



Oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural empregando catalisadores de Ru e Cu

Matheus Calheiros Fernandes Cadorini

Projeto Final de Curso

Orientadoras

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Gisele de Freitas Westphalen, M. Sc.

Fevereiro de 2021

OXIDAÇÃO SELETIVA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EMPREGANDO CATALISADORES de Ru e Cu

Matheus Calheiros Fernandes Cadorini

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:



Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

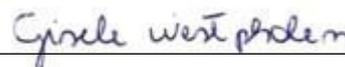


Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.



Gisele de Freitas Westphalen, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

C125o Calheiros Fernandes Cadorini, Matheus
Oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural
empregando catalisadores de Ru e Cu / Matheus
Calheiros Fernandes Cadorini. -- Rio de Janeiro,
2021.
92 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientadora: Gisele de Freitas Westphalen.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2021.

1. Oxidação seletiva . 2. Hidroximetilfurfural.
3. Reator de leito fixo. I. Antunes Pereira da
Silva, Mônica , orient. II. de Freitas Westphalen,
Gisele, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha mãe Delfina por todo carinho e parceria durante minha vida. Você sempre será minha maior referência. Ao meu tio Carlos e meu pai Natal, por toda a dedicação colocada na minha criação. Aos meus avós, Maria e Manoel, pelo amor incondicional em todos os momentos. Ao meu primo Lucas e tia Lúcia, por me lembrar todos os dias o conceito de pureza e que podemos ser pessoas melhores. Vocês são a parte mais importante da conclusão dessa etapa.

A minha namorada, Letícia, pelo companheirismo e apoio dados em todos os momentos, especialmente naqueles em que eu não acreditava que seria possível. Você me motivou a ser uma pessoa melhor todos os dias.

As minhas orientadoras, Mônica e Gisele, pelo acompanhamento e atenção colocados nesse projeto apesar de todas as dificuldades apresentadas durante o caminho. Mesmo com todas as adversidades apresentadas pela pandemia, vocês foram capazes de mostrar a direção em situações que eu não enxergava uma saída. Obrigado por todos os ensinamentos para minha formação pessoal e profissional.

A minha madrinha Dolores e Thiago, na qual eu pude constituir uma segunda família, orientada por laços afetivos estabelecidos há 40 anos. As minhas “irmãs” Larissa e Gabriela por toda parceria e apoio durante tantos anos.

Aos meus amigos, em especial Hashi, Rafoso, Pedrinho, Amandita, Roger, Jão e Tevu pela proximidade e alegria durante toda a jornada na Escola de Química.

A toda equipe do LDPC: Bruno Magalhães, Roberta e Idia pela colaboração no ambiente de trabalho e momentos de alegria. Ao meu companheiro de trabalho, Bruno Siqueira, por toda união e amizade desenvolvida durante todo esse período e pela ajuda na edição das imagens.

Aos profissionais e amigos Luciana Siqueira e John Jeffries, pela dedicação colocada na minha qualificação.

E por fim, ao Grupo Escoteiro Caio Vianna Martins, por ter colaborado na minha formação desde a minha entrada com 11 anos até hoje. Chefe Willian, Chefe Neuza, Viviane, Inês, Jucilene, Giovani e todas as outras pessoas que marcaram minha trajetória nesse lugar especial. Só quem teve a oportunidade de pertencer entende o sentimento.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

OXIDAÇÃO SELETIVA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EMPREGANDO CATALISADORES de Ru e Cu

Matheus Calheiros Fernandes Cadorini

Fevereiro de 2021

Orientadoras: Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Gisele de Freitas Westphalen, M. Sc.

RESUMO

A sociedade contemporânea tem buscado a consolidação de processos alternativos e sustentáveis para diminuir a dependência em relação ao petróleo. Nesse contexto, a biomassa se apresenta como uma alternativa de fonte de carbono renovável para a construção de plataformas químicas através da síntese de produtos de alto valor agregado. Contudo, a viabilidade econômica envolvendo esses processos impedem a sua utilização em escala industrial. Por isso, o objetivo desse trabalho foi avaliar a oxidação seletiva do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) empregando catalisadores de Ru e Cu suportados em Al_2O_3 em reator de leito fixo (um catalisador ou catalisadores em série). Os catalisadores de Ru e Cu suportados em Al_2O_3 foram sintetizados pelo método de impregnação e caracterizados por fisissorção de N_2 , TPR, DRX, MEV e EDS. As reações usando um único leito de catalisador foram conduzidas com um catalisador 3% m/m Ru/ Al_2O_3 e o modelo de primeira ordem em relação à concentração de HMF apresentou bom ajuste aos dados experimentais. O maior rendimento em FDCA foi 55 % a 100 °C (0,1 M HMF, 30 bar O_2 , WHSV = 1 h^{-1} , pH 9 (NaHCO_3)). Já para as reações em leitos de catalisadores em série foram empregados catalisadores de 5 % m/m Cu/ Al_2O_3 e 1% m/m Ru/ Al_2O_3 . Os efeitos de temperatura, configuração e pré-tratamento dos leitos foram investigados bem como no perfil de distribuição dos produtos e no balanço de carbono. Os resultados sugerem que o catalisador 5 % m/m Cu/ Al_2O_3 atua na formação de intermediários, enquanto o catalisador 1% m/m Ru/ Al_2O_3 é o principal responsável pela oxidação do 2-formil-5-furanocarboxílico a FDCA.

Palavras-chave: Oxidação seletiva; Hidroximetilfurfural; Reator de leito fixo.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - HMF como plataforma química na obtenção de produtos de alto valor agregado .	14
Figura 2 - FDCA como plataforma química para obtenção de produtos de alto valor agregado	15
Figura 3 - Conversão da matéria-prima lignocelulósica em produtos químicos	19
Figura 4 - Síntese de 5-hidroximetilfurfural a partir da glicose	21
Figura 5 - Esquema de obtenção de HMF por diferentes métodos e sua construção como plataforma química	22
Figura 6 - Similaridade de estrutura química entre FDCA e ácido tereftálico	23
Figura 7 - Esquema reacional da oxidação de HMF a FDCA e reações paralelas	24
Figura 8 - Processo de produção do PEF da empresa Avantium	25
Figura 9 - Fluxograma simplificado da unidade de oxidação catalítica	50
Figura 10 - Unidade de testes catalíticos	51
Figura 11 - Esquema de montagem do leito de um único catalisador	52
Figura 12 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência	53
Figura 13 - Esquema de montagem dos leitos de catalisadores em série	55
Figura 14 - Isotermas do suporte e dos catalisadores 3RuAl (a), 1RuAl (não calcinado) (b) e 5CuAl (c)	60
Figura 15 - Difractogramas do suporte (a) e os catalisadores 5CuAl (b), 1RuAl (não calcinado) (c) e 3RuAl (d)	61
Figura 16 - Perfil de água (m/z=18) observado durante a redução dos catalisadores 3RuAl (a), 5CuAl (b) e perfil observado por TCD durante a redução do catalisador 1RuAl (não calcinado) (c)	62
Figura 17 - Micrografias dos catalisadores 1RuAl (não calcinado) (a,b) e 5CuAl (c,d)	64
Figura 18 - Conversão, balanço de carbono e rendimento em função da temperatura	66
Figura 19 - Ajuste do modelo de primeira ordem	68
Figura 20 - Conversão, balanço de carbono e rendimento versus temperatura para as reações em leito de catalisadores em série	70
Figura 21 - Perfil de reação a 100 °C da configuração Cu/Ru não reduzida (a) e da configuração Ru/Cu não reduzida (b)	71
Figura 22 - Proposta de mecanismo para oxidação do HMF a FDCA baseada nos resultados obtidos com leito de um único catalisador (3RuAl) e leitos de catalisadores em série (1RuAl e 5CuAl) para configurações reduzidas	73
Figura 23 - Resultados para oxidação de HMF nas réplicas da configuração Ru/Cu não reduzida	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Condições reacionais da oxidação do HMF a FDCA empregando catalisadores de Pt em reatores batelada	28
Tabela 2 - Desempenho dos catalisadores de Pt e condições reacionais com emprego de reatores contínuos.....	31
Tabela 3 - Condições reacionais da oxidação de HMF a FDCA empregando catalisadores de Au	33
Tabela 4 - Oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de Pd	36
Tabela 5 - Oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de Ru.....	39
Tabela 6 - Emprego do cobre na oxidação do HMF.....	45
Tabela 7 - Condições adotadas na oxidação do HMF a FDCA empregando um único leito de 3RuAl	54
Tabela 8 - Condições empregadas na oxidação de HMF a FDCA para os leitos de catalisadores em série.....	56
Tabela 9 - Propriedades texturais do suporte e catalisadores calcinados	59
Tabela 10 - Resultados da análise EDS para os catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl	65
Tabela 11 - Conversão em produtos de oxidação (X) e velocidade específica em função da temperatura	69

LISTA DE ABREVIATURAS

- AC – Ácido acético
- AF – Ácido fórmico
- AL – Ácido levulínico
- BC – Balanço de Carbono
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Barrett -Joyner- Halenda
- BHMF – 2-5-bis(hidroximetil)furano
- DFF – 2,5-diformilfurano
- DMF – 2,5-dimetilfurano
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DRX – Difração de Raios X
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EUA – Estados Unidos da América
- FDCA – Ácido 2,5-furanodicarboxílico
- FFCA – Ácido 2-formil-5-furanocarboxílico
- FMF – 5-formiloximetilfurfural
- GHSV – Velocidade Espacial Horária de Gás
- GLY – Etileno Glicol
- HMF – 5-hidroximetilfurfural
- HMFC – Ácido 2-metil-5-furanocarboxílico
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- HT – Hidrotalcita
- LHSV – Velocidade Espacial Horária de Líquido
- MeCN – Cianeto de metila

MeOH – Metanol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS – *Octahedral Molecular Sieve*

PEF – Polietileno Furanoato

PET – Polietileno Tereftálico

PVP – Polivinil-pirrodolina

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TPR – Redução à Temperatura Programada

VOC – Compostos Orgânicos Voláteis

WHSV – Velocidade Espacial Horária Mássica

LISTA DE NOMENCLATURAS

C_{HMF0}	concentração inicial de HMF	[mol L ⁻³]
C_i	concentração das espécies nos produtos	[mol L ⁻³]
k	velocidade específica	[L ³ M ⁻¹ T ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
ρ	Densidade	[M L ⁻³]
X_{HMF}	conversão de HMF	[-]
X	conversão de HMF a produtos de oxidação	[-]
R	constante universal dos gases	[M L ² T ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹]
E_A	energia de ativação aparente	[M L ² T ⁻² mol ⁻¹]
Y_i	rendimento em produtos	[-]

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	13
Capítulo 2 - Objetivos	17
2.1 - Objetivo Geral	17
2.2 - Objetivos específicos.....	17
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica	18
3.1 - Contexto geral	18
3.2 - Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)	23
3.3 - Oxidação de HMF catalisada por metais nobres	27
3.3.1 - Catalisadores de Pt.....	27
3.3.2 - Catalisadores de Au	32
3.3.3 - Catalisadores de Pd.....	36
3.3.4 - Catalisadores de Ru	38
3.4 - Oxidação de HMF catalisada por metais não nobres	42
3.5- Considerações finais	46
Capítulo 4 - Materiais e Métodos	48
4.1 - Preparo dos catalisadores	48
4.2 - Caracterização dos catalisadores	48
4.2.1 - Análise textural.....	48
4.2.2 - Difração de raios X (DRX).....	48
4.2.3 - Redução à temperatura programada (TPR)	49
4.2.4 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4.3 - Avaliação catalítica	49
4.3.1 - Leito de um único catalisador.....	51
4.3.2 - Leitos de catalisadores em série	54
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	59
5.1 - Caracterização	59
5.2 - Avaliação catalítica	65

5.2.1 - Leito de um único catalisador: 3RuAl	65
5.2.2 - Leitos de catalisadores em série: avaliação de 1RuAl e 5CuAl	69
Capítulo 6 - Conclusões.....	81
Capítulo 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros	82
Capítulo 8 - Referências Bibliográficas	83

Capítulo 1 - Introdução

A demanda crescente por energia devido ao aumento da população mundial e ao desenvolvimento econômico em países emergentes tem proporcionado debates sobre a necessidade de um progresso sustentável. Atualmente, as fontes não renováveis são responsáveis pela maior parte da energia consumida no planeta, porém o seu gradual esgotamento acentua a busca por processos e produtos alternativos que possam diminuir a dependência em relação ao petróleo. Nesse contexto, o conceito de sustentabilidade vem ganhando cada vez mais importância, favorecendo a diversificação da matriz energética e promovendo a busca por recursos renováveis (energia solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica, biomassa) (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; MORONE *et al.*, 2015; HAMEED *et al.*, 2020).

A biomassa se destaca como uma fonte alternativa abundante de carbono responsável pela síntese de bioenergia e produtos de elevado valor agregado. Os resíduos lignocelulósicos são compostos por uma complexa estrutura polimérica constituída de celulose, hemicelulose e lignina. Muitas estratégias vêm sendo estudadas para a conversão da biomassa em compostos químicos, sendo algumas substâncias já sintetizadas com elevado rendimento. O *U.S Department of Energy* elaborou um relatório indicando 12 produtos de alto potencial para a construção de plataformas químicas contendo moléculas como o ácido levulínico e ácido succínico, com a possibilidade da atualização para um número maior de compostos. Contudo, a substituição das fontes não renováveis pela biomassa ainda apresenta muitos desafios no desenvolvimento de processos economicamente viáveis, visto que possuem composições químicas muito distintas (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; DE VRIES, 2017). A síntese de compostos químicos e intermediários a partir de resíduos lignocelulósicos precisa aproveitar tecnologias já existentes para diminuir os custos de investimentos e as barreiras de entrada em relação aos processos petroquímicos (TRIEBL *et al.*, 2013).

A conversão da celulose e derivados (frutose e ácido láctico) provenientes da biomassa tem sido objeto de estudo para a obtenção de compostos químicos (LILGA *et al.*, 2010; PAL e SARAVANAMURUGAN, 2019). Nesse contexto, o 5- hidroximetilfurfural (HMF) destaca-se como uma importante molécula na construção de uma plataforma química para a síntese de um amplo espectro de substâncias. Diversos métodos têm sido estudados para a síntese de HMF, sendo mais frequente a utilização de catalisadores ácidos promovendo a desidratação da frutose em altas temperaturas. Contudo, por ser um composto muito reativo, a ocorrência de reações de reidratação e degradação fornecem obstáculos para a obtenção de elevados rendimentos (DE VRIES, 2017; VENTURA *et al.*, 2018). A Figura 1 evidencia a versatilidade do HMF para a obtenção de produtos de alto valor agregado.

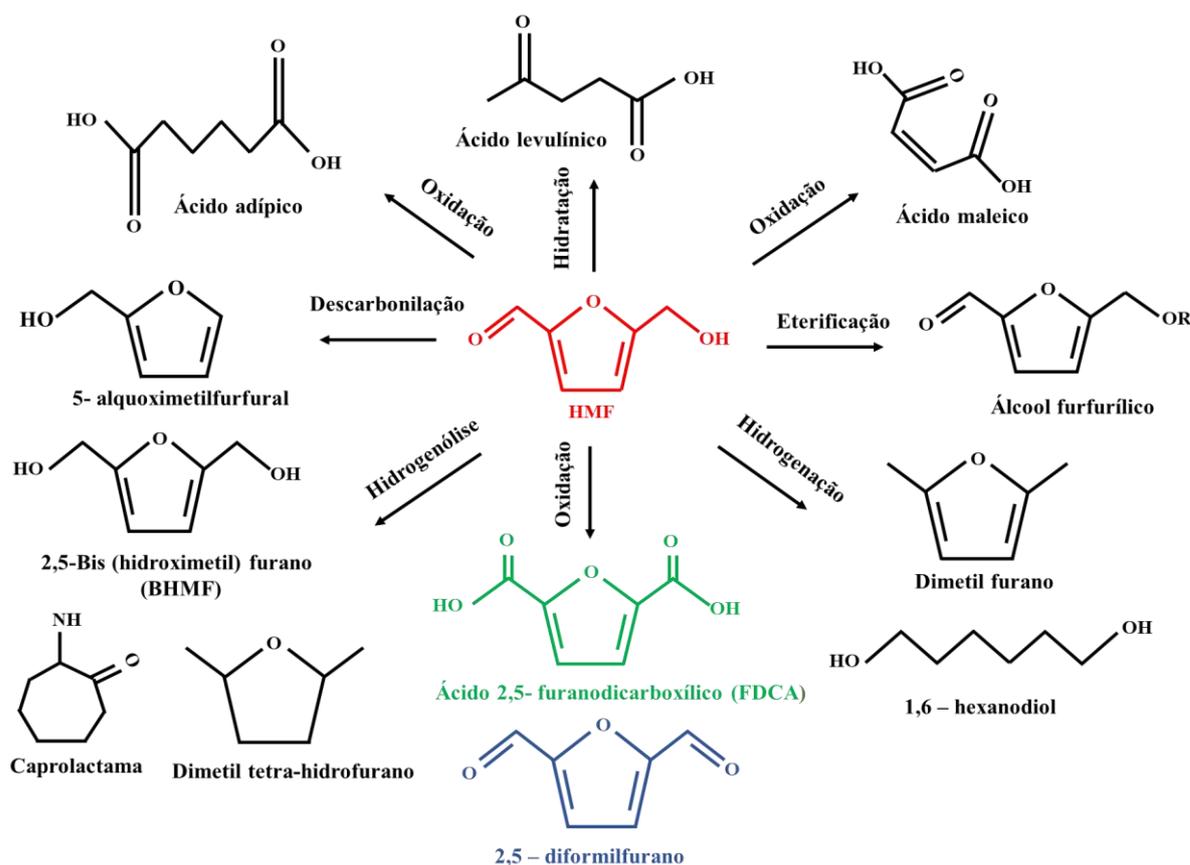


Figura 1 - HMF como plataforma química na obtenção de produtos de alto valor agregado

(adaptado de PAL e SARAVANAMUGURAN, 2019)

O HMF pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de uma série de produtos como biocombustíveis, plásticos biodegradáveis, aditivos, macromoléculas e polímeros funcionais *via* reações de oxidação, hidratação e hidrogenação (HAMEED *et al.*, 2020). Desse modo, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) é apontado como um dos doze compostos listados como blocos de construção pelo *U.S Department of Energy*. O FDCA é uma promissora molécula que possui um anel furânico, contendo uma estrutura cíclica com dois grupos de ácidos carboxílicos na posição *para* do anel (HAMEED *et al.*, 2020). Assim como o HMF, o FDCA pode ser utilizado na síntese de vários compostos químicos, com destaque para sua aplicação na produção do furanoato de polietileno (PEF), potencial substituto do tereftalato de polietileno (PET), proveniente da indústria petroquímica (DAVIS *et al.*, 2011; TRIEBL *et al.*, 2013 DESSBESELL *et al.*, 2019; HAMEED *et al.*, 2020). O PEF é considerado um material com maior potencial quando comparado ao PET devido às suas propriedades físico-químicas (temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, barreira de resistência para O₂, CO₂ e H₂O). Contudo, os altos custos de produção do PEF ainda impedem a consolidação de um processo sustentável para competir comercialmente com o PET (DESSBESELL *et al.*, 2019). A Figura

2 apresenta possíveis produtos químicos derivados do FDCA obtidos a partir de diferentes rotas reacionais.

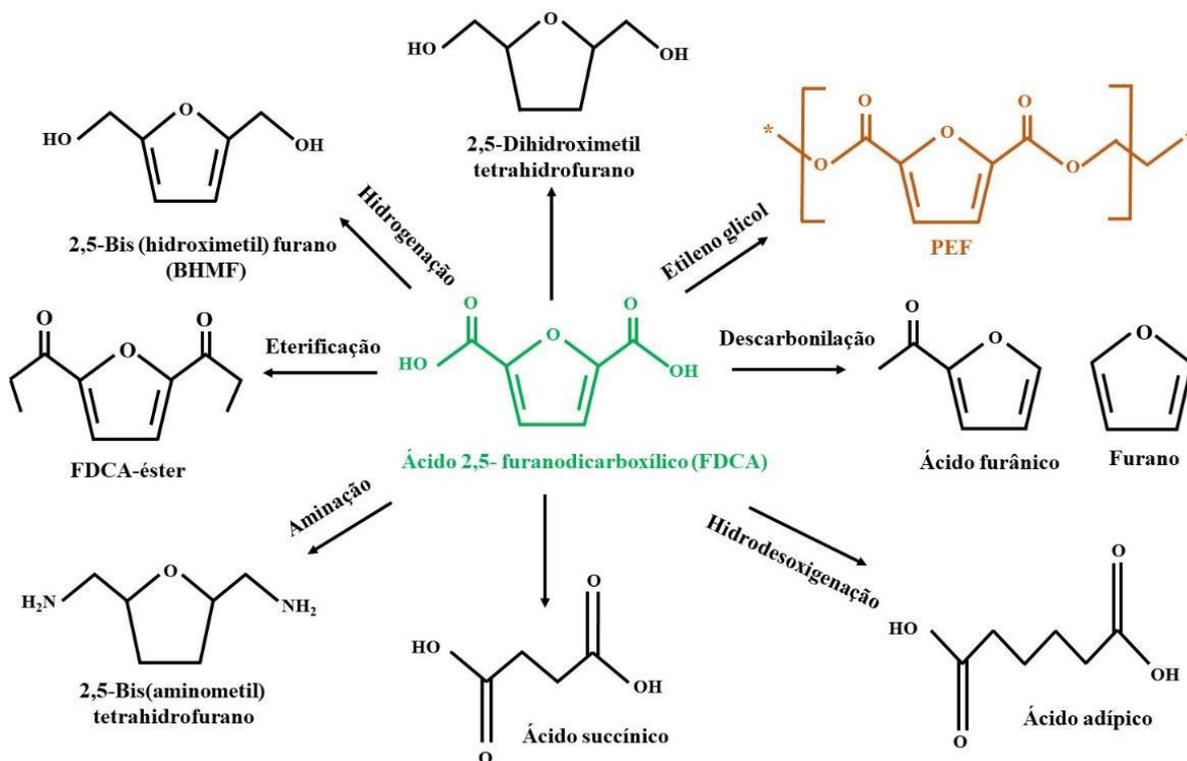


Figura 2 - FDCA como plataforma química para obtenção de produtos de alto valor agregado

(adaptado de PAL e SARAVANAMUGURAN, 2019)

Diferentes sistemas reacionais têm sido empregados para obtenção de elevados rendimentos em FDCA a partir de HMF. Sistemas catalíticos heterogêneos, homogêneos e biológicos têm sido reportados com emprego de solução aquosa, bem como solventes orgânicos e sistemas bifásicos, muitas vezes acompanhados pela utilização de aditivos básicos (VENTURA *et al.*, 2018; HAMEED *et al.*, 2020). Até mesmo estudos envolvendo sistemas eletroquímicos têm sido aplicados (LATSUZBAIA *et al.*, 2018). Na oxidação de HMF, os catalisadores de metais nobres suportados são os mais estudados, apresentando elevados rendimentos a FDCA (HAMEED *et al.*, 2020). Majoritariamente, os estudos foram realizados em reator batelada. Contudo, alguns autores também avaliaram a oxidação de HMF a FDCA em reatores contínuos (LILGA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2019; LIGUORI *et al.*, 2019).

Dessa forma, o presente trabalho visa contribuir para o entendimento da oxidação seletiva de HMF a FDCA empregando leitos de catalisadores de Ru e Cu em série. O texto está dividido em 7 capítulos. Os três primeiros capítulos Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica visam expor as motivações, o objetivo e o estado da arte do tema a ser

desenvolvido. O capítulo 4 apresenta a metodologia experimental aplicada no preparo e caracterização dos catalisadores de Ru e Cu suportados em alumina, bem como os procedimentos utilizados na unidade de oxidação catalítica.

O capítulo 5 apresenta a discussão dos resultados de oxidação de HMF a FDCA com o emprego dos leitos único ou em série com catalisadores Ru e Cu. Os efeitos das variáveis de processo (temperatura e velocidade espacial horária mássica) foram avaliados nos experimentos conduzidos em leito de um único catalisador. Também foi analisada a cinética de oxidação do HMF a FDCA. Além disso, foi investigado o emprego de leitos em série de catalisadores de Cu e Ru para a oxidação do HMF a FDCA. As variáveis de processo (pré-tratamento do catalisador, configuração do leito e temperatura) foram estudados na conversão de HMF, balanço de carbono e perfil de distribuição dos produtos. Por fim, os capítulos 6 e 7 apresentam as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 - Objetivo Geral

Estudar a oxidação seletiva de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) em reator de leito fixo gotejante utilizando leitos de um único catalisador e de catalisador em série, empregando catalisadores de Ru e Cu suportados em Al_2O_3 .

2.2 - Objetivos específicos

- a) Preparar dois catalisadores um a base de rutênio e outro de cobre suportados em alumina, utilizando impregnação ao ponto úmido. Realizar a caracterização do suporte e catalisadores por difração de raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas presentes; fisissorção de N_2 para avaliação das propriedades texturais; redução à temperatura programada (TPR) para avaliação da redutibilidade das espécies metálicas; microscopia eletrônica de varredura (MEV) na identificação das morfologias bem como espectroscopia por energia dispersiva (EDS) na identificação e quantificação da composição química superficial.
- b) Investigar a cinética da oxidação do HMF a FDCA em leito de um único catalisador com catalisador previamente preparado;
- c) Analisar os efeitos de variáveis de processo (redução, configuração do leito e temperatura) na conversão de HMF, balanço de carbono e perfil de distribuição de produtos nas reações em leito de catalisadores em série.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Contexto geral

A conscientização da sociedade contemporânea em relação ao tema sustentabilidade movimentou a indústria química pela procura de soluções que promovam seu desenvolvimento concomitantemente com a minimização da utilização de recursos e a preocupação associada às questões ambientais (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; MORONE *et al.*, 2015). Atualmente, o emprego de combustíveis fósseis tem sido discutido devido à possibilidade de esgotamento futura (DE VRIES, 2017). A dependência em relação às fontes não renováveis representa um risco para a sociedade em relação à poluição ambiental e ao desenvolvimento sustentável. Ademais, os processos industriais são afetados pela oscilação nos preços dos combustíveis fósseis e do petróleo bruto, responsáveis pelo fornecimento da maior parte da matéria-prima energética e química (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; VUYYURU e STRASSER, 2012). Todas essas preocupações têm estimulado a procura de soluções por fontes de energia renováveis incluindo solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica e biomassa. Nesse contexto, o aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos mostra-se uma alternativa viável para impulsionar a substituição dos produtos derivados de recursos petroquímicos (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; AIT RASS *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2017). Com a ênfase na busca por processos sustentáveis, o conceito de biorrefinaria tem ganhado cada vez mais espaço na indústria química moderna. Semelhante à concepção de uma refinaria de petróleo, busca a conversão da biomassa em produtos químicos e combustíveis, agregando valor a toda cadeia produtiva com o emprego de tecnologias verdes. Desse modo, a utilização de resíduos lignocelulósicos possui grande potencial para produção de insumos químicos, bioenergia e biomateriais, sendo uma fonte abundante de carbono renovável (LANZAFAME *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014).

Em termos de estrutura química, o petróleo e a biomassa possuem composições distintas, o que representa um desafio em termos de processamento da matéria-prima lignocelulósica. Portanto, a primeira etapa para utilização da biomassa como matéria-prima em processos industriais envolve o seu pré-tratamento com o objetivo de facilitar a hidrólise da celulose, remoção da hemicelulose, redução da cristalinidade e aumento da área superficial. A celulose é um polímero de longa cadeia linear constituída de monômeros de glicose conectados por ligações glicosídicas β -1,4, levando a uma estrutura fibrosa e cristalina. As fibras celulósicas são cobertas por hemicelulose, um polímero randômico e ramificado formado por monômeros de xilose juntamente com outros açúcares C₅ e C₆. A biomassa pode ser despolimerizada em monossacarídeos C₆ como frutose ou glicose e polissacarídeos como amido (VUYYURU e STRASSER, 2012; WETTSTEIN *et al.*, 2012; VENTURA *et al.*, 2018).

Devido à essa diferença estrutural e das propriedades físico-químicas entre celulose e hemicelulose, os compostos exibem reatividades distintas. Os métodos de pré-tratamento mais comuns são hidrólise (ácida e/ou básica), explosão à vapor, extração com solventes orgânicos e utilização de líquidos iônicos. Dentre esses, o processo hidrolítico é o mais utilizado pela alta eficiência e baixo custo. Diante disto, a glicose pode ser obtida a partir da hidrólise ácida da celulose (WETTSTEIN *et al.*, 2012; VENTURA *et al.*, 2018). Após o pré-tratamento da biomassa, métodos químicos como hidrólise e desidratação podem ser empregados levando em consideração a reatividade dos açúcares C₅ e C₆, com a conversão dos açúcares C₅ em furfural e outras substâncias químicas e transformação dos compostos C₆ para ácido levulínico (AL) e ácido fórmico (AF) (WETTSTEIN *et al.*, 2012). A Figura 3 retrata as possibilidades da conversão da matéria-prima lignocelulósica em produtos químicos de alto valor agregado, evidenciando o potencial do aproveitamento da biomassa para construção de uma cadeia sustentável.

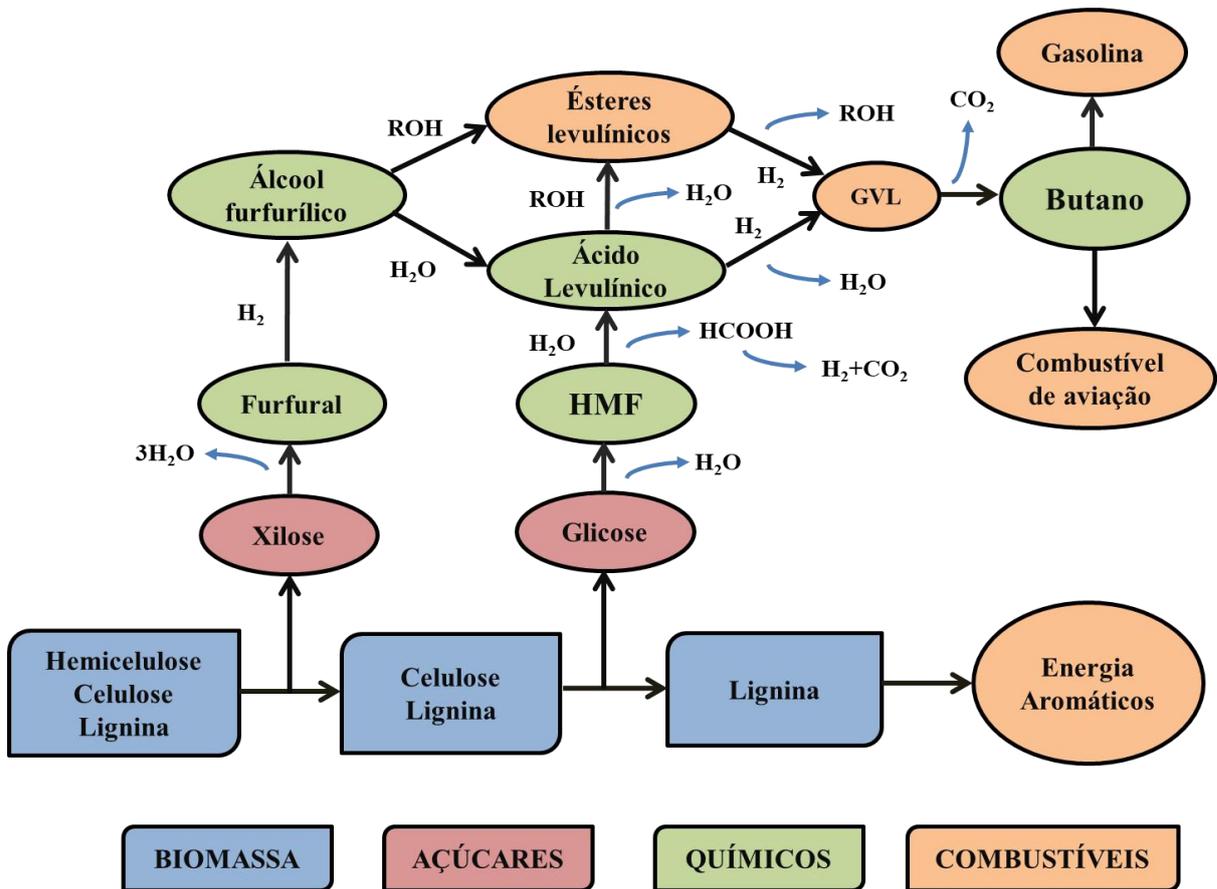


Figura 3 - Conversão da matéria-prima lignocelulósica em produtos químicos

(adaptado de WETTSTEIN *et al.*, 2012)

Perante o interesse na utilização da matéria-prima lignocelulósica para a obtenção de insumos químicos, o HMF destaca-se como um precursor essencial para o estabelecimento e o aproveitamento da biomassa, visto que oferece estratégias para síntese de intermediários, matérias-primas poliméricas, fármacos, agentes antifúngicos e combustíveis de transporte (WETTSTEIN *et al.*, 2012; MORONE *et al.*, 2015; NEATU *et al.*, 2016a). O HMF, também denominado 5-hidroximetil-2-furaldeído, é um composto com fórmula molecular $C_6H_6O_3$. É um sólido com coloração amarelada, ponto de fusão entre 28-35 °C e ponto de ebulição na faixa de 114-116 °C. A presença dos grupos funcionais álcool e aldeído nas posições 2 e 5 do anel furânico confere uma versatilidade e diferentes padrões de reatividade, levando à produção de moléculas importantes nos processos de biorrefinaria (MORONE *et al.*, 2015; VENTURA *et al.*, 2018).

O HMF pode ser sintetizado a partir de diferentes matérias-primas, incluindo monossacarídeos (frutose, glicose, galactose e manose) e polissacarídeos (amido, cenobioses, lactose, celulose e maltose) *via* desidratação catalisada por ácidos inorgânicos em solventes aquosos, orgânicos e sistema homogêneos e heterogêneos. Porém, é observada uma variedade de resultados para essas matérias-primas que dependem do sistema reacional empregado. A desidratação de hexoses utilizando ácidos minerais (ácido sulfúrico, ácido fosfórico e/ou ácido clorídrico) como catalisadores e água como solvente demonstra uma promissora abordagem para a produção de HMF devido ao baixo custo (MORONE *et al.*, 2015; GAUDERETO *et al.*, 2017; BRANDOLESE *et al.*, 2018; SCHADE *et al.*, 2019). A reação conduzida em meio aquoso promove a rápida reidratação do HMF, levando a formação de ácido levulínico e ácido fórmico. Além disso, reações de polimerização levando a formação de polímeros solúveis e huminas dificultam a otimização da obtenção de HMF (MORONE *et al.*, 2015; DE VRIES, 2017). Se a desidratação de hexoses é realizada em solvente dipolar aprótico como dimetil sulfóxido (DMSO) é possível observar rendimentos em HMF superiores a 90 %. Contudo, a separação do HMF do meio reacional é comprometida pela sua decomposição durante o processo de destilação. Além disso, o DMSO não é completamente estável nas condições reacionais empregadas (DE VRIES, 2017; MOTAGAMWALA *et al.*, 2019).

Grandes esforços têm sido empregados para estabelecer a produção de HMF por meios economicamente viáveis na última década, pois é considerado um composto importante e versátil na consolidação de uma plataforma química para conversão de biomassa (AIT RASS *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2017). Embora o uso da glicose seja mais interessante sobre a perspectiva econômica, por ser uma substância abundante e mais barata, a utilização da frutose como matéria-prima revela-se mais adequada devido às elevadas taxas de reação e seletividade

da desidratação da frutose a HMF quando comparada à glicose, sendo necessária uma etapa de isomerização para a continuidade do processo. Desse modo, a glicose torna-se uma matéria-prima mais cara pela existência do processo enzimático (WETTSTEIN *et al.*, 2012; DE VRIES, 2017). Uma solução interessante para a produção do HMF seria utilizar glicose, celulose e/ou hemicelulose como matéria-prima, contudo os rendimentos em HMF nesses processos são baixos. A principal limitação está relacionada à etapa de isomerização da glicose para frutose. Estudos têm sido realizados para utilização de catalisadores que consigam apresentar estabilidade as condições de alta temperatura empregadas nos processos de desidratação térmica (DE VRIES, 2017; MOTAGAMWALA *et al.*, 2019). A Figura 4 representa um esquema da síntese do HMF a partir de glicose.

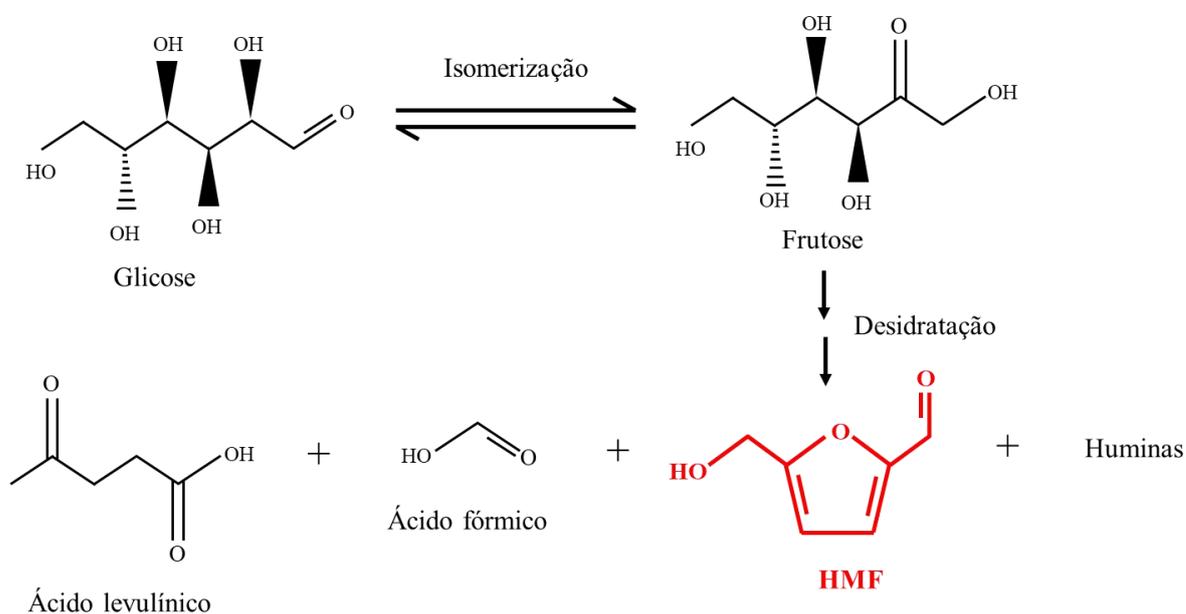


Figura 4 - Síntese de 5-hidroximetilfurfural a partir da glicose (adaptado de MORONE *et al.*, 2015)

Sistemas reacionais têm sido estudados para a síntese do HMF através de processos não catalíticos, solventes orgânicos, líquidos iônicos e processos catalíticos heterogêneos e homogêneos. A baixa conversão e seletividade aos produtos de interesse em processos não-catalíticos têm incentivado a necessidade de exploração de outros sistemas. Diferentes catalisadores líquidos ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico e/ou ácido clorídrico) têm sido empregados na síntese do HMF (MORONE *et al.*, 2015). Porém, a combinação de ácidos e bases fracas tem demonstrado maior eficiência do que o uso somente de ácidos como catalisadores. Contudo, a dificuldade na separação do produto e a decomposição do HMF faz com que o uso de catalisadores líquidos seja menos adequado quando comparado aos catalisadores sólidos. Esses materiais permitem fácil recuperação e reutilização, sendo mais apropriados para uso industrial. Porém, os catalisadores reutilizados demonstram uma redução

da atividade quando empregados por longos períodos, resultado da desativação pela formação de huminas nos sítios ativos (MORONE *et al.*, 2015). A Figura 5 representa um esquema com as possibilidades de obtenção de HMF a partir de diferentes rotas e sua construção como plataforma química.

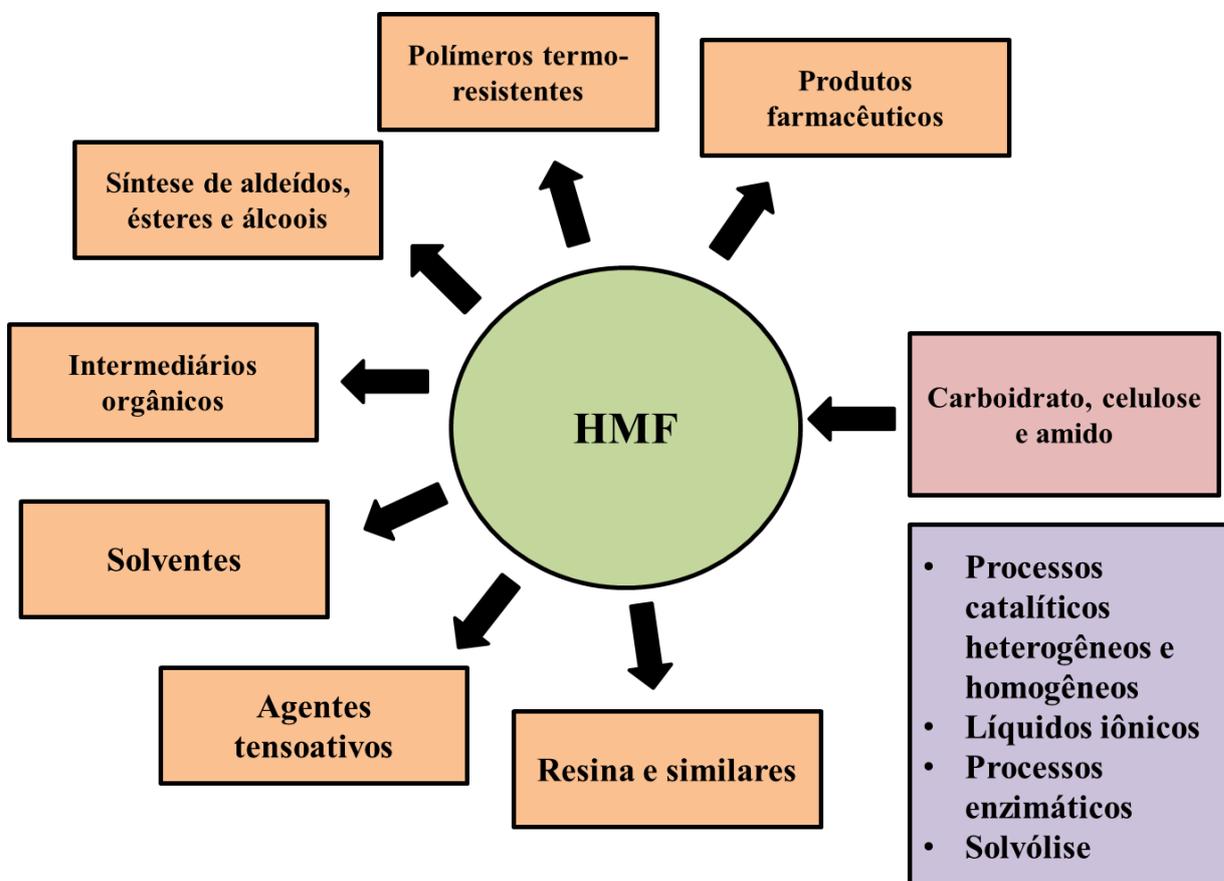


Figura 5 - Esquema de obtenção de HMF por diferentes métodos e sua construção como plataforma química

(adaptado de MORONE *et al.*, 2015)

Para a produção do HMF em escala industrial, diferentes soluções foram adotadas. O processo mais avançado foi patentado pela Avantium, que conduz a reação de desidratação na presença de metanol para formar o 5-metoximetil-2-furfural (HMF metil éter), sendo um composto mais estável que o HMF (DE VRIES, 2017). Motagamwala *et al.* (2019) propuseram um estudo tecno-econômico de processos para produção de HMF utilizando frutose e glicose como matérias-primas. Segundo os autores, elevados rendimentos (>90 %) e balanço de carbono (>95 %) foram obtidos utilizando solventes de baixo custo como água e acetona. Ainda, a análise tecno-econômica indicou que o processo utilizando frutose e glicose como matéria-prima produz HMF com preços mínimos de venda de \$ 1710/ton e 1460/ton, respectivamente.

3.2 - Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

O HMF é um composto químico considerado muito versátil para a síntese de produtos químicos e, por isso, é apontado como um dos principais blocos de construção para o desenvolvimento sustentável. Dentre esses produtos, o FDCA tem se revelado como o principal derivado da oxidação catalítica de HMF, identificado como um dos doze insumos de maior valor agregado derivados da biomassa de acordo com o *U.S Department of Energy* (DAVIS *et al.*, 2014; VENTURA *et al.*, 2018). Sua aplicação mais relevante está relacionada à substituição do ácido tereftálico, monômero obtido pela indústria petroquímica, na produção do plástico tereftalato de polietileno (PET). A Figura 6 mostra a similaridade da estrutura química entre o FDCA e a matéria-prima utilizada atualmente na produção do PET (NEAȚU *et al.*, 2016a; ZHENG *et al.*, 2017).

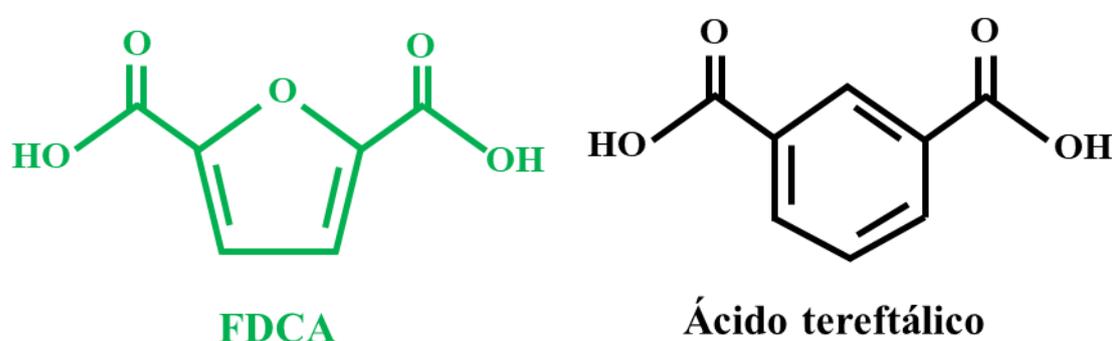


Figura 6 - Similaridade de estrutura química entre FDCA e ácido tereftálico

(adaptado de DAVIS *et al.*, 2011)

O furanoato de polietileno (PEF) é um insumo químico de origem renovável sintetizado dos açúcares provenientes da biomassa. O PEF possui vantagens econômicas e ambientais quando comparado ao PET. O composto produzido a partir dos resíduos lignocelulósicos é capaz de contribuir para reduções no uso de energias não-renováveis e emissões de gases, além de apresentar melhores propriedades físico-químicas como resistência à passagem de gases, maior temperatura de transição vítrea e menor ponto de fusão quando comparado com o equivalente petroquímico (DESSBESELL *et al.*, 2019). Desse modo, o PEF é considerado um material com maior potencial para o mercado de embalagens, já que permite maiores tempos de estocagem e alta estabilidade em maiores pressões e temperaturas de processo. Contudo, ainda não existem processos industriais que possibilitem a síntese do PEF em larga escala com preços competitivos, o que ainda torna o PET o principal polímero para o mercado de embalagens (DESSBESELL *et al.*, 2019). O PET é um dos polímeros mais utilizados na

produção de plásticos. O mercado mundial de embalagens em 2015 atingiu 50,5 bilhões de dólares, correspondendo a aproximadamente 17 milhões de ton. Em 2021, é esperado que a quantidade aumente para 21,2 milhões de ton (DESSBESELL *et al.*, 2019).

O FDCA é uma molécula que contém uma estrutura cíclica com dois ácidos carboxílicos acoplados na posição para do anel furânico. É considerado um composto orgânico estável mesmo em altas temperaturas, possui elevado ponto de fusão (342 °C) e é insolúvel na maior parte dos solventes, sendo pouco solúvel em água. Os solventes mais empregados são metanol e DMSO. Destaca-se pela sua flexibilidade na obtenção de produtos para indústria farmacêutica, polímeros, dentre outros. Além disso, pode ser utilizado como intermediário para síntese de ácido levulínico e succínico em processos biológicos, fungicida, agente inibidor de corrosão e precursor de plásticos industriais (HAMEED *et al.*, 2020).

Durante a oxidação de HMF a FDCA, diferentes intermediários são formados como 2,5-diformilfurano (DFF), ácido hidroximetil-2-furanocarboxílico (HMFC) e o ácido 5-formil-2-furanocarboxílico (FFCA), como apresentado na Figura 7.

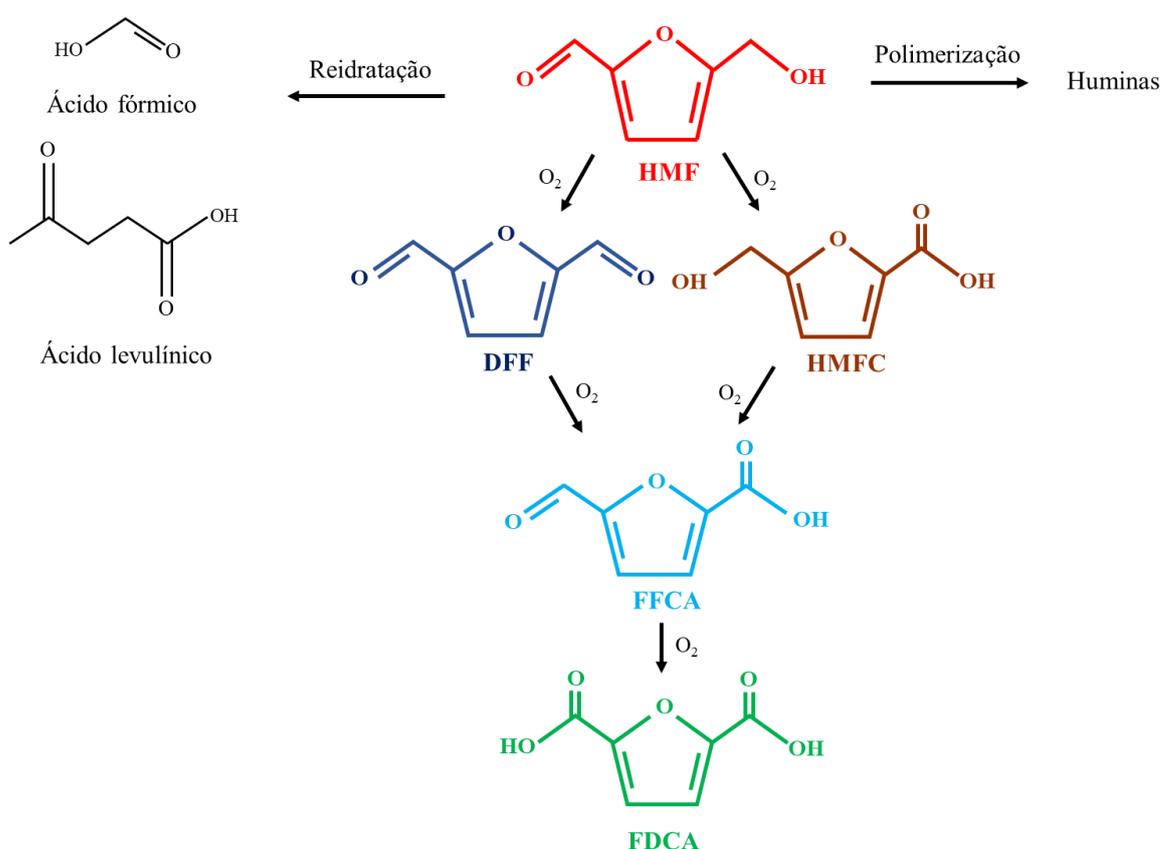


Figura 7 - Esquema reacional da oxidação de HMF a FDCA e reações paralelas (adaptado de LILGA *et al.*, 2010)

O HMF pode sofrer a reação de reidratação para ácido levulínico e ácido fórmico devido à elevada reatividade presente na sua estrutura química. Além disso, a reação de oxidação do HMF a FDCA pode ocorrer através da formação de DFF ou HMFC, levando obrigatoriamente a síntese do FFCA antes do FDCA. A conversão de HMF em FFCA pode ser feita a partir da oxidação do grupamento hidroxil a aldeído *via* reação de desidrogenação (DFF) e/ou por meio da modificação do grupamento formil a ácido carboxílico *via* reação radicalar por eliminação β -H (HMFC). A formação do primeiro intermediário está diretamente relacionada às condições reacionais, sendo a geração de DFF associada à elevadas temperaturas e faixas de pH levemente ácidas ou próximas à neutralidade. Já o HMFC é formado em condições de temperaturas mais brandas com emprego de base. Com o intuito de evitar reações de competição na primeira etapa de oxidação de HMF entre a formação dos intermediários HMFC e DFF, a reação é conduzida em pH superior a 9 para favorecer a formação de HMFC (DAVIS *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016; DE VRIES, 2017).

O potencial de mercado para o FDCA está estimado para alcançar US\$ 498,2 milhões em 2020, com crescimento associado, principalmente, aos investimentos realizados pela Avantium na sua consolidação como um bloco de construção. Depois da comercialização, mais de 60 % do consumo global é voltado para a produção do PEF, atendendo uma demanda crescente como material de embalagem e a necessidade do estabelecimento de produtos de origem renovável. O mercado de poliamidas é estimado como o segundo maior segmento de aplicação com uma quantidade prevista de 80.000 ton até 2020 (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). O processo de produção do PEF patentado pela empresa Avantium está representado na Figura 8.

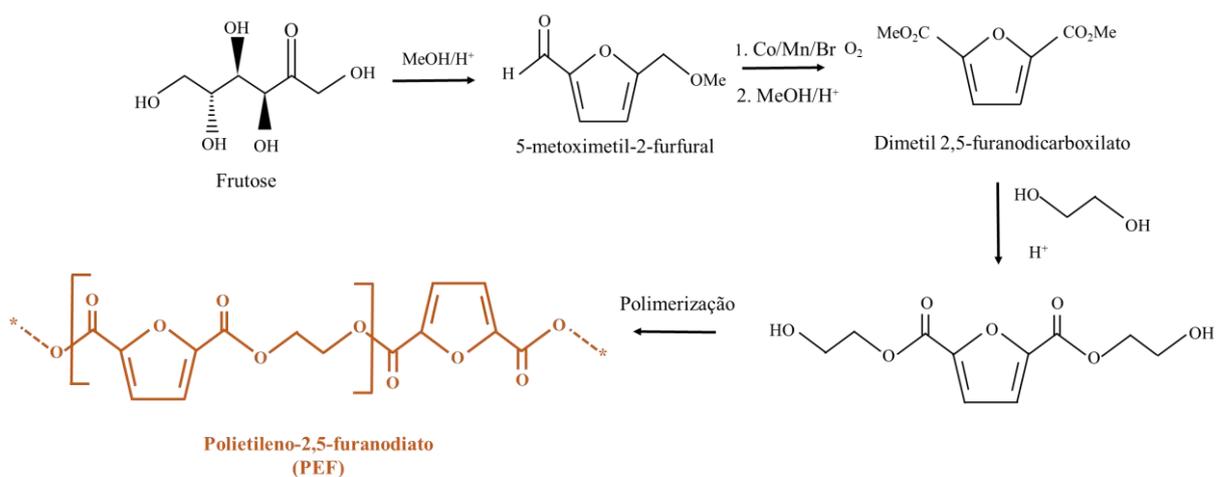


Figura 8 - Processo de produção do PEF da empresa Avantium
(adaptado de DE VRIES, 2017)

Triebel *et al.* (2013) avaliaram a oxidação do HMF a FDCA utilizando dados da literatura fornecidos por Lilga *et al.* (2010) para o design e simulação de dois processos com diferentes etapas de separação do produto de interesse. O primeiro compreendeu um sistema com cristalização e filtração para separação do FDCA sólido do solvente, com o preço mínimo de venda sendo 3,157 \$/ton e 2,458 \$/ton utilizando ar sintético e oxigênio como oxidantes, respectivamente. A segunda alternativa considerou a introdução da extração de solvente para uma melhor separação do FDCA, com o preço de venda estimado em 3,885 \$/t. Segundo Triebel *et al.* (2013), o preço do HMF possui grande impacto no preço mínimo de venda do composto diácido. À medida que os avanços na síntese do HMF a partir de matéria-prima lignocelulósica são alcançados, a redução dos custos de produção de FDCA é esperada. Já Dessbesel *et al.* (2019) propuseram a análise tecno-econômica de processos produtivos do FDCA a partir de três diferentes matérias-primas: amido, glicose e xarope de milho rico em frutose. O processo consiste na conversão do amido em glicose através de hidrólise enzimática seguido da desidratação da glicose utilizando fosfato de nióbio para produção de HMF. Após, o HMF é convertido usando ar como oxidante e uma mistura de óxidos de cobalto-manganês como catalisador. Para os três casos analisados, o preço mínimo de venda assumido correspondeu à 1900 \$/ton.

Neste contexto, ainda existem limitações tecnológicas relacionadas à consolidação da produção de FDCA em larga escala. É necessária a otimização e evolução de processos capazes de promover a desidratação de hexoses para produção do HMF considerando a possibilidade da formação de intermediários. E para a síntese de FDCA, é fundamental o desenvolvimento de um processo de oxidação economicamente viável e rentável, visando a integração com o processo de desidratação (BOZELL *et al.*, 2000; FERREIRA, 2019). Segundo o levantamento bibliográfico realizado, a utilização de metais nobres como catalisadores na oxidação do HMF a FDCA é muito difundida (LILGA *et al.*, 2010; DAVIS *et al.*, 2011; GORBANEV *et al.*, 2011a; ALBONETTI *et al.*, 2012; AIT RASS *et al.*, 2013; SIANKEVICH *et al.*, 2014; KERDI *et al.*, 2015; LOLLI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017). O uso de metais de transição também se mostra uma alternativa promissora para redução de custos, porém, quando comparados com os catalisadores de metais nobres, a seletividade e rendimento no produto de interesse ainda não justificam seu emprego em larga escala (LIU *et al.*, 2014; NEATU *et al.*, 2016a; HAYASHI *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2019).

3.3 - Oxidação de HMF catalisada por metais nobres

Como reportado previamente, a reação de oxidação de HMF a FDCA tem atraído atenção devido ao gradual esgotamento das fontes não-renováveis (SAHA *et al.*, 2012; NEAȚU *et al.*, 2016a). Majoritariamente, as pesquisas envolvendo essa reação são efetuadas em escala de bancada, conduzidas em meio aquoso básico para neutralizar os produtos ácidos formados durante o processo. Porém, como investigado por Lilga *et al.* (2010), a oxidação de HMF a FDCA pode ser realizada em meio neutro, ácido ou básico. A maioria dos artigos envolvendo oxidação catalítica de HMF reportados na literatura emprega reator batelada. A utilização de reator contínuo ainda é bastante limitada (LILGA *et al.*, 2010; LATSUZBAIA *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2019; LIGUORI *et al.*, 2019).

Lilga *et al.* (2010), Ferreira *et al.* (2019) e Liguori *et al.* (2019) investigaram a oxidação de HMF a FDCA em reator tubular empregando catalisadores de metais nobres suportados. Lilga *et al.* (2010) e Liguori *et al.* (2019) utilizaram catalisadores à base de Pt, enquanto Ferreira *et al.* (2019) usaram um catalisador à base de Ru. Já Latsuzbaia *et al.* (2018) desenvolveram um processo eletroquímico contínuo integrado com um processo de separação para a síntese de FDCA em escala de bancada em condições básicas empregando eletrodos Ni/NiOOH, pressão de 1 atm e temperatura ambiente. O conjunto de eletrodos apresentou performance superior quando comparado aos metais nobres usados (Au, Au₃Pd₂ e Pt) em meio alcalino. O eletrodo Ni/NiOOH proporcionou rendimentos em FDCA de 90 % e conversão eletroquímica direta do HMF > 99 % em pH básico.

Geralmente, são utilizadas soluções de HMF em concentrações na faixa de 0,05 – 0,15 mol L⁻¹ em solventes aquosos e orgânicos. A faixa de temperaturas usada varia de 50 a 200 °C com o objetivo de prevenir a degradação do HMF e o favorecimento de reações paralelas indesejadas. Majoritariamente, oxigênio molecular é empregado como oxidante e visto como uma alternativa verde aos compostos químicos tradicionais. Contudo, o uso de ar como oxidante tem ganhado destaque nos últimos anos. Desse modo, a pressão do sistema, majoritariamente, varia entre 1-50 bar dependendo do oxidante aplicado (GUPTA *et al.*, 2011; AIT RASS *et al.*, 2013; KERDI *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2019; LIGUORI *et al.*, 2019).

3.3.1 - Catalisadores de Pt

Os catalisadores de Pt são amplamente utilizados na oxidação aeróbica do HMF a FDCA. Os resultados de diferentes catalisadores de Pt estão resumidos na Tabela 1, bem com as condições empregadas na oxidação de HMF utilizando reator em batelada.

Tabela 1 - Condições reacionais da oxidação do HMF a FDCA empregando catalisadores de Pt em reatores batelada

Catalisador	Base	T (°C)	t (h)	P _{O2} (bar)	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
3 % Pt/C	NaOH	80	6	6,9	100	79	Davis <i>et al.</i> (2011)
3,6 % Pt/C	NaHCO ₃	100	6	40 ^b	99	72	Ait Rass <i>et al.</i> (2013)
5% Pt-PV-GLY ^a	n.i.	80	24	1	100	95	Siankevich <i>et al.</i> (2014) ^c
3,5 % Pt/Al ₂ O ₃					96	96	
3,5 % Pt/ZrO ₂					100	94	
3,5 % Pt/C	Na ₂ CO ₃	140	12	1	100	89	Sahu e Dhepe (2014)
3,5 % Pt/CeO ₂					100	8	
3,5 % Pt/TiO ₂					96	2	
5 % Pt/C	Mg(OH) ₂	110	8	10	100	73	Zheng <i>et al.</i> (2017)
3 % Pt/TiO ₂	n.i.	97	0,5	1	92	0	Ji <i>et al.</i> (2018)
5 % Pt/C	n.i.	100	20	40	100	94	Motagamwala <i>et al.</i> (2018) ^d

^aPt-PVP-GLY: nanopartículas de Pt em polivinilpirrolidona (PVP) e etilenoglicol (GLY); ^bbar sintético; ^cH₂O, MeOH e DMSO como solventes; ^dGLY/H₂O (50:50); n.i.: não informado.

Sahu e Dhepe (2014) investigaram os efeitos de óxidos de Al, Ti, Zr, Ce e carvão ativado como suportes para catalisadores de Pt na oxidação de HMF a FDCA. Nesse estudo, os catalisadores suportados em óxidos não redutíveis (ZrO₂, Al₂O₃ e C) apresentaram rendimentos em FDCA superiores a 89 %, enquanto os materiais suportados em óxidos redutíveis (TiO₂ e CeO₂) alcançaram rendimentos inferiores a 8 % (0,04 M HMF, 140 °C, 1 bar O₂, 12 h, Na₂CO₃). Segundo os autores, os óxidos CeO₂ e TiO₂ favorecem a formação de produtos indesejados ou a degradação do HMF, sendo este comportamento atribuído à presença de vacâncias de oxigênio em sua interface. Assim, a baixa capacidade de armazenamento de oxigênio dos suportes Al₂O₃, ZrO₂ e C permite a dessorção de hidrogênio e mantém os sítios ativos de Pt na sua forma reduzida. Já os óxidos de Ce e Ti, por apresentarem alta capacidade de armazenamento de oxigênio devido às reações redox de Ce⁴⁺/Ce³⁺ e Ti³⁺/Ti⁴⁺, não são capazes

de manter os sítios ativos de Pt em sua forma reduzida. Além disso, o ZrO_2 também é um óxido redutível, no entanto possui menor capacidade de armazenamento de oxigênio comparado aos óxidos de Ce e Ti. Logo, o ZrO_2 apresenta maiores conversões e seletividade a FDCA conjuntamente com os outros suportes não redutíveis (Al_2O_3 , C) (SAHU e DEPHE, 2014; ALBONETTI *et al.*, 2015; LOLLI *et al.*, 2016).

O emprego de catalisadores de Pt suportados em carvão ativo é recorrente, com ou sem a adição de componente básico (LILGA *et al.*, 2010; DAVIS *et al.*, 2011; AIT RASS *et al.*, 2013; SAHU e DEPHE, 2014; ZHENG *et al.*, 2017; MOTAGAMWALA *et al.*, 2018; LIGUORI *et al.*, 2019). O catalisador Pt/C é eficaz na oxidação de HMF, promovendo a conversão completa e elevados rendimentos em FDCA (>70 %). Materiais de carbono são empregados como suporte para catalisadores metálicos devido à sua inércia química em altas temperaturas em soluções aquosas e elevada área específica (KERDI *et al.*, 2015). Ainda, o óxido reduzido de grafeno (ORG) pode ser empregado como suporte devido à diversidade de grupos funcionais encontrados na sua superfície (HAMEED *et al.*, 2020). Zhou *et al.* (2019) estudaram a oxidação de HMF a FDCA com nanopartículas de Pt suportadas em ORG com Fe_3O_4 empregado como aditivo. Os autores constataram que a atividade dos grupamentos hidroxil e formil aumentam em contato com a interface Pt/ Fe_3O_4 , elevando a performance catalítica na oxidação de HMF. Os resultados demonstraram que a presença das nanopartículas de Fe_3O_4 aumentou a dispersão e atividade do catalisador, além de facilitar a sua separação e reutilização.

Davis *et al.* (2011) observaram que o catalisador de Pt/C apresentou maior rendimento em FDCA (79 %) quando comparado ao Pd/C (3 % m/m) e Au/C (1,6 % m/m), nas mesmas condições (0,15 M HMF, 6,9 bar de O_2 , 80 °C, 6 h, NaOH). Os autores concluíram que os catalisadores de Pt e Pd proporcionaram a oxidação completa de HMF a FDCA, promovendo a ativação do grupamento hidroxila do intermediário HMFC para o prosseguimento da reação. Sem a presença de aditivo básico, o catalisador de Au não foi capaz de promover a ativação do grupamento hidroxila. Ainda, o mesmo grupo publicou um estudo sobre o mecanismo de oxidação de HMF com catalisadores de Pt/C sem adição de base (DAVIS *et al.*, 2014). Os autores propuseram que a oxidação de HMF na ausência de álcali ocorre de maneira similar a oxidação em pH elevado, com a formação do diol geminal devido à hidratação reversível do aldeído em água. A segunda etapa envolve a transferência de hidrogênio do diol geminal na superfície do catalisador para formar o ácido carboxílico, depositando dois elétrons na superfície do metal. Após, ocorre a ativação do grupo hidroxil para formar o aldeído, onde a superfície metálica recebe mais dois elétrons. A próxima etapa é a reação de hidratação

reversível do aldeído a diol geminal na solução. Finalmente, essa espécie é oxidada na superfície metálica. Nas reações envolvendo a adição de base, a reação de hidratação reversível do grupo aldeído para formação do diol geminal é altamente favorecida pela presença dos íons hidróxido. A existência desses íons em solução e na superfície do metal favorece a formação do diol geminal e abstração do hidrogênio do grupamento hidroxil (DAVIS *et al.*, 2014). O papel do O₂ na reação de oxidação do HMF na ausência de álcali é remover os elétrons na superfície metálica, sendo reduzido a peróxido e outras espécies para o encerramento do ciclo catalítico (ZOPE *et al.*, 2012).

Zheng *et al.* (2017) investigaram a oxidação aeróbica de HMF a FDCA utilizando metais nobres (Pd, Pt e Ru) suportados em carvão ativado. O catalisador de Pt/C promoveu conversão completa de HMF e 73 % de rendimento em FDCA (0,04 M HMF, 110 °C, 1 bar O₂, 10 h, 0,2 g de Mg(OH)₂). Além disso, a reação apresentou um balanço de carbono de 92 %, indicando que não houve degradação significativa do HMF e/ou existência de reações secundárias nas condições empregadas. Os autores relataram que a presença do aditivo básico atua tanto na neutralização do FDCA como também na promoção da oxidação do HMF a FDCA. Durante os experimentos, foi confirmada a presença de DFF como primeiro intermediário através da ativação do grupamento hidroxila do HMF.

Siankevich *et al.* (2014) propuseram um modelo cinético de lei de potências envolvendo a reação de oxidação de HMF a FDCA sem a formação do intermediário HMFC com nanopartículas de Pt estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP) em água (0,012 M HMF, 80 °C, 1 bar O₂). Como já mencionado, o caminho reacional preferencial depende do catalisador e das condições utilizadas, sendo o DFF formado empregando catalisadores de Au suportados em TiO₂ e/ou CeO₂ e Pt suportados em Al₂O₃ ou SiO₂ (LILGA *et al.*, 2010; SIANKEVICH *et al.*, 2014). Em contrapartida, Sahu e Dhepe (2014) obtiveram 96 % de rendimento em FDCA com catalisadores de Pt/Al₂O₃ com formação do intermediário HMFC e adição de Na₂CO₃ (0,04 M HMF, 140 °C, 1 bar O₂, 12 h, Na₂CO₃). Já Ait Raiss *et al.* (2013) observaram a formação de DFF e HMFC empregando catalisadores de Pt/C e adição de álcali, porém ambos foram formados em pequenas quantidades e rapidamente oxidados a FDCA (0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar ar, razão molar HMF/Pt 100:1, razão molar NaHCO₃:HMF = 4). Logo, observa-se que a natureza do suporte, a concentração e o tipo de base afetam a atividade e o caminho reacional na reação de oxidação de HMF.

Em termos industriais, o emprego de reatores contínuos apresenta vantagens comparado ao reator batelada. A utilização de processos contínuos proporciona maior controle das condições reacionais, escolha da configuração dos reatores e permite a otimização de reações

com intermediários, facilitando o escalonamento. Além disso, diferentemente dos processos descontínuos, tecnologias envolvendo reatores de leito fixo não necessitam da constante separação e regeneração do catalisador após a reação. Especialmente no caso de sistemas envolvendo a aplicação da biomassa, a simples regeneração do catalisador é essencial já que reações envolvendo resíduos lignocelulósicos podem provocar a desativação do catalisador pelo acúmulo de substâncias na sua superfície decorrentes de reações paralelas (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012). A Tabela 2 apresenta as condições de reação e o desempenho de catalisadores de Pt na oxidação de HMF com utilização de reatores contínuos.

Tabela 2 - Desempenho dos catalisadores de Pt e condições reacionais com emprego de reatores contínuos

Catalisador	C_{HMF} (mol L ⁻¹)	T (°C)	P _{O2} (bar)	GHSV (h ⁻¹) ^e	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
5 % Pt/C ^a	0,08	130	10	600		80	
5 % Pt/Al ₂ O ₃ ^a	0,08	100	10 ^d	600	100	99	Lilga <i>et al.</i> (2010)
5 % Pt/ZrO ₂ ^b	0,04	100	10 ^d	300		98	
5 % Pt/ZrO ₂ ^c	0,08	140	10	300		85	
15,6 % Pt/C	0,025	120	7,7	200	100	99	Liguori <i>et al.</i> (2019)

^apH básico (Na₂CO₃); ^bpH neutro; ^cpH ácido; ^d ar sintético; ^evelocidade espacial horária de gás

Lilga *et al.* (2010) investigaram a oxidação de HMF a FDCA usando catalisadores de Pt em diferentes suportes (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ e C) variando as condições de pH empregando um reator de leito fixo. Conforme os autores, as reações em meio básico usando Na₂CO₃ apresentaram as taxas de reação mais elevadas que podem ser atribuídas à conversão dos aldeídos em dióis geminais. A adição de álcali também favoreceu a formação de FDCA em sua forma salina, dificultando sua adsorção na superfície do catalisador. Por outro lado, as principais desvantagens do meio básico utilizando Na₂CO₃ estão associadas à necessidade de neutralização dos compostos e a separação de sais inorgânicos gerados. O progresso da reação com uma solução neutra elimina essas desvantagens, contudo as taxas de reação são menores, os compostos sintetizados podem precipitar e a inibição por produto pode ocorrer. Nesse sistema, o suporte utilizado influencia diretamente a distribuição de produtos. Suportes de carbono possuem a tendência de adsorver os produtos da oxidação, diminuindo a disponibilidade dos sítios ativos e promovendo a inibição por produto. Desse modo, a completa conversão de HMF a FDCA torna-se mais difícil pela ocupação dos sítios ativos com intermediários adsorvidos ao longo do tempo de vida útil do leito catalítico.

Liguori *et al.* (2019) também investigaram a oxidação de HMF a FDCA em meio aquoso na ausência de base em reator de leito fixo empregando um catalisador de Pt suportado em resina comercial. Segundo os autores, houve um rendimento em FDCA de 99 % a 120 °C. Vale ressaltar que os valores de rendimento foram determinados ao longo de 8 h de reação em regime permanente. Os autores constataram que esse sistema catalítico obteve excelente produtividade e estabilidade, indicando a possibilidade da implementação em operações com reator contínuo sem a necessidade da regeneração do catalisador.

3.3.2 - Catalisadores de Au

Na última década, trabalhos com catalisadores de Au demonstraram resultados promissores para a oxidação aeróbica de HMF a FDCA. A performance dos catalisadores de Au está resumida na Tabela 3, assim como as condições empregadas na oxidação de HMF.

Davis *et al.* (2011) investigaram a reatividade de catalisadores Pt, Pd e Au para a oxidação seletiva de HMF a FDCA. Segundo os autores, houve diferença na seletividade de produtos nas mesmas condições reacionais para esses metais (0,15 M de HMF, 22 °C, 6,9 bar O₂, 6 h, NaOH). Para os catalisadores Pt/C (3 %) e Pd/C (2,9 %), os rendimentos em FDCA foram 79 % e 71 %, respectivamente. Já para os catalisadores de Au, independente do suporte utilizado (C ou TiO₂), os rendimentos em FDCA foram inferiores a 8 %, sendo o intermediário HMFC o produto majoritário com rendimento superior a 90 %, indicando que Pt e Pd possibilitam a ativação do grupamento hidroxil do HMFC. Para os catalisadores de Au promoverem a formação de FDCA a partir de HMF, foram requeridas altas pressões de O₂ e pH elevado, sendo o efeito do álcali predominante. Para os autores, os catalisadores de Au suportados (C e TiO₂) são ativos, seletivos e estáveis para reação de oxidação em geral, contudo a adição de base é necessária para realizar a oxidação do HMF a FDCA (ZOPE *et al.*, 2012). Desse modo, catalisadores bimetálicos de Au-Pd/Cu e suportes básicos têm sido usados como potenciais substitutos para a adição de bases inorgânicas durante reações de oxidação alcoólicas em fase líquida (GUPTA *et al.*, 2011; PASINI *et al.*, 2011; ZOPE *et al.*, 2012; ALBONETTI *et al.*, 2015; LOLLI *et al.* 2015).

Tabela 3 - Condições reacionais da oxidação de HMF a FDCA empregando catalisadores de Au

Catalisador	Base	T (°C)	t (h)	P _{O2} (bar)	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
1,6 % Au/TiO ₂	NaOH	22	6	6,9	100	8	Davis <i>et al.</i> (2011)
0,8 % Au/C						7	
1,9 Au/HT	n.i.	95	7	1	>99	>99	Gupta <i>et al.</i> (2011)
1,9 Au/HT				1 ^f		81	
2 % Au/MgO				1		21	
1,5 % Au-Cu/TiO ₂ ^a	NaOH	95	4	10	100	99	Pasini <i>et al.</i> (2011)
1,6 % Au/TiO ₂	HT	90	20	3,3	100	99	Zope <i>et al.</i> (2012)
1,5 % Au/TiO ₂ ^d	NaOH	70	4	10	100	23	Albonetti <i>et al.</i> (2015)
1,5 % Au/CeO ₂ ^d						46	
1,5 % Au-Cu/CeO ₂ ^d						85	
1,5 % Au/TiO ₂ ^b	NaOH	70	4	10	100	19	Lolli <i>et al.</i> (2015)
1,5 % Au-Pd/TiO ₂ ^c						82	
1,5 % Au/CeO ₂ ^d	NaOH	70	4	10	100	51	Lolli <i>et al.</i> (2016)
1,5 % Au/CeO ₂ ^e						92	
3 % Au/TiO ₂	n.i.	97	0,5	1	100	>99	Ji <i>et al.</i> (2018)
0,57 % Au/CeO ₂	NaOH	130	2,5	5	100	87	Li <i>et al.</i> (2019)
1,6 % Au/ZrO ₂	NaOH	125	5	10 ^f	100	79	Schade <i>et al.</i> (2019)

^a razão atômica Au/Cu: 3:1; ^bproporção molar NaOH/HMF: 4; ^cproporção molar NaOH/HMF: 2; ^dcatalisador seco; ^ecatalisador calcinado; ^far; n.i.: não informado

Gupta *et al.* (2011) investigaram a oxidação de HMF a FDCA sem a adição de base com catalisadores de Au em diversos suportes (HT, MgO, Al₂O₃, C e SiO₂), obtendo um rendimento em FDCA de 99 % (0,17 M HMF, 95 °C, 1 bar O₂, 7 h) com o catalisador de Au suportado em hidrotalcita (HT). Os autores observaram um baixo rendimento em FDCA para catalisadores de Au empregando suporte neutro e/ou SiO₂ ácida, indicando a necessidade da presença de sítios básicos no catalisador. Contudo, Au/MgO apresentou um menor rendimento em FDCA (21 %) quando comparado com o catalisador de Au/HT. Os autores atribuíram os resultados ao maior tamanho de partícula de Au em MgO (>10 nm) do que HT (3,2 nm). (GUPTA *et al.*, 2011; HAMEED *et al.*, 2020). As micrografias indicaram que as partículas de Au não apresentaram boa dispersão, revelando a razão para baixa atividade do catalisador Au/MgO.

O preparo de catalisadores bimetálicos com tamanhos de partícula e composição controlados em diferentes suportes pode ser uma estratégia para promover maior atividade e estabilidade (HAMEED *et al.*, 2020). Pasini *et al.* (2011) reportaram que catalisadores bimetálicos Au-Cu/TiO₂ apresentam maior atividade e estabilidade que os monometálicos Au/TiO₂ para oxidação de HMF a FDCA. Nas condições reacionais otimizadas (0,1 M HMF, 95 °C, 10 bar O₂, 4 h, NaOH), a conversão de HMF e o rendimento em FDCA foram de 100 e 99 %, respectivamente, para o catalisador com razão atômica Au/Cu de 3:1. Os autores constataram que o aumento da atividade para os catalisadores bimetálicos estava ligado à composição dos estados de oxidação do Au e Cu, sendo a combinação do Au⁰ e a presença das espécies de Cu⁰ e Cu⁺ responsáveis pela maior seletividade a FDCA. Seguindo a mesma linha de pesquisa, Albonetti *et al.* (2015) também investigaram catalisadores bimetálicos com diferentes razões Au-Cu e suportes (CeO₂ e TiO₂) visando obter maior seletividade na oxidação de HMF a FDCA a partir da otimização da interação metal-suporte. A presença do Cu promoveu um aumento na conversão e seletividade a FDCA comparado com os correspondentes monometálicos de Au. O catalisador contendo uma razão atômica Au/Cu de 3:1 apresentou a maior atividade, favorecendo a conversão do intermediário FFCA em FDCA. Os autores atribuíram o melhor desempenho à modificação da interação das nanopartículas com a superfície do suporte de CeO₂, onde os reagentes puderam interagir simultaneamente com o suporte óxido e as partículas metálicas.

Lolli *et al.* (2015) estudaram a oxidação de HMF a FDCA utilizando nanopartículas de Au e Pd suportadas em TiO₂, demonstrando que a composição da fase ativa é crucial para formação de FDCA (70°C, 10 bar O₂, 4 h, NaOH). Os autores observaram que o rendimento em FDCA manteve-se praticamente constante com o aumento da concentração de NaOH na reação com Pd/TiO₂, enquanto a atividade de Au/TiO₂ foi influenciada fortemente pela

quantidade de álcali, corroborando com Davis *et al.* (2011). Além disso, uma maior seletividade a FDCA foi obtida para os catalisadores bimetálicos (Au-Pd) com o aumento do teor de Au, sendo a razão atômica otimizada de Au:Pd igual a 6:1.

Lolli *et al.* (2016) avaliaram a atividade de catalisadores de Au/CeO₂ na oxidação seletiva de HMF a FDCA. Segundo os autores, CeO₂ é considerado um importante óxido utilizado como suporte para catalisadores metálicos em reações de oxidação devido à sua redutibilidade, capacidade de armazenamento de oxigênio e presença de vacâncias para oxigênio. Na síntese dos catalisadores, os autores prepararam o óxido de cério e utilizaram PVP como estabilizadores das partículas de Au sobre a superfície do suporte. Os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico (300 °C, 3 h) e observou-se um aumento da seletividade a FDCA de 51 % (material não calcinado) para 92 % (material calcinado). Esse aumento na seletividade foi atribuído à eliminação do PVP residual do preparo na etapa de calcinação. Essa remoção foi capaz de aumentar a dispersão do Au e o contato entre suporte e metal, já que a presença do PVP poderia interferir reduzindo a atividade catalítica.

Li *et al.* (2019) investigaram o efeito da morfologia (bastonetes, cubos e octaedros) de catalisadores de Au/CeO₂ na oxidação seletiva de HMF a FDCA (0,025 M HMF, 130 °C, 5 bar O₂, 2,5 h, NaOH). O catalisador de Au/CeO₂ em formato de bastonetes obteve a maior atividade, apresentando maior TOF (*turnover frequency*) de 6,3 min⁻¹, comparado as outras morfologias cúbica (0,9 min⁻¹) e octaédrica (0,2 min⁻¹). A morfologia dos catalisadores de Au/CeO₂ e as vacâncias de oxigênio afetaram o tamanho das nanopartículas de Au e a valência do metal, promovendo um efeito sinérgico entre os sítios ácidos de Lewis superficiais e as partículas de Au durante as reações de oxidação. Além disso, o catalisador Au/CeO₂ em formato de bastonetes apresentou maior área específica (75 m² g⁻¹), comparado com o catalisador de morfologia cúbica (19 m² g⁻¹) e octaédrica (3 m² g⁻¹).

Schade *et al.* (2019) estudaram a síntese de FDCA em duas etapas utilizando sucrose como matéria-prima. Na primeira etapa, o HMF foi sintetizado a partir da hidrólise e desidratação da sucrose, usando ácido sulfúrico em reator contínuo com 34 % de rendimento. Na segunda etapa, a solução resultante da reação anterior foi diretamente oxidada a FDCA empregando catalisadores de Au/ZrO₂ com rendimento em FDCA de 79 % em reator batelada (0,1 M HMF, 125 °C, 10 bar O₂, 5 h, NaOH). Uma cadeia produtiva pode ser estabelecida desde a utilização da biomassa até a síntese e purificação do FDCA, contudo ainda existem limitações operacionais para otimização e execução de um processo mais sustentável.

3.3.3 - Catalisadores de Pd

O emprego de catalisadores de Pd mostra-se menos difundido para a oxidação de HMF a FDCA quando comparado aos metais Pt, Au e Ru. A Tabela 4 resume resultados obtidos na oxidação de HMF empregando catalisadores de Pd.

Tabela 4 - Oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de Pd

Catalisador	Base	T (°C)	t (h)	P _{O2} (bar)	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
3 % Pd/C	NaOH	22	6	6,9	100	71	Davis <i>et al.</i> (2011)
0,39 % Pd/ZrO ₂ /La ₂ O ₃						90	
0,60 % Pd/KF/Al ₂ O ₃						91	
0,45 % Pd/Al ₂ O ₃	NaOH	90	8	1	>99	78	Siyo <i>et al.</i> (2014)
0,53 % Pd/TiO ₂ ^a						62	
0,50 % Pd/TiO ₂ ^b						52	
1 % Pd/C			7		30,6	2,5	
2 % Pd/C			3		26,2	4,6	
1 % Pd/C + HT-5 ^c	n.i.	100	7	10	78,1	32,0	Wang <i>et al.</i> (2016)
2 % Pd/C + HT-5 ^c			7		99,0	91,3	
2 % Pd/HT-5 ^c			3		74,6	41,6	
3,7 % Pd-Au/HT ^d						43	Xia <i>et al.</i>
6 % Pd-Au/HT ^e	NaOH	60	6	n.i.	100	81	(2019)
0,88 % Pd/CaMnO ₃						60	
0,92 % Pd/CaMn ₂ O ₄						98	Yang <i>et al.</i>
0,93 % Pd/CaMn ₃ O ₆	n.i.	100	12	1	100	80	(2019)
0,90 % Pd/Ca ₂ Mn ₃ O ₈						70	

^aEtOH; ^bH₂O; ^cproporção molar Mg/Al:5; ^dPd/Au = 2:1; ^ePd/Au = 4:1; n.i.: não informado.

Wang *et al.* (2016) investigaram a oxidação de HMF a FDCA em meio aquoso sem adição de base com nanopartículas de Pd suportadas em hidrotalcita. De acordo com os autores, a atividade foi influenciada pela razão molar Mg/Al no suporte. Pelos ensaios de basicidade, os autores constataram que a proporção molar Mg/Al igual a 5 exibiu a melhor basicidade pelos grupamentos OH e pares Mg-O. A performance catalítica foi muito afetada pela razão molar Mg/Al dos catalisadores de Pd, sendo a ativação do grupamento formil feito pelo ataque nucleofílico promovido pela hidroxila proveniente da HT. Os autores propuseram um mecanismo semelhante à Davis *et al.* (2014), destacando a importância do aditivo básico e a participação indireta do O₂ na remoção dos elétrons na superfície do catalisador de Pd.

Xia *et al.* (2019) avaliaram catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pd e Au suportados em HT. Segundo os autores, o catalisador Au/HT não foi capaz de promover a oxidação completa do HMF, formando apenas HMFC. Já para o catalisador Pd/HT houve a formação de HMFC, FFCA e FDCA. Para os dois catalisadores monometálicos, o produto majoritário foi o HMFC. No entanto, os catalisadores bimetálicos Pd-Au/HT (1:2) e Pd-Au/HT (1:4) alcançaram um rendimento em FDCA de 43 e 81 %, respectivamente. O melhor desempenho dos catalisadores bimetálicos foi atribuído ao menor tamanho de partícula, à maior dispersão de Pd e ao efeito sinérgico entre as nanopartículas de Pd e Au facilitando a conversão dos grupamentos hidroxil e formil do HMF. Lolli *et al.* (2015) também observaram que os catalisadores bimetálicos de Pd-Au apresentam maiores seletividades a FDCA quando comparados aos monometálicos (70 °C, 6 h, 10 bar O₂, NaOH). Para os autores, baixos teores de Pd são capazes de modificar as propriedades eletrônicas do catalisador, alterando sua seletividade.

Siyo *et al.* (2014) investigaram catalisadores de Pd em diferentes suportes (ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂) e identificaram que o rendimento em FDCA foi afetado tanto pelas condições reacionais quanto pelo suporte utilizado no preparo do catalisador. Segundo os autores, a interação das nanopartículas de Pd foi maior para os suportes de La₂CO₃ e ZrO₂/ La₂CO₃. Essa interação pode ser resultado da menor alteração do tamanho e forma das nanopartículas de Pd. O maior rendimento a FDCA foi obtido pelo catalisador de Pd/ ZrO₂/ La₂CO₃, com baixa formação de subprodutos. Devido à maior interação do Pd e TiO₂, acredita-se que os intermediários orgânicos permaneceram fortemente adsorvidos na superfície catalítica, causando o bloqueio dos sítios ativos. Os processos de desativação dos catalisadores foram atribuídos a dois processos diferentes. O primeiro está relacionado ao bloqueio parcial e reversível dos sítios ativos de Pd, enquanto o segundo promove mudanças na estrutura do

catalisador e lixiviação do Pd (fenômeno fortemente influenciado pela concentração de base na mistura).

Yang *et al.* (2019) investigaram a oxidação de HMF empregando catalisadores de Pd suportados em óxidos Ca-Mn, obtendo balanços de carbono superiores a 95 %. O catalisador Pd/CaMn₂O₄ apresentou rendimento em FDCA de 98 %. Os autores realizaram estudos experimentais e teóricos sobre o efeito da estrutura do cristal na capacidade de ativação do oxigênio pelos óxidos de Ca-Mn e na habilidade de transferência de carga das nanopartículas de Pd. Desse modo, puderam concluir que o suporte CaMn₂O₄ obteve a maior capacidade de ativação do oxigênio, auxiliando no aumento da transferência de carga das nanopartículas de Pd e, conseqüentemente, elevando a performance do catalisador Pd/CaMn₂O₄. Os autores também propuseram um mecanismo para a oxidação de HMF considerando Pd metálico como sítio ativo primário e detalhando um processo de desidrogenação em seis etapas para oxidação do HMF a FDCA.

3.3.4 - Catalisadores de Ru

Assim como Au, Pt e Pd, os catalisadores de Ru também são empregados na oxidação aeróbica do HMF a FDCA. A Tabela 5 apresenta as condições reacionais empregadas e resultados (X_{HMF} e Y_{FDCA}) com catalisadores de Ru.

Gorbanev *et al.* (2011a) foram os pioneiros no estudo da oxidação de HMF a FDCA em meio aquoso sem adição de base empregando catalisadores de Ru, avaliando a influência do suporte (MgO, HT e MgAl₂O₄). Os três catalisadores foram ativos. No entanto, os catalisadores suportados em HT e MgO foram dissolvidos parcialmente durante o progresso da reação, promovendo a liberação de Mg²⁺, tornando o meio alcalino. Em outro trabalho do grupo (GORBANEV *et al.*, 2011b), os efeitos da natureza do suporte (TiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₄, ZrO₂, CeO₂, MgO, MgAl₂O₄, HT, MgO.La₂O₃) foram investigados e alguns catalisadores de Ru(OH)_x apresentaram boa atividade sem adição de base e empregando baixas pressões de oxigênio (2,5 bar). Os catalisadores de Ru(OH)_x suportados em MgO, HT e MgO.La₂CO₃ alcançaram os melhores rendimentos em FDCA devido à basicidade do suporte. A utilização de outros suportes (ZrO₂ e Al₂O₃) promoveu a formação de ácido fórmico prejudicando a oxidação do HMF a FDCA.

Tabela 5 - Oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de Ru

Catalisador	Base	T (°C)	t (h)	P _{O2} (bar)	X _{HMF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
2,4 % Ru/Al ₂ O ₃						28	
2,4 % Ru/ZrO ₂						36	
2,4 % Ru/CeO ₂	n.i.	140	6	2,5	100	36	Gorbanev <i>et al.</i> (2011b)
2,4 % Ru/HT						90	
2,4 % Ru/MgO						92	
2,4 % Ru/MgO.La ₂ CO ₃						100	
	HT	150			100	78	Xie <i>et al.</i> (2014)
3 % Ru/C	NaOH	60	n.i.	20	79	2	
	MgO	110			100	18	
3,7 % Ru/C	NaHCO ₃	100	24	40 ^f	100	75	Kerdi <i>et al.</i> (2015)
	Na ₂ CO ₃					65	
5 % Ru/C		80		2		14	Yi <i>et al.</i> (2016)
	n.i.	100	10	1	100	60	
		120		2		87	
		120		5		88	
5 % Ru/ZrO ₂						82	Zheng <i>et al.</i> (2017)
5 % Ru/TiO ₂	Mg(OH) ₂	110	8	10	100	81	
5 % Ru/Al ₂ O ₃						86	
5 % Ru/C						97	
5 % Ru/C	NaHCO ₃	100	4	40 ^e	99	53	Assumpção <i>et al.</i> (2019)
3 % Ru/Al ₂ O ₃	NaOH	40	5	5	42	4	Ferreira (2019)
	Na ₂ CO ₃ ^a	140	r.c	30	100	15	
	Na ₂ CO ₃ ^b	140	r.c	30	100	40	
	Na ₂ CO ₃ ^c	140	r.c	30	100	63	
	NaHCO ₃ ^d	140	r.c	30	100	72	
	NaHCO ₃ ^e	140	r.c	30	100	82	

^apH 10; ^bpH 10.5; ^cpH 11; ^d3%Ru/Al₂O₃ (24-32 mesh); ^e%Ru/Al₂O₃ (60-100 mesh); ^far sintético; r.c.: reator contínuo; n.i.: não informado.

Zheng *et al.* (2017) avaliaram óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e C) como suportes para catalisadores de rutênio. O Ru/C apresentou conversão total de HMF e seletividade a FDCA de 97%. O balanço de carbono também foi de 97%, indicando a menor formação de produtos indesejados durante a oxidação de HMF a FDCA. Os autores também investigaram catalisadores de Pt e Pd suportados em carvão ativo. O catalisador de Ru/C obteve a maior seletividade a FDCA e o maior balanço de carbono. Esse melhor desempenho foi atribuído ao menor diâmetro médio do Ru (1,1 nm) quando comparado aos catalisadores de Pt (1,7 nm) e Pd (2,1 nm).

Similar aos sistemas com Au, Pt e Pd, conforme Tabela 5, é comum observar para as reações com catalisadores de Ru a utilização de base para ativar e promover as etapas de oxidação do HMF, minimizando a ocorrência de reações paralelas indesejadas. Além disso, a presença de álcali é responsável por evitar a forte adsorção de FDCA na superfície metálica e sua consequente desativação, podendo também neutralizar e estabilizar o FDCA (ZHENG *et al.*, 2017).

Apesar das vantagens em relação à utilização de aditivos básicos, a degradação do HMF e a formação de produtos secundários podem ocorrer em $\text{pH} \geq 13$, principalmente com o emprego de NaOH. Yi *et al.* (2016) e Zheng *et al.* (2017), empregando bases fortes, observaram mudanças na coloração do meio reacional atribuídas à formação de huminas pelo HMF com a abertura do anel furânico e reações de polimerização. Zheng *et al.* (2017) verificaram apenas a formação de FDCA com seletividade próxima à 70 %, com valores de balanço de carbono próximos à 70 % através da utilização de NaOH como aditivo básico (0,04 M HMF, 110 °C, 10 bar O_2 , 8 h).

Ferreira *et al.* (2019) investigaram o efeito do pH desde o início da reação até o estabelecimento do regime permanente na oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisador de Ru/ Al_2O_3 em reator de leito fixo (0,1 M HMF, 140 °C, 30 bar O_2 , velocidade espacial horária de gás (GHSV) = 900 h^{-1} , velocidade espacial horária mássica (WHSV) = 1 h^{-1}). A reação conduzida com NaOH apresentou uma rápida oxidação do HMF em pH 13, resultando em um rendimento em FDCA de 73 % nos primeiros 30 min. Com o progresso da reação, foi observado a redução do pH para 5,5-6,0, o que pode limitar a formação dos dióis geminais. O balanço de carbono no estado estacionário foi próximo à 30 %, indicando a degradação do HMF em subprodutos solúveis no meio aquoso com a mudança de coloração característica de formação de huminas. Além disso, a baixa concentração de íons hidroxila não foi suficiente para neutralizar os ácidos carboxílicos formados, podendo prejudicar a dessorção do hidrogênio da superfície do catalisador de Ru.

Conforme Kerdi *et al.* (2015), Yi *et al.* (2016) e Zheng *et al.* (2017), o uso de bases moderadas em $\text{pH} \leq 11$ como carbonatos e bicarbonatos é capaz de promover a ativação do HMF e manter o pH da solução na faixa de 10-11, neutralizando os ácidos formados. Ferreira *et al.* (2019) obtiveram conversão completa de HMF e rendimento em FDCA de 63 % (Na_2CO_3), sendo esse valor quase 3 vezes maior que o mesmo experimento utilizando NaOH. Além disso, também observaram que os melhores resultados para o rendimento em FDCA foram alcançados com emprego de NaHCO_3 nas mesmas condições reacionais e a utilização de catalisadores 3 % Ru/ Al_2O_3 com diferentes granulometrias. Para o catalisador com granulometria 24-32 mesh e 60-100 mesh, os rendimentos em FDCA foram de 72 e 82 %, respectivamente. A redução da granulometria do suporte pode ter colaborado para o aumento da dispersão da fase ativa e maior disponibilidade dos sítios ativos para os compostos orgânicos.

Xie *et al.* (2014) obtiveram a conversão total do HMF e um rendimento em FDCA de 78 % utilizando catalisador de Ru/C e HT como aditivo básico e um balanço de carbono de 82 %. O experimento conduzido com NaOH (0,1 M HMF, 60 °C, 20 bar O_2) apresentou um baixo balanço de carbono (14 %), indicando a fácil degradação e condensação do HMF em soluções com maiores concentrações de íons hidroxila.

Yi *et al.* (2016) investigaram os efeitos da natureza da base (NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , HT, CaCO_3) na oxidação de HMF empregando catalisador 5 % Ru/C em reator batelada. Os autores concluíram que quanto mais fraca for a base, maior é o rendimento em FDCA (0,1 M HMF, 120 °C, 2 bar O_2 , 5 h). Dentre todos os aditivos básicos empregados nesse estudo, o experimento com NaOH foi o único que apresentou mudanças de coloração na solução e rendimento em FDCA foi de 69 %. Para todas as outras reações, os rendimentos a FDCA foram superiores a 80 %, além de não apresentar alteração da coloração do meio reacional. Também foi realizado um ensaio na ausência de base e obteve-se um rendimento em FDCA de 88 % com 5 bar de O_2 , 120 °C e 10 h de reação. Na ausência de base a oxidação ocorre *via* formação do intermediário DFF. Assumpção *et al.* (2019) obtiveram a conversão total do HMF e rendimento em FDCA de 53 % usando catalisador de 5 % Ru/C (140 °C, 10 bar de O_2 , 5 h, NaHCO_3) em reator batelada. Os autores associaram a formação de FDCA ao caráter receptor de elétrons dos grupos ácidos presente no suporte.

Si *et al.* (2020) estudaram a oxidação seletiva do 5-formiloximetilfurfural (FMF) a FDCA empregando catalisador 5 % Ru/C. A tradicional matéria-prima empregada para a formação de FDCA é o HMF, porém sua instabilidade química e a dificuldade de estocagem ainda são obstáculos para produção em larga escala. Segundo os autores, o balanço de carbono para produção do FDCA utilizando FMF foi ligeiramente superior (92 %) comparando com as

reações conduzidas por HMF (91 %), além do rendimento em FFCA ter sido maior após os 30 min iniciais (100 °C, 10 bar O₂, 10 g de uma mistura de solventes de 1,2-dioxano e H₂O (m/m, 2:8), NaHCO₃). Os autores obtiveram a conversão total do FMF, com rendimento em FDCA e balanço de carbono superiores à 90 % em condições otimizadas (140 °C, 10 bar O₂, 10 g de mistura de 1,2 dioxano e H₂O (m/m: 2:8), NaHCO₃).

3.4 - Oxidação de HMF catalisada por metais não nobres

Conforme já mencionado, os catalisadores de metais nobres são amplamente usados na oxidação de HMF e apresentam resultados promissores na obtenção de elevados rendimentos em FDCA. Contudo, o emprego de metais de transição não nobres vem se destacando como uma alternativa para a redução do custo do catalisador, bem como a adoção de solventes e oxidantes verdes visando tornar o processo economicamente viável (NEATU *et al.*, 2016b, PAL e SARAVANAMURUGAN, 2019).

Estudos envolvendo óxidos de manganês para oxidação do HMF a FDCA vem crescendo nos últimos anos (HANSEN *et al.*, 2013; KOMPANETS *et al.*, 2014; BARUAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016; NEATU *et al.*, 2016a; NEATU *et al.*, 2016b; LU *et al.*, 2017; JIA *et al.*, 2019). Os óxidos (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄) suportados em alumina, titânia e zircônia são considerados uma alternativa eficiente e barata para oxidações catalíticas, assim como para reações de combustão de VOC's (compostos orgânicos voláteis) e hidrocarbonetos. Os óxidos de manganês também são usados na oxidação de HMF a DFF, onde acredita-se que o seu desempenho está relacionado às suas propriedades redox e ácido-base (NEATU *et al.*, 2016a). Por exemplo, Liu *et al.* (2014), utilizando um catalisador de Fe₃O₄/Mn₃O₄ para oxidação de HMF, obtiveram um rendimento em DFF de 82,1 % (0,14 M HMF, 120 °C, 1 bar O₂, 4 h).

Neatu *et al.* (2016a) realizaram estudos para oxidação do HMF a FDCA empregando catalisadores de óxidos de manganês. Os autores promoveram a adição de Cu na composição do catalisador e observaram um aumento da conversão de HMF e na seletividade em DFF (0,1 M HMF, 90 °C, 8 bar O₂, 50 mg de catalisador). Esse comportamento foi atribuído ao aumento da basicidade das espécies cúpricas superficiais, capazes de abstrair um próton do grupo hidroxila do HMF. Vale ressaltar que não houve a formação de FDCA e tempos prolongados promoveram um aumento da conversão e seletividade a DFF. Foi também avaliado o efeito da calcinação dos catalisadores, sendo observado um aumento da conversão e seletividade a DFF para os catalisadores calcinados (460 °C), associado à remoção e/ou substituição de íons carbonato da estrutura por íons básicos (NEATU *et al.*, 2016b).

Neatu *et al.* (2016b) também avaliaram a oxidação do HMF a FDCA usando uma mistura de óxidos de Mn e Fe como catalisador em reator batelada (0,1 M HMF, 50 mg de catalisador, 90 °C, 8 bar O₂, 24 h). O catalisador Mn_{0,75}Fe_{0,25} apresentou os melhores resultados para conversão e seletividade a FDCA, obtendo 93 e 32 %, respectivamente. A partir dos resultados, é possível também constatar a importância do emprego de base forte como NaOH na formação de FDCA. Utilizando apenas o carbonato de sódio (Na₂CO₃) como álcali, a conversão foi de 21 % e o rendimento em FDCA foi de apenas 1,9 %, já com o emprego de NaOH a conversão foi de 93 % e o rendimento em FDCA de 30 %. A diferença nos resultados está relacionada com a ativação do reagente pela base forte (NaOH), que colabora para a formação dos grupamentos carbonílicos promovendo a etapa final da oxidação do aldeído a ácido carboxílico. Os autores concluíram que o aditivo básico seria responsável pela etapa de transformação do HMF a FFCA associado à presença do oxigênio. Por fim, a síntese do FFCA a FDCA somente ocorreria com a participação de um catalisador.

Segundo o levantamento bibliográfico, a utilização de cobre na oxidação de HMF a DFF é mais difundida do que para a obtenção do FDCA (HANSEN *et al.*, 2013; KOMPANETS *et al.*, 2014; BARUAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2017; JIA *et al.*, 2019). A Tabela 6 resume o emprego do cobre na oxidação do HMF como catalisador ou cocatalisador em diversos sistemas catalíticos visando a formação de DFF e FDCA.

Hansen *et al.* (2013) investigaram a oxidação de HMF em um sistema contendo o radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) e CuCl em reator batelada. O melhor resultado foi alcançado utilizando essa combinação de catalisadores (adição de 0,1 mmol de cada componente), obtendo-se 97 % de conversão de HMF e 90 % de rendimento em DFF (50 °C, 1 bar ar, 24 h, acetonitrila). O sistema catalítico CuCl/TEMPO foi empregado juntamente com a molécula 2,2-bipiridina como promotor contendo nitrogênio, e o balanço de carbono foi superior à 90 %. Os autores também exploraram a oxidação de HMF a FDCA usando CuCl como catalisador, acetonitrila (MeCN) como solvente, e t-BuOOH como oxidante. O rendimento em FDCA atingindo foi de 43 % após 48 h de reação (25 °C, 48 h, t-BuOOH, MeCN) empregando LiBr como cocatalisador. A adição dos promotores contendo nitrogênio (TEMPO e 2,2-bipiridina) foi essencial para o aumento da performance catalítica. Os autores observaram que o estado de oxidação do Cu (Cu⁺, Cu²⁺) parece não possuir um papel fundamental na oxidação do HMF a DFF, já que os experimentos conduzidos com CuCl e CuCl₂ apresentaram resultados semelhantes.

Kompanets *et al.* (2014) também avaliaram a oxidação de HMF a DFF utilizando Cu(NO₃)₂ e o promotor de nitrogênio N-hidroxiftalimida (NHPI), obtendo 71 % de rendimento

em DFF utilizando MeCN como solvente (50 °C, 1 bar ar, 7 h). Os autores propuseram um mecanismo radicalar com a etapa de iniciação envolvendo a redução do Cu^{2+} para Cu^{1+} e a formação de um radical proveniente da N-hidroxiftalimida. Em seguida, ocorre a etapa de propagação envolvendo radicais α -hidroxialquil que promovem a síntese do DFF. Foi observado que a presença de NHPI favoreceu a formação do DFF ao invés do HMFC e FDCA. A síntese do DFF pode estar associada à maior taxa de abstração do átomo de hidrogênio do grupamento hidroxila pelo promotor de nitrogênio comparada com a taxa de abstração do hidrogênio presente no grupamento aldeído.

Baruah *et al.* (2016) avaliaram um catalisador contendo nanopartículas de Cu suportadas em celulose (Cu-NPs) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para oxidação de álcoois aromáticos primários e secundários. Segundo os autores, não houve formação de HMFC, FFCA e FDCA, sugerindo a oxidação preferencial do grupamento hidroxil. A conversão de HMF foi de 85 % e o rendimento em DFF de 82 % usando como solvente MeCN (80 °C, 1 bar ar, 2 h). Estudos relacionados à reutilização do catalisador indicaram a presença de íons Cu^{2+} com o aparecimento de uma coloração azulada na reação. Os autores afirmaram que o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é o responsável pela oxidação irreversível do $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ para Cu^{2+} concomitantemente com a conversão de NO_3 para NO_2 .

Jia *et al.* (2019) promoveram um estudo com o catalisador bimetálico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ empregando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e ar como oxidantes. A oxidação de HMF a DFF foi conduzida a 80 °C durante 3 h, alcançando um rendimento superior a 99 %. Os autores propuseram que durante a reação, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ seria responsável pelo ciclo redox do Fe^{3+} e Fe^{2+} , enquanto o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ atuaria como cocatalisador *via* reações de redução e oxidação dos íons Cu^{2+} e Cu^+ para encerrar o ciclo catalítico.

Tabela 6 - Emprego do cobre na oxidação do HMF

Catalisador	Solvente	T (°C)	t (h)	P _{O₂} (bar)	X _{HMF} (%)	Y _{DFF} (%)	Y _{FDCA} (%)	Ref.
CuCl/TEMPO ^a	MeCN ^b	50	24	1 ^c	97	90	n.i.	Hansen <i>et al.</i> (2013)
Cu(NO ₃) ₂ /NHPI ^d	MeCN ^b	50	7	1	n.i.	71	n.i.	Kompanets <i>et al.</i> (2014)
Cu-NPs ^e / Bi(NO ₃) ₃ ^f	MeCN ^b	80	2	1 ^c	85	82	n.i.	Baruah <i>et al.</i> (2016)
SBA-NH ₂ -VO ²⁺ / SBA-NH ₂ -Cu ²⁺ ^g	Tolueno	110	12	1	>99	62	27	Liu <i>et al.</i> (2016)
Cu-K-OMS-2 ^h	DMSO ⁱ	160	12	1	>95	85	n.i.	Lu <i>et al.</i> (2017)
6 % Cu/Al ₂ O ₃					62		3	Ferreira (2019)
6 % Cu/HT	Água	60	5	10	68	n.i.	3	
15% Cu/HT					80		5	
4 % Fe(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂	MeCN ^b	80	3	1 ^j	>99	>99	n.i.	Jia <i>et al.</i> (2019)

^a2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) como cocatalisador; ^bacetonitrila; ^car sintético; ^dN-hidroxitálimida; ^enanopartículas de Cu suportadas em celulose; ^fBi(NO₃)₃.5H₂O; ^gsílica modificada com grupos amino (SBA-NH₂) suportados em íons VO²⁺ e Cu²⁺; ^hpeneiras moleculares de óxido de manganês octaédrico (OMS-2); ⁱdimetilsulfóxido; ^jar atmosférico como oxidante principal e K₂S₂O₈ utilizado como oxidante auxiliar; n.i.: não informado.

Liu *et al.* (2016) estudaram a oxidação de HMF a DFF e FDCA empregando íons Cu²⁺ e VO²⁺ suportados em sílica modificada com grupamentos amino (SBA). A conversão SBA-NH₂-VO²⁺ para oxidação do HMF foi mais eficiente com a utilização do SBA-NH₂-Cu²⁺ como cocatalisador. Os maiores rendimentos e conversão foram atingidos com emprego de solventes aromáticos. A conversão de HMF foi superior a 99 %, e os rendimentos em DFF e FDCA de 62 e 27 %, respectivamente (110 °C, 1 bar O₂, 12 h) utilizando tolueno como solvente. Os autores indicaram que a oxidação de HMF em catalisadores de vanádio, em geral, ocorre *via*

ciclo redox V^{5+} e V^{4+} , e a adição de SBA-NH₂-Cu²⁺ é responsável pela promoção das espécies de V^{5+} . A redução Cu⁺ pode ser facilmente reoxidada a Cu²⁺ com auxílio do oxigênio.

Ferreira *et al.* (2016) investigaram catalisadores de Cu suportados em hidrotalcita e alumina em meio básico. O melhor resultado foi obtido com o catalisador o Cu/HT (15 % m/m) conversão de HMF de 80 % e rendimento em FDCA de 5 % (60 °C, 10 bar O₂, 5 h, NaOH). O balanço de carbono foi de 60 %, evidenciando a ocorrência de reações secundárias e degradação do HMF em condições de alta basicidade (pH 13). O principal produto formado em todos os experimentos conduzidos foi o FFCA, demonstrando a dificuldade dos catalisadores de Cu em promover a última etapa da oxidação do HMF a FDCA. Já Zhou *et al.* (2019) analisaram os efeitos da estrutura do suporte de Al₂O₃ na oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de CuO/Al₂O₃. Os autores reportaram a síntese de fibras de Al₂O₃ lisas, porosas e semelhantes a agulhas preparadas pelo método da fiação do eletro-sopro e obtiveram um rendimento em FDCA de 98,6 % empregando o catalisador de CuO suportado Al₂O₃ com formato de agulha. As condições de preparo dos catalisadores favorecerem a formação das fibras de Al₂O₃ em formato de agulha, sendo utilizada como suporte para o óxido de cobre para a oxidação seletiva do HMF a FDCA. Dentre as três superfícies estudadas, o catalisador com formato de agulha apresentou o melhor rendimento em FDCA. De acordo com os autores, o melhor rendimento foi atribuído à maior área específica do formato agulha (96 m² g⁻¹) quando comparado às superfícies lisa (29 m² g⁻¹) e porosa (64 m² g⁻¹).

3.5 - Considerações finais

Pelo levantamento bibliográfico foi possível observar que uma vasta gama de catalisadores vem sendo avaliada na oxidação aeróbica do HMF a FDCA. Essa reação tem ganhado mais destaque devido ao potencial emprego do FDCA para substituir o derivado petroquímico, ácido tereftálico.

Os catalisadores de metais nobres (Au, Pt, Pd e Ru) são os mais investigados na oxidação do HMF a FDCA. No entanto, o uso de metais não nobres tem crescido na última década, por representar uma alternativa viável e mais barata. Contudo, a seletividade a FDCA ainda é menor do que a obtida com catalisadores de metais nobres, o que evidencia a necessidade de estudos mais aprofundados das condições reacionais (PAL e SARAVANAMURUGAN, 2019; HAMEED *et al.*, 2020;). A utilização do Ru fornece uma alternativa mais barata em relação aos demais metais nobres (YI *et al.*, 2016) e favorece o rendimento em FDCA e o balanço de carbono, conforme literatura (ZHENG *et al.*, 2017;

FERREIRA *et al.*, 2019). A aplicação de catalisadores de Cu é bastante limitada para a oxidação de HMF a FDCA, especialmente em reatores contínuos. A sua combinação com o catalisador de Ru em um sistema de leito de catalisadores em série pode promover a síntese de FDCA e aumentar o entendimento do seu papel na oxidação de HMF.

De um modo geral, a maioria dos artigos disponíveis reportam a oxidação de HMF a FDCA em reatores batelada com emprego de catalisadores de metais nobres suportados com adição de base. A literatura para a oxidação do HMF a FDCA em reator de leito fixo é bastante limitada, assim como a disponibilidade de dados sobre o balanço de carbono para a oxidação de HMF a FDCA. Além disso, a aplicação de um sistema catalítico de leito de catalisadores em série oferece uma alternativa original para oxidação de HMF a FDCA. Assim, a busca por catalisadores que promovam a formação de FDCA, com elevados balanços de carbono em meio aquoso é um dos maiores desafios para a consolidação de um processo em larga escala do FDCA. É necessário o desenvolvimento de modelos cinéticos a partir dos dados experimentais existentes visando uma maior compreensão do mecanismo reacional e das rotas preferenciais. Esses dados podem ser utilizados para realizar a simulação dos processos com auxílio de ferramentas computacionais, possibilitando a avaliação da viabilidade econômica e auxiliando a implementação da oxidação de HMF a FDCA em escala industrial (FERREIRA, 2019; HAMEED *et al.*, 2020).

Capítulo 4 - Materiais e Métodos

4.1 - Preparo dos catalisadores

O catalisador 3% m/m de Ru suportado em Al₂O₃ foi preparado previamente por Ferreira *et al.* (2019). A nomenclatura adotada para esse catalisador foi 3RuAl, sendo utilizado somente nos experimentos com leito de um único catalisador.

Catalisadores de Ru e Cu foram preparados através do método de impregnação ao ponto úmido de acordo com metodologia apresentada em Betancourt *et al.* (1998) e Patel *et al.* (2015), respectivamente. O suporte empregado foi a γ -alumina (60-100 mesh), previamente calcinada a 500 °C. Os catalisadores foram preparados de modo a obter um teor de 1 % m/m de Ru e 5 % m/m de Cu. Os sais precursores foram cloreto de rutênio (RuCl₃.6H₂O, 35 % Ru, Acros) e nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O, 99 % Sigma Aldrich). A metodologia empregada resume-se no gotejamento da solução do sal precursor dissolvido em água destilada sobre a Al₂O₃ até umidade incipiente. Após a adição da solução, foi realizada a secagem em estufa a 110 °C durante 20 h. O catalisador de Cu foi calcinado a 350 °C (2 °C min⁻¹) por 5 h, empregando uma vazão de ar sintético de 100 mL min⁻¹. O catalisador de Ru não foi calcinado. A nomenclatura utilizada para o catalisador de cobre foi 5CuAl e de rutênio 1RuAl. Ambos os catalisadores foram utilizados na configuração de leitos de catalisadores em série.

4.2 - Caracterização dos catalisadores

4.2.1 - Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl foram analisadas utilizando a técnica de fisissorção de N₂ a -196 °C em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritics®. O pré-tratamento foi realizado sob vácuo (300 °C) por 18 h com o objetivo de remover água e gases fisissorvidos das amostras. A área específica foi determinada através do método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), para valores de pressão relativa (P/P₀) entre 0,05 e 0,3 (faixa linear). Também foram avaliados o volume e tamanho de poros por meio do método BJH dessorção (Barrett, Joyner e Halenda).

4.2.2 - Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi usada para identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores (3RuAl, 1RuAl e 5CuAl) e suporte. Para as análises, utilizou-se

equipamento Rigaku modelo Miniflex II, com lâmpada de $\text{CuK}\alpha$ e radiação de 30 kV e 15 mA. A coleta de dados foi realizada em um intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,04^\circ$ a cada 2 segundos e identificados com auxílio do programa Jade 5.0 com fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.2.3 - Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas para os catalisadores calcinados 3RuAl e 5CuAl em unidade multipropósito. Os catalisadores foram tratados com vazão de He (Air Products – 99,999 %) de 50 mL min^{-1} a 300°C para remoção de umidade e possíveis gases fisissorvidos. Ao final desta etapa, houve o resfriamento do sistema com o emprego da mesma corrente de hélio. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando 100 mL min^{-1} de H_2 (Air Products – 99,99 %). O monitoramento do sinal iônico $m/z = 18$, correspondente a H_2O , foi registrado continuamente por um espectrômetro de massas marca Pfeiffer Vacuum e modelo QMS 200.

A análise TPR do catalisador 1RuAl (não calcinado) também foi feita em unidade multipropósito. Inicialmente, o catalisador foi tratado com vazão de Ar de 30 mL min^{-1} a 150°C (Linde - 99,9 %). Após o resfriamento, a amostra foi aquecida até 700°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) empregando 30 mL min^{-1} de 1,8 % v/v H_2/Ar (Linde -99,9%). O monitoramento do sinal foi realizado por um detector de condutividade térmica (TCD).

4.2.4 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Primeiramente, as amostras foram fixadas em fita de carbono no suporte metálico. As análises de EDS e MEV foram realizadas em aparelho Hitachi TM-1000 para os catalisadores 5CuAl e 1RuAl. Para cada material foram feitos dois espectros representativos visando a avaliação da composição.

4.3 - Avaliação catalítica

A Figura 9 ilustra o fluxograma da unidade contínua de oxidação do HMF utilizada nos testes catalíticos. As linhas contínuas e tracejadas representam o fluxo de líquido e gases, respectivamente.

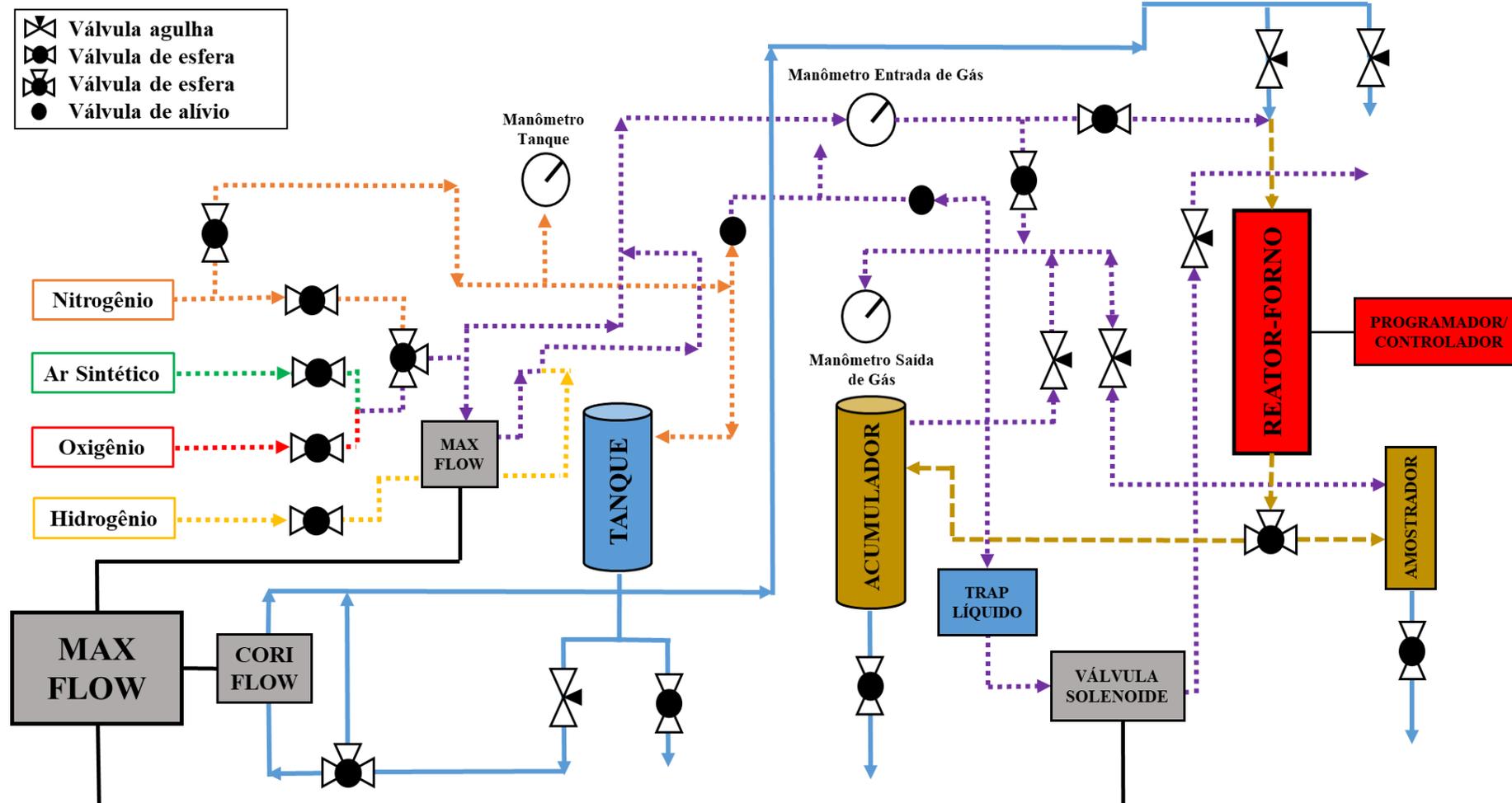


Figura 9 - Fluxograma simplificado da unidade de oxidação catalítica

A partir de um tanque de alimentação de aço inox, a solução aquosa é alimentada no reator de leito gotejante, no sentido *downflow* (entrada e saída dos reagentes na parte superior e inferior, respectivamente), controlada por um mini Coriflow da Bronkhorst, modelo CORI-TECH com auxílio de uma válvula Badger. Além do controle da vazão de líquido, a unidade é equipada com medidores de vazão mássica Bronkhorst® HIGH-TECH (modelo EL-FLOW), permitindo o ajuste das vazões das correntes gasosas (N_2 , H_2 , O_2 e ar sintético); controlador de pressão da Bronkhorst®, modelo EL-PRESS na fase gasosa; e programador de temperatura THERMA modelo TH 90 DP 202-300, acoplado a um termopar tipo J. A Figura 10 apresenta uma foto da unidade empregada nos testes catalíticos.



Figura 10 - Unidade de testes catalíticos

4.3.1 - Leito de um único catalisador

A montagem do leito de um único catalisador baseia-se na metodologia desenvolvida por Ferreira *et al.* (2019). A primeira etapa do procedimento consistia na montagem do leito catalítico. Para isso, o reator era carregado com uma mistura física de 1,250 g do catalisador e 1,250 g de carvão de silício (SiC), na granulometria de 60-100 mesh. A diluição do leito utilizando SiC visava um melhor controle de temperatura de reação. Além disso, o restante do

reator também foi preenchido com SiC na mesma granulometria. A atividade do catalisador 3RuAl foi avaliada empregando um único leito.

A Figura 11 apresenta o carregamento do reator com as suas respectivas camadas. No preenchimento do leito foi utilizado lã de quartzo nas extremidades visando impedir possíveis entupimentos pela passagem de sólidos. Além disso, empregou-se uma camada de lã separando o leito catalítico do preenchimento do SiC usado. O reator era composto por um cilindro de quartzo na parte superior, que prendia uma pequena tela de 200 mesh, para impedir a passagem de sólidos para a tubulação da unidade.

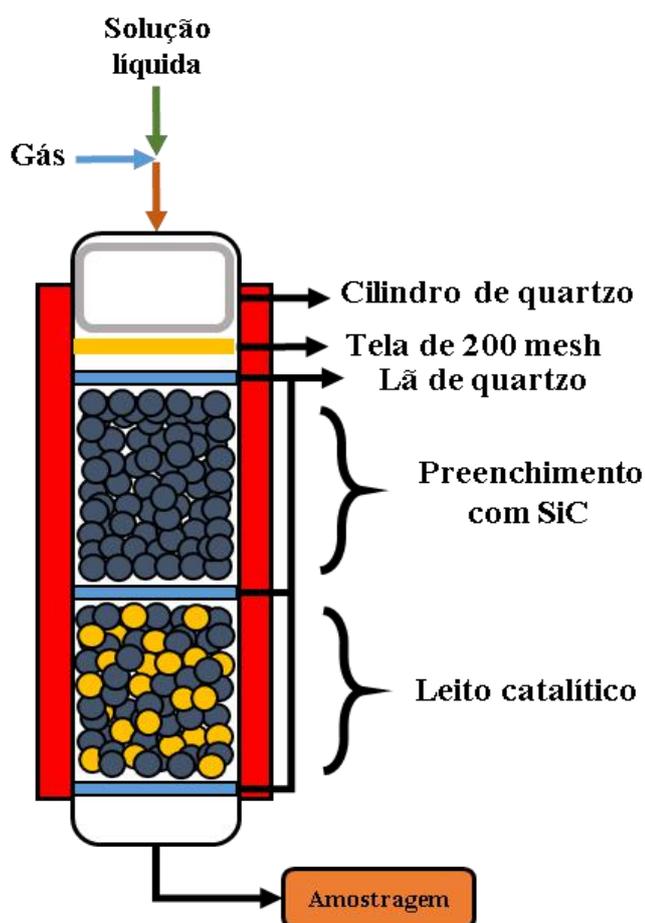


Figura 11 - Esquema de montagem do leito de um único catalisador

Após a montagem do leito, iniciava-se um teste de pressão a 35 bar para verificar a existência de vazamentos na unidade, com tolerância de 0,1 bar em 30 min. Após validação do teste, realizava-se a secagem do catalisador com uma vazão de 30 mL min^{-1} de N_2 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Em seguida, o procedimento de redução era efetuado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ empregando vazão de 100 mL min^{-1} de H_2 durante 2 h, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Foi avaliado o efeito da variação da temperatura na cinética da oxidação de HMF a FDCA.

Após o fim das etapas preliminares, os testes catalíticos podiam ser iniciados. Primeiramente, ocorria a elevação da pressão até o valor desejado com o ajuste das vazões de gás e da solução líquida para os valores de trabalho. O início da reação era determinado quando o leito atingia a temperatura pretendida, com a coleta de amostras a cada 30 min para avaliação da conversão e distribuição dos produtos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A reação ocorria pelo menos até o período de 5 h, podendo atingir até 6,5 h de duração, com o procedimento de coleta descrito anteriormente. As alíquotas eram analisadas por HPLC, modelo Agilent 1260 Infinity utilizando coluna ZORBAR C18 e detector DAD, utilizando como fase móvel uma solução com proporção volumétrica de água/metanol/acetonitrila de 90/5/5 e vazão de $0,300 \text{ mL min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 12 apresenta o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) modelo Agilent 1260 Infinity utilizado para as análises.

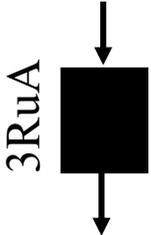


Figura 12 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (modelo Agilent 1260 Infinity)

Ao término da reação era realizada a lavagem do leito catalítico com 150 mL de água Milli-Q na temperatura da reação visando a sua reutilização. Para verificar a atividade do catalisador, a cada 4 reações era realizado uma réplica, utilizando as condições padrão ($85 \text{ }^\circ\text{C}$; 30 bar ar sintético; WHSV de 1 h^{-1}). A Tabela 7 resume as condições adotadas na oxidação do HMF a FDCA empregando um único leito de 3RuAl. O reator operava em modo isotérmico e

a faixa de temperatura empregada foi de 55 a 100 °C, enquanto a faixa de WHSV variou de 1,0 e 3,0 h⁻¹.

Tabela 7 - Condições adotadas na oxidação do HMF a FDCA empregando um único leito de 3RuAl

Configuração	Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)
	55	1,0
	70	1,0
	85	1,0
	100	1,0
	85	2,0
	85	3,0

Condições reacionais: 30 bar O₂, 0,1 M HMF, NaHCO₃ (pH 9), proporção molar O₂/HMF: 1800

4.3.2 - Leitos de catalisadores em série

Assim como nos experimentos realizados para o leito de um único catalisador (3RuAl), a primeira etapa consistia na montagem do reator. A massa total utilizada correspondia a 1,250 g dos catalisadores (5CuAl e 1RuAl) e 1,250 g de SiC, na granulometria 60-100 mesh. Para isso, empregava-se uma mistura física com 0,625 g de cada catalisador e 0,625 g de SiC para cada um dos leitos. O procedimento de montagem dos leitos de catalisadores em série foi o mesmo adotado para o leito de um único catalisador .

O carregamento do reator com leitos de catalisadores em série está apresentado na Figura 13. A nomenclatura adotada foi X/Y, onde X representa o metal do primeiro catalisador que entra em contato com o reagente e Y o segundo. As duas configurações, Cu/Ru e Ru/Cu, foram avaliadas.

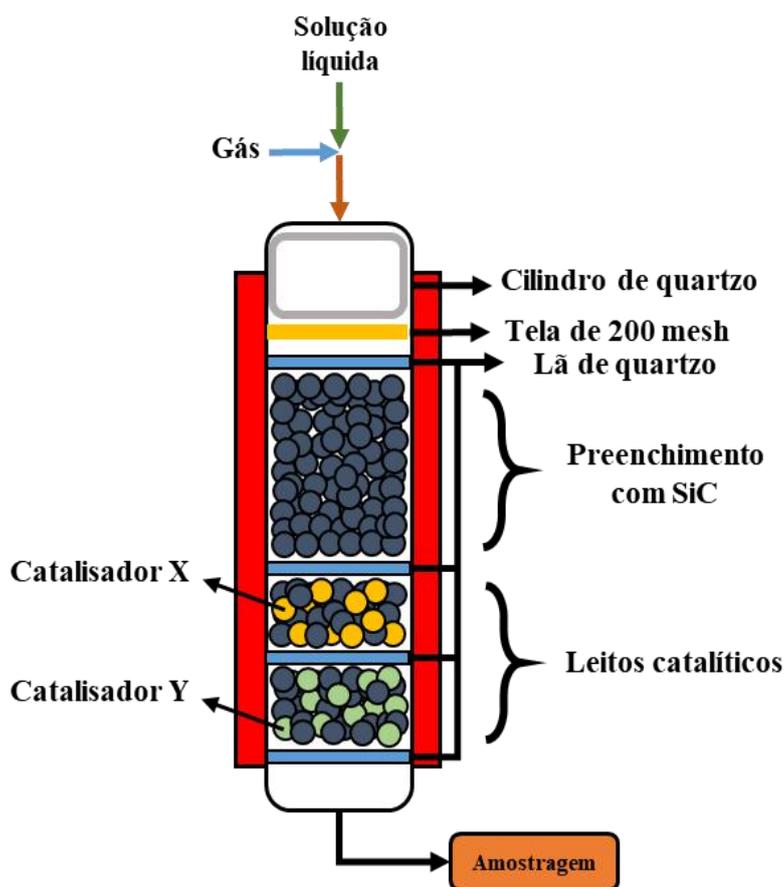


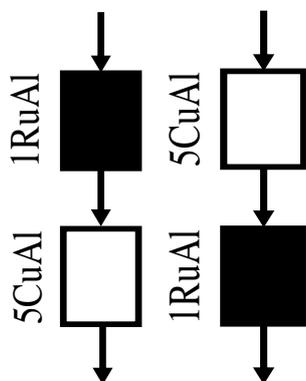
Figura 13 - Esquema de montagem dos leitos de catalisadores em série

Após a montagem dos leitos de catalisadores em série, iniciava-se um teste de pressão a 35 bar para verificar a existência de vazamentos na unidade, com tolerância de 0,1 bar em 30 min. Após validação do teste, realizava-se a secagem do catalisador empregando uma vazão de 30 mL min^{-1} de N_2 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Foi avaliado o efeito da redução dos catalisadores, portanto, foram realizadas dois conjuntos de experimentos com cada configuração de leito, com e sem redução. A redução foi realizada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ empregando vazão de 100 mL min^{-1} de H_2 durante 2 h, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

As reações foram conduzidas sob condições fixas de 30 bar de ar sintético, solução de HMF $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, basificada com NaHCO_3 (pH 9) e mantendo uma proporção molar entre O_2/HMF de 360 e velocidade espacial horária mássica (WHSV) de $1,0 \text{ h}^{-1}$. O reator operava em modo isotérmico e os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 70 e $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Os efeitos da redução e da configuração dos catalisadores também foram avaliados na conversão de HMF e distribuição de produtos. A Tabela 8 apresenta as condições empregadas na oxidação de HMF em modo contínuo contendo informações sobre configuração do leito, pré-tratamento (reduzido e não reduzido) e a faixa de temperatura utilizada.

Tabela 8 - Condições empregadas na oxidação de HMF a FDCA para os leitos de catalisadores em série

Configuração do leito	Pré-tratamento	Temperatura (°C)
		85
		100 ^b
	não reduzido	115
		70
		85 ^a
		85
		100
	reduzido	115 ^c
		70
		85 ^a



Condições reacionais: 30 bar de ar sintético, 0,1 M HMF, NaHCO₃ (pH 9), proporção molar O₂/HMF: 360, WHSV = 1 h⁻¹; ^acondição de réplica; ^berro maior que 10% entre as concentrações teórica e real (configuração Ru/Cu não reduzida); ^cerro maior que 10% entre as concentrações teórica e real (configuração Cu/Ru reduzida)

Ao término da reação, ocorria a despressurização da unidade e a realização de um tratamento hidrotérmico do leito catalítico com 200 mL de água Milli-Q, empregando N₂ como gás de arraste na temperatura da reação. O procedimento visa promover a regeneração do catalisador. Desse modo, a adição de 150 mL de água Milli-Q era realizada sem controle de vazão e, em seguida, a vazão era ajustada para 5 g h⁻¹ no Coriflow, circulando pelo sistema. Depois de 30 min, a lavagem era finalizada e o aquecimento desligado. A última etapa envolvia a secagem do sistema sob atmosfera inerte (N₂) a 100 mL min⁻¹ durante 10 min a fim de remover o restante da água (FERREIRA, 2019).

Para cada montagem de leito, a atividade do catalisador foi avaliada pela realização de uma réplica a cada 4 reações, utilizando a condição padrão (85 °C, 0,1 M HMF, 30 bar ar, proporção molar O₂/HMF: 360, NaHCO₃, WHSV = 1 h⁻¹). Os parâmetros de velocidade espacial horária mássica (WHSV), velocidade espacial horária de líquido (LHSV) e velocidade espacial horária de gás (GHSV) foram determinados a partir das seguintes equações:

$$WHSV(h^{-1}) = \frac{\text{vazão mássica de alimentação HMF (g h}^{-1}\text{)}}{\text{massa de catalisador (g)}} \quad (1)$$

$$LHSV (h^{-1}) = \frac{\text{vazão volumétrica de alimentação do HMF (mL h}^{-1}\text{)}}{\text{volume do leito (mL)}} \quad (2)$$

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{\text{vazão volumétrica de ar sintético (mL h}^{-1}\text{)}}{\text{volume do leito (mL)}} \quad (3)$$

A conversão de HMF (X_{HMF}), rendimento em produto (Y_i) e balanço de carbono (BC) foram determinados a partir das concentrações dos compostos analisadas pelo HPLC, conforme segue:

$$X_{HMF}(\%) = \left(\frac{C_{HMF0} - C_{HMF}}{C_{HMF0}} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$Y_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{HMF0}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$BC (\%) = \left(\frac{\sum C_i + C_{HMF}}{C_{HMF0}} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde:

C_{HMF0} - concentração alimentada de HMF (mol L⁻¹)

i - representa as espécies HMFC, FFCA ou FDCA

C_i - concentração de HMFC, FFCA ou FDCA (mol L⁻¹)

Além disso, foi avaliado um modelo cinético de lei de potências de primeira ordem em relação à concentração de HMF para taxa de oxidação do HMF (YADAV *et al.*, 2014). Também foram estimados a velocidade específica (k) e a energia de ativação aparente (E_A) utilizando a conversão de HMF aos produtos de oxidação (X), através das seguintes equações:

$$X = \frac{\sum C_i}{C_{HMF0}} \quad (7)$$

$$-\ln(1 - X) = \frac{k \times \rho}{WHSV} \quad (8)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \times T} \quad (9)$$

$$k = \frac{WHSV \times \int_0^X \frac{dX}{(1-X)}}{\rho} \quad (10)$$

onde:

ρ : densidade da solução de HMF (g L^{-1});

X : conversão de HMF a produtos de oxidação;

k : velocidade específica ($\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$);

T : temperatura (K);

R : constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

E_A : energia de ativação aparente (J mol^{-1}).

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1 - Caracterização

As propriedades texturais do suporte e dos catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl obtidas a partir da técnica de fisissorção de N₂ estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades texturais do suporte e catalisadores calcinados

Amostra	Área (m ² g ⁻¹) ^a	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹) ^b	Tamanho de poros (Å) ^b
Al ₂ O ₃	234	0,55	82
3RuAl	200	0,47	73
1RuAl ^c	230	0,55	83
5CuAl	227	0,54	84

^aMétodo BET; ^bMétodo BJH a partir da isoterma de dessorção; ^cnão calcinado

Observa-se uma redução entre os valores das propriedades texturais da Al₂O₃ para o catalisador 3RuAl. A diminuição pode estar associada ao bloqueio dos poros após impregnação de rutênio. Betancourt *et al.* (1998) e Okal *et al.* (2007) também verificaram uma redução (acima de 20 %) da área específica em catalisadores Ru/Al₂O₃ calcinados. Esse efeito foi mais pronunciado em amostras com maior teor de rutênio. Logo, após a impregnação de 1 % de rutênio na alumina (1RuAl), não foi constatada diferença nas propriedades texturais corroborando com as observações de Betancourt *et al.* (1998) para catalisadores de rutênio não calcinados. Já para o catalisador de cobre, apesar do maior teor de metal, as propriedades texturais não indicam bloqueio e modificações dos poros, corroborando com Jibril *et al.* (2013). Os autores não observaram redução da área específica em catalisador de Cu/Al₂O₃ (5 % m/m).

A Figura 14 apresenta as isotermas dos catalisadores (3RuAl, 1RuAl e 5CuAl) e suporte. Ainda, todos os catalisadores evidenciaram perfis de isoterma do tipo IVa, característicos de materiais mesoporosos, indicando a histerese associada à condensação capilar nos mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015).

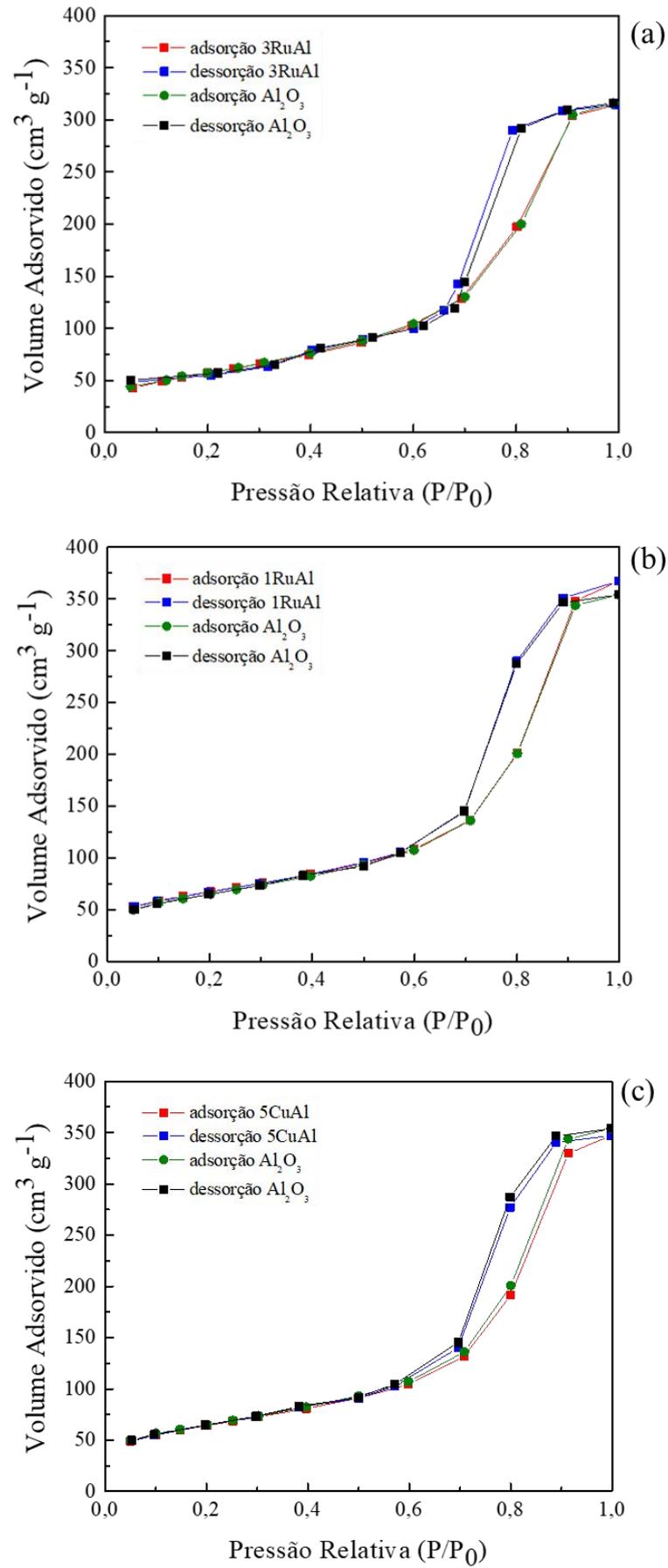


Figura 14 - Isotermas do suporte e dos catalisadores 3RuAl (a), 1RuAl (não calcinado) (b) e 5CuAl (c)

Os difratogramas do suporte e dos catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl estão apresentados na Figura 15.

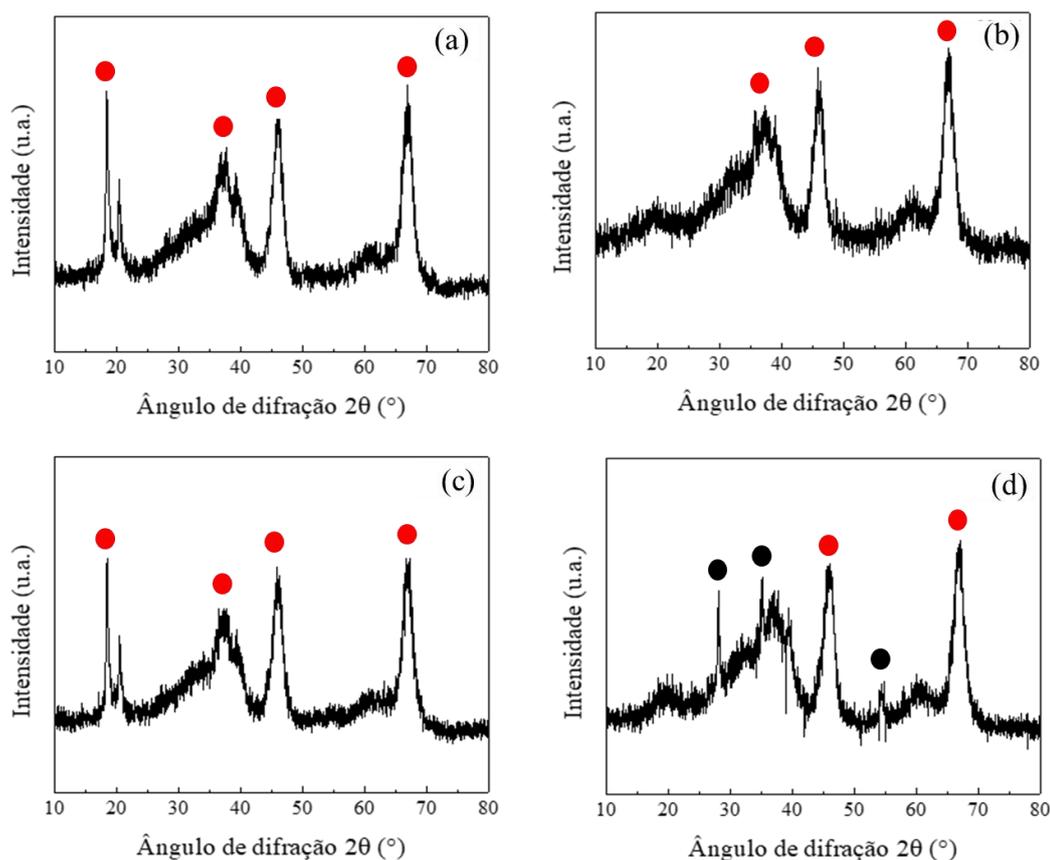


Figura 15 - Difratogramas do suporte (a) e os catalisadores 5CuAl (b), 1RuAl (não calcinado) (c) e 3RuAl (d) Picos característicos da Al_2O_3 (●) e RuO_2 (●)

No difratograma do suporte (Al_2O_3) são observados quatro principais picos em 18,5, 37,3, 46,3 e 66,9°, relacionados aos planos 100, 200, 104 e 214, respectivamente, da γ -alumina conforme ICDD 13-0373 (AMAN *et al.*, 2013). Para o catalisador 3RuAl, é possível identificar os picos de difração em $2\theta = 28,0, 35,0$ e $54,2^\circ$ atribuídos ao RuO_2 (RYNKOWSKI *et al.*, 1995; BARANOWSKA e OKAL, 2015), além dos picos característicos da Al_2O_3 . O catalisador 1RuAl não apresentou nenhum pico além dos característicos da alumina, o que pode estar associado à elevada dispersão das partículas, corroborando com Shen *et al.* (2012). Já para o 5CuAl foi identificado apenas os picos característicos da alumina, no entanto houve o desaparecimento do pico 18,5° referente ao plano 100 do suporte. Os picos referentes ao CuO com ICDD 47-1770 não foram identificados. Segundo Patel *et al.* (2015), os picos de CuO também não foram identificados em catalisadores com teores de cobre próximos à 4,5% m/m. Os autores observaram que os picos de CuO não estavam bem definidos, indicando que as partículas de Cu poderiam estar bem dispersas pela superfície do suporte.

Os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores 3RuAl, 5 CuAl e 1RuAl estão apresentados na Figura 16.

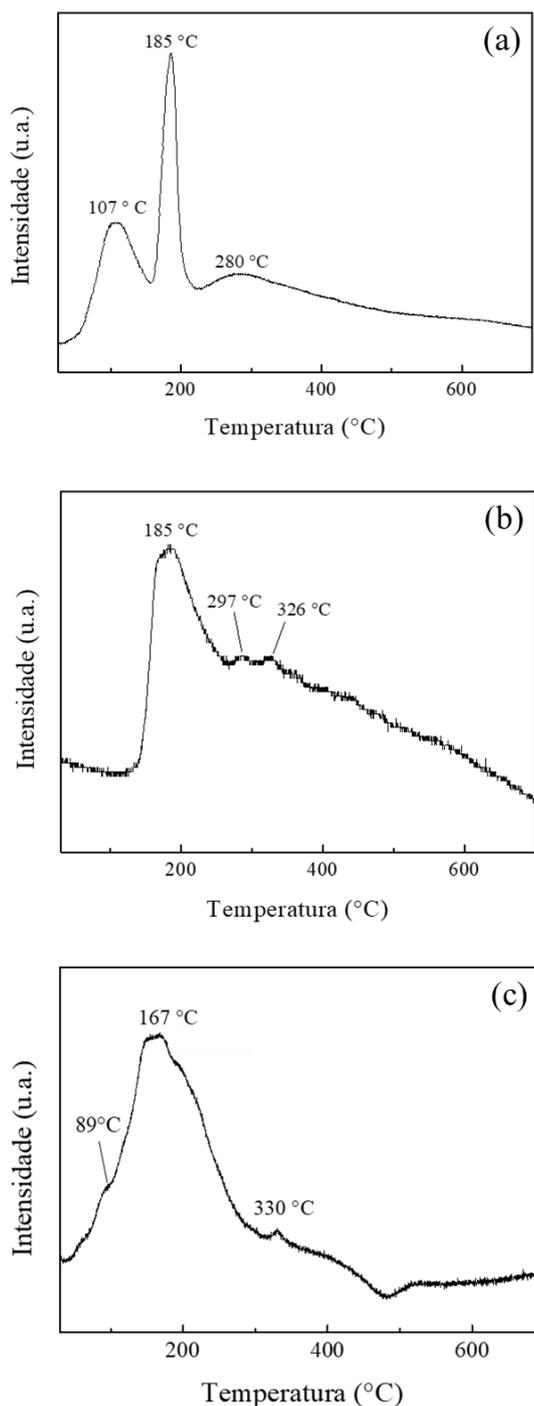


Figura 16 - Perfil de água ($m/z=18$) observado durante a redução dos catalisadores 3RuAl (a), 5CuAl (b) e perfil observado por TCD durante a redução do catalisador 1RuAl (não calcinado) (c)

A redução do catalisador 3RuAl apresentou três picos (107, 185 e 280 °C). O pico referente a 107 °C pode estar relacionado com as espécies de RuCl_3 não suportadas, mesmo após a etapa de calcinação (BETANCOURT *et al.*, 1998; MAZZIERI *et al.*, 2003). O pico de

maior intensidade (185 °C) está associado com a redução de partículas de óxido de rutênio bem dispersas, enquanto o pico de menor intensidade (280 °C) está associado às partículas de óxido de rutênio que possuem uma forte interação com o suporte. Portanto, os resultados sugerem uma natureza bidispersiva do óxido de rutênio, contando com a presença de resíduos de RuCl_3 provenientes do sal precursor (RYNKOWSKI *et al.*, 1995; BETANCOURT *et al.*, 1998; MAZZIERI *et al.*, 2003; BARANOWSKA e OKAL, 2015).

O perfil de redução do 5CuAl apresenta um pico intenso a 185 °C e dois outros picos menores nas temperaturas de 287 e 326 °C. Em geral, os catalisadores de cobre mostram dois picos de redução, o primeiro em temperaturas inferiores associado à partículas de CuO ou espécies Cu^{2+} isoladas que podem ser reduzidas, enquanto o segundo em regiões de maior temperatura atribuído à partículas de CuO presentes no interior da estrutura do catalisador (PATEL *et al.*, 2015). McCue *et al.* (2014) observaram dois picos de redução do Cu em 191 e 234 °C, sugerindo a redução em duas etapas ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$). Putrakumar *et al.* (2015) identificaram em catalisadores Cu/ Al_2O_3 com teor 5-10 %, um pico de maior intensidade próximo a 250 °C e outro menor a 300 °C.

O perfil de redução para o catalisador 1RuAl apresenta um pico de maior intensidade na temperatura de 167 °C e outros picos menores nas temperaturas de 89 e 330 °C. Betancourt *et al.* (1998) realizaram a análise TPR de um catalisador Ru/ Al_2O_3 (6 % m/m) não calcinado e constataram um comportamento similar ao apresentado pelo catalisador 1RuAl. Os autores observaram que o pico de maior intensidade (167 °C) estaria relacionado com espécies de RuCl_3 não suportadas, sendo a principal espécie presente na amostra não calcinada. Além disso, também foi verificado um “ombro” (89 °C), podendo estar associado à redução de espécies de rutênio desconhecidas existentes na superfície do catalisador. Betancourt *et al.* (1998) verificaram que a temperatura do pico de redução do rutênio da amostra não calcinada atingiu 132°C, enquanto para as amostras calcinadas o pico de redução foi superior a 200 °C, indicando que o processo de redução em catalisadores não calcinados ocorre em temperaturas inferiores.

O grau de redução obtido para os catalisadores 3RuAl e 1RuAl foi de 80 e 90 %, respectivamente. A metodologia de preparo empregada nos catalisadores 3RuAl e 1RuAl pode ter interferido no grau de redução, já que o primeiro foi seco e calcinado após a etapa de impregnação de Ru, enquanto o segundo foi apenas seco. A presença de resíduos clorados provenientes do sal precursor pode alterar a interação metal/suporte, afetando diretamente a redutibilidade das partículas de rutênio (OKAL *et al.*, 2007).

O grau de redução obtido para o catalisador 5CuAl foi de 26 %. Patel *et al.* (2015) verificaram que a forte interação entre as espécies de cobre e o suporte resultavam em múltiplos picos de redução, contudo as partículas de CuO encontravam-se no interior da estrutura do suporte, o que contribuía pouco para a redutibilidade do catalisador. McCue *et al.* (2014) observaram que o catalisador 10 % m/m Cu/Al₂O₃ não apresentou redução completa, sugerindo a presença de uma mistura dos íons Cu⁺ e Cu²⁺, indicando que a proporção entre essas espécies e sua redução depende das condições de calcinação e dispersão das partículas de Cu.

As micrografias dos catalisadores 1RuAl e 5CuAl estão apresentadas na Figura 17.

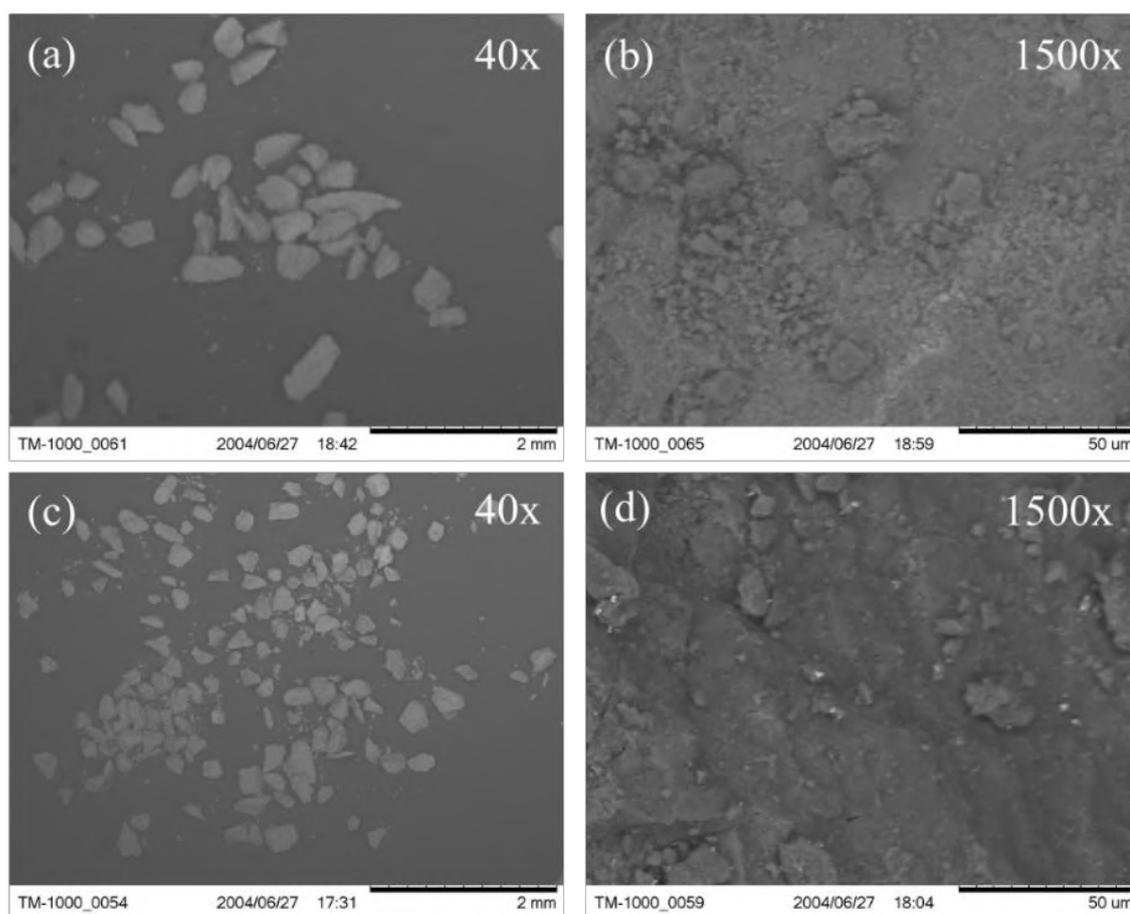


Figura 17 - Micrografias dos catalisadores 1RuAl (não calcinado) (a,b) e 5CuAl (c,d)

A ampliação da micrografia indica uma superfície rugosa e morfologia irregular para ambos os catalisadores. Lanza *et al.* (2007) verificaram a presença de pequenos pontos brancos correspondentes às partículas de rutênio (1 % Ru/Al₂O₃). Para o catalisador 1RuAl não foi possível verificar a existência de pontos metálicos na superfície do material, o que pode estar associado à elevada dispersão. Já Jibril *et al.* (2013) observaram o aumento da intensidade de pontos brancos com o aumento do teor metálico de cobre nos catalisadores. Segundo os autores, catalisadores com 1 e 5 % m/m de cobre apresentam-se altamente dispersos na superfície do

suporte. Para o catalisador 5CuAl é possível observar a existência de partículas mais claras, sugerindo a presença do óxido de cobre na superfície do catalisador.

Os percentuais mássicos para cada elemento dos catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl avaliados pela análise de EDS estão exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da análise EDS para os catalisadores 3RuAl, 1RuAl e 5CuAl

Amostras	Teor nominal (% m/m)	Porcentagem mássica (% m/m)				
		Al	O	Cu	Ru	Cl
3RuAl ^a	3	47,0	49,7	n.o.	3,0	0,3
1RuAl ^b	1	47,6	48,0	n.o.	3,9	0,5
5CuAl	5	44,6	49,6	5,8	n.o.	n.o.

^adados obtidos de Ferreira *et al.* (2019); ^bnão calcinado; n.o.: não observado.

O teor medido de Ru para o catalisador 3RuAl está de acordo com o nominal. Contudo, teor medido de Ru para o catalisador 1RuAl está acima do nominal (1 %). Durante a análise do catalisador 1RuAl também foi observada uma sobreposição dos picos do Ru e Cl, o que pode ter mascarado a composição de Ru no catalisador. Além disso, é possível que tenha ocorrido um erro na pesagem das massas durante o preparo do catalisador 1RuAl. Ambos confirmaram a presença de resíduos clorados na composição provenientes do precursor utilizado ($\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Okal *et al.* (2007) avaliaram a presença de cloro em catalisadores de Ru/ Al_2O_3 (3 % m/m) preparados com a técnica de impregnação ao ponto úmido. Os autores observaram a presença de cloro na composição do catalisador mesmo após redução (500 °C, H_2) e lavagem com água quente (5 vezes). Garbarino *et al.* (2015) também constataram a presença de cloro no catalisador comercial Ru/ Al_2O_3 (3 % m/m). Já para o catalisador 5CuAl, o teor de Cu medido está próximo ao nominal.

5.2 - Avaliação catalítica

5.2.1 - Leito de um único catalisador: 3RuAl

A Figura 18 apresenta os efeitos da temperatura (55, 70, 85, 100 °C) na conversão de HMF (X_{HMF}), no balanço de carbono (BC) e nos rendimentos em produtos (Y_i) empregando 3RuAl reduzido.

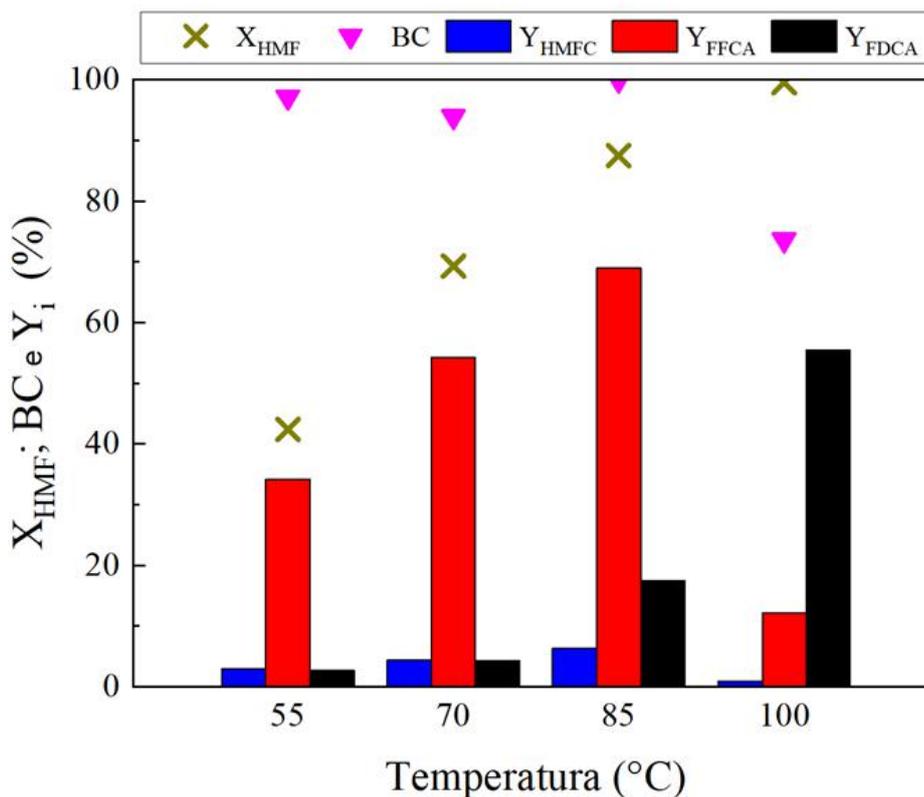


Figura 18 - Conversão, balanço de carbono e rendimento em função da temperatura (30 bar O_2 , 0,1 M HMF, WHSV = 1,0 h⁻¹, NaHCO_3 (pH 9))

Foi observado o aumento da conversão de HMF com a elevação da temperatura, como esperado. Analisando o perfil de distribuição de produtos, percebe-se que o rendimento em FDCA foi favorecido com aumento da temperatura, tornando-se o principal produto da oxidação do HMF. Na temperatura de 100 °C houve seu maior rendimento (55 %). No entanto, Lilga *et al.* (2010), utilizando catalisadores de Pt/C em reator de leito fixo, obtiveram seletividade a FDCA acima de 70 % com reações em meio básico (100 °C, Na_2CO_3). Porém, vale destacar que maiores rendimentos em FDCA obtidos com catalisadores de Pt são atribuídos à sua maior atividade em comparação com o Ru (ZHANG e DENG, 2015). Ainda, Gorbanev *et al.* (2011b) avaliaram catalisadores de Ru suportados em materiais básicos (MgO , $\text{MgO.La}_2\text{CO}_3$) e apresentaram rendimento em FDCA superior a 90 %. É importante destacar que os autores usaram temperaturas superiores (140 °C) as utilizadas neste trabalho. Kerdi *et al.* (2015) também observaram rendimento em FDCA superior a 75 % (100 °C, NaHCO_3) utilizando Ru/C (3,7 % m/m) em reator em batelada.

Não foi verificada a presença do intermediário DFF, o que sugere que o meio alcalino (NaHCO_3) favoreceu a hidratação do grupamento aldeído para a formação do intermediário HMFC (DAVIS *et al.*, 2014). Alguns autores reportam a oxidação preferencial do grupamento

hidroxila em detrimento do grupo aldeído para catalisadores de rutênio, o que promoveria a formação do DFF como primeiro intermediário (KERDI *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017; ASSUMPCÃO *et al.*, 2019). Segundo Assumpção *et al.* (2019), o caráter receptor de elétrons do suporte de carvão ativado por grupos funcionais de oxigênio (fenóis e ácidos carboxílicos) influenciam fortemente a adsorção de espécies na superfície ativa, favorecendo a formação de FDCA a partir do intermediário DFF. Lilga *et al.* (2010) também verificaram os efeitos do suporte na seletividade em reações realizadas em meio neutro. Usando catalisador de Pt/C, os autores observaram a formação de DFF para suportes de carbono devido à maior adsorção dos produtos oxidados. Contudo, nos trabalhos de Assumpção *et al.* (2019), Kerdi *et al.* (2015) e Zheng *et al.* (2017) foi observada a presença de DFF como o primeiro intermediário na oxidação de HMF a FDCA utilizando catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado. Ainda, é possível que o suporte utilizado (Al_2O_3) no preparo do catalisador 3RuAl tenha alterado a rota preferencial da oxidação do HMF devido à interação metal suporte, ao tamanho e à dispersão do rutênio (LILGA *et al.*, 2010; GUPTA *et al.*, 2011).

Segundo Davis *et al.* (2011), Yi *et al.* (2016) e Zheng *et al.* (2017), a etapa limitante da conversão de HMF a FDCA é a oxidação do FFCA para FDCA. Desse modo, essa reação possui maior energia de ativação e menor velocidade específica quando comparada às demais. Observando o perfil de distribuição de produtos apresentado na Figura 18, é possível perceber um pequeno aumento do rendimento em FDCA até a temperatura de 85 °C. Contudo, para a reação conduzida em 100 °C verifica-se uma diminuição acentuada do rendimento em FFCA (69 para 12 %) e um aumento significativo do rendimento em FDCA (18 para 55 %). Portanto, os resultados corroboram que a formação de FDCA *via* oxidação de FFCA é a etapa limitante da oxidação do HMF.

O comportamento do balanço de carbono foi praticamente constante a 100 % na faixa de temperatura de 55-85 °C, porém exibiu uma redução significativa a temperatura de 100 °C (98 para 76 %) atribuída ao favorecimento de reações paralelas indesejadas. Zheng *et al.* (2017) e Si *et al.* (2020) registraram balanços de carbono (> 85 %) superiores ao valor de 76 % (100 °C) empregando catalisadores de Ru para síntese do FDCA nas temperaturas de 100 e 110 °C, respectivamente. Contudo, Ferreira *et al.* (2019) observaram que o aumento da temperatura até 140 °C favorece a formação de FDCA, porém em temperaturas superiores foi verificado a ocorrência de reações paralelas e a degradação do HMF que prejudicaram os rendimentos em produtos de oxidação e, conseqüentemente, o balanço de carbono. A formação de produtos indesejados e a degradação do substrato são fenômenos comuns observados para a oxidação do HMF, especialmente em reações conduzidas empregando bases fortes (NaOH) e temperaturas

superiores a 100 °C (DAVIS *et al.*, 2011; KERDI *et al.*, 2015; YI *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017). Contudo, a disponibilidade de dados sobre balanço de carbono na oxidação de HMF a FDCA ainda é muito limitada, especialmente em reações conduzidas em leito fixo, o que dificulta uma comparação direta.

Um modelo cinético de lei de potências de primeira ordem em relação à concentração de HMF foi avaliado (Yadav *et al.*, 2014). A Figura 19 mostra o efeito da WHSV (1,0, 2,0 e 3,0 h⁻¹) na oxidação de HMF, sendo possível perceber que o modelo adotado ajustou bem os dados experimentais obtidos até a temperatura de 85 °C apresentando um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,98.

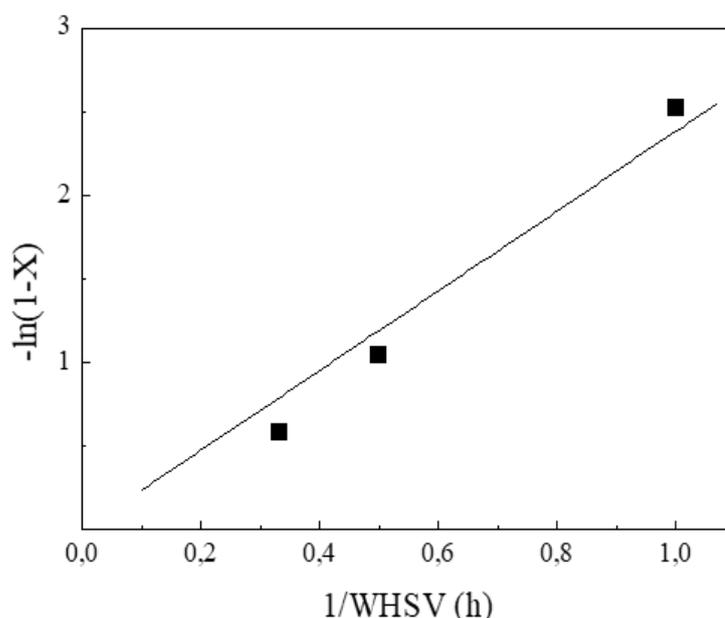


Figura 19 - Ajuste do modelo de primeira ordem (30 bar O₂, 0,1 M HMF, 85 °C, NaHCO₃ (pH 9))

As velocidades específicas (k) foram determinadas para todas as temperaturas e estão apresentadas na Tabela 11 considerando a conversão de HMF apenas em produtos de oxidação (HMFC, FFCA e FDCA). Como pode ser observado (Tabela 11), a partir de 100 °C ocorre uma redução na conversão em produtos de oxidação (HMFC, FFCA e FDCA). Como já mencionado, o aumento da temperatura pode favorecer a ocorrência de reações indesejadas como reidratação, redução e condensação do HMF, promovendo a formação de outros compostos (ácido levulínico, ácido fórmico, 2,5-bis(hidroximetil)furano e huminas (DAVIS *et al.*, 2011; YI *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019)).

Tabela 11 - Conversão em produtos de oxidação (X) e velocidade específica em função da temperatura

Temperatura (°C)	X (%)	k (L g ⁻¹ h ⁻¹)	BC (%)
55	39	$5,0 \times 10^{-4}$	97
70	62	$9,1 \times 10^{-4}$	95
85	92	$2,6 \times 10^{-3}$	98
100	68	$1,5 \times 10^{-3}$	76

A energia de ativação aparente para a oxidação do HMF foi estimada na faixa de temperatura entre 55 e 85 °C, pois os balanços de carbono foram superiores a 95 %. O valor encontrado foi de 53 kJ mol⁻¹ ($R^2 = 0,99$) para oxidação de HMF em meio básico. A energia de ativação aparente estimada (E_A) na oxidação de HMF está de acordo com a literatura empregando catalisadores de Ru. Nie *et al.* (2013) obtiveram um valor próximo de 51 kJ mol⁻¹ empregando um catalisador de Ru/C e tolueno como solvente. Já Zheng *et al.* (2017) também utilizaram um catalisador de Ru/C em meio básico aquoso (Mg(OH)₂) e encontraram um valor de 52,5 kJ mol⁻¹.

5.2.2 - Leitos de catalisadores em série: avaliação de 1RuAl e 5CuAl

Na Figura 20 são apresentados os resultados de conversão de HMF (X_{HMF}), rendimento (Y_i) e balanço de carbono (BC) para as configurações Ru/Cu e Cu/Ru função da temperatura (70, 85, 100, 115 °C). Além disso, como descrito na metodologia, cada configuração foi testada com e sem o procedimento de redução (400 °C; vazão de 100 mL min⁻¹ H₂; 2 h) para avaliar o efeito na redução do HMF a FDCA.

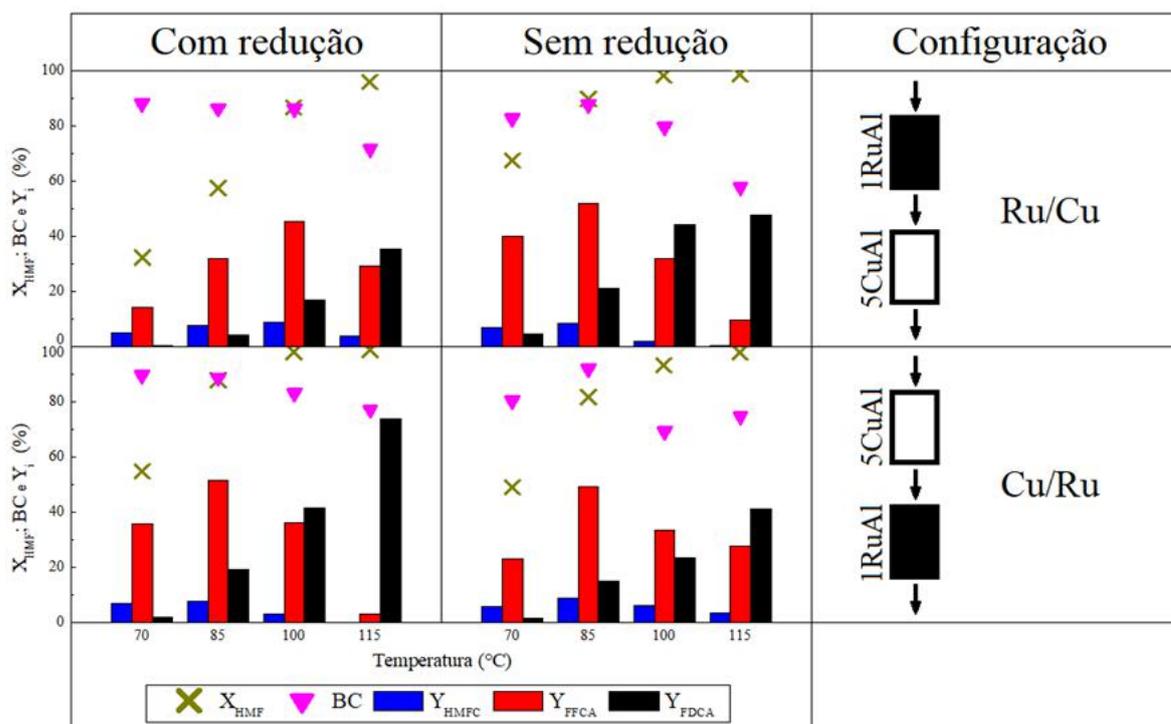


Figura 20 - Conversão, balanço de carbono e rendimento versus temperatura para as reações em leito de catalisadores em série (30 bar ar sintético, 0,1 M HMF, WHSV = 1,0 h⁻¹, NaHCO₃ (pH 9))

As configurações evidenciaram uma tendência de diminuição do balanço de carbono com aumento da temperatura, apresentando-se mais acentuada em 115 °C. Esse comportamento foi similar ao observado em leito de um único catalisador (3RuAl). A redução do balanço de carbono pode estar relacionada ao favorecimento de reações paralelas indesejadas reduzindo a oxidação do HMF a FDCA, ao estado de oxidação dos metais e à presença de cloro na superfície do rutênio (MAZZIERI *et al.*, 2003; OKAL *et al.*, 2007; FERREIRA *et al.*, 2019). Conforme destacado na Figura 20, é possível observar uma maior variação dos valores do balanço de carbono na configuração Cu/Ru não reduzida. Nas temperaturas de 70 e 85 °C, para configuração Cu/Ru não reduzida, o balanço de carbono foi de 80 e 90 %, respectivamente. Nas temperaturas de 100 e 115 °C; os valores permaneceram estáveis entre 70 -75 °C

Para a configuração Ru/Cu, observou-se um comportamento similar para o balanço de carbono em leito reduzido e não reduzido. Na faixa de temperatura de 70-100 °C, o balanço de carbono se manteve estável entre 80-85 %. Já em 115 °C, houve uma diminuição de 10 e 23 % para o leito reduzido e não reduzido, respectivamente. Já para a configuração Cu/Ru, os experimentos com leito reduzido foram responsáveis pelos maiores balanços de carbono, no entanto houve uma redução com o aumento da temperatura, associado ao favorecimento de reações paralelas.

Vale ressaltar que para os leitos não reduzidos (ambas as configurações), observou-se uma redução do balanço de carbono durante a reação entre 300 e 390 min, conforme apresentado na Figura 21. Esta redução pode estar relacionada ao estado de oxidação dos metais e ao mecanismo redox da oxidação que não favorece a oxidação de HMF a FDCA, mas sim as rotas de reidratação, redução e condensação do HMF para formação de outros compostos no decorrer do experimento (FERREIRA *et al.*, 2019). Além disso, é possível que os produtos de oxidação fiquem adsorvidos na superfície do catalisador.

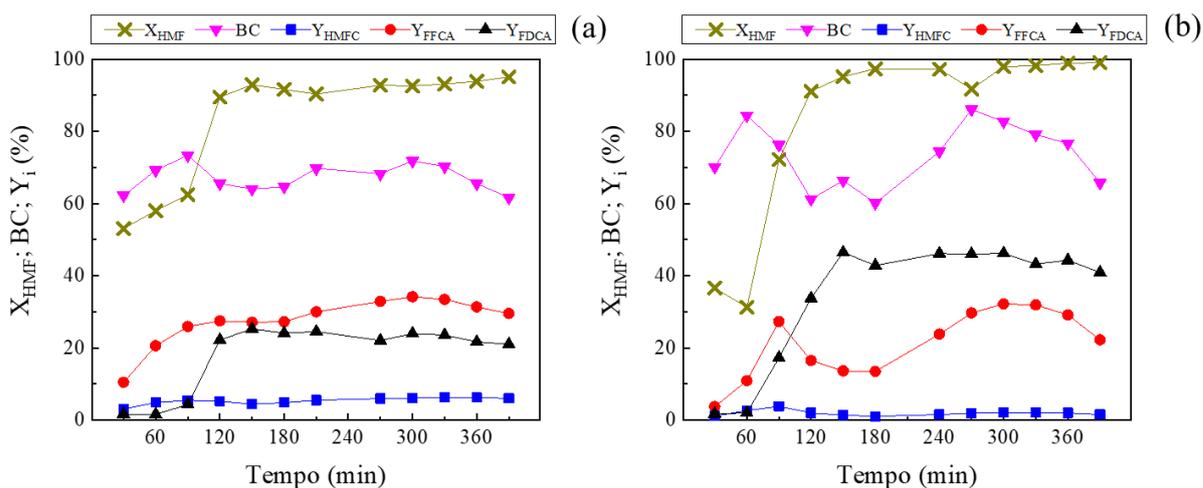


Figura 21 - Perfil de reação a 100 °C da configuração Cu/Ru não reduzida (a) e da configuração Ru/Cu não reduzida (b)

Em relação à conversão de HMF, não houve variação significativa para os leitos reduzidos e não reduzidos da configuração Cu/Ru. Já para a configuração Ru/Cu, a conversão do HMF foi superior para o leito não reduzido nas temperaturas de 70 e 85 °C. Os leitos não reduzido e reduzido apresentaram, respectivamente, valores próximos à 67 e 32 %. Conforme Vinke *et al* (1991), catalisadores de rutênio não promovem a oxidação do HMF em baixas temperaturas. Os autores avaliaram o emprego de Pd, Pt e Ru suportados (Al_2O_3 , C) em reações alcoólicas de oxidação em fase líquida e verificaram que o catalisador Ru/C apresentou baixa atividade para a oxidação do HMF a 60 °C, sendo totalmente inativo em temperaturas inferiores (30 °C). Contudo, os valores obtidos na menor temperatura (70 °C) indicam a capacidade de promover a oxidação do HMF para todas as configurações utilizando o catalisador de Ru em reator contínuo. Ao comparar as configurações (Figura 20), é perceptível que os resultados da conversão do HMF na faixa de 100-115 °C são superiores a 90 %. Na temperatura de 115 °C, os valores para conversão do HMF foram superiores à 95 %. A literatura reporta valores para conversão do HMF superiores à 95 % para experimentos conduzidas em temperaturas a partir

de 100 °C em reatores contínuos (LILGA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2019; LIGUORI *et al.*, 2019).

Conforme Figura 20, é possível observar o aumento do rendimento em FDCA com a elevação da temperatura em todas as configurações, confirmando a tendência observada na literatura (GORBANEV *et al.*, 2011a; ZHENG *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019; LIGUORI *et al.*, 2019) e nos resultados obtidos para o leito de um único catalisador. Para a configuração Ru/Cu, o leito não-reduzido alcançou maiores rendimentos em FDCA, principalmente nas temperaturas de 100 (42 %) e 115 °C (47 %). Já para as temperaturas de 70 (36 %) e 85 °C (43 %) o intermediário FFCA foi o produto majoritário. Segundo Davis *et al.* (2011), Yi *et al.* (2016) e Zheng *et al.* (2017), a oxidação de FFCA a FDCA é a etapa limitante, e, portanto, é esperado que a elevação da temperatura favoreça a cinética da reação e proporcione maiores rendimentos em FDCA. A configuração Ru/Cu reduzida apresentou comportamento similar, porém somente a 115 °C o FDCA tornou-se o principal produto formado, com um rendimento de 35 %.

Na configuração Cu/Ru, os experimentos com leito reduzido apresentaram maiores rendimento em FDCA. Nas temperaturas de 70 e 85 °C, ao comparar os leitos, não foi observada uma diferença significativa no perfil de distribuição dos produtos, com a formação majoritária do FFCA. Entretanto, a 100 e 115 °C, a formação de FDCA foi favorecida no leito reduzido apresentando rendimento de 41 e 74 %, respectivamente.

Assim como observado para leito de um único catalisador (3RuAl), houve formação de HMFC em detrimento do DFF como o primeiro intermediário da oxidação do HMF. Acredita-se que a utilização de bases fracas (carbonatos e bicarbonatos) com faixa de pH de 9-11 e a interação metal-suporte podem estar associadas à formação preferencial de HMFC. O emprego de aditivos básicos para manter valores de $\text{pH} \leq 11$ tem sido adotado para promover a ativação do grupamento formil (AIT RASS *et al.*, 2013; SAHU e DHEPE, 2014; KERDI *et al.*, 2015; YI *et al.*, 2016 e ZHENG *et al.*, 2017).

Nie *et al.* (2013) avaliaram o efeito do estado de oxidação do rutênio na oxidação do HMF, com DFF como produto majoritário, e indicaram que espécies Ru^0 são mais ativas. Ferreira *et al.* (2019) propuseram um mecanismo para oxidação do HMF considerando as espécies de rutênio metálico como os sítios ativos da oxidação, explorando a formação do HMFC como primeiro intermediário, a transformação deste composto em FFCA e a oxidação final do segundo intermediário para a síntese do FDCA. Desse modo, a partir dos resultados preliminares obtidos através do leito de um único catalisador e leitos de catalisadores em série

para as configurações reduzidas, foi sugerido um mecanismo para a oxidação do HMF a FDCA, apresentado na Figura 22.

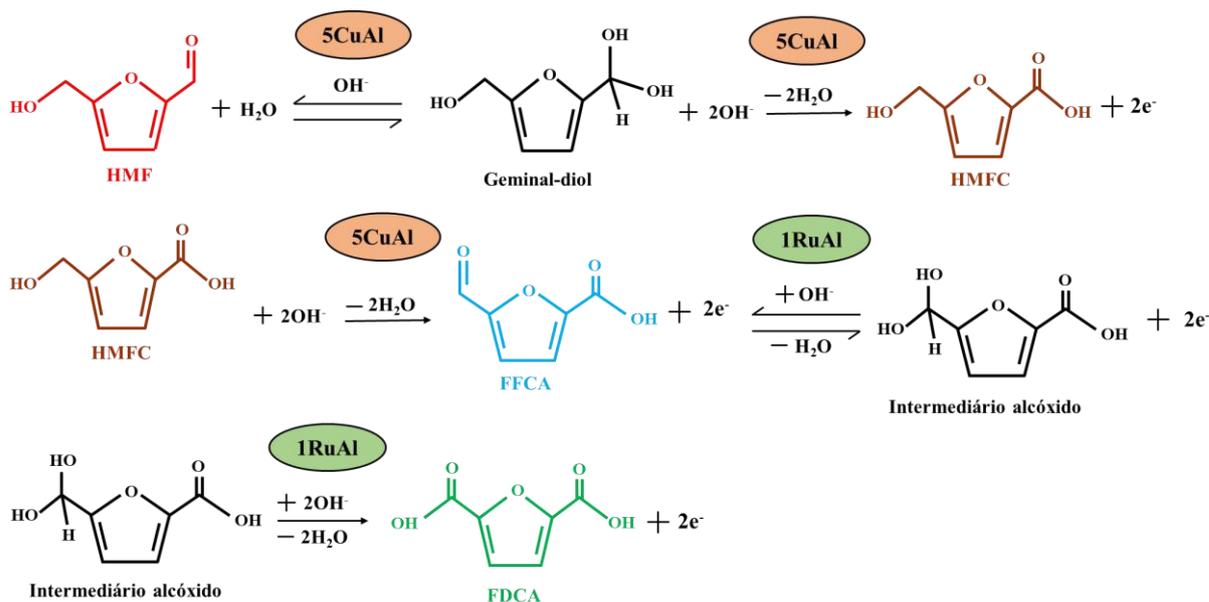


Figura 22 - Proposta de mecanismo para oxidação do HMF a FDCA baseada nos resultados obtidos com leito de um único catalisador (3RuAl) e leitos de catalisadores em série (1RuAl e 5CuAl) para configurações reduzidas (adaptado de FERREIRA, 2019 e HAMEED *et al.*, 2020)

A literatura reporta o emprego de catalisadores de Ru suportados e reduzidos na oxidação de HMF a FDCA (NIE *et al.*, 2013; KERDI *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019). Desse modo, acredita-se que o Ru⁰ atue como o sítio ativo no catalisador 1RuAl. Contudo, a utilização de catalisadores de cobre para a oxidação do HMF a FDCA é bastante limitada, sendo a sua atividade avaliada na síntese de DFF (HANSEN *et al.*, 2013; KOMPANETS *et al.*, 2014; BARUAH *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016). Normalmente, os materiais de cobre são empregados como cocatalisadores e/ou como componentes de catalisadores bimetálicos na oxidação do HMF a FDCA (PASINI *et al.*, 2011; ALBONETTI *et al.*, 2015). Portanto, é provável que o catalisador 5CuAl possua sua atividade correlacionada às espécies Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰. Devido ao caráter de metal de transição, o cobre possui maior suscetibilidade à participação em ciclos redox. Os sítios metálicos dos catalisadores de Cu possuem maior tendência à oxidação devido à presença do oxigênio e ao caráter de metal de transição, quando comparados com os sítios metálicos do catalisador de Ru. Greiner *et al.* (2015) analisaram a reação de epoxidação do etileno empregando catalisadores de Cu e identificaram a existência de vários estados de oxidação do cobre. Wang *et al.* (2013) investigaram a oxidação seletiva de álcoois para aldeídos e cetonas em catalisadores de Au/CuO e confirmaram que o suporte de Cu participava da reação indiretamente através de reações de

oxidação e redução com o oxigênio quimissorvido na superfície do catalisador. Portanto, é possível inferir que o catalisador 5CuAl possa estar envolvido nas reações de transferência de elétrons com o oxigênio quimissorvido (WANG *et al.*, 2013; GREINER *et al.*, 2015).

É possível perceber um grande destaque para os resultados obtidos na temperatura de 115 °C para a configuração Cu/Ru reduzida (Figura 20). Os valores alcançados para a conversão do HMF (99 %), balanço de carbono (77 %) e rendimento em FDCA (74 %) foram superiores aos encontrados para as outras configurações nessa mesma temperatura. No caso, para a configuração Cu/Ru, as correntes líquida e gasosa entram em contato primeiro com o catalisador 5CuAl, onde o substrato é adsorvido nos sítios ativos de Cu. Neatu *et al.* (2016b) indicaram que a etapa de reação do HMF a FFCA necessita da presença de base e oxigênio, enquanto a oxidação de FFCA e FDCA exige a presença de um catalisador. Ferreira *et al.* (2019) também descreveram que os compostos orgânicos e os grupamentos hidroxila (OH⁻) provenientes do aditivo básico são adsorvidos na superfície do catalisador para dar início à reação. A primeira etapa consiste na oxidação do grupamento aldeído para a síntese do HMFC. A formação preferencial do primeiro intermediário está associada à presença de íons hidroxila que promovem a hidratação reversível do aldeído para produção do diol geminal. Durante as análises cromatográficas, não foi possível observar a presença dos dióis geminais devido à sua instabilidade e rápida transformação para os produtos de oxidação HMFC, FFCA e FDCA (AIT RASS *et al.*, 2015). Nie *et al.* (2013) e Davis *et al.* (2014) também observaram que a oxidação do HMF procede através da rápida hidratação reversível do grupamento formil para formação do diol geminal. Após isso, o oxigênio sofre dissociação e, em seguida, é quimissorvido na superfície do metal. Para a oxidação do HMF, acredita-se que o papel do O₂ seja secundário e não envolve participação direta na reação, atuando na superfície do catalisador sofrendo redução. O estudo do mecanismo de oxidação de álcoois sugere que o oxigênio molecular quimissorvido captura o hidrogênio adsorvido, regenerando a hidroxila (OH⁻) e removendo os elétrons da superfície do metal para completar o ciclo catalítico (ZOPE *et al.*, 2012; ALBONETTI *et al.*, 2015). Essa contribuição indireta favorece a etapa de desidrogenação oxidativa do grupamento aldeído, promovendo a síntese do HMFC. Após essa etapa, a transformação do FFCA provavelmente está relacionada com a adsorção do HMFC na superfície do catalisador. A síntese de FFCA ocorre através da ativação do grupamento hidroxila, promovendo a formação de um intermediário alcóxido, seguido da eliminação β-H (DAVIS *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2019).

Estudos reportam a utilização de catalisadores de Cu em reações de oxidação de diversos compostos, como ar úmido, tolueno ou propeno, admitindo que as espécies ativas são

Cu^{2+} e Cu^+ (GLUHOI *et al.*, 2006; BIAŁAS *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018). McCue *et al.* (2014) indicaram a redução do cobre em duas etapas (CuO , Cu_2O , Cu), porém os autores observaram que não ocorre a redução completa e, por isso, uma mistura de íons Cu^{2+} e Cu^+ permanece na composição do catalisador. Logo, acredita-se que o catalisador 5CuAl tenha a sua atividade correlacionada com as espécies oxidadas Cu^{2+} e Cu^+ , além do cobre metálico. Admite-se que mesmo com a etapa de redução sendo realizada, exista uma mistura de estados de oxidação dos íons cúpricos na superfície do catalisador. Desse modo, o catalisador 5CuAl pode estar envolvido com reações de transferência de elétrons com a participação do oxigênio quimissorvido, auxiliando na regeneração da hidroxila e no fechamento ciclo catalítico envolvendo a síntese dos intermediários de oxidação do HMF (WANG *et al.*, 2013; GREINER *et al.*, 2015).

Ferreira (2019) investigou a oxidação do HMF a FDCA empregando catalisadores de cobre suportados em HT e alumina na faixa de 40 a 100 °C em reator batelada. Os resultados indicaram que os catalisadores de cobre formam principalmente os intermediários HMFC e FFCA. O maior rendimento em FDCA foi de 5 % com a utilização de 15 % m/m Cu/HT (0,1 M HMF, 60 °C, 5 bar O_2 , 5 h, NaOH). Os resultados indicam que o catalisador 5CuAl é mais eficiente na síntese dos intermediários (HMFC e FFCA) do que na etapa de oxidação do FFCA para FDCA.

Os compostos intermediários formados são desorvidos da superfície do catalisador 5CuAl e continuam reagindo no catalisador 1RuAl. O HMF não convertido e os intermediários produzidos são adsorvidos nos sítios ativos do catalisador 1RuAl, com o rutênio metálico sendo, provavelmente, responsável pela oxidação do FFCA a FDCA (NIE *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2019). Essa etapa consiste na hidratação do grupamento formil do FFCA e a sua subsequente desidrogenação para a formação de FDCA. O oxigênio quimissorvido na superfície metálica possui a mesma função da etapa de formação dos produtos intermediários (HMFC e FFCA) (ZOPE *et al.*, 2012; DAVIS *et al.*, 2014; ALBONETTI *et al.*, 2015). Como a transformação do FFCA a FDCA é considerada a etapa limitante (DAVIS *et al.*, 2011; YI *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017), os maiores rendimentos a FDCA foram observados nas maiores temperaturas de reação (100-115 °C). Como já mencionado, nos experimentos com leito de um único catalisador (3RuAl), catalisadores de rutênio possuem a capacidade de promover a oxidação completa do HMF a FDCA.

A diferença no perfil de distribuição de produtos para os leitos reduzidos em relação ao rendimento em FDCA fica evidente nas temperaturas de 100 e 115°C. Em toda faixa de

temperatura, a configuração Cu/Ru reduzida promoveu os maiores rendimentos em FDCA. Para a temperatura de 100 °C, as configurações Ru/Cu e Cu/Ru reduzidas alcançaram rendimento em FDCA de 17 e 41 %, respectivamente. Já para 115 °C, os valores para a síntese do produto de interesse corresponderam a 35 % para a configuração Ru/Cu reduzida e 74 % para configuração Cu/Ru reduzida. Nesse caso, acredita-se que a configuração Cu/Ru reduzida possui um arranjo que colabora para a síntese de intermediários através do primeiro contato com o catalisador 5CuAl, propiciando a hidratação reversível do grupamento formil através da formação do geminal diol. Como relatado por Ferreira (2019), catalisadores de Cu não possuem a capacidade de promover a oxidação completa do HMF a FDCA com rendimentos satisfatórios, sendo os produtos intermediários de oxidação, HMFC e FFCA, obtidos prioritariamente. Após a passagem pelo primeiro leito (5CuAl), o HMF encontra-se parcialmente convertido aos intermediários. Portanto, os produtos de oxidação HMFC e FFCA e o HMF não convertido são encaminhados e adsorvidos nos sítios catalíticos de rutênio presentes no segundo leito (1RuAl). Pelos resultados obtidos para o leito de um único catalisador (3RuAl), é possível observar que catalisadores de Ru são ativos para a oxidação completa de HMF a FDCA. Desse modo, o catalisador 1RuAl promove a conversão dos intermediários a FDCA, além de oxidar o HMF não convertido. A etapa limitante relacionada à transformação do FFCA a FDCA ocorre prioritariamente no segundo leito, sendo favorecida em temperaturas mais elevadas (100 e 115 °C). Logo, admite-se que para a configuração Cu/Ru reduzida, o catalisador 5CuAl seja responsável pela oxidação do HMF a HMFC e FFCA, mas apresente uma baixa atividade para a oxidação de FFCA a FDCA. Concomitantemente, a oxidação de FFCA a FDCA ocorre principalmente no catalisador 1RuAl, já que o HMF foi parcialmente convertido aos intermediários HMFC e FFCA no primeiro leito (5CuAl). Os resultados da configuração Ru/Cu reduzida corroboram com a hipótese sobre a mecanismo reacional de oxidação do HMF a FDCA. As correntes líquida e gasosa entram em contato primeiro com o catalisador 1RuAl. O HMF é adsorvido nos sítios de rutênio e transformado em FDCA, sendo o Ru⁰ o principal responsável pela oxidação do FFCA a FDCA. Os compostos formados e o HMF não convertido são desorvidos do primeiro leito passando para o catalisador 5CuAl. A contribuição do 5CuAl para a síntese de FDCA não é significativa, já que os sítios ativos de Cu não são capazes de promover a oxidação do FFCA a FDCA de maneira eficiente, limitando-se a formação dos intermediários HMFC e FFCA.

Os resultados obtidos para a configuração Cu/Ru reduzida mostram-se promissores, especialmente para a faixa de temperaturas entre 100-115 °C. Ferreira *et al.* (2019), empregando um catalisador de Ru/Al (3 % m/m; granulometria 60-100 mesh), obtiveram rendimento em

FDCA e balanço de carbono de 86 e 82 %, respectivamente (0,1 M HMF, 140 °C, 30 bar O₂, WHSV = 1h⁻¹, NaHCO₃). Já Lilga *et al.* (2010), utilizando um catalisador de 5 % m/m Pt/Al₂O₃ (0,08 M HMF, 100 °C, 10 bar O₂, GHSV = 1 h⁻¹, Na₂CO₃), obtiveram uma seletividade a FDCA de 99 %, porém não foram mencionadas informações sobre o balanço de carbono.

As hipóteses assumidas quanto aos sítios metálicos para o mecanismo proposto na Figura 22 não podem ser aplicadas às configurações Cu/Ru e Cu/Ru não reduzidas. O Ru⁰ foi considerado como principal sítio ativo para o catalisador 1RuAl, assim como o Cu⁰ também estaria envolvido nas espécies cúpricas ativas para promover a oxidação de HMF nos leitos de catalisadores em série. Contudo, as configurações Cu/Ru e Ru/Cu não reduzidas foram capazes de promover a oxidação do HMF a FDCA. Admite-se que a oxidação também ocorre pela formação preferencial do HMF via hidratação reversível do grupamento formil devido à presença da base fraca (NaHCO₃), e a oxidação dos intermediários forma o FDCA. O oxigênio quimissorvido atua na regeneração dos íons OH⁻ e promoção do ciclo catalítico. Como destacado na Figura 21, os experimentos conduzidos sem a redução dos catalisadores apresentaram diminuição do balanço de carbono (a partir de 300 min de reação) e, portanto, em tempos superiores a 390 min reações indesejadas poderiam tornar-se a rota principal em detrimento à oxidação de HMF, o que acarretaria a redução contínua dos rendimentos dos produtos ao HMFC, FFCA e FDCA. Desse modo, é possível inferir que o pré-tratamento com redução seja importante para promoção dos sítios catalíticos no seu estado metálico e estabilização da rota da oxidação do HMF a FDCA durante o progresso da reação.

Lanza *et al.* (2007) concluíram que catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos e não reduzidos são ativos na oxidação parcial do metano. Os autores detectaram que as partículas de Ru presentes na superfície do catalisador sofrem uma mudança contínua nos estados de oxidação de acordo com as condições reacionais empregadas na fase gasosa. Huang *et al.* (2012), avaliando a oxidação seletiva do metanol com catalisadores de Ru suportados em zircônia para metanoato de etila, identificaram espécies de RuO₄²⁻ como seletivas para essa reação. Os autores estudaram o efeito da temperatura de calcinação (400-1100 °C) na estrutura do catalisador, e avaliaram as taxas de oxidação do metanol e a redutibilidade das espécies de RuO₄²⁻. Portanto, para o catalisador 1RuAl, é possível inferir que as espécies oxidadas de Ru também são capazes de promover a oxidação de HMF a FDCA, porém são menos ativas quando comparadas com as espécies Ru⁰.

A literatura reporta a utilização de catalisadores de Cu em reações envolvendo ciclos redox com espécies cúpricas oxidadas (GLUHOI *et al.*, 2006; YANG *et al.* 2010 ; BIAŁAS *et*

al., 2014; ZHANG *et al.*, 2018 ; QI *et al.*, 2019). Yang *et al.* (2010) avaliaram a combustão catalítica do benzeno empregando catalisadores reduzidos e não reduzidos de cobre suportados em SBA-15 (sílica modificada com grupamentos aminos). Os autores concluíram que os catalisadores não reduzidos foram capazes de promover a reação de combustão do benzeno. Contudo, os catalisadores reduzidos obtiveram um melhor desempenho que os correspondentes não reduzidos, atribuindo a maior atividade catalítica as espécies de cobre metálico comparadas às espécies de cobre na forma óxida . Qi *et al.* (2019) identificaram que as espécies Cu^{2+} e Cu^+ são ativas para a oxidação do CO, sendo a primeira mais ativa que a segunda. Os resultados experimentais para oxidação de CO demonstraram que as espécies de CuO são responsáveis pelo aumento da atividade catalítica para o catalisador de Au/CuO atribuída à forte interação entre as nanopartículas de Au e suporte de CuO. Assim, acredita-se que a atividade do catalisador 5CuAl está relacionada com as espécies de Cu oxidadas que são capazes de promover a formação de intermediários na oxidação de HMF.

Para todos os leitos, foram realizados 4 experimentos consecutivos para completar um ciclo de reações seguinte ordem de temperaturas: 85, 100, 115 e 70 °C. Após isso, uma réplica a 85 °C foi feita a fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores. Para todas as configurações (com e sem redução), a reação de réplica apresentou resultados inferiores ao experimento original. Siyo *et al.* (2014) atribuíram dois processos de desativação de catalisadores de Pd durante a condução de experimentos para oxidação do HMF a FDCA: bloqueio parcial dos sítios ativos de Pd na superfície do catalisador e mudanças estruturais irreversíveis do catalisador (sinterização total dos poros e a lixiviação da fase ativa) . O tratamento hidrotérmico realizado no final de cada experimento possuía o objetivo de remover os compostos orgânicos adsorvidos sob a superfície dos catalisadores, diminuindo a obstrução dos sítios ativos. Acredita-se que a utilização do suporte de Al_2O_3 no preparo dos catalisadores 1RuAl e 5CuAl tenha colaborado para a diminuição do bloqueio dos sítios ativos, possuindo menor tendência de adsorção de intermediários orgânicos (LILGA *et al.*, 2010). Além disso, a alumina é classificada como um óxido não redutível, caracterizando-se por uma baixa capacidade de armazenamento de oxigênio quando comparada a outros óxidos comumente utilizados como suportes (CeO_2 e TiO_2) (SAHU e DEPHE, 2014; ALBONETTI *et al.*, 2015; LOLLI *et al.*, 2016). O catalisador 5CuAl possui um caráter de metal de transição, portanto, essa característica do suporte torna-se importante pois diminui a possibilidade de superoxidação dos sítios ativos devido à presença do oxigênio (GREIDER *et al.*, 2015). A utilização de bases fracas com pH entre 9-11 também colabora para a diminuição da adsorção dos compostos na superfície metálica, promovendo a síntese de FDCA em sua forma salina (LILGA *et al.*, 2010; KERDI *et*

al., 2015). Assim, o tratamento hidrotérmico realizado ao final dos experimentos e as condições reacionais favoreceram a dessorção dos intermediários orgânicos, contribuindo para a manutenção dos sítios ativos durante o ciclo de reações. Contudo, o acúmulo irreversível e gradual dessas substâncias na superfície do catalisador pode ser responsável pela desativação do leito catalítico (NIE *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2019). Os resultados sugerem que intermediários orgânicos e subprodutos provenientes de reações paralelas de condensação e reidratação do HMF podem permanecer adsorvidos em uma parcela dos sítios ativos, provocando mudanças na estrutura dos catalisadores através da obstrução definitiva dos sítios ativos.

Para a configuração Ru/Cu não reduzida, adotou-se um procedimento de secagem e redução visando avaliar a regeneração do leito catalítico. A Figura 23 apresenta o experimento 1 realizado a 85 °C com leito fresco. O experimento 2 refere-se à condição de réplica após um ciclo de 4 reações, enquanto o experimento 3 é uma nova condição de réplica realizada após a tentativa de regeneração do leito com a redução.

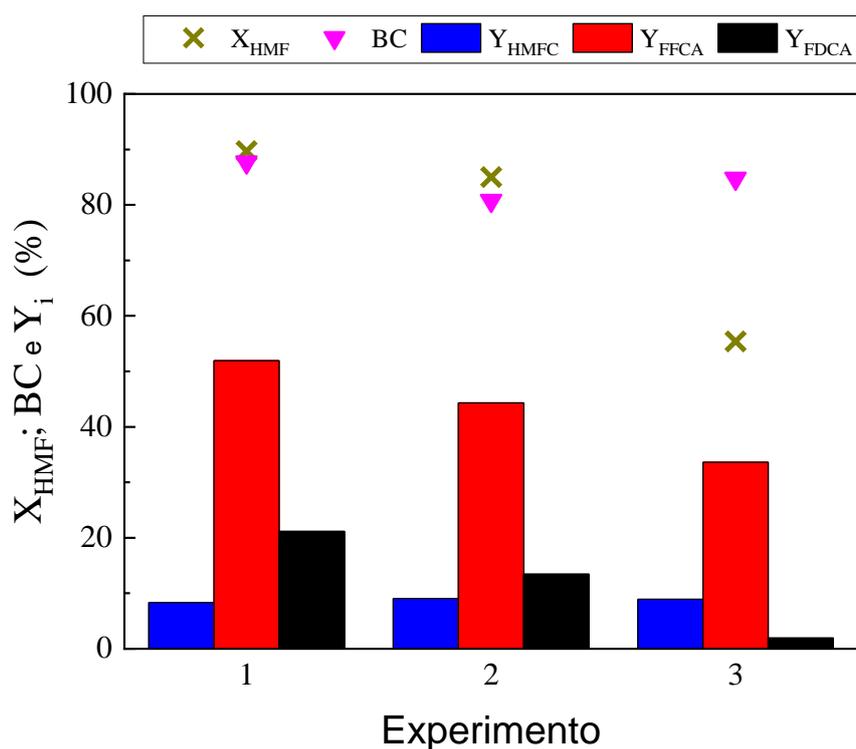


Figura 23 - Resultados para oxidação de HMF nas réplicas da configuração Ru/Cu não reduzida (30 bar ar sintético, 0,1 M HMF, 85 °C, WHSV = 1,0 h⁻¹, pH 9) 1 – Experimento com 85 °C; 2 – Condição de réplica; 3 – Experimento de réplica após a secagem e redução

Verifica-se que o procedimento de secagem e redução do leito não promoveu a regeneração da atividade catalítica quando comparado a réplica (85 °C). Tanto a conversão de

HMF quanto o rendimento em FDCA sofreram uma significativa redução de 85 para 55 % e 13 para 2 %, respectivamente. No entanto, observa-se que o balanço de carbono foi semelhante nos três experimentos. O produto principal foi o FFCA, mas também pode-se observar uma redução no seu rendimento. Já a formação de HMFC foi praticamente constante nos três experimentos. A partir destes resultados, pode se verificar que as condições empregadas na redução, 400 °C e vazão de hidrogênio de 100 mL min⁻¹, não promoveram a completa remoção dos compostos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador que podem contribuir para a desativação dos sítios catalíticos.

Capítulo 6 - Conclusões

Os resultados obtidos com os leitos de um único catalisador (3RuAl) e catalisadores em série (1RuAl e 5CuAl) confirmaram que o aumento da temperatura favorece a ocorrência de reações paralelas e a própria degradação de HMF, favorecendo a redução do balanço de carbono. Concomitantemente, foi observado o aumento do rendimento em FDCA com a elevação da temperatura, corroborando que a etapa limitante da oxidação de HMF é a conversão de FFCA a FDCA.

Os melhores resultados corresponderam à configuração Cu/Ru reduzida, obtendo-se valores para o balanço de carbono, rendimento em FDCA e conversão do HMF de 77, 74 e 99 %, respectivamente, empregando 115 °C, 0,1 H HMF, 30 bar ar sintético e NaHCO₃.

O mecanismo proposto para a oxidação do HMF a FDCA sugere que o catalisador 5CuAl seja responsável, principalmente, pela formação dos intermediários HMFC e FFCA. É provável que o catalisador de cobre apresente três estados de oxidação (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰) na sua superfície e esteja envolvido em reações de ciclo redox com o oxigênio quimissorvido. Como o Cu é um metal de transição, torna-se é mais suscetível à oxidação em presença de oxigênio e, por conseguinte, a etapa de redução do leito catalítico promove a transformação das espécies cúpricas oxidadas para a forma metálica, aumentando sua atividade. Para o catalisador de 1RuAl, a etapa de redução também é importante pois auxilia na remoção do cloreto residual e na formação dos sítios ativos de rutênio metálico responsáveis pela oxidação do HMF a FDCA.

De acordo com os resultados apresentados para os experimentos conduzidos nos leitos de catalisadores em série, acredita-se que a etapa de redução tenha um papel importante na estabilização da reação através da transformação dos estados de oxidação dos sítios ativos dos catalisadores 5CuAl e 1RuAl, aumentando sua atividade e promovendo o aumento do rendimento em FDCA. Considera-se que a faixa de temperaturas entre 100-115 °C seja promissora pelos resultados obtidos de rendimento em FDCA e balanço de carbono.

Capítulo 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros

- Promover a mistura física dos catalisadores 5CuAl e 1RuAl e avaliar os resultados em reator de leito gotejante;
- Sintetizar catalisadores bimetálicos Ru e Cu e avaliar na oxidação de HMF em reator de leito gotejante;
- Avaliar os efeitos da pressão de ar sintético na estabilidade dos catalisadores, especialmente para os catalisadores de cobre.
- Explorar a oxidação de HMF a FDCA em modo contínuo com a utilização de metais não nobres, como o manganês.
- Fazer uma análise tecno-econômica da oxidação do HMF a FDCA através de ferramentas computacionais.

Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

AIT RASS, H.; ESSAYEM, N.; BESSON, M. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: Influence of the base and effect of bismuth promotion. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2240–2251, 2013.

ALBONETTI, S.; PASINI, T.; LOLLI, A.; BLOSI, M.; PICCININI, M.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; MORGAN, D. J.; CARLEY, A. F.; HUTCHINGS, G. J.; CAVANI, F. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 120–126, 2012.

ALBONETTI, S.; LOLLI, A.; MORANDI, V.; MIGLIORI, A.; LUCARELLI, C.; CAVANI, F. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 520–530, 2015.

AMAN, Y.; ROSSIGNOL, C.; GARNIER, V.; DJURADO, E. Low temperature synthesis of ultrafine non vermicular α -alumina from aerosol decomposition of aluminum nitrates salts. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1917–1928, 2013.

ASSUMPCÃO, M. N. DE; QUEIROZ, L. S.; FILHO, G. N. R.; LUÍS, A. S.; COSTA, C. E. F.; CAMPOS, M. A.; CARVALHO, S. DE. Avaliação do carvão ativado obtido do caroço de açaí como suporte catalítico na reação de oxidação do HMF em FDCA. p. 1–6, 2019.

BARANOWSKA, K.; OKAL, J. Bimetallic Ru-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts for the catalytic combustion of propane: Effect of the Re addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 158–167, 2015.

BARUAH, D.; HUSSAIN, F. L.; SURI, M.; SAIKIA, U. P.; SENGUPTA, P.; DUTTA, D. K.; KONWAR, D. Bi (NO₃)₃·5H₂O and cellulose mediated Cu-NPs - A highly efficient and novel catalytic system for aerobic oxidation of alcohols to carbonyls and synthesis of DFF from HMF. **Catalysis Communications**, v. 77, n. 3, p. 9–12, 2016.

BETANCOURT, P.; RIVES, A.; HUBAUT, R.; SCOTT, C. E.; GOLDWASSER, J. A study of the ruthenium-alumina system. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 307–314, 1998.

BOZELL, J. J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D. C.; WANG, Y.; NEUENSCWANDER, G. G.; FITZPATRICK, S. W.; BILSKI, R. J.; JARNEFELD, J. L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, n. 3–4, p. 227–239, 2000.

BRANDOLESE, A.; RAGNO, D.; DI CARMINE, G.; BERNARDI, T.; BORTOLINI, O.; GIOVANNINI, P. P.; PANDOLI, O. G.; ALTOMARE, A.; MASSI, A. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid and its derivatives by heterogeneous NHC-catalysis. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 16, n. 46, p. 8955–8964, 2018.

DAVIS, S. E.; HOUK, L. R.; TAMARGO, E. C.; DATYE, A. K.; DAVIS, R. J. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 55–60, 2011.

DAVIS, S. E.; BENAVIDEZ, A. D.; GOSSELINK, R. W.; BITTER, J. H.; DE JONG, K. P.; DATYE, A. K.; DAVIS, R. J. Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388–389, p. 123–132, 2014.

DE VRIES, J. G. Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance. 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemical. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 121, p. 247–293, 2017.

DESSBESELL, L.; SOUZANCHI, S.; VENKATESWARA RAO, K. T.; CARRILLO, A. A.; BEKKER, D.; HALL, K. A.; LAWRENCE, K. M.; TAIT, C. L. J.; XU, C. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from starch, glucose, or high-fructose corn syrup: techno-economic analysis. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n. 5, p. 1234–1245, 2019.

FERREIRA, A. S. F.; MELLO, M. D.; SILVA, M. A. P. Catalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic acid over Ru/Al₂O₃ in a Trickle-Bed Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 1, p. 128–137, 2019.

FERREIRA, A. D. F.; SILVA, M. A. P. Efeitos da temperatura, pressão e pH na oxidação do HMF empregando catalisador de Cu suportado em hidrotalcita. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 8, 2016.

FERREIRA, A. D. F. **Síntese de ácido 2,5-furanodicarboxílico a partir da oxidação catalítica de 5-hidroximetilfurfural. 2019.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 211. 2019.

GARBARINO, G.; BELLOTTI, D.; RIANI, P.; MAGISTRI, L.; BUSCA, G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9171–9182, 2015.

GAUDERETO, H. S.; CABRAL, L. G.; DE, F.; RODRIGUES, Á. Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 236–255, 2017.

GLUHOI, A. C.; BOGDANCHIKOVA, N.; NIEUWENHUYNS, B. E. Total oxidation of propene and propane over gold-copper oxide on alumina catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 113, n. 3–4, p. 178–181, 2006.

GORBANEV, Y. Y.; KEGNÆS, S.; RIISAGER, A. Selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water over solid ruthenium hydroxide catalysts with magnesium-based supports. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 12, p. 1752–1760, 2011a.

GORBANEV, Y. Y.; KEGNÆS, S.; RIISAGER, A. Effect of support in heterogeneous ruthenium catalysts used for the selective aerobic oxidation of HMF in water. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 16–18, p. 1318–1324, 2011b.

GUPTA, N. K.; NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 824–827, 2011.

GRAND VIEW RESEARCH. Disponível em <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fdca-industry>> Acesso em 20/01/2020

GREINER, M. T.; JONES, T. E.; JOHNSON B. E.; ROCHA T. C. R.; WANG, Z. J.; ARMBRUSTER, M.; WILLINGER, M.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLOGL, R. The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n.38, p 25073-25089, 2015.

HAMEED, S.; LIN, L.; WANG, A.; LUO, W. Recent Developments in Metal-Based Catalysts 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-furandicarboxylic Acid. **Catalysts**, v. 10, p. 120–145, 2020.

HANSEN, T. S.; SÁDABA, I.; GARCÍA-SUÁREZ, E. J.; RIISAGER, A. Cu catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid under benign reaction conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 456, p. 44–50, 2013.

HAYASHI, E.; YAMAGUCHI, Y.; KAMATA, K.; TSUNODA, N.; KUMAGAI, Y.; OBA, F.; HARA, M. Effect of MnO₂ Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 2, p. 899–900, 2019.

HUANG, H.; LI, W.; LIU, H. Effect of treatment temperature on structures and properties of zirconia-supported ruthenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to methyl formate. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 58–64, 2012.

JI, T.; LIU, C.; LU, X.; ZHU, J. Coupled Chemical and Thermal Drivers in Microwaves toward Ultrafast HMF Oxidation to FDCA. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, p. 11493–11501, 2018.

JIA, W.; DU, J.; LIU, H.; FENG, Y.; SUN, Y.; TANG, X.; ZENG, X.; LIN, L. An efficient approach to produce 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using air as oxidant. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 94, n. 12, p. 3832–3838, 2019.

JIBRIL, B. Y.; ATTA, A. Y.; AL-WAHEIBI, Y. M.; AL-WAHEIBI, T. K. Effect of copper loadings on product selectivities in microwave-enhanced degradation of phenol on alumina-supported copper oxides. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1800–1804, 2013.

KERDI, F.; AIT RASS, H.; PINEL, C.; BESSON, M.; PERU, G.; LEGER, B.; RIO, S.; MONFLIER, E.; PONCHEL, A. Evaluation of surface properties and pore structure of carbon on the activity of supported Ru catalysts in the aqueous-phase aerobic oxidation of HMF to FDCA. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 206–219, 2015.

KOMPANETS, M. O.; KUSHCH, O. V.; LITVINOV, Y. E.; PLIEKHOV, O. L.; NOVIKOVA, K. V.; NOVOKHATKO, A. O.; SHENDRIK, A. N.; VASILYEV, A. V.; OPEIDA, I. O. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide. **Catalysis Communications**, v. 57, p. 60–63, 2014.

LANZA, R.; JÄRÅS, S. G.; CANU, P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 57–67, 2007.

LANZAFAME, P.; CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis for biomass and CO₂ use through solar energy: Opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7562–7580, 2014.

LATSUZBAIA, R.; BISSELINK, R.; ANASTASOPOL, A.; VAN DER MEER, H.; VAN HECK, R.; YAGÜE, M. S.; ZIJLSTRA, M.; ROELANDS, M.; CROCKATT, M.; GOETHEER, E.; GILING, E. Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 611–626, 2018.

LI, Q.; WANG, H.; TIAN, Z.; WENG, Y.; WANG, C.; MA, J.; ZHU, C.; LI, W.; LIU, Q.; MA, L. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au/CeO₂ catalysts: The morphology effect of CeO₂. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 7, p. 1570–1580, 2019.

LIGUORI, F.; BARBARO, P.; CALISI, N. Continuous-Flow Oxidation of HMF to FDCA by Resin-Supported Platinum Catalysts in Neat Water. **ChemSusChem**, v. 12, n. 12, p. 2558–2563, 2019.

LILGA, M. A.; HALLEN, R. T.; GRAY, M. Production of oxidized derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 15–18, p. 1264–1269, 2010.

LIU, B.; ZHANG, Z.; LV, K.; DENG, K.; DUAN, H. Efficient aerobic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran catalyzed by magnetic nanoparticle supported manganese oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 64–71, 2014.

LIU, X.; XIAO, J.; DING, H.; ZHONG, W.; XU, Q.; SU, S.; YIN, D. Catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over VO²⁺ and Cu²⁺ immobilized on amino functionalized SBA-15. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1315–1321, 2016.

LOLLI, A.; ALBONETTI, S.; UTILI, L.; AMADORI, R.; OSPITALI, F.; LUCARELLI, C.; CAVANI, F. Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 408–419, 2015.

LOLLI, A.; AMADORI, R.; LUCARELLI, C.; CUTRUFELLO, M. G.; ROMBI, E.; CAVANI, F.; ALBONETTI, S. Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 466–475, 2016.

LU, X.; ZHAO, H.; FENG, W.; JI, P. A non-precious metal promoting the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 1–10, 2017.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C.; FÍGOLI, N. S. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 210, n. 3–4, p. 222–230, 2003.

MCCUE, A. J.; MCRITCHIE, C. J.; SHEPHERD, A. M.; ANDERSON, J. A. Cu/Al₂O₃ catalysts modified with Pd for selective acetylene hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 127–135, 2014.

MORONE, A.; APTE, M.; PANDEY, R. A. Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 548–565, 2015.

MOTAGAMWALA, A. H.; WON, W.; SENER, C.; ALONSO, D. M.; MARAVELIAS, C. T.; DUMESIC, J. A. Toward biomass-derived renewable plastics: Production of 2,5-furandicarboxylic acid from fructose. **Science Advances**, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2018.

MOTAGAMWALA, A. H.; HUANG, K.; MARAVELIAS, C. T.; DUMESIC, J. A. Solvent system for effective near-term production of hydroxymethylfurfural (HMF) with potential for long-term process improvement. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 7, p. 2212–2222, 2019.

NEAȚU, F.; PETREA, N.; PETRE, R.; SOMOGHI, V.; FLOREA, M.; PARVULESCU, V. I. Oxidation of 5-hydroxymethyl furfural to 2,5-diformylfuran in aqueous media over heterogeneous manganese based catalysts. **Catalysis Today**, v. 278, p. 66–73, 2016a.

NEAȚU, F.; MARIN, R. S.; FLOREA, M.; PETREA, N.; PAVEL, O. D.; PÂRVULESCU, V. I. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over non-precious metal heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 751–757, 2016b.

NIE, J.; XIE, J.; LIU, H. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on supported Ru catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 83–91, 2013.

OKAL, J.; ZAWADZKI, M.; KEPÍŃSKI, L.; KRAJCZYK, L.; TYLUS, W. The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/ γ -alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 319, p. 202–209, 2007.

OKAL, J. Characterization and thermal stability of ruthenium nanoparticles supported on γ -alumina. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 6, p. 508–512, 2010.

PAL, P.; SARAVANAMURUGAN, S. Recent Advances in the Development of 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation with Base (Nonprecious)-Metal-Containing Catalysts. **ChemSusChem**, v. 12, n. 1, p. 145–163, 2019.

PASINI, T.; PICCININI, M.; BLOSI, M.; BONELLI, R.; ALBONETTI, S.; DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; SANKAR, M.; HE, Q.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J.; CAVANI, F. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2091–2099, 2011.

PATEL, A.; SHUKLA, P.; CHEN, J.; RUFFORD, T. E.; WANG, S.; RUDOLPH, V.; ZHU, Z. Structural sensitivity of mesoporous alumina for copper catalyst loading used for NO reduction in presence of CO. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 101, p. 27–43, 2015.

PUTRAKUMAR, B.; NAGARAJU, N.; KUMAR, V. P.; CHARY, K. V. R. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 250, p. 209–217, 2015.

QI, C.; ZHENG, Y.; LIN, H.; SU, H.; SUN, X.; SUN, L. CO oxidation over gold catalysts supported on CuO/Cu₂O both in O₂-rich and H₂-rich streams: Necessity of copper oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 253, n. November 2018, p. 160–169, 2019.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems. **Applied Catalysis A, General**, v. 126, n. 2, p. 257–271, 1995.

SAHA, B.; DUTTA, S.; ABU-OMAR, M. M. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 79–81, 2012.

SAHU, R.; DHEPE, P. L. Synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid by the aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over supported metal catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 112, n. 1, p. 173–187, 2014.

SCHADE, O. R.; DANNECKER, P. K.; KALZ, K. F.; STEINBACH, D.; MEIER, M. A. R.; GRUNWALDT, J. D. Direct Catalytic Route to Biomass-Derived 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Use as Monomer in a Multicomponent Polymerization. **ACS Omega**, v. 4, n. 16, p. 16972–16979, 2019.

SERRANO-RUIZ, J. C.; LUQUE, R.; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A. Continuous-Flow Processes in Heterogeneously Catalyzed Transformations of Biomass Derivatives into Fuels and Chemicals. **Challenges**, v. 3, n. 2, p. 114–132, 2012.

SHEN, L.; ZHANG, C.; LIU, Y. Meso-macroporous Al₂O₃ supported Ru catalysts for CO preferential oxidation in hydrogen-rich gases. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 653–660, 2012.

SI, Z.; ZHANG, X.; ZUO, M.; WANG, T.; SUN, Y.; TANG, X.; ZENG, X.; LIN, L. Selective oxidation of 5-formyloxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid with Ru/C in water solution. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 2, p. 224–230, 2020.

SIANKEVICH, S.; SAVOGLIDIS, G.; FEI, Z.; LAURENCZY, G.; ALEXANDER, D. T. L.; YAN, N.; DYSON, P. J. A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. **Journal of Catalysis**, v. 315, p. 67–74, 2014.

SIYO, B.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; POHL, M. M.; LANGER, P.; STEINFELDT, N. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 478, p. 107–116, 2014.

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

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

VENTURA, M.; DIBENEDETTO, A.; ARESTA, M. Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water. **Inorganica Chimica Acta**, v. 470, p. 11–21, 2018.

VINKE, P.; VAN DER POEL, W.; VAN BEKKUM, H. On the oxygen tolerance of noble metal catalysts in liquid phase alcohol oxidations the influence of the support on catalyst deactivation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 59, n. C, p. 385–394, 1991.

VUYYURU, K. R.; STRASSER, P. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 144–154, 2012.

WETTSTEIN, S. G.; MARTIN ALONSO, D.; GÜRBÜZ, E. I.; DUMESIC, J. A. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 218–224, 2012.

WANG, H.; FAN, W.; HE, Y.; WANG, J.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Selective oxidation of alcohols to aldehydes/ketones over copper oxide-supported gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 299, p 10-19; 2013.

WANG Y; YU K.; LEI D.; SI W.; FENG Y.; LOU L.; LIU S. Basicity-Tuned Hydrotalcite-Supported Pd Catalysts for Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural under Mild Conditions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v.4, n. 9, p. 4752-4671, 2016.

XIA, H.; AN, J.; HONG, M.; XU, S.; ZHANG, L.; ZUO, S. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-difurancarboxylic acid over Pd-Au nanoparticles supported on Mg-Al hydrotalcite. **Catalysis Today**, v. 319, n. May, p. 113–120, 2019.

XIE, J.; NIE, J.; LIU, H. Aqueous-phase selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on Ru/C in the presence of base. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 6, p. 937–944, 2014.

YADAV, G. D.; SHARMA, R. V. Biomass derived chemicals: Environmentally benign process for oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran by using nano-fibrous Ag-OMS-2-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 293–301, 2014.

YANG, J. S.; JUNG, W. Y.; LEE, G. D.; PARK, S. S.; HONG, S. S. Effect of pretreatment conditions on the catalytic activity of benzene combustion over SBA-15-supported copper oxides. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7–10, p. 543–549, 2010.

YANG, J.; YU, H.; WANG, Y.; QI, F.; LIU, H.; LOU, L. L.; YU, K.; ZHOU, W.; LIU, S. Effect of the oxygen coordination environment of Ca-Mn oxides on the catalytic performance of Pd supported catalysts for aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 23, p. 6659–6668, 2019.

YI, G.; TEONG, S. P.; ZHANG, Y. Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Ru/C catalyst. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 979–983, 2016.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; PENG, C.; SHI, J.; WANG, Q.; HE, L.; SHI, L. Enhanced activity and stability of copper oxide/ γ -alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: Critical roles of cerium incorporation. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 981–988, 2018.

ZHANG, Z.; DENG, K. Recent Advances in the Catalytic Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Derivatives. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6529–6544, 2015.

ZHENG, L.; ZHAO, J.; DU, Z.; ZONG, B.; LIU, H. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on Ru/C catalysts. **Science China Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 950–957, 2017.

ZHOU, X. HAI; SONG, K. HE; LI, Z. HUAN; KANG, W. MIN; REN, H. RU; SU, K. MEI; ZHANG, M. LIANG; CHENG, B. WEN. The excellent catalyst support of Al₂O₃ fibers with needle-like mullite structure and HMF oxidation into FDCA over CuO/Al₂O₃ fibers. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 2330–2337, 2019.

ZOPE, B. N.; DAVIS, S. E.; DAVIS, R. J. Influence of reaction conditions on diacid formation during Au-catalyzed oxidation of glycerol and hydroxymethylfurfural. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 1–2, p. 24–32, 2012.