

Rota sustentável *one-pot* em cascata para a conversão de D-frutose em 5-etoximetilfurfural

Gabriel A. D. Castro (PQ)*¹ e Sergio A. Fernandes (PQ)¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. *gabriel.a.castro@ufv.br

RESUMO

O 5-etoximetilfurfural (EMF) é um potencial biocombustível e aditivo para combustíveis, que pode ser preparado a partir de matérias-primas renováveis. Por exemplo, ele pode ser sintetizado pela eterificação do 5-hidroximetilfurfural (HMF) com etanol. No entanto, é mais interessante sintetizá-lo diretamente de hexoses, como a D-frutose. Diante disso, neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia baseada em uma reação *one-pot* em cascata, que permite a obtenção direta de EMF a partir da D-frutose, eliminando etapas de purificação dos compostos. A reação foi conduzida sob irradiação por micro-ondas (IMO), utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (CX4SO₃H) como organocatalisador (1,0 mol%) e aquecendo a 140 °C por 20 min uma mistura de etanol e D-frutose, obtendo o EMF com 88% de rendimento.

Palavras-chave: Sustentabilidade, Biomassa, Biorrefinaria, Reação tandem, Biocombustíveis.

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis tem impulsionado a busca por combustíveis alternativos, especialmente aqueles derivados de matérias-primas renováveis, como as biomassas (1). Nesse contexto, o 5-etoximetilfurfural (EMF) vem se destacando, pois é considerado um biocombustível promissor e aditivo potencial para combustíveis. Tal interesse nessa substância se deve, principalmente, às suas propriedades físico-químicas favoráveis, como sua alta densidade de energia (30,3 MJ L⁻¹), que é superior à do etanol (23,5 MJ L⁻¹) e comparável à da gasolina (31,1 MJ L⁻¹) e do diesel (33,6 MJ L⁻¹) (2). Além disso, o EMF possui elevada estabilidade à oxidação, baixa toxicidade e promove a emissão reduzida de fuligem, NO_x e SO_x (2).

Tradicionalmente, o EMF é sintetizado por meio da eterificação, catalisada por ácidos, do 5-hidroximetilfurfural (HMF) com etanol, (Figura 1, Rota I) (2). Entretanto, rotas sintéticas mais recentes vêm sendo desenvolvidas utilizando carboidratos – como a D-frutose – como matérias-primas.

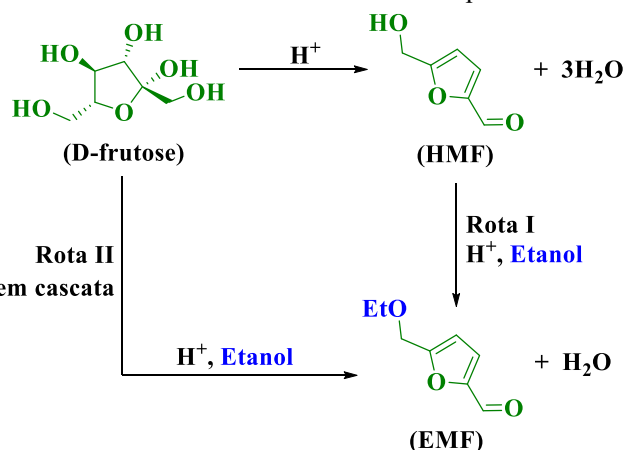


Figura 1. Síntese do EMF via: Rota I) em etapas, Rota II) reação em cascata.

Nesses casos, empregam-se reações em cascata e processos *one-pot* (Figura 1, Rota II), nos quais o carboidrato é inicialmente desidratado na presença de um catalisador ácido, formando HMF. Na sequência, o HMF reage com etanol, resultando na formação do EMF. Essa abordagem integrada permite eliminar etapas intermediárias de síntese e purificação, reduzindo o consumo de reagentes e solventes, o tempo de reação e a geração de resíduos (2, 3)

Diante do exposto, o presente estudo investigou a síntese em cascata e *one-pot* do EMF, empregando a D-frutose como substrato e o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno como catalisador (CX4SO₃H) (4).

Experimental

Processo geral para conversão da D-frutose em EMF

Em cada experimento, foram adicionados a um tubo próprio para uso em reator de irradiação de micro-ondas (IMO) 0,25 mmol de D-frutose, 1,00 mL de etanol e o CX4SO₃H. Esta mistura foi levada ao reator IMO, onde foi submetida às condições estudadas, sob agitação. Para a quantificação do EMF e outros produtos formados, após cada experimento o etanol foi evaporado em rotaevaporador, sob pressão reduzida. Em seguida, foram adicionados 2,00 mL de acetato de etila a mistura que restou no tubo, promovendo a precipitação do catalisador. Essa mistura foi centrifugada, e o sobrenadante separado, sendo a água removida empregando sulfato de sódio anidro. Em seguida, a mistura foi filtrada e o líquido transferido para balão volumétrico de 5,00 mL, que teve o volume aferido com acetato de etila. Para análise por cromatografia gasosa, alíquotas de 200 µL dessa solução foram misturadas com 800 µL de uma solução de 1,3,5-trimetoxibenzeno (1,25 mg mL⁻¹). Os produtos foram quantificados por curva de calibração externa com padrão interno.



Resultados e Discussão

A otimização das condições reacionais para a obtenção de EMF foi iniciada pela avaliação do tempo de reação, mantendo-se constantes os demais parâmetros: 140 °C, 1,0 mol% de CX4SO₃H, 0,25 mmol de D-frutose e 1,00 mL de etanol. Na **Figura 2** é possível observar os rendimentos dos produtos ao longo do tempo. Observa-se que os rendimentos de HMF e EMF aumentam até 5 min. A partir desse ponto, o rendimento de HMF passa a decrescer devido à ocorrência da reação de eterificação com etanol, enquanto o de EMF continua crescendo até atingir um rendimento máximo de 88% em 20 min.

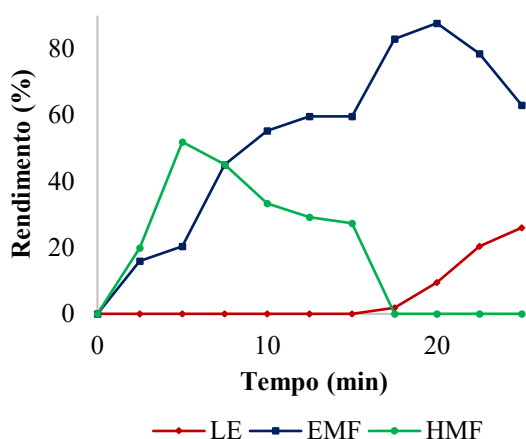


Figura 2. Distribuição de produtos de reação ao longo do tempo.

A partir dos 15 min, nota-se a formação de levulinato de etila (LE), cujo rendimento aumenta gradualmente. Esse produto é formado por meio da hidrólise do anel furânico do EMF, resultando em sua abertura e a formação de ácido fórmico (AF) como coproduto (5) (**Figura 3**). Isso explica a queda no rendimento de EMF observada após 20 min de reação (**Figura 2**).

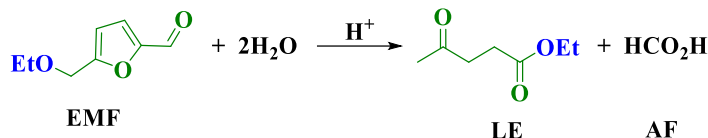


Figura 3. Formação do LE e AF pela hidrólise do EMF.

Considerando que o melhor rendimento do EMF foi alcançado em 20 min, foi avaliado, em seguida, os efeitos da temperatura e da quantidade de catalisador na reação. Ao final desses experimentos, concluiu-se que as condições ideais para a síntese de EMF são aquecimento a 140 °C por 20 min, utilizando 1,0 mol% de CX4SO₃H. Nessas condições, não foi detectada a presença de HMF, e o subproduto LE foi obtido com rendimento de 9%.

Outros ácidos de Brønsted foram avaliados quanto ao seu desempenho catalítico na reação e comparados com os resultados obtidos para o CX4SO₃H (**Figura 4**). Para permitir uma comparação justa, foram utilizadas quantidades equivalentes deles em termos de hidrogênios ionizáveis.

Foram avaliados os ácidos *p*-sulfônico calix[6]areno (CX6SO₃H), *p*-hidroxibenzenossulfônico (PHSA), *p*-toluenossulfônico (PTSA) e o ácido sulfúrico. Para todos esses ácidos, foi observada uma diminuição no rendimento de EMF (**Figura 4**), inclusive para o CX6SO₃H (72%). O PHSA e o ácido sulfúrico resultaram em rendimentos de EMF de 82 e 62%, respectivamente, acompanhados de aumento na formação do subproduto LE, com 18 e 37% de rendimento. Já com PTSA levou a 71% de EMF e 8% de LE (**Figura 4**).

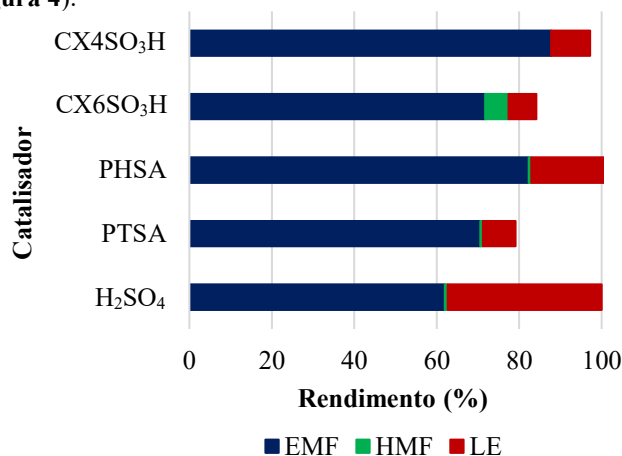


Figura 4. Avaliação de outros ácidos como catalisadores.

Conclusões

Neste trabalho, o EMF foi obtido diretamente da D-frutose, com rendimento de 88%, por meio de uma metodologia *one-pot* eficiente. A reação ocorre em cascata, sem necessidade de adição de novos reagentes ao longo do processo. Entre as principais vantagens dessa abordagem, destacam-se o uso de um catalisador não tóxico, tempo de reação reduzido, sistema de aquecimento eficiente, ausência de metais tóxicos e conformidade com os princípios da Química Verde.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq, CAPES, FAPEMIG, Finep, Departamento de Química – UFV e UFV.

Referências

- Mujtaba, M., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S. M., Medeiros, G. A. De, Pereira, A. d. E. S., Mancini, S. D., Lipponen, J., Vilaplana, F. *J. Cleaner. Prod.*, **2023**, 402, 136815.
- Raveendra, G., Sadanandam, G., Mitta, H. N. Lingaiah, Boddula, R., Kannapu, H. P. R., Perupogu, V., Pasupuleti, S. N. R. *Waste. Biomass. Valor.*, **2024**, 15, 4557–4581.
- Liu, H., Tang, X., Hao, W., Zeng, X., Sun, Y., Lei, T., Lin, L. *J. Energy Chem.*, **2018**, 27 (2), 375–380.
- Castro, G. A. D., Fernandes, S. A. *React. Chem. Eng.* **2023**, 8, 220–228
- Viil, I., Bredihhin, A., Mäeorg, U., Vares, L. *RSC Adv.*, **2014**, 4 (11), 5689–5693.