420,00
<b>Eletricidade</b>	106.892,00	46.124,00	66.414,00
<b>Utilidades</b>			
<b>Água de resfriamento</b>	1.530.473,00	992.909,00	699.111,00
<b>Vapor 100 psi</b>	31.729.488,00	64.028.557,00	28.403.635,00
<b>Trabalho Operacional</b>	831.944,00	657.123,00	657.450,00
<b>Manutenção</b>	134.643,00	144.567,00	71.772,00
<b>Encargos Operacionais</b>	207.986,00	164.281,00	164.363
<b>Despesas Gerais</b>	483.294,00	400.845,00	364.611
<b>Administração</b>	2.789.979,00	5.311.894,00	2.435.782
<b>Total</b>	<b>103.713.772,00</b>	<b>127.588.300,00</b>	<b>105.013.758,00</b>

Como pode ser notado, a Simulação 2 possui o maior custo operacional (US\$ 127.588.300,00) entre os processos simulados. Apesar da grande vantagem proporcionada pelo baixo custo de solvente (água), esse processo possui altos custos com utilidades, principalmente com vapor superaquecido, utilizado para aquecimento do sistema. Como discutido anteriormente, a baixa conversão desse processo aumenta a quantidade de solvente necessária, o que aumenta enormemente a quantidade de energia necessária para o aquecimento. Embora a Simulação 1 apresente o mesmo problema, a acetona tem a vantagem de possuir um calor específico duas vezes menor que o da água, o que diminui consideravelmente o custo de utilidades desse sistema.

O processo 3 é aquele que utiliza menor quantidade de solvente, apresentando o menor custo com utilidades. No entanto, devido ao preço mais alto do 2-butanol, o custo operacional com solvente é o maior entre os três processos. Devido a isso, o custo operacional total desse sistema torna-se ligeiramente maior do que àquele utilizando acetona.

Portanto, um processo ideal para minimizar os custos de operação deveria utilizar um solvente de baixo calor específico, no qual possa ser obtida uma elevada conversão de frutose.

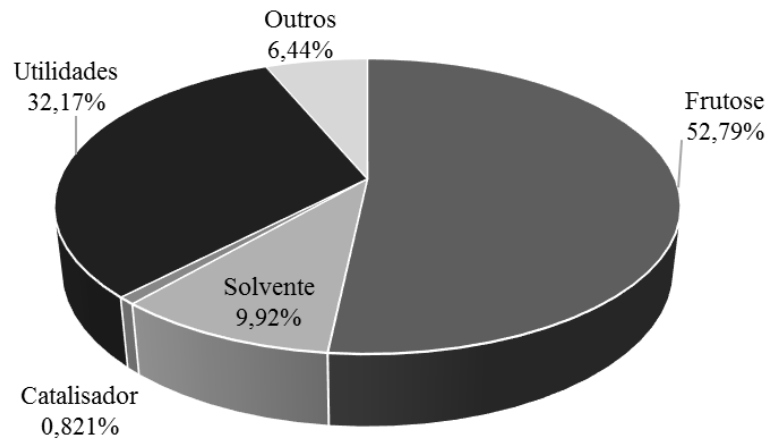
A Figura IV-1 mostra as proporções relativas dos fatores que mais contribuem para os gastos operacionais nas três simulações. Na Figura IV-1(A), é possível notar que a frutose representa o maior gasto operacional da Simulação 1, proporcionalmente quase 53% do total. Os custos de utilidade vêm em segundo lugar, com mais de 32% do custo total. O solvente também contribui com parcela significativa (quase 10%), sendo o terceiro maior gasto. O custo com catalisador não alcança 1%.

Ao contrário dos outros dois processos, os custos de utilidades representam o maior gasto do processo 2 (51%), ultrapassando inclusive o gasto com matéria-prima (42,91%), como pode ser visto na Figura IV-1 (B). Esse fato indica mais uma vez a grande importância da conversão na viabilidade de um processo. Os gastos com solvente, como esperado, são muito baixos (0,002%), sendo inclusive menores que o custo com catalisador (0,856%).

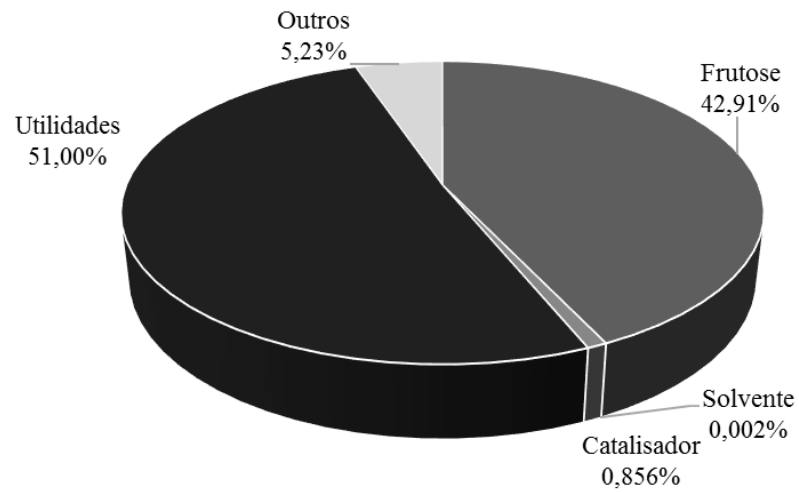
O processo 3 (Figura IV-1 (C)) se diferencia dos demais por possuir a maior contribuição relativa do solvente no custo de operação total (16,48%). No entanto, como na simulação 1, esse custo é superado pela matéria-prima (52,14%) e pelas utilidades (27,80%). O custo anual do catalisador não chega a 0,1%.

Figura IV-1. Contribuições para o custo de operação dos processos simulados

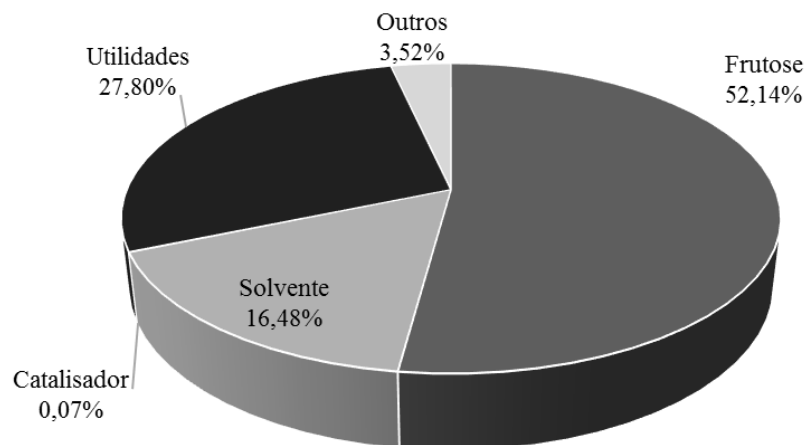
(A) Simulação 1 (Sistema com Acetona)



(B) Simulação 2 (Sistema Aquoso)



(C) Simulação 3 (Sistema com 2-butanol)



### 4.3.3 Preço Mínimo de Venda

Os MSPs calculados para os três processos são mostrados na Tabela IV-5, juntamente com um resumo dos resultados mais importantes obtidos até aqui.

Tabela IV-5. Resumo dos resultados e preço mínimo de venda para os processos simulados.

<b>Resultados</b>	<b>Processo 1</b>	<b>Processo 2</b>	<b>Processo 3</b>
<b>Custo de Capital (milhões US\$)</b>	12,6	12,3	11,4
<b>Custo Operacional (milhões US\$/ ano)</b>	103,7	127,6	105
<b>Capacidade de Produção (ton/dia)</b>	132,21	117,05	194,90
<b>MSP (\$/kg)</b>	2,20	3,05	1,51

Pela Equações (IV.1) e (IV.2), pode-se notar que as variáveis que mais influenciam o preço de custo do produto são os custos operacionais e a produção total de HMF. Assim, o sistema aquoso (Simulação 2) apresenta o maior custo entre os 3 processos (3,05 \$/kg). Primeiro, pois apresenta o maior custo de operação e, segundo, por possuir a menor produção de HMF, devido à baixa seletividade. Em relação aos processos 1 e 3, apesar de possuírem custos operacionais e de capital semelhantes, a produção de HMF é consideravelmente maior para o último, devido a maior seletividade do sistema com 2-butanol. Portanto, a simulação 3 apresenta o menor MSP entre os processos (1,51 \$/kg), 0,69\$ menor que o sistema com acetona (Simulação 1).

Os custos estimados para esses processos foram similares àqueles encontrados na literatura. Torres et al. (2010), por exemplo, reportaram preços entre 1,97 e 2,43 \$/kg usando sistema bifásico (TORRES; DAOUTIDIS; TSAPATSI, 2010), enquanto Kazi et al. (2011) estimaram o custo de HMF em 1,08 \$/kg em um sistema bifásico com água e 2-butanol (KAZI et al., 2011). Com um sistema formado por água e acetona, Bicker et al. (2005) estimaram o custo de HMF em 2,00 €/kg, equivalente a aproximadamente 2,85 U\$/kg (BICKER et al., 2005).

Apesar do menor custo, o processo 3 ainda é caro comparado, por exemplo, ao custo do p-xileno, um dos compostos que o HMF é capaz de substituir. O preço reportado do p-xileno está entre 1,26 e 1,28 \$/kg, o que torna difícil a implementação da produção industrial de HMF.

#### 4.3.4 Análise de Sensibilidade

As análises de sensibilidade para os três processo são mostradas na Figura IV-2, na Figura IV-3 e na Figura IV-4, respectivamente. O eixo horizontal corta o eixo vertical no valor correspondente ao MSP calculado para cada sistema. As barras brancas representam o valor de MSP calculado para a diminuição em 25% do valor do fator correspondente, enquanto as barras de cor cinza representam o MSP quando o fator é aumentado em 25%.

Figura IV-2. Análise de Sensibilidade para a Simulação 1

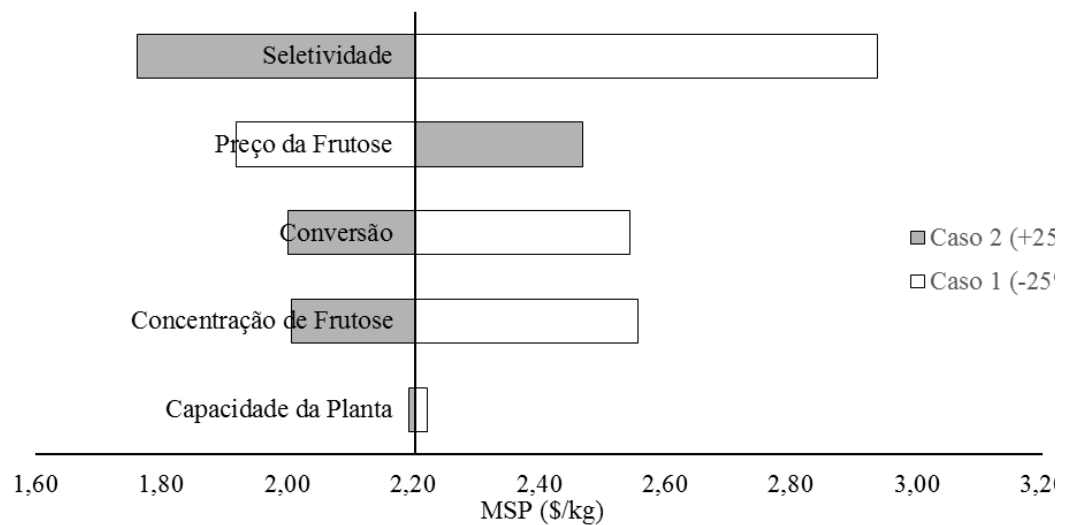


Figura IV-3. Análise de Sensibilidade para a Simulação 2

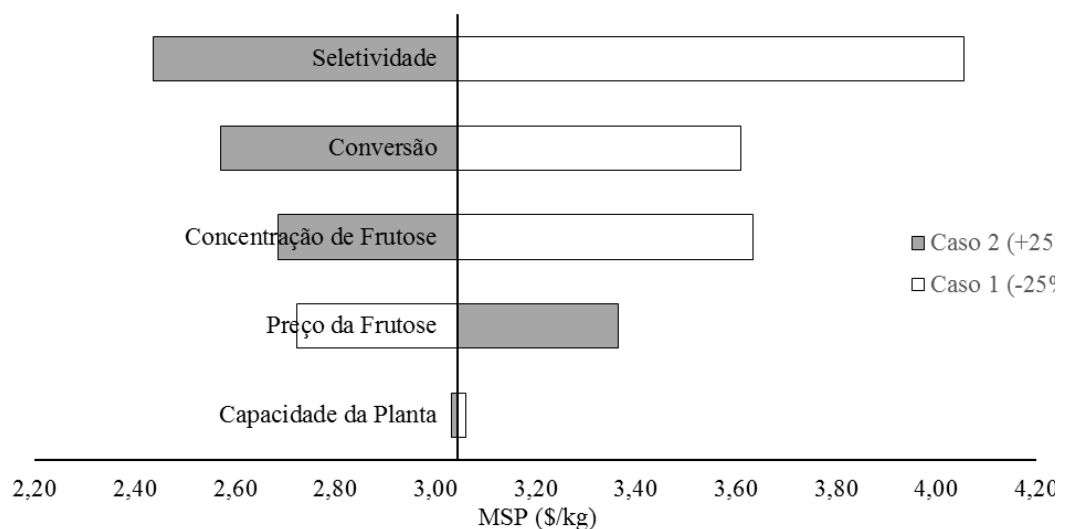
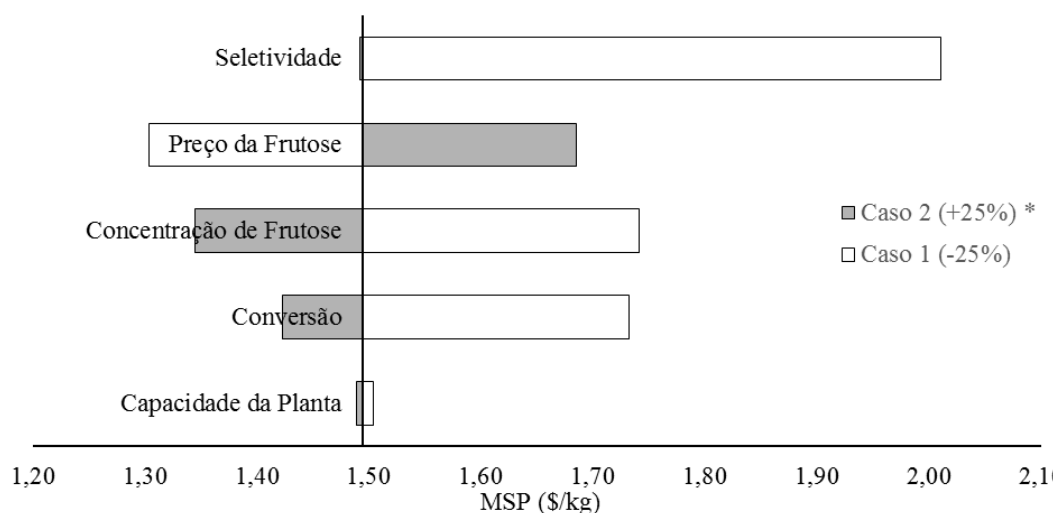


Figura IV-4. Análise de Sensibilidade para a Simulação 3



A seletividade é o fator de maior impacto para os três processos. Para a Simulação 1 (Figura IV-2), uma seletividade 25% maior decairia o custo de HMF nesse processo de 2,20 \$/kg para 1,76 \$/kg, uma redução de 0,44 \$/kg. Por outro lado, a diminuição da seletividade em 25% do valor inicial causaria um aumento de 0,74 \$/kg, chegando a 2,94 \$/kg. Para a Simulação 2 (Figura IV-3), o preço inicial de 3,05 \$/kg poderia cair para 2,44 \$/kg com o aumento da seletividade, ou aumentar para 4,06 \$/kg (mais de 1,00 \$/kg) com a diminuição da mesma. Para a Simulação 3 (Figura IV-4), o preço de HMF aumenta para 2,01 \$/kg numa eventual diminuição de seletividade.

O preço da frutose é o segundo fator importante nos processos 1 e 3. Como a matéria-prima representa mais de 50% do custo de operação nesses dois processos, esse resultado já era esperado. A variação nesse caso foi de 2,47 a 1,92 \$/kg para o sistema com acetona e de 1,30 a 1,69 \$/kg para o sistema bifásico com 2-butanol. Essa é uma análise importante, pois dentre os fatores analisados, o preço da frutose é o mais sujeito a variações. Esse fator também tem grande impacto no sistema aquoso, causando uma variação de 2,72 a 3,37 \$/kg.

Como discutido na seção 4.3.1 (pg. 85 e 86), a conversão tem grande impacto nos custos com equipamentos, solventes e utilidades. Sua variação em  $\pm 25\%$  do valor inicial causaria uma variação de 2,00 a 2,54 \$/kg de HMF produzido para o primeiro processo, de 2,57 a 3,61 \$/kg para o segundo processo e de 1,42 a 1,73 \$/kg para o terceiro processo.

Outro fator de grande importância é a concentração de frutose. Essa variável é importante para determinar a quantidade de solvente a ser utilizada no processo. Quanto maior a concentração, menor será a quantidade de solvente requerida e, portanto, menores serão os custos com equipamentos, solventes e utilidades. No Capítulo II, foi mostrado

que até uma concentração de 100 g/L, aproximadamente 10% em massa, a seletividade da reação não é alterada significativamente. No entanto, para maiores concentrações, é possível que o rendimento da reação comece a diminuir de maneira significativa. Portanto, encontrar esse limite de concentração é fundamental para a viabilidade econômica do processo. Nesse caso, o MSP variou de 2,01 a 2,56 \$/kg para a Simulação 1, de 2,69 a 3,63 \$/kg para a Simulação 2 e de 1,34 a 1,74 \$/kg para a Simulação 3.

A capacidade da planta não se mostrou um fator muito importante, em parte devido a duas vantagens que se cancelam. Por um lado, a capacidade maior leva a maior produção de HMF, o que tende a diminuir o custo por unidade. Por outro lado, essa capacidade maior provoca aumento nos custos com solventes, equipamentos e utilidades. Nesse caso, o lado positivo do aumento de capacidade foi ligeiramente maior, mas ainda assim pouco significativo para os três processos.

## 4.4 Conclusões

Diversos fatores influenciam o custo total do processo de produção de HMF. Dentre eles, o solvente parece ser o fator chave para a determinação da viabilidade do processo. O tipo de solvente e sua quantidade, relacionada diretamente a concentração da matéria-prima, influenciam fortemente no tamanho dos equipamentos e nos gastos com utilidade, além dos gastos com o próprio solvente. O tipo de solvente ainda pode interferir na conversão e seletividade da reação, como foi demonstrado pelas diferenças entre a utilização de acetona, água e 2-butanol.

Outros fatores essenciais para a economia do processo são a conversão e a seletividade. A conversão está indiretamente relacionada com os gastos com solvente e, portanto, com os custos operacionais e de investimento. Já a seletividade, está relacionada com a quantidade de produção e determina o custo final por unidade do produto. Sendo assim, a busca por condições de reações que levem a altos rendimentos é fundamental para a implementação do processo. Nesse sentido, o catalisador ocupa uma posição de destaque, pois é o fator que pode alterar significativamente o rendimento da reação, sem representar, no caso do fosfato de nióbio, altos custos para o processo.

O processo aquoso apresentou o maior custo unitário de HMF. Apesar das conhecidas vantagens de se utilizar água como solvente, o baixo rendimento de HMF nesse processo é uma barreira para sua implementação. O sistema bifásico com 2-butanol apresentou o menor custo unitário para o HMF, porém ainda relativamente alto se comparado a compostos similares. Apesar do elevado rendimento, a principal barreira nesse caso é o custo do solvente orgânico e, principalmente, da matéria-prima.

O preço da matéria-prima, como observado nos gráficos de sensibilidade, é um dos fatores mais influentes no custo do processo, sendo, por vezes, mais importante que condições inerentes ao processo, como a conversão e o solvente utilizado. Sendo assim, é essencial a utilização de matéria-prima de baixo custo, o que pode ser um empecilho para a utilização da frutose em uma eventual aplicação industrial. A glicose, e principalmente os materiais lignocelulósicos, seriam uma alternativa mais barata, porém enfrentam problemas com baixos rendimentos.

## CONCLUSÕES GERAIS

---

A biorrefinaria constitui, sem dúvidas, o futuro dos processos de produção de energia, combustíveis e produtos químicos. Apesar de grande parte desses processos, hoje baseados nos recursos fósseis, serem economicamente viáveis e altamente difundidos globalmente, a iminente escassez de tais recursos tem feito crescer enormemente a pesquisa e o desenvolvimento de biorrefinarias.

O HMF tem se mostrado um composto promissor nesse contexto, sendo objeto de diversas pesquisas e patentes. Sua habilidade de formar diversos produtos químicos de interesse chama a atenção de pesquisadores e empresas, que já começam a desenvolver plantas pilotos para sua produção e de seus derivados. Dezenas de diferentes tipos de catalisador e solventes têm sido testados para aumentar o rendimento de produção.

O nióbio, embora mais usado em ligas metálicas, têm se mostrado promissor como catalisador em várias reações, incluindo a produção de HMF. Neste trabalho, o fosfato de nióbio sem tratamento térmico foi o catalisador que apresentou melhores resultados, comparado ao ácido nióbico e ao óxido de nióbio.

O planejamento experimental mostrou-se uma ferramenta eficiente para a avaliação do processo. Através dele, determinou-se que somente o tempo e a temperatura de reação possuíam efeito significativo na seletividade de HMF, considerando o sistema estudado, com água e acetona. Em relação a esse sistema, a adição da acetona provou-se significativa para o aumento do rendimento do processo, sendo obtido um rendimento máximo de 49,85% com 62,94% de seletividade.

O desenvolvimento de simulações computacionais procurou estabelecer os principais desafios para a implantação da tecnologia em escala industrial. A partir delas, foi possível estimar a produção diária de HMF e os gastos energéticos para três processos diferentes, partindo da mesma quantidade de matéria-prima. O sistema aquoso apresentou o maior custo de operação e também a menor produção de HMF, o que levou a um MSP consideravelmente elevado (3,05 US\$/ kg). O sistema água/ acetona, mais profundamente estudado neste trabalho, apresentou um valor mediano para o MSP (2,20 US\$/ kg), enquanto o sistema água/ 2-butanol apresentou o menor valor (1,51 US\$/kg).

Através da análise econômica foi possível perceber as principais variáveis que afetam o processo. A seletividade da reação foi a variável mais importante para o custo unitário de HMF por ser determinante no total produzido. A conversão e a concentração

de frutose foram determinantes nos gastos com solventes, e conseqüentemente, com equipamentos e energia. Aliás, o solvente mostrou-se um dos principais desafios na produção eficiente de HMF, possuindo papel fundamental no seu rendimento e também nos custos do processo em geral. Encontrar um solvente de baixo custo, fácil separação e que gere bom rendimento é essencial para a aplicação do HMF em escala industrial. Nesse sentido, o catalisador pode desempenhar um papel fundamental no processo, mas ainda necessita mais investigações, principalmente quanto ao seu tempo de vida. Também são necessários mais estudos em relação aos processos de separação, os quais têm sido negligenciados em muitas pesquisas. Apenas altos rendimentos não são suficientes se o sistema é complexo e difícil de separar.

O desenvolvimento de simulações computacionais mostrou-se uma ferramenta útil para análise da viabilidade dos processos de produção de HMF e para direcionamento de pesquisas. A avaliação final é a de que a produção de HMF em larga escala ainda é custosa comparada aos derivados de petróleo, porém esses custos têm potencial para serem reduzidos.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Identificar os subprodutos da reação;
- Investigar a reação em regime contínuo;
- Verificar os resultados da reação para materiais lignocelulósicos, principalmente resíduos de biomassa;
- Investigar a cinética da reação;
- Estudar e desenvolver métodos de separação eficientes;
- Examinar o tempo de vida dos catalisadores de nióbio para essa reação;
- Comparar os catalisadores de nióbio a outros catalisadores heterogêneos e também a catalisadores homogêneos quanto aos aspectos econômicos.
- Obter os dados de equilíbrio vapor-líquido-líquido para o sistema reacional.

## REFERÊNCIAS

- AKIEN, G. R. et al. **Molecular mapping of the acid catalysed dehydration of fructose.** *Chemical Communications*, v. 48, n. 47, p. 5850–5852, 2012.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. **Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass.** *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, 2013.
- ARMAROLI, T. et al. **Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 151, n. 1-2, p. 233–243, 2000.
- AVANTIUM. **YXY Technology.** Disponível em: <<https://www.avantium.com/yxy/yxy-technology/>>. Acesso em: 30 maio. 2016a.
- AVANTIUM. **BASF and Avantium intend to establish Joint Venture.** Disponível em: <<https://www.avantium.com/press-releases/2016/basf-avantium-intend-establish-joint-venture/>>. Acesso em: 30 maio. 2016b.
- BACKES, R. et al. **Production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from hexose solutions in the presence of steam.** US 2013/0150596 A1, 2013.
- BICKER, M. et al. **Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 36, n. 2, p. 118–126, 2005.
- BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone.** *Green Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 280–284, 2003.
- BÖHLING, R. et al. **Separating off 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from reaction solutions by steam distillation.** US 2013/0345450 A1, 2013.
- CARLINI, C. et al. **Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 183, n. 2, p. 295–302, 1999.
- CARLINI, C. et al. **Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde.** *Applied Catalysis A: General*, v. 275, n. 1-2, p. 111–118, 2004.
- CARNITI, P. et al. **Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction.** *Catalysis Today*, v. 118, n. 3-4, p. 373–378, 2006.
- CHAREONLIMKUN, A. et al. **Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and mixed-oxide TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> under hot compressed water (HCW) condition.** *Bioresource Technology*, v. 101, n. 11, p. 4179–4186, 2010.

CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. **Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 38, p. 7164–7183, 2007.

CHHEDA, J. N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. **Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides.** *Green Chemistry*, v. 9, n. 4, p. 342, 2007.

CHOUDHARY, V. et al. **Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5 - (Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 3997–4006, 2013.

CRISCI, A. J. et al. **Bifunctional solid catalysts for the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural.** *Topics in Catalysis*, v. 53, n. 15-18, p. 1185–1192, 2010.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. **Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water.** *Green Chemistry*, v. 13, n. 10, p. 2859, 2011.

DYSERT, L. R.; CHRISTENSEN, P. **Cost Estimate Classification System – As Applied in Engineering , Procurement , and Construction for the Process Industries.** *AACE International Recommended Practice*, n. 18R-97, 2016.

EERHART, A. J. J. E.; FAAIJ, A. P. C.; PATEL, M. K. **Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis , energy and GHG balance.** *Energy and Environmental Science*, p. 6407–6422, 2012.

ESSAYEM, N.; SOUZA, R. L. DE; RATABOUL, F. **Method for producing 5-hydroxymethylfurfural**, 2014.

FAN, C. et al. **Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt.** *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 2659–2665, 2011.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.** *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

GALLO, J. M. R. et al. **Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents.** *Green Chem.*, v. 15, n. 1, p. 85–90, 2013.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A **Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 5, p. 339–349, 2006.

HANSEN, H. K. et al. **Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1991.

HAWORTH, W. N.; FREDERICK, L. **Manufacture of 5-hydroxymethyl-2-furfural.** US2498918, 1950.

HUANG, Y.-B.; FU, Y. **Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts.** *Green Chemistry*, v. 15, n. 5, p. 1095–1111, 2013.

ICIS. **Chemical Pricing.** Disponível em: < <http://www.icis.com/pt/chemicals/>>. Acesso em: 11 jun. 2016.

JEONG, J. et al. **Commercially attractive process for production of 5-hydroxymethyl-2-furfural from high fructose corn syrup.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 4, p. 1106–1111, 2013.

KAZI, F. K. et al. **Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes.** *Chemical Engineering Journal*, v. 169, n. 1-3, p. 329–338, 2011.

KUSTER, B. F. M. **5-Hydroxymethylfurfural (HMF), A Review Focussing on its Manufacture.** *Starch - Stärke*, v. 42, n. 8, p. 314–321, 1990.

LAI, L.; ZHANG, Y. **The production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in isopropyl alcohol: A green and efficient system.** *ChemSusChem*, v. 4, n. 12, p. 1745–1748, 2011.

LEWKOWSKI, J. **Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives.** *Arkivoc*, v. 2001, n. 1, p. 17–54, 2005.

LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. **Environmentally friendly synthesis of  $\gamma$ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources.** *ACS Catalysis*, v. 5, p. 1882-1894, 2015.

MOLBASE. **5-Hydroxymethylfurfural.** Disponível em: <<http://www.molbase.com/en/67-47-0-moldata-552.html>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analyses of Experiments.** 5th edition. John Wiley and Sons Inc., 2001.

MUKHERJEE, A.; RAGHAVAN, V. **Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities.** *Biomass and Bioenergy*, v. 2, p. 1-41 2014.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** 2a edição. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 2001.

PAPP, J. F. **Mineral Commodity Summaries: Niobium.** U. S. Geological Survey, n. 703, 2016.

QI, X. et al. **Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating.** *Green Chemistry*, v. 10, n. 7, p. 799, 2008.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S. **The conversion of lignocellulosics to levulinic acid.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 3, p. 214, 2011.

RANOUX, A. et al. **5-Hydroxymethylfurfural Synthesis From Hexoses Is Autocatalytic.** *ACS Catalysis*, v. 3, n. 4, p. 760–763, 2013.

RAPP, K. M. **Process for preparing pure 5-hydroxymethylfurfuraldehyde.** US4740605, 1988.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.** AIChE Journal, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.

RIGAL, L. et al. **Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural.** US4590283, 1986.

ROMÁN-LESHKOV, Y. et al. **Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates.** Nature, v. 447, n. 7147, p. 982–985, 2007.

ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. **Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts.** Topics in Catalysis, v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.

ROSATELLA, A. A. et al. **5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications.** Green Chemistry, v. 13, n. 4, p. 754, 2011.

SAHA, B.; ABU-OMAR, M. M. **Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents.** Green Chemistry, v. 16, n. 1, 2014.

SANBORN, A. J. **Processes for the preparation and purification of hydroxymethylfurfuraldehyde and derivatives.** US7579489B2, 2009.

SHIMIZU, K. ICHI; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. **Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods.** Catalysis Communications, v. 10, n. 14, p. 1849–1853, 2009.

SIDHPURIA, K. B. et al. **Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural.** Green Chemistry, v. 13, n. 2, p. 340, 2011.

SMITH, V. N.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TANABE, K. **Catalytic application of niobium compounds.** Catalysis Today, v. 78, p. 65–77, 2003.

TEONG, S. P.; YI, G.; ZHANG, Y. **Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future.** Green Chemistry, v. 16, n. 4, p. 2015, 2014.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. **Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes.** Applied Catalysis A: General, v. 385, n. 1-2, p. 1–13, 2010.

TORRES, A. I.; DAOUTIDIS, P.; TSAPATSI, M. **Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study.** Energy & Environmental Science, v. 3, n. 10, p. 1560–1572, 2010.

TRIEBL, C.; NIKOLAKIS, V.; IERAPETRITOU, M. **Simulation and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural conversion to 2,5-furandicarboxylic acid.** Computers & Chemical Engineering, v. 52, p. 26–34, 2013.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. Ed. 3, Prentice Hall, 2009.

VAN PUTTEN, R. J. et al. **Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources**. Chemical Reviews, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.

WANG, F. et al. **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by rare earth metal trifluoromethanesulfonates in organic solvents**. Carbohydrate Research, v. 346, n. 7, p. 982–985, 2011.

WANG, F. et al. **Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in organic solvent**. Carbohydrate Research, v. 368, p. 78–83, 2013.

WEI, Z. et al. **Novel dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by Ir and Au chlorides in ionic liquids**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, n. 2, p. 363–370, 2011.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass - Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. U.S. Department of Energy, 2004.

WILSON, G. **Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing**. Journal of the American Chemical Society, v. 86, p. 127–130, 1964.

WU, Q. et al. **Catalytic dehydration of carbohydrates on in situ exfoliatable layered niobic acid in an aqueous system under microwave irradiation**. ChemSusChem, v. 6, n. 5, p. 820–825, 2013.

XF TECHNOLOGIES. **Platform Chemistry**. Disponível em: <<http://xftechnologies.com/platform-chemistry/>>. Acesso em: 30 maio. 2016

XU, H. et al. **Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by high stable ordered mesoporous zirconium phosphate**. Fuel, v. 145, p. 234–240, 2015.

YAN, H. et al. **Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid acid catalysts**. Catalysis Communications, v. 10, n. 11, p. 1558–1563, 2009.

YANG, F. et al. **Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst**. Bioresource Technology, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, 2011.

YEMIŞ, O.; MAZZA, G. **Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production from wheat straw by a microwave-assisted process**. Bioresource Technology, v. 109, p. 215–223, 2012.

ZHANG, Y. et al. **Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts**. Fuel, v. 139, p. 301–307, 2015.

ZHAO, S. et al. **One pot production of 5-hydroxymethylfurfural with high yield from cellulose by a Brønsted-Lewis-surfactant-combined heteropolyacid catalyst**. Chemical communications (Cambridge, England), v. 47, n. 7, p. 2176–2178, 2011.

ZHU, H. et al. **Acidic resin-catalysed conversion of fructose into furan derivatives in low boiling point solvents.** Carbohydrate Research, v. 346, n. 13, p. 2016–2018, 2011.

ZIOLEK, M. **Niobium-containing catalysts - the state of the art.** Catalysis Today, v. 78, p. 47–64, 2003.