



M 2023

**U. PORTO**  
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

# VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE MELAÇO DE AÇÚCAR EM BIOCOMBUSTÍVEL E PRECURSOR BIOPLÁSTICO

**MÁRCIA VERÓNICA NUNES BARROS**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Mestrado em Engenharia Química

## *Valorização de resíduos de melação de açúcar em biocombustível e precursor bioplástico*

### Dissertação de Mestrado

de

Márcia Verónica Nunes Barros

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

RAR Açúcar / LSRE-LCM



LABORATÓRIO ASSOCIADO  
LABORATÓRIO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E REACÇÃO  
LABORATÓRIO DE CATALISE E MATERIAIS



Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



REPÚBLICA  
PORTUGUESA

Orientador na FEUP: Dra. Katarzyna Morawa Eblagon

Coorientador na FEUP: Prof. Dr. M. Fernando R. Pereira

Coordenador na RAR açúcar: Eng. José Chorão



DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA

julho de 2023

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à Dra. Katarzyna Morawa Eblagon e ao Prof. Dr. M. Fernando R. Pereira por toda a orientação que me deram ao longo do trabalho, assim como ao Eng. José Chorão pela sua disponibilidade e conhecimento passado. Para além disso, agradeço ainda a todos os investigadores e estudantes que ao longo deste trabalho contribuíram para que eu ultrapassasse as minhas dificuldades.

Quero ainda agradecer a todos professores que, durante 5 anos, me deram todo o apoio necessário para que conseguisse chegar aqui. De igual modo, agradeço aos amigos que me acompanharam nesta caminhada e a tornaram mais leve.

Por fim, devo agradecer particularmente aos meus pais, Fátima e Augusto. Obrigada por toda a ajuda nos momentos mais difíceis e por todas as vitórias que celebraram comigo. O vosso apoio foi e é muito importante.

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

## Resumo

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é uma das moléculas plataforma mais importantes, podendo ser convertido em polímeros, fármacos, produtos químicos e precursores de biocombustíveis. Apesar de poder ser produzido a partir de açúcares, como a sacarose, frutose e glucose, a abordagem mais recente consiste em usar resíduos industriais, como o melaço de cana-de-açúcar. Assim, o presente trabalho visa maximizar o rendimento obtido na conversão de melaço de cana-de-açúcar em HMF e, para tal, recorreu-se ao pré-tratamento do substrato e à otimização do sistema catalítico. A produção de HMF a partir do melaço de cana-de-açúcar em meio aquoso foi estudada na ausência e na presença de catalisador. A conversão de melaço a HMF é uma abordagem recente e complexa e, por isso, ainda está em desenvolvimento. Este processo envolve várias etapas, como a hidrólise da sacarose, a isomerização da glucose e, finalmente, a desidratação da frutose em HMF, podendo ainda ocorrer reações indesejáveis, como a formação de *humins*. Enquanto a reação de isomerização é catalisada por centros ácidos Lewis, a desidratação é catalisada por centros ácidos Brønsted e a formação de *humins* é catalisada por ambos. Apesar de ser constituído por cerca de 50 % de açúcares, o melaço contém impurezas, como corantes e sais metálicos. Assim, foram testados diversos pré-tratamentos, como tratamentos físicos, com recurso a ácidos e de adsorção, de forma a evitar a adsorção de compostos de elevado peso molecular nos catalisadores e diminuir a ocorrência de reações secundárias. Destes pré-tratamentos, pode destacar-se o tratamento com carvão ativado (CA) como o mais eficiente, dado ter sido alcançada uma boa remoção de corantes (p.e. melanoidinas), compostos orgânicos e elementos inorgânicos (p.e. cálcio). Contudo, verificou-se ainda que estes tratamentos levam a perdas de açúcares elevadas (40 %). De seguida, foi avaliado o desempenho de 13 catalisadores, entre os quais catalisadores bifuncionais, Brønsted e Lewis. Em suma, concluiu-se que o catalisador mais promissor é o HKUST-1 (bifuncional), tendo sido obtido um rendimento e uma seletividade de 22 % e 34 %, respetivamente, para uma reação de 30 min a 180 °C. Por sua vez, o catalisador Cstarch\_SO<sub>3</sub>H (Brønsted) conduziu a um rendimento de 9 % e a uma seletividade de 14 %, através de uma reação de 20 min à mesma temperatura. Estes catalisadores foram testados em melaço tratado, e verificou-se que as soluções tratadas com CA apresentavam rendimentos superiores aos restantes, tendo sido obtido um máximo de 29 % para uma reação de 30 min a 180 °C, na presença de HKUST-1. Por fim, otimizou-se a reação através da adição simultânea destes dois catalisadores. Partindo da solução tratada com CA, obteve-se um rendimento de 31 % e uma seletividade de 52 % através de uma reação de 30 min a 180 °C, em oposição ao rendimento de 12 % e à seletividade de 15 % obtidos para uma reação com melaço não tratado e Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, nas mesmas condições.

**Palavras Chave (Tema):** 5-hidroximetilfurfural (HMF); melaço de cana-de-açúcar; pré-tratamento; biomassa; catalisador à base de carbono



## Abstract

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is one of the most important platform chemicals today, as it can be further converted into polymers, pharmaceuticals, chemicals, and biofuel precursors. Although it can be produced from sugars, such as sucrose, fructose and glucose, the most recent approach is to use industrial waste such as sugarcane molasses. Thus, the present work aims to maximize the yield obtained in valorization of sugarcane molasses into HMF, focusing on the purification of the substrate and optimization of the catalytic system. The production of HMF from sugarcane molasses in aqueous medium was studied in the absence and presence of a catalyst. The one-pot production of HMF from sugarcane molasses is a recent and highly challenging process that still remains under development. This is due to the fact that it involves several steps, namely the hydrolysis of sucrose, the isomerization of glucose, and finally the dehydration of fructose to HMF. Besides, this process also involves side reactions such as *humins* formation. While the isomerization reaction is catalyzed by Lewis acid sites, the dehydration is catalyzed by Brønsted acid sites and the formation of *humins* is catalyzed by both. Molasses contains 50 % of sugars, and other impurities such as colorants and metal salts. Thus, several purification treatments were studied including physical, acid and adsorption treatments, in order to avoid the adsorption of high molecular weight compounds on the catalysts and to decrease secondary reactions. It was found that the best results were obtained by adsorption treatment using activated carbon (AC) due to the efficient removal of colorants (e.g., melanoidins), organic compounds and inorganic elements (e.g., calcium). However, these treatments were also found to cause large losses of sugars (40 %). Next, the performance of 13 catalysts was evaluated, which differed in the type of active sites and included bifunctional, Brønsted and Lewis catalysts. The results demonstrated that the most promising catalyst is HKUST-1 (bifunctional), with a maximum HMF yield of 22 % and selectivity of 34 %, respectively, obtained in a 30-minute reaction at 180 °C. In comparison, Cstarch\_SO<sub>3</sub>H (Brønsted) achieved an HMF yield of only 9 % with a selectivity of 14 %, in a 20-minute reaction at the same temperature. These catalysts were further tested using purified sugarcane molasses, and it was found that the solutions treated with AC showed the highest yield of HMF, taking a value of 29 % for a 30-minute reaction at 180 °C and in the presence of HKUST-1. Finally, the yield of HMF was optimized by a simultaneous addition of these two catalysts. Thus, using molasses treated with AC, a maximum HMF yield of 31 % and a selectivity of 52 % were obtained through a 30-minute reaction at 180 °C, as compared to only 12 % yield and 15 % selectivity to HMF measured for a reaction with non-treated molasses and Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, under the same conditions.

## Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Márcia Barros

*Porto, 02 de julho de 2023*

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos da autora para o Trabalho	3
1.4	Organização da Dissertação	3
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte</b>	<b>1</b>
2.1	HMF e a sua relevância	1
2.2	Produção de HMF	2
2.2.1	Formação de <i>humins</i>	3
2.3	Melão como substrato para a produção de HMF	4
2.3.1	Métodos de pré-tratamento do melão	5
2.4	Influência do solvente	6
2.5	Sistemas catalíticos	8
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>10</b>
3.1	Reagentes	10
3.2	Pré-tratamento do melão	10
3.2.1	Pré-tratamentos físicos	10
3.2.2	Pré-tratamentos com ácidos	10
3.2.3	Pré-tratamentos de adsorção	11
3.3	Caracterização do melão	11
3.3.1	Quantificação de açúcares e de HMF	11
3.3.2	Análise da cor	11
3.3.3	Determinação do carbono orgânico total	12
3.3.4	Quantificação de cinzas	12
3.3.5	Quantificação de elementos inorgânicos	12
3.4	Catalisadores	12
3.5	Conversão dos açúcares a HMF	13

3.6	<b>Análise dos produtos</b> .....	13
4	<b>Resultados e Discussão</b> .....	14
4.1	<b>Caracterização do melação</b> .....	14
4.1.1	Quantificação de açúcares e de HMF .....	14
4.1.2	Análise da cor.....	15
4.1.3	Determinação do carbono orgânico total.....	17
4.1.4	Quantificação de cinzas.....	17
4.1.5	Quantificação de compostos inorgânicos .....	18
4.2	<b>Linha base da reação de conversão de melação a HMF</b> .....	19
4.3	<b>Teste de diferentes catalisadores</b> .....	21
4.4	<b>Efeito do pré-tratamento no rendimento e na seletividade de HMF</b> .....	26
4.4.1	Conversão autocatalítica de melação a HMF .....	26
4.4.2	Conversão de melação a HMF catalisada por Cstarch_SO <sub>3</sub> H .....	27
4.4.3	Conversão de melação a HMF catalisada por HKUST-1 .....	32
4.4.4	Conversão de melação a HMF catalisada simultaneamente por HKUST-1 e Cstarch_SO <sub>3</sub> H ..	35
5	<b>Conclusões</b> .....	40
6	<b>Avaliação do trabalho realizado</b> .....	41
6.1	<b>Objetivos Realizados</b> .....	41
6.2	<b>Apreciação Final</b> .....	41
7	<b>Referências</b> .....	42
	<b>Apêndice A - Avaliação da cor</b> .....	47
	<b>Apêndice B - Remoção de elementos inorgânicos presentes nas cinzas</b> .....	48
	<b>Apêndice C - Teste de cloretos metálicos</b> .....	51
	<b>Apêndice D - Conversão autocatalítica de melação tratado a HMF</b> .....	52
	<b>Apêndice E - Influência da diminuição da temperatura</b> .....	56

## Lista de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura química do HMF. ....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. Conversão de HMF nos seus derivados. ....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 3. Esquema da reação para a produção de HMF (Adaptado de Qi et al. (2018)). ....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 4. Variação da concentração de açúcar devido a cada pré-tratamento aplicado. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 5. Variação da concentração de açúcar ao longo de 2 semanas de armazenamento.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6. Remoção de cor conseguida por cada pré-tratamento (420 nm).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7. Redução da quantidade de melanoidinas conseguida por cada pré-tratamento (282 nm).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 8. Quantidade de compostos orgânicos em cada solução de melão. ....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9. Teor de cinzas em cada solução de melão. ....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10. Quantidade de (a) cálcio e (b) magnésio em cada uma das soluções analisadas. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 11. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão autocatalítica de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para a conversão autocatalítica de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 13. Teste de diferentes catalisadores na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples (T = 180 °C; t = 30 min; C/S = 0,2).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 14. Teste de diferentes catalisadores na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples (T = 180 °C; t = 20 min; C/S = 0,2).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 15. Teste de diferentes MOFs na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples (T = 180 °C; C/S = 0,2).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16. Teste de diferentes cloretos metálicos na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples (T = 180 °C; C/S = 0,02). ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 17. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para a conversão autocatalítica de melão a HMF, com a solução aquecida, centrifugada e tratada com CA - M_aquec_centra_CA (T = 180 °C).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 18. Remoção de elementos inorgânicos da solução de melão não tratada - M_simples - por Cstarch_SO3H durante a reação (T = 180 °C; t = 20 min; C/S = 0,2). ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 19. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, partindo de cada uma das soluções preparadas e através de reações de 20 min a 180 °C e na presença de Cstarch_SO3H.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 20. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, na presença de Cstarch_SO3H. usando a solução (a) não tratada - M_simples, (b) centrifugada e tratada com CA -</i>	

<i>M_centra_CA e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA M_aquec_centra_CA (T = 180 °C; C/S = 0,2).</i> .....	29
<i>Figura 21. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) M_simples, (b) M_centra_CA e (c) M_aquec_centra_CA a 180 °C e na presença de Cstarch_SO<sub>3</sub>H. ....</i>	30
<i>Figura 22. Determinação da influência da concentração inicial de melão (M_simples; Cstarch_SO<sub>3</sub>H; T = 180 °C; t = 20 min; C/S = 0,2).</i> .....	31
<i>Figura 23. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, na presença de HKUST-1. usando a solução (a) não tratada - M_simples, (b) centrifugada e tratada com CA - M_centra_CA e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA M_aquec_centra_CA (T = 180 °C; C/S = 0,2).</i> .....	33
<i>Figura 24. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) M_simples, (b) M_centra_CA e (c) M_aquec_centra_CA a 180 °C e na presença de HKUST-1. ....</i>	34
<i>Figura 25. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, na presença de Cstarch_SO<sub>3</sub>H e HKUST-1. usando a solução (a) não tratada - M_simples, (b) centrifugada e tratada com CA - M_centra_CA e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA M_aquec_centra_CA (T = 180 °C; C/S = 0,2).</i> .....	36
<i>Figura 26. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) M_simples, (b) M_centra_CA e (c) M_aquec_centra_CA a 180 °C e na presença de Cstarch_SO<sub>3</sub>H e HKUST-1.....</i>	37
<i>Figura A. 1. Cor da solução M_simples.....</i>	47
<i>Figura A. 2. Cor das soluções M_centra, M_centra_HCl e M_centra_HCOOH (da esquerda para a direita).</i> .....	47
<i>Figura A. 3. Cor das soluções M_aquec, M_aquec_centra, M_aquec_centra_HCl e M_aquec_centra_HCOOH (da esquerda para a direita).....</i>	47
<i>Figura A. 4. Cor das soluções M_centra_XC, M_aquec_centra_XC, M_centra_CA e M_aquec_centra_CA (da esquerda para a direita).....</i>	47
<i>Figura B. 1. Quantidade de (a) ferro, (b) cobre, (c) alumínio, (d) manganês, (e) zinco, (f) crômio e (g) chumbo em cada uma das soluções analisadas.....</i>	50
<i>Figura C. 1. Teste de diferentes cloretos metálicos na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada - M_simples (T = 180 °C; C/S = 0,2).....</i>	51
<i>Figura D. 1. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reações, a 180 °C, com (a) M_centra, (b) M_aquec, (c) M_aquec_centra, (d) M_centra_HCl, (e) M_centra_HCOOH, (f) M_aquec_centra_HCl, (g) M_aquec_centra_HCOOH, (h) M_centra_CA, (i) M_centra_XC e (j) M_aquec_centra_XC.....</i>	55
<i>Figura E. 1. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com M_simples a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch_SO<sub>3</sub>H.....</i>	56

*Figura E. 2. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com M\_simples a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. .... 57*

*Figura E. 3. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com M\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. .... 58*

*Figura E. 4. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com M\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. .... 59*

*Figura E. 5. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com M\_aquec\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. .... 60*

*Figura E. 6. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com M\_aquec\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. .... 61*

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Composição média do melão de cana-de-açúcar (Qi et al., 2018).</i> .....	5
<i>Tabela 2. Catalisadores usados na conversão de carboidratos em HMF.</i> .....	8
<i>Tabela 3. Concentração de diferentes elementos em M_simples.</i> .....	18
<i>Tabela 4. Variação da concentração de cobre presente na solução M_simples, após uma reação com HKUST-1, a 180 °C durante 30 min.</i> .....	35
<i>Tabela 5. Resumo do trabalho realizado.</i> .....	38

# Notação e Glossário

C/S razão entre catalisador e sacarose

## *Lista de Siglas*

CA	carvão ativado
DHMF	2,5-di(hidroximetil)furano
DMF	2,5-dimetilfurano
DMSO	sulfóxido de dimetilo
FDCA	2,5-furanodicarboxílico
HMF	5-hidroximetilfurfural
HTC	carbonização hidrotérmica
GVL	$\gamma$ -valerolactona
MIBK	metil isobutil cetona
MOFs	estruturas orgânicas metálicas
TBP	2-terc-butilfenol
THF	tetrahidrofurano
XC	xerogel de carbono



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, a par com as crescentes preocupações ambientais, leva à procura de recursos sustentáveis capazes de substituir os derivados de petróleo (Wang et al., 2011). A biomassa lignocelulósica é a fonte de carbono renovável que existe em maior abundância no planeta e, uma vez que é rica em carbono, pode ser convertida em moléculas plataforma que, por sua vez, podem ser transformadas em produtos de valor acrescentado, nomeadamente combustíveis (Rezayan et al., 2022).

Atualmente, o 5-hidroximetilfurfural (HMF) é uma das moléculas plataforma mais importantes que podem ser produzidas a partir da biomassa, podendo ser usado na síntese de polímeros, fármacos, químicos e precursores de biocombustíveis (Chen et al., 2023). De entre estes produtos, podem destacar-se o 2,5-furandicarboxílico (FDCA), útil ao nível da síntese de polímeros, e o 2,5-dimetilfurano (DMF), que pode ser usado como combustível (Weingarten et al., 2014). A produção em larga escala de HMF está limitada pela ausência de processos eficientes, pelo que ainda está em fase de estudo e de otimização (Qi et al., 2018). Ainda assim, existem alguns casos de sucesso, como é o caso AVA Biochem.

O HMF pode ser produzido a partir de açúcares, tais como a sacarose, a frutose e a glucose, sendo a frutose preferencial (Bounoukta et al., 2021). Para uma produção sustentável do HMF, a matéria-prima deve ser barata e abundante (Torres et al., 2010). Deste modo, a sacarose torna-se numa matéria-prima promissora, uma vez que tem baixo custo, é facilmente hidrolisada em glucose e em frutose e existe em abundância, nomeadamente no melaço de cana-de-açúcar (Tian et al., 2021). A produção de HMF a partir de melaço é um processo que está em desenvolvimento e, por isso, ainda foram feitos poucos estudos, tendo já sido relatada na literatura por Gomes et al. (2017), Howard et al. (2018) e Tian et al. (2021).

O melaço é um produto secundário da indústria açucareira, resultante da cristalização da sacarose para a extração do açúcar (Palmonari et al., 2020). Por se tratar de um resíduo, o melaço pode tornar-se num poluente caso não seja devidamente descartado. Deste modo, a sua utilização como substrato para a produção de compostos de valor comercial permite a sua valorização, pelo que é possível solucionar o inconveniente associado ao seu descarte (Qi et al., 2018). Contudo, o uso de melaço de cana-de-açúcar como substrato para a produção de HMF acarreta a desvantagem de este possuir impurezas na sua composição, como compostos orgânicos e cinzas, que podem promover a ocorrência das reações secundárias, diminuindo assim o rendimento do processo (Li et al., 2017). Deste modo, torna-se relevante remover estas impurezas, recorrendo para isso a um pré-tratamento.

O mecanismo de produção de HMF a partir da sacarose envolve a sua hidrólise em glucose e frutose, sendo de seguida a glucose convertida em frutose, através de uma reação de isomerização. Por fim, a frutose é ainda desidratada a HMF (Tian et al., 2021). Considerando a sacarose e a glucose como os substratos mais atrativos para a produção de HMF, é necessário converter estes açúcares em frutose. Para tal, é requerida a presença de um catalisador, devendo este ser preferencialmente um catalisador bifuncional, ou seja, um catalisador com centros ácidos Brønsted, que atuam ao nível da hidrólise da sacarose e da desidratação da frutose, e com centros ácidos Lewis, que promovem a isomerização da glucose em frutose (Tian et al., 2021). Durante vários anos, foram estudados catalisadores homogêneos, como o HCl e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Contudo, os catalisadores heterogêneos têm vindo a ganhar uma maior importância, dado serem facilmente recuperados e reutilizados e não causarem corrosão nem resíduos ácidos (Qi et al., 2018). Como exemplos de catalisadores heterogêneos surgem os óxidos metálicos e catalisadores ácidos à base de carbono, sendo que estes últimos têm vindo cada vez mais a ganhar o interesse da comunidade científica, dado serem facilmente sintetizados e provirem de matérias-primas de baixo custo, tais como açúcares e hidratos de carbono (Wataniyakul et al., 2018).

Vários obstáculos têm sido encontrados na tentativa de produção de HMF a partir de carboidratos, nomeadamente a ocorrência de reações secundárias, como a formação de *humins* e a reidratação de HMF a ácido fórmico e a ácido levulínico, sendo esta última reação mais acentuada quando se usa água como solvente. Neste sentido, têm sido usados solventes orgânicos que, apesar de inibirem reações secundárias, têm um custo elevado, o que dificulta a sua aplicação na produção de HMF em grande escala (Wang et al., 2022). Para além disso, importa ainda mencionar que a solubilidade de açúcares em solventes orgânicos é baixa, pelo que é necessário diminuir a concentração inicial do substrato usado. Recentemente, têm sido usados sistemas bifásicos contendo água, que consistem em sistemas constituídos por um solvente de reação - água - e um solvente de extração - que extraí de imediato o HMF após a sua formação, limitando assim a ocorrência de reações secundárias (Qi et al., 2018).

## 1.2 Apresentação da Empresa

A RAR - Refinarias de Açúcar Reunidas, S.A. foi fundada em 1962, através da agregação de 9 unidades de refinação de açúcar do norte de Portugal. Cinco anos mais tarde, em 1967, entra em laboração, tendo uma capacidade de produção de 25 000 t/ano. Nesse mesmo ano, as vendas corresponderam a cerca de 11,78 % da produção do país (RAR Açúcar, 2023).

Até aos dias de hoje, a RAR é responsável pela refinação do açúcar, partindo de rama de cana-de-açúcar, que é o produto resultante da extração da sacarose da cana-de-açúcar. Assim, a RAR parte de um substrato com uma pureza de cerca de 99 % e obtém um produto final com

uma pureza de 99,9 %. Deste processo de refinação resulta o melação, matéria-prima do presente trabalho, que é vendido para ser incorporado em ração animal. Atualmente, a empresa possui uma capacidade produtiva de 160 000 t/ano e comercializa diversos tipos de açúcar, como branco, amarelo e mascavado (Grupo RAR, 2023).

### 1.3 Contributos da autora para o Trabalho

Este projeto começou em 2021 como uma colaboração entre o LSRE-LCM, RAR Açúcar e Adam Mickiewicz University (AMU), em Poznan. Os resultados catalíticos para melação sintético (mistura de sacarose, glucose e frutose) foram obtidos por Catarina Oliveira (Oliveira, C., 2022). Para além disso, todos os catalisadores testados neste trabalho foram fornecidos pela Dra. Katarzyna Morawa Eblagon e seus colaboradores da AMU. As amostras de MOFs foram cedidas por colaboradores externos da Wrocław University of Science and Technology. A autora deste trabalho preparou dois lotes adicionais do catalisador com melhor desempenho no trabalho anterior, abreviado como Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, de acordo com o procedimento fornecido pela orientadora. Por sua vez, os pré-tratamentos, a caracterização do melação tratado e não tratado, a otimização dos parâmetros da reação e o teste de diferentes catalisadores foram feitos pela autora deste trabalho.

### 1.4 Organização da Dissertação

No capítulo 2, encontra-se o estado da arte do melação e do HMF. Assim, é apresentada uma revisão bibliográfica da conversão de açúcares a HMF, assim como das várias estratégias implementadas com vista a aumentar o seu rendimento, nomeadamente no que diz respeito ao pré-tratamento da matéria-prima, sistemas catalíticos e solventes usados.

No capítulo 3, estão descritos todos os procedimentos experimentais realizados ao longo deste trabalho, bem como os reagentes, materiais e equipamentos usados.

No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo começa por apresentar uma caracterização do melação, tratado e não tratado. De seguida, é estudada a reação de conversão de melação de cana-de-açúcar a HMF, usando um reator micro-ondas e água pura como solvente. Neste ponto, foi avaliado o desempenho de diferentes catalisadores e identificados os melhores pré-tratamentos.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 HMF e a sua relevância

O HMF é constituído por três grupos funcionais: um grupo álcool, um aldeído e um furano, tal como apresentado na Figura 1. A presença destes grupos confere-lhe uma maior facilidade na conversão a uma grande diversidade de produtos (Howard et al., 2018). Assim sendo, o HMF é considerado como uma molécula plataforma com elevado interesse comercial, tendo sido identificado como um dos 10 principais produtos químicos de base biológica produzidos a partir de carboidratos de biorrefinaria pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos em 2010 e pela Rede de Biorrefinaria Lignocelulósica do Reino Unido (LBnet) em 2018 (Tian et al., 2021).

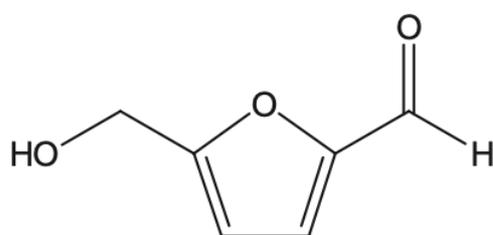


Figura 1. Estrutura química do HMF.

Os derivados do HMF, alguns deles apresentados na Figura 2, têm uma vasta gama de aplicações, tais como polímeros, fármacos, químicos e precursores de biocombustíveis (Chen et al., 2023). De entre estes derivados, podem destacar-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), com aplicação na síntese de polímeros como o politereftalato de etileno (PET), e o de 2,5-dimetilfurano (DMF), que é um biocombustível promissor (Weingarten et al., 2014). Para além disso, é ainda relatado na literatura a conversão de HMF a 2,5-di(hidroximetil)furano (DHMF), que constitui um importante bloco de construção na produção de espumas de poliuretano, e em 1,6-hexanodiol, um precursor polimérico (Bounoukta et al., 2021).

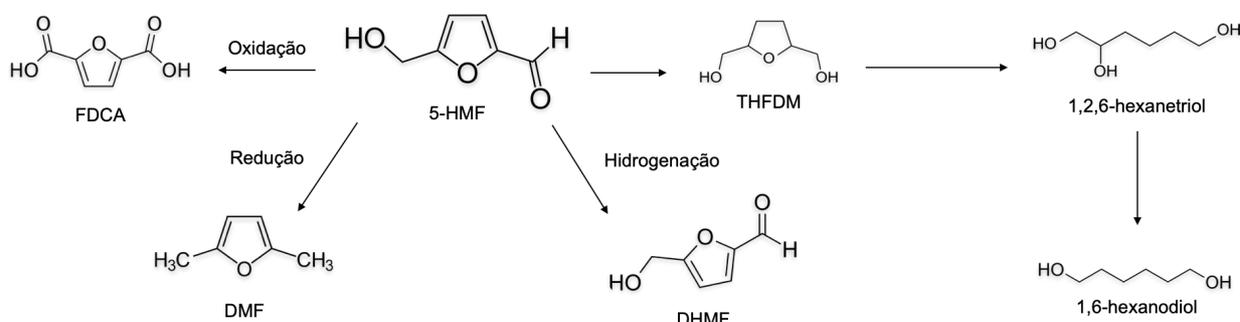


Figura 2. Conversão de HMF nos seus derivados.

Apesar das suas características atrativas, a produção de HMF em larga escala está limitada pela ausência de processos eficientes (Qi et al., 2018). Ainda assim, existem casos de sucesso, nomeadamente em Muttenz (Suíça). A produção em larga escala de HMF teve início nas instalações da Biochem-1, operada pela AVA Biochem. A empresa usa uma versão modificada do processo de carbonização hidrotérmica (HTC) para produzir HMF em quantidades industriais e de elevada qualidade. Numa primeira fase, começou com uma produção de cerca de 20 toneladas de HMF por ano e, atualmente, já é possível adquirir o produto com diferentes graus de pureza, incluindo  $\geq 99\%$  (Chemical Parks in Europe, 2014). A empresa destaca-se como líder na produção deste composto, estando ainda presente no mercado do FDCA, furano dicarboxílico metil éster (FDME), diformilfurano (DFF) e polietileno furanoato (PEF) (AVA Biochem, 2023).

Um outro caso de sucesso é a empresa holandesa Avantium, que desenvolve produtos sustentáveis derivados de materiais de base biológica, direcionando o seu desenvolvimento para o HMF e para o FDCA (Bio-based Industries Consortium, 2021). Em 2011, a Avantium foi pioneira ao construir uma planta piloto para a produção deste último composto. Primeiramente, a empresa converte açúcares em HMF e, de seguida, converte-o em FDCA, através de um processo de oxidação. Por fim, o FDCA é convertido em PEF, um polímero usado, por exemplo, em embalagens e têxteis (Avantium, 2023).

Por sua vez, Zhejiang Sugar Energy Technology Co., Ltd é uma empresa chinesa, fundada em 2017 na cidade de Ningbo (China). O seu foco reside na inovação de materiais de base biológica e no desenvolvimento de processos produtivos de HMF e FDCA (Renewable Materials, 2023).

## 2.2 Produção de HMF

O HMF pode ser produzido através da conversão de diferentes tipos de açúcares: hexoses, como a glucose e a frutose; dissacarídeos contendo hexoses, como a sacarose; ou polissacarídeos, como o amido (Qi et al., 2018). Embora existam várias matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de HMF, a frutose e a glucose têm sido as mais investigadas, uma vez que a sua conversão a HMF é facilitada devido a um menor número de etapas (Bounoukta et al., 2021).

Uma vez que o melação é composto por mais de 50 % de açúcares, tais como sacarose, frutose e glucose, a produção de HMF a partir deste substrato é promissora. A Figura 3 resume o esquema da reação para a produção de HMF a partir da sacarose. Com o intuito de produzir HMF a partir deste açúcar, é necessário hidrolisá-lo, em primeiro lugar, nos seus monómeros - glucose e frutose. Depois disso, a glucose é convertida em frutose, através de uma reação de isomerização. Finalmente, ocorre uma reação de desidratação, onde a frutose é transformada em HMF (Tian et al., 2021). A produção de HMF é conseguida através de uma reação catalítica e é geralmente aceite que o catalisador utilizado requer tanto centros ácidos Brønsted como

Lewis. Enquanto os centros ácidos Brønsted promovem a hidrólise da sacarose e a desidratação da frutose, os centros Lewis promovem a isomerização da glucose em frutose (Qi et al., 2018). Relativamente à hidrólise, importa ainda salientar que, como se trata de uma reação maioritariamente térmica, esta ocorre a temperaturas elevadas mesmo na ausência de um catalisador.

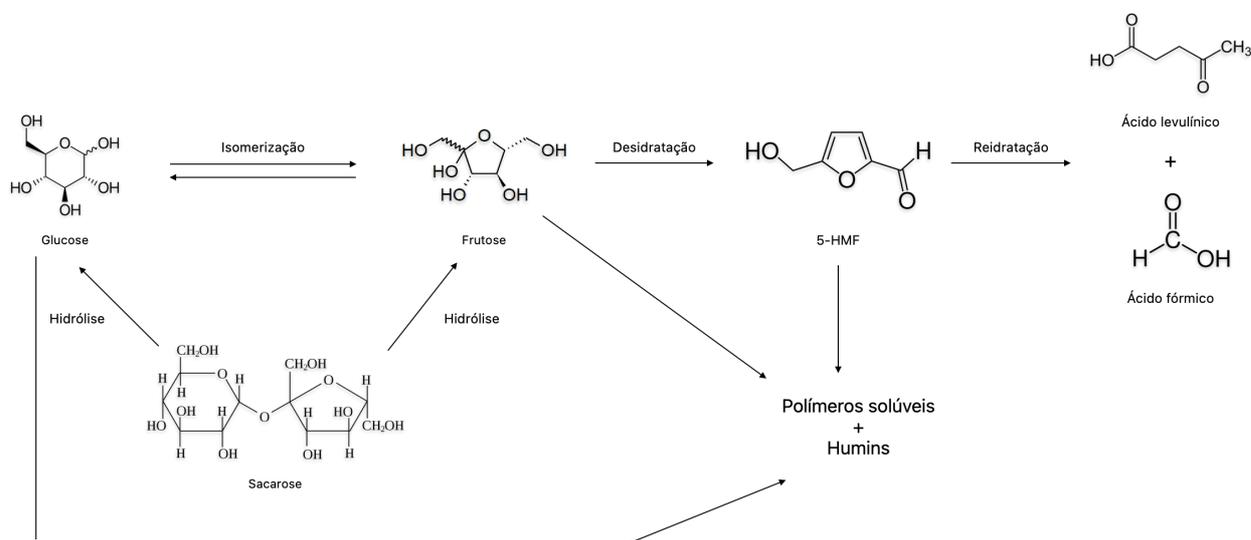


Figura 3. Esquema da reação para a produção de HMF (Adaptado de Qi et al. (2018)).

É mais eficiente obter HMF partindo da frutose do que da glucose, uma vez que a glucose necessita de ser isomerizada em frutose para que a reação de desidratação ocorra. Contudo, a frutose é menos abundante e mais cara do que a glucose, o que faz desta última uma melhor alternativa (Torres et al., 2010). Neste ponto, a sacarose surge como uma matéria-prima atraente, uma vez que é barata, facilmente hidrolisada nos seus monómeros e abundante, por exemplo, no melão de cana-de-açúcar (Tian et al., 2021).

Neste sistema, podem ainda ocorrer reações secundárias, que contribuem para uma redução no rendimento de HMF. Como mostra a Figura 3, a reidratação do HMF a ácido levulínico e a ácido fórmico, bem como a polimerização cruzada entre o HMF e os açúcares, são as reações secundárias mais significativas deste sistema (Li et al., 2017). Assim, o controlo das reações indesejáveis constitui atualmente um desafio.

A formação de HMF é influenciada por diversos fatores, como a proporção de substrato, solvente e catalisador, o tipo e a concentração do catalisador, o tempo e a temperatura da reação, a complexidade do substrato e o tipo de solvente (Rezayan et al., 2022). Deste modo, importa otimizar cada um destes parâmetros, de modo a se obter um processo mais eficiente.

### 2.2.1 Formação de humins

Tal como mencionado anteriormente, aquando da conversão de açúcares a HMF pode dar-se a polimerização cruzada entre o HMF e açúcares, nomeadamente glucose e frutose. A formação

deste composto é desvantajosa, uma vez que leva a perdas de substrato e de produto, que podem ir desde os 10 % aos 50 % de carbono (Fergani et al., 2021). Neste processo, são formadas quantidades significativas de *humins*, que pode ser classificado como um subproduto sólido, de cor escura, insolúvel e que pode acumular-se na superfície do catalisador sólido e nas paredes do reator (Li et al., 2017). No caso de ser adsorvido no catalisador, este leva a uma diminuição no desempenho dos seus centros ativos. Assim, a produção contínua de HMF pode ser fortemente prejudicada pelo entupimento do reator ou pela desativação do catalisador. Deste modo, a produção de *humins* deve ser reduzida, de modo a aumentar o rendimento do processo e, conseqüentemente, a sua rentabilidade.

Tendo em conta que a formação de *humins* é favorecida pela temperatura, a sua eliminação completa torna-se difícil (Fergani et al., 2021). Ainda assim, o uso de temperaturas mais baixas e de uma concentração de substrato inferior pode conduzir a uma menor seletividade de *humins* (Liu et al., 2022). Outras abordagens têm sido relatadas na literatura com vista a diminuir a sua formação, nomeadamente o uso de solventes orgânicos ou de sistemas bifásicos (Thoma et al., 2020). Devido à dificuldade de eliminar a formação de *humins*, torna-se relevante encontrar aplicações para este composto, sendo que, atualmente, é usado, por exemplo, na produção de energia (Fergani et al., 2021). Para além disso, são ainda relatadas na literatura outras aplicações, nomeadamente produção de gás de síntese, monómeros, adesivos, tinta de impressão e catalisadores (Liu et al., 2022).

### 2.3 Melação como substrato para a produção de HMF

O melação de cana-de-açúcar é um produto secundário da indústria açucareira, produzido a partir da cristalização repetida da sacarose para a extração do açúcar (Palmonari et al., 2020). Por se tratar de um resíduo, o melação torna-se um poluente caso não seja devidamente descartado. Contudo, a produção de outros compostos a partir do melação permite a sua valorização, o que soluciona o inconveniente associado ao seu descarte (Qi et al., 2018).

A composição do melação está dependente de diversos fatores, que vão desde as condições de cultivo da cana-de-açúcar até ao processo de produção do açúcar (Qi et al., 2018). Ainda assim, de um modo geral, o melação é constituído por uma elevada quantidade de água e açúcares, como a sacarose, glucose e frutose, tal como apresentado na Tabela 1. Para além disso, fazem ainda parte do melação outros compostos, como proteínas, ácidos orgânicos, vitaminas e metais pesados (Roukas, 1998).

O elevado teor em açúcar, aliado ao baixo custo, fazem do melação um substrato promissor para diferentes atividades, tais como a produção de bioetanol, acetona, antibióticos, entre outros (Liu et al., 2008). Atualmente, a principal aplicação do melação consiste na incorporação em ração de gado (Palmonari et al., 2020). A conversão de melação de cana-de-açúcar em HMF é

um processo que ainda está na primeira fase de desenvolvimento, tendo sido relatada na literatura por poucos investigadores, como Gomes et al. (2017), Howard et al. (2018) e Tian et al. (2021). Destes, apenas Howard et al. (2018) optaram pelo uso catalisadores sólidos, que são preferíveis dado serem facilmente recuperados, reutilizáveis e mais económicos.

*Tabela 1. Composição média do melação de cana-de-açúcar (Qi et al., 2018).*

Componente	$\frac{g_{\text{componente}}}{100}$ $g_{\text{melação}}$	Componente	$\frac{g_{\text{componente}}}{100}$ $g_{\text{melação}}$
Água	18,8	Gorduras	0,4
Sacarose	36,7	Proteínas	3,5
Glucose	8,8	Ácidos orgânicos	5,0
Frutose	6,9	SO <sub>2</sub>	0,1
Açúcares não fermentáveis	4,8	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,0
Outros compostos reduzidos	4,0	Cinzas	10,0

### 2.3.1 Métodos de pré-tratamento do melação

Apesar de o melação ser constituído na sua grande maioria por açúcares e água, cerca de 30 % dos seus constituintes são impurezas. Estes componentes não açucarados são uma preocupação para a produção de HMF, uma vez que podem promover reações secundárias e, consequentemente, diminuir o rendimento do processo. Para além disso, foi também mencionado que estas impurezas são capazes de desativar os catalisadores ácidos sólidos (Qi et al., 2018). Assim, torna-se relevante desenvolver e aplicar pré-tratamentos eficazes na remoção de impurezas do melação.

Ao longo do seu estudo, Roukas (1998) testou cinco pré-tratamentos de forma a aumentar a produção de pululano: tratamento com ácido sulfúrico, resina de permuta catiónica, tratamento com fosfato tricálcico e tratamento com ferrocianeto de potássio e com EDTA. Liu et al. (2008) testou alguns destes pré-tratamentos, na tentativa de otimizar a produção de ácido succínico. Embora nenhum destes dois estudos se concentre na produção de HMF, tornou-se evidente que o melação tratado com ácido sulfúrico aumentou a conversão de açúcar em ambos os casos. Pensa-se que a superioridade deste pré-tratamento em relação aos restantes está relacionada com a remoção de metais pesados e impurezas suspensas do melação.

Por sua vez, Howard et al. (2018) efetuaram tratamentos semelhantes ao tratamento com ácido sulfúrico, utilizando ainda outros ácidos, nomeadamente ácido clorídrico e ácido fórmico. Os autores verificaram que os ensaios realizados com melação tratado com ácido sulfúrico, com e sem catalisador, forneciam um menor rendimento do que os restantes. Pensa-se que a

superioridade do HCl esteja ligada à formação de um composto intermediário, 5-clorometilfurfural (CMF), com capacidade para diminuir a energia de ativação para a formação de HMF. Os resultados obtidos para experiências com HCOOH foram muito semelhantes aos obtidos para o HCl.

Também Tian et al. (2021) recorreram ao tratamento com ácido sulfúrico. No seu trabalho, utilizaram três pré-tratamentos diferentes: tratamento com ácido sulfúrico (SA), tratamento com fosfato tricálcico (TCP) e tratamento com fosfato tricálcico e ácido clorídrico (TCPH). Todos eles tiveram sucesso na remoção de impurezas do melão industrial, sendo que o tratamento TCPH foi o que removeu uma maior quantidade, seguido do TCP e do SA. Consequentemente, obteve-se um maior rendimento de HMF quando o melão foi submetido ao tratamento TCPH, considerando um tempo de reação de 90 min. No entanto, à medida que o tempo de reação aumentou, não se verificou diferença significativa no rendimento de HMF obtido para os três pré-tratamentos. De qualquer das formas, o rendimento de HMF partindo de melão industrial tratado não foi superior a metade do obtido quando se utilizou melão sintético.

Uma outra abordagem consiste no uso de adsorventes na remoção de impurezas do melão. Yang et al. (2019) relatam que, de todos os pré-tratamentos que fizeram, o tratamento com carvão ativado foi o mais eficiente na remoção de enxofre e azoto orgânico. Contudo, este adsorvente também reteve uma parte dos açúcares presentes, o que é indesejável. Mais tarde, também Farmani et al. (2022) usaram carvão ativado para remover as impurezas presentes no melão. Concluíram que condições ácidas podiam promover a remoção da matéria mineral, como cálcio, sódio e potássio, assim como de compostos orgânicos. Em suma, verificaram que, a 4 °C e a pH = 4,5, conseguiam remover cerca de 88 % de corantes e cerca de 98 % de partículas causadoras de turbidez.

## 2.4 Influência do solvente

O sistema reacional desempenha diversas funções, nomeadamente a dissolução dos açúcares e a estabilização dos substratos, intermediários e produtos (Yu et al., 2017). Assim, diferentes solventes têm sido relatados na literatura com intuito de otimizar a produção de HMF.

A água é um bom solvente para a conversão dos açúcares, uma vez que estes são facilmente dissolvidos neste meio. Para além disso, apresenta também vantagens do ponto de vista da sustentabilidade, dado ser facilmente obtida, barata e não tóxica. Contudo, o HMF é menos estável em água e, por isso, pode facilmente ser reidratado a ácido levulínico e a ácido fórmico. Para além disso, a formação de *humins* também é mais intensificada em água.

Ao longo do seu estudo, De et al. (2011) usaram água como solvente para a conversão de frutose em HMF. Através de uma reação de 15 min a 120 °C, foi possível obter um rendimento de HMF de 55,1 %, na presença do catalisador  $\text{AlCl}_3$ . Mais tarde, Zhang et al. (2015) optaram por usar água pura na conversão de glicose em HMF. Para uma reação de 1 h a 140 °C, na presença de um catalisador à base de nióbio, designado por NbPO-pH7, os autores alcançaram um rendimento de 33,6 % e uma seletividade de 49,3 %. Também Si-quan et al. (2019) estudaram a conversão de glicose em HMF, em sistema aquoso. Para uma reação de 90 min a 160 °C catalisada pelo zeólito H-ZSM-5, os autores relatam um rendimento de 16 %. Por sua vez, na tentativa de converter de forma mais eficaz a frutose em HMF, Chen et al. (2023) optaram por uma reação de 90 min a 120 °C, também em água pura e na presença do catalisador Amberlyst 70, tendo sido alcançado um rendimento de apenas 9,5 % e uma seletividade de 33 %.

Alguns solventes orgânicos, como o tetraidrofurano (THF) e sulfóxido de dimetilo (DMSO), apresentam vantagens relativamente à água, uma vez que conduzem a tempos de reação menores e à inibição de reações secundárias. Contudo, o uso de solventes orgânicos na produção em larga escala do HMF está limitado pelas suas características, uma vez que estes podem ser tóxicos e corrosivos, o que leva a uma dificuldade acrescida ao nível da gestão e do tratamento de resíduos e, conseqüentemente, a custos elevados (Wang et al., 2022). Existem outras alternativas, como a  $\gamma$ -valerolactona (GVL) que, como não é tóxica e pode ser produzida a partir de biomassa, é considerada um solvente sustentável, pelo que a sua utilização é favorecida do ponto de vista da química verde. Ainda assim, a dissolução dos açúcares em solventes orgânicos pode constituir uma dificuldade, uma vez que pode ser necessário usar uma solução inicial de baixa concentração. Para além disso, os solventes orgânicos têm custos mais elevados e dificultam a purificação final do HMF, devido ao maior ponto de ebulição desses solventes em comparação com a água.

Deste modo, têm surgido novas propostas, nomeadamente sistemas bifásicos contendo água. Um sistema bifásico é, então, construído por mais do que uma fase: o solvente de reação e o solvente de extração, que extraí de imediato o HMF após a sua formação (Qi et al., 2018). Esta rápida extração limita a ocorrência de reações secundárias e, conseqüentemente, leva a um aumento do rendimento de HMF. Quando se opta pela utilização de um sistema bifásico, é comum adicionar-se um promotor à reação. Este promotor é tipicamente um sal, como o NaCl ou o KCl, e a sua função consiste em aumentar o coeficiente de partição do HMF no sistema e, conseqüentemente, a sua seletividade. Deste modo, o HMF é extraído mais facilmente da fase aquosa após a sua formação, o que evita a sua reidratação. Ainda assim, como o uso de sistemas bifásicos apresenta custos mais elevados e a separação das fases nem sempre é completa, o uso de água pura com meio reacional é favorecido.

## 2.5 Sistemas catalíticos

De um modo geral, os rendimentos mais elevados de HMF são obtidos a partir de frutose ou glucose. No entanto, esses açúcares precisam de ser produzidos e purificados. Assim sendo, o principal objetivo é valorizar diretamente resíduos industriais, como é o caso do melação de cana-de-açúcar.

Diferentes tipos de catalisadores têm vindo a ser desenvolvidos e testados para melhorar a conversão dos açúcares em HMF. Durante vários anos, foram usados catalisadores homogêneos, como o HCl e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Contudo, recentemente, os catalisadores heterogêneos têm ganho uma maior importância, dado apresentarem custos menores, serem facilmente recuperados e reutilizados e não causarem corrosão nem resíduos ácidos (Qi et al., 2018). Como exemplos de catalisadores heterogêneos surgem os óxidos metálicos, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o SnO<sub>2</sub>, e os catalisadores ácidos à base de carbono. Estes últimos são um tipo de catalisadores heterogêneos que têm vindo a ganhar cada vez mais a atenção da comunidade científica, uma vez que são facilmente sintetizados e provêm de matérias-primas de baixo custo, tais como açúcares e hidratos de carbono (Wataniyakul et al., 2018). Na Tabela 2, encontram-se alguns dos catalisadores desenvolvidos e testados na síntese de HMF.

Tabela 2. Catalisadores usados na conversão de carboidratos em HMF.

Catalisador	Substrato	Condições	Solvente	Rendimento	Referência
C-SO <sub>3</sub> H	Glucose	180 °C; 45 min	H <sub>2</sub> O/GVL/NaCl (40/60 %v/v)	56,1 %	Siabbamrung et al. (2021)
pTSA-Ca/AC	Glucose	180 °C; 24 h	MIBK/H <sub>2</sub> O (6:1)	57,0 %	Bounoukta et al. (2021)
GHNb1.2	Glucose	180 °C; 8 h	TBP/H <sub>2</sub> O (1,5:3,5)	96,0 %	Fergani et al. (2021)
Sn/KIT-1/C (75-400-300)	Glucose	175 °C; 2 h	THF/H <sub>2</sub> O/NaCl (3:1)	78,4 %	Rezayan et al. (2022)
MOF-Al; MOF-Cr	Glucose	140 °C; 8 h	H <sub>2</sub> O/GVL (9:1)	40,0 %	Lara-Serrano et al. (2022)
CX_P_850_60% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Glucose	180 °C; 30 min	H <sub>2</sub> O	30,8 %	Eblagon et al. (2023)

Tal como apresentado na Tabela 2, Siabbamrung et al. (2021) prepararam catalisadores Brønsted à base de glucose para auxiliar a síntese de HMF, recorrendo para isso ao método de HTC. Os catalisadores produzidos foram então funcionalizados com ácido 2-hidroxietilsulfónico

e ácido clorídrico, aos quais foram atribuídas as designações C-SO<sub>3</sub>H e C-HCl, respetivamente. O catalisador com melhor desempenho foi o C-SO<sub>3</sub>H, tendo sido obtido um rendimento de 51,6 %, sob condições ótimas. Adicionalmente, verificou-se que o catalisador podia ser reutilizado até 5 vezes.

Por sua vez, Bounoukta et al. (2021) prepararam diferentes catalisadores mono e bifuncionais derivados de carvão ativado para a produção de HMF a partir de glucose. Enquanto para a introdução dos centros ácidos Lewis foram usados dois cloretos metálicos, CaCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>, para a introdução dos centros ácidos Brønsted foi usado o ácido *p*-toluenossulfónico. Os autores concluíram que os catalisadores funcionalizados com CaCl<sub>2</sub> conduziam a rendimentos mais elevados, sendo o maior valor obtido de 57,0 % para o catalisador bifuncional *p*TSA-Ca/AC.

Fergani et al. (2021) prepararam catalisadores bifuncionais de nióbio, derivados de *humins*. Neste estudo, foi investigado o desempenho catalítico de dois catalisadores, tendo sido concluído que o rendimento máximo era atingido após 8 h de reação a 180 °C. Em suma, o rendimento máximo foi de 96,0 %, para o catalisador GHNb1.2, com 0,03 mol% Nb.

Ao longo do seu estudo, Rezayan et al. (2022) desenvolveram catalisadores bifuncionais Sn/KIT-1/C para a conversão de glucose em HMF. O estanho fornece ao catalisador centros ácidos Lewis, enquanto o carbono, rico em oxigénio, foi introduzido para fornecer centros ácidos Brønsted. O catalisador Sn/KIT-1/C(75-400-300) apresentou o melhor desempenho, tendo sido obtido um rendimento de HMF de 78,4 %. Também este catalisador se manteve estável após 5 utilizações.

Por sua vez, na tentativa de converter eficazmente glucose a HMF, Lara-Serrano et al. (2022) optaram pelo uso de MOFs como catalisadores Lewis e um polioxometalato (POM), neste caso ácido silicotungstico, como catalisador Brønsted. Ao longo do seu estudo, avaliaram o efeito da adição independente dos catalisadores MOF e POM e da adição de um material composto (POM@MOF). Os testes revelaram que o rendimento de HMF obtido através de ambas as abordagens são semelhantes, podendo salientar-se as reações catalisadas por MOF-Al e MOF-Cr como as que conduziram a um rendimento mais elevado, de 40,0 % após 8 h de reação.

Eblagon et al. (2023) prepararam diferentes catalisadores, com vista à conversão de glucose em HMF. Estes catalisadores foram sintetizados através da deposição/precipitação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície de xerogéis de carbono fosforilados, contendo centros ácidos Brønsted sob a forma de grupos contendo oxigénio e fósforo. Para além disso, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> continha ainda centros ácidos Lewis - NbO<sub>4</sub> - e centros ácidos Brønsted - Nb-OH. Os catalisadores sintetizados diferiam entre si na quantidade de nióbio, que foi variada de 0 a 60 %, sendo que o que apresentou resultados mais promissores foi CX\_P\_60% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tendo sido obtido um rendimento de HMF de 30,8 %, através de uma reação de 30 min.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Reagentes

Foram usados os seguintes reagentes ao longo deste trabalho: melação de cana-de-açúcar (RAR Açúcar), hidróxido de sódio (98,7 %, VWR Chemicals), ácido clorídrico (37 %, Honeywell Fluka), ácido sulfúrico (95 %, VWR Chemicals), ácido fórmico (98 %, Fluka), carvão ativado (Chiemivall MMP/N), sacarose (Sigma-Aldrich), frutose (Acros Organics), glucose (Alfa Aesar), 5-hidroximetilfurfural (Sigma-Aldrich), metanol (100 %, VWR Chemicals), cloreto de alumínio anidro (Sigma-Aldrich), cloreto de alumínio hexahidrato (ITW Reagents) e cloreto de cromo hexahidratado (Thermo Scientific).

### 3.2 Pré-tratamento do melação

Para a realização de cada um dos pré-tratamentos, foi preparada uma solução inicial de melação industrial com uma concentração de 30 %(m/m). Desta solução, uma parte permaneceu inalterada, de forma a servir como controlo - M\_simples. As amostras do melação são abreviadas como M\_T, onde T representa o tratamento aplicado.

#### 3.2.1 Pré-tratamentos físicos

Primeiramente, recorreu-se a tratamentos físicos, como o aquecimento e a centrifugação, de acordo com o publicado por Rahman et al. (2022). Assim, da solução-mãe, uma porção foi centrifugada a 4500 rpm por 1 h - M\_cent - , usando a centrifugadora VWR MEGA STAR 1.6, e outra foi aquecida a 90 °C durante 2 h - M\_aquec. Para além disso, uma parte do M\_aquec foi posteriormente centrifugada a 4500 rpm por 1 h, passando a designar-se M\_aquec\_cent.

#### 3.2.2 Pré-tratamentos com ácidos

De seguida, trataram-se algumas das soluções de melação com ácido, segundo o procedimento descrito por Howard et al. (2018). Este procedimento foi aplicado às soluções de M\_cent e M\_aquec\_cent. Assim, o pH de cada solução foi ajustado a 3,5 com uma solução de 1 M de HCl ou 1 M de HCOOH. De seguida, a solução foi aquecida a 60 °C durante 2 h. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, foi centrifugada a 4500 rpm por 15 min. No final, o pH foi reajustado para o pH da solução-mãe de melação (pH = 6,5), usando para o efeito uma solução de 1 M de NaOH. Deste tratamento, resultam as soluções M\_cent\_HCl, M\_cent\_HCOOH, M\_aquec\_cent\_HCl e M\_aquec\_cent\_HCOOH.

### 3.2.3 Pré-tratamentos de adsorção

Foram ainda testados tratamentos de adsorção, segundo o procedimento descrito por Yang et al. (2019). De igual modo, este procedimento foi aplicado às soluções de M\_centra e M\_aquec\_centra. Em primeiro lugar, as soluções foram diluídas de forma a se obter uma solução de melação com uma concentração de 10 %(m/m). De seguida, foram adicionadas 2,1 g de adsorvente a 40 mL cada uma das soluções, tendo a mistura resultante ficado sob agitação durante 1 h. De seguida, recorreu-se a uma centrifugação a 4500 rpm durante 10 min. Depois de recolhido o sobrenadante, este foi novamente tratado com o adsorvente, segundo o mesmo procedimento. No final, filtrou-se a solução. Importa salientar que este procedimento foi efetuado usando carvão ativado (CA) e xerogel de carbono (XC). O xerogel de carbono foi preparado anteriormente no laboratório segundo o procedimento descrito por Eblagon et al. (2016). Deste modo, resultaram as soluções M\_centra\_CA, M\_centra\_XC, M\_aquec\_centra\_CA e M\_aquec\_centra\_XC.

## 3.3 Caracterização do melação

### 3.3.1 Quantificação de açúcares e de HMF

Após o pré-tratamento, foram quantificados os açúcares e o HMF em cada solução de melação, recorrendo a uma Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Para além disso, avaliou-se ainda a alteração na quantidade de açúcares presentes em cada solução de melação durante o armazenamento a 4 °C por 2 semanas. A remoção e/ou conversão dos açúcares, nomeadamente a sacarose, frutose e glucose, foi conseguida através do uso de uma coluna Altech OA-1000 ligada a um detetor de índice de refração (RI). Como eluente, usou-se uma solução de 5 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a um caudal de 0,5 mL/min e um volume de injeção de 40 µL. Os *vials* de HPLC foram preparados com 0,2 mL de solução de melação com uma concentração de 10 %(m/m) e 1,3 mL de água ultrapura. A produção de HMF como consequência dos pré-tratamentos foi avaliada recorrendo a uma coluna *Hydrosphere C18* ligada a um detetor ultravioleta (UV). Neste caso, o eluente usado foi uma solução de 40 %(v/v) de metanol em água ultrapura, a um caudal de 0,4 mL/min e um volume de injeção de 10 µL. O comprimento de onda estabelecido para esta análise foi de 254 nm. Os *vials* de HPLC foram preparados com 0,15 mL de solução de melação com uma concentração de 10 %(m/m) e 1,35 mL de água ultrapura. A concentração de cada um dos compostos foi determinada a partir das curvas de calibração preparadas, usando padrões de sacarose, glucose, frutose e HMF.

### 3.3.2 Análise da cor

A alteração da cor após cada pré-tratamento foi avaliada através de uma espectrofotometria UV-Vis. Primeiramente, o pH de todas as soluções de melação foi ajustado a 6,5 com uma solução de 1 M de NaOH. De seguida, as amostras foram preparadas a partir de 0,25 mL de melação com

uma concentração de 10 %(m/m) em 5 mL completados com água ultrapura. Por fim, foi lida a absorvância, no espectrofotômetro UV-Vis (JASCO V-560), a 282 nm e a 420 nm (Bento, L., 2009).

### 3.3.3 Determinação do carbono orgânico total

A determinação do carbono orgânico total foi realizada de acordo com o publicado por Krzywwonos, M. (2012). Assim, cada solução de melação foi diluída para 30 mg/L em água ultrapura. De seguida, centrifugou-se cerca de 10 mL de cada solução a 4500 rpm durante 30 min e separou-se o sobrenadante. A partir deste, foi determinada a concentração de carbono total (TC), bem como a de carbono inorgânico (IC). A concentração de carbono orgânico total (TOC) foi obtida pela subtração dos valores anteriores.

### 3.3.4 Quantificação de cinzas

Tendo como base o estudo de Sjölin et al. (2020), foram aquecidos a 115 °C, durante 2 h e em recipientes abertos para que a água pudesse evaporar, 3,3 mL de cada solução de melação com uma concentração de 30 %(m/m) e 10 mL de cada solução de melação com uma concentração de 10 %(m/m). De seguida, o material foi colocado na estufa (Heraeus Instruments) a 80 °C durante 12 h, de modo a evaporar a água residual. O resíduo resultante foi pesado e aquecido na mufla (Nabertherm) a 700 °C por 3 h. Depois de arrefecidas até à temperatura ambiente, pesaram-se as cinzas.

### 3.3.5 Quantificação de elementos inorgânicos

A identificação e quantificação de elementos inorgânicos presentes nas cinzas foi conseguida através de uma espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Assim, cerca de 20 mg das cinzas obtidas anteriormente foram dissolvidas em 8 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogénio. Para uma digestão completa, recorreu-se a um sistema de digestão micro-ondas (Microwave Digestion System - START D), adaptando o procedimento proposto por Roje (2010), ou seja,  $T_{\text{máx}} = 220 \text{ °C}$ ;  $t(\text{rampa}) = 20 \text{ min}$ ;  $t(T_{\text{máx}}) = 20 \text{ min}$ ;  $t(\text{ventilação}) = 20 \text{ min}$ . Após esta primeira etapa, as soluções resultantes foram diluídas e, de seguida, recorreu-se à técnica ICP-OES (ASZ-520 AutoSampler - CETAC) para determinar a quantidade de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn nas amostras.

## 3.4 Catalisadores

Como catalisador de referência para este trabalho, foi usado o material com melhores resultados no trabalho anterior, realizado por Catarina Oliveira, no qual foi usado melação sintético. Para isso, foram preparados dois lotes deste catalisador, tendo sido seguido o mesmo procedimento (Oliveira, C., 2022). Este material, denominado por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, consiste num catalisador Brønsted preparado a partir de amido, pelo método HTC. Ao longo deste trabalho, foram ainda usados outros catalisadores. Foram testados cinco catalisadores existentes no

laboratório, fornecidos pela Dra. Katarzyna Morawa Eblagon: três Brønsted - CNF\_BDS, TC\_DBS e CNT\_SO<sub>3</sub>H - e dois bifuncionais - Cstarch\_SnO<sub>2</sub> e Cstarch\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para além disso, foi avaliado o desempenho de alguns MOFs fornecidos por colaboradores externos da University of Science and Technology (Wroclaw, Polónia). Deste modo, foram testados quatro MOFs distintos: HKUST-1, Cu/MOF-808, Cu/UiO-66 e MOF-808. Por fim, foram ainda testados cloretos metálicos como catalisadores Lewis homogéneos, nomeadamente o cloreto de alumínio e o cloreto de crómio.

### 3.5 Conversão dos açúcares a HMF

A conversão de melação foi realizada num reator micro-ondas (Anton Paar Monowave 200). Para isso, introduziram-se 10 mL de solução com uma concentração de 10 %(m/m) em *vials* apropriados, com um volume de 30 mL. Quando foi usado um catalisador na reação, este foi adicionado segundo a razão catalisador/sacarose (C/S) de 0,2. Nos casos em que foram usados dois catalisadores simultaneamente, cada um deles foi adicionado segundo a razão C/S de 0,1. Para além disso, no caso dos cloretos metálicos (catálise homogénea), foi também testada uma razão C/S de 0,02. De seguida, a solução em causa foi rapidamente aquecida até a temperatura desejada ( $t < 2$  min), sem agitação. Após ser atingido o valor pretendido, a agitação foi ajustada para 600 rpm. Terminado o tempo de reação estipulado, desligou-se a agitação e a mistura foi rapidamente arrefecida para 55 °C, através do contacto com ar frio. No final, o catalisador e os produtos sólidos foram filtrados e a solução foi analisada por HPLC.

### 3.6 Análise dos produtos

Após cada reação, a análise dos açúcares e do HMF foi feita de acordo com o referido para a caracterização do melação. No final, a conversão dos açúcares, a seletividade e o rendimento foram determinados segundo o apresentado no trabalho anterior (Oliveira, C., 2022). Assim, a conversão dos açúcares foi calculada a partir das moles de açúcares C6 medidas na solução antes da reação ( $\text{mol}(\text{C6})_{\text{inicial}}$ ) e depois da reação ( $\text{mol}(\text{C6})_{\text{final}}$ ), segundo a Equação 1.

$$\text{Conversão de melação} = \frac{\text{mol}(\text{C6})_{\text{inicial}} - \text{mol}(\text{C6})_{\text{final}}}{\text{mol}(\text{C6})_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (1)$$

De seguida, a seletividade do HMF foi determinada com base na razão entre as moles de HMF formadas ( $\text{mol}(\text{HMF})$ ) e as moles de açúcares C6 convertidas ( $\text{mol}(\text{C6})_{\text{conv}}$ ), tal como mostra a Equação 2.

$$\text{Seletividade}_{\text{HMF}} = \frac{\text{mol}(\text{HMF})}{\text{mol}(\text{C6})_{\text{conv}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Finalmente, foi determinado o rendimento da reação, segundo a Equação 3.

$$\text{Rendimento}_{\text{HMF}} = \frac{\text{Conversão de melação} \cdot \text{Seletividade}_{\text{HMF}}}{100} \quad (3)$$

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização do melaço

Em primeiro lugar, importa salientar que, para todas as análises de caracterização feitas, não vão ser apresentados os resultados relativos às soluções aquecidas. Como a temperatura usada durante o aquecimento era muito próxima à do ponto de ebulição da água, uma parte evaporou durante o tratamento, pelo que os resultados de todas as análises foram afetados.

#### 4.1.1 Quantificação de açúcares e de HMF

A determinação da quantidade de açúcares no melaço torna-se relevante, na medida em que dá informação acerca de possíveis perdas de açúcares associadas à realização de um dado pré-tratamento, bem como perdas associadas ao armazenamento.

Em primeiro lugar, determinaram-se as perdas de açúcares associadas à realização de cada um dos pré-tratamentos, estando os resultados apresentados na Figura 4.

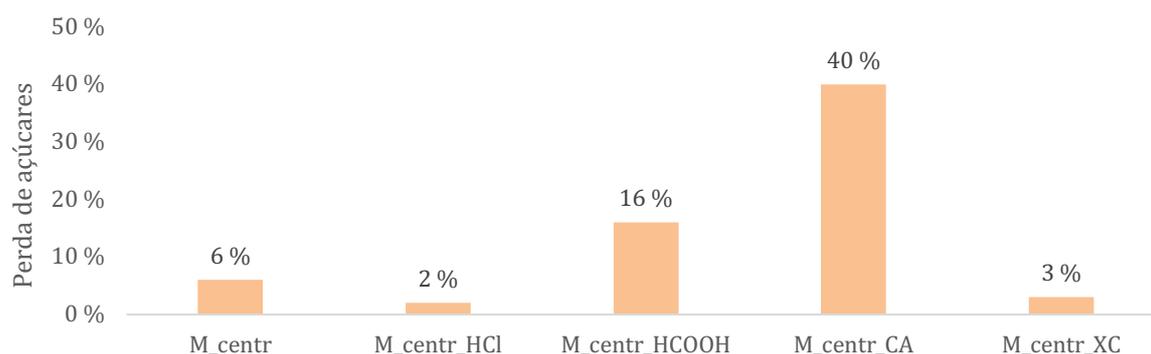
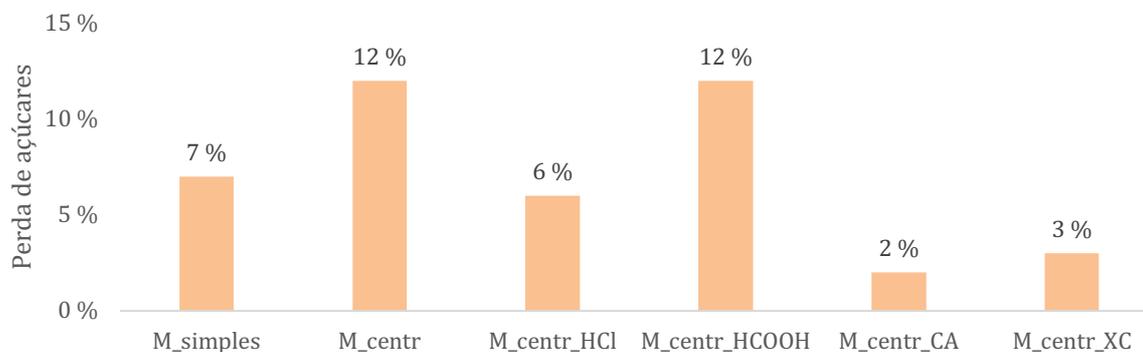


Figura 4. Variação da concentração de açúcar devido a cada pré-tratamento aplicado.

Importa salientar que, como a medição de açúcares não foi feita imediatamente após o tratamento ter sido terminado, os resultados também são influenciados pelo tempo de armazenamento até à análise. Esta influência é perceptível comparando as perdas do tratamento físico com as perdas do tratamento com HCl. Como as soluções foram centrifugadas de igual modo, a centrifugação isolada não pode conduzir a perdas superiores do que a centrifugação seguida de tratamento com ácido. Ainda assim, é possível destacar o facto de o tratamento com CA remover uma elevada quantidade de açúcares, de cerca de 40 %. Ao longo do seu estudo, também Yang et al. (2019) notaram perdas de açúcares devido ao uso de CA. Relativamente ao tratamento físico, onde apenas se centrifugou o melaço, as perdas verificadas podem dever-se ao facto de os carboidratos poderem complexar com compostos inorgânicos, pelo que é possível que tenham precipitado simultaneamente. Para clarificar esta hipótese, foi

repetido o mesmo procedimento usando uma mistura de açúcares e verificou-se que estes se mantinham na água.

Tal como referido anteriormente, também se avaliaram as perdas de açúcares decorrentes do armazenamento, tendo todas as soluções sido armazenadas a 4 °C. Assim, na Figura 5, encontram-se resumidas as perdas verificadas ao longo de 2 semanas.



*Figura 5. Variação da concentração de açúcar ao longo de 2 semanas de armazenamento.*

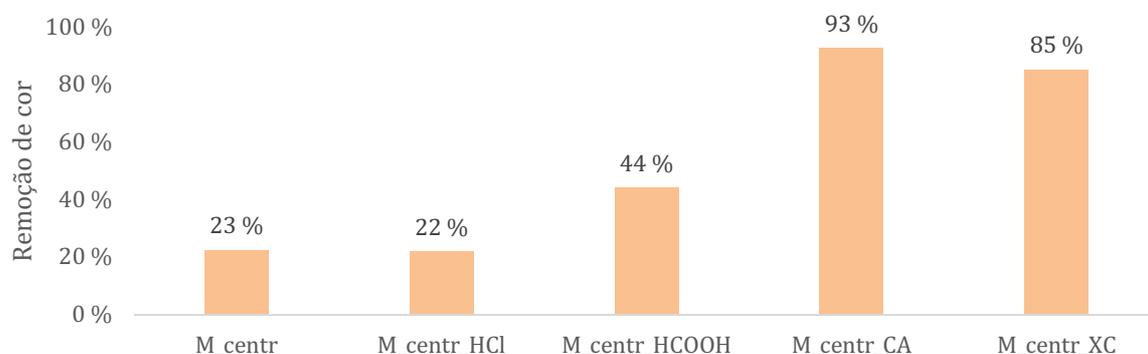
De um modo geral, o armazenamento de soluções de melação leva a perdas de açúcares. Para melação não tratada, estas perdas rondam os 7 %. Para além disso, verificou-se que a solução tratada com HCl apresentou perdas muito semelhantes à solução não tratada, enquanto o tratamento físico e o tratamento com HCOOH fizeram aumentar as perdas. Por oposição, os tratamentos de adsorção permitiram diminuir as perdas de açúcares, tendo o tratamento com CA conduzido a perdas ligeiramente inferiores às verificadas para a solução tratada com XC. Em suma, o tratamento que diminuiu as perdas de açúcares de forma mais notória foi o de centrifugação acompanhado de adsorção com CA (M\_centr\_CA).

Por fim, foi ainda averiguada a presença de HMF em cada uma das soluções de melação, de forma a confirmar que este não tinha sido formado durante a realização de algum pré-tratamento, em especial os que envolvem aquecimento e ácidos. Verificou-se, então, que nenhuma solução de melação continha HMF, pelo que a quantidade medida após cada reação corresponde, de facto, ao HMF formado a partir dela.

#### 4.1.2 Análise da cor

De acordo com Bento et al. (2009) algumas das impurezas presentes no melação, nomeadamente caramelos e melanoidinas, são responsáveis pela sua cor. Como a remoção destes compostos tem influência na cor do melação, torna-se relevante medir a alteração da mesma após cada pré-tratamento. Sabendo que as soluções de melação apresentam cor castanha escura, foi possível constatar, antes da análise, uma grande remoção de cor nas soluções tratadas com XC, que adquiriram uma coloração amarela clara, e nas soluções tratadas com CA, que ficaram completamente transparentes. As restantes soluções mantiveram a cor original, tal como pode

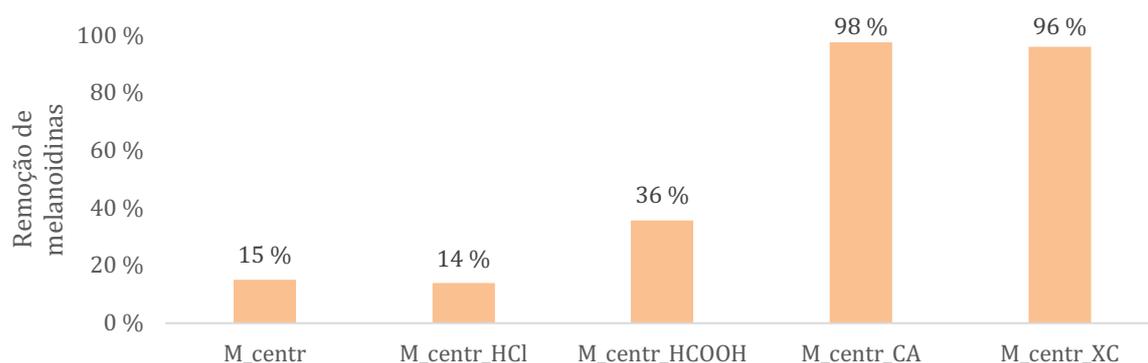
ser constatado no Apêndice A. Por sua vez, após a realização da espectrofotometria UV-Vis, foi possível perceber que houve remoção de cor em outras soluções para além das mencionadas, estando os resultados obtidos resumidos na Figura 6. A remoção de cor foi determinada através da diferença entre a absorvância medida para a solução M\_simples e a solução tratada em causa.



*Figura 6. Remoção de cor conseguida por cada pré-tratamento (420 nm).*

Através de uma breve análise dos resultados, é perceptível que os tratamentos com CA e XC se destacam pela grande remoção de cor. Destes, o tratamento com CA foi capaz de remover uma maior quantidade de corantes, de cerca de 93 %. Contudo, tal como referido anteriormente, este tratamento também é caracterizado por uma perda mais acentuada de açúcares, pelo que é necessário confirmar se esta perda é compensada por um melhor rendimento da reação.

Segundo Bento et al. (2009), é possível medir a quantidade de melanoidinas presentes numa solução de melação através do mesmo método, mas usando um comprimento de onda de 282 nm. Na Figura 7, estão presentes os resultados obtidos.



*Figura 7. Redução da quantidade de melanoidinas conseguida por cada pré-tratamento (282 nm).*

Através da análise da Figura 7, é possível concluir que, à semelhança do verificado anteriormente, os tratamentos de adsorção foram os mais eficazes na remoção de melanoidinas do melação, tendo sido alcançada uma remoção de 98 % pelo tratamento com CA. Em suma,

estes resultados correspondem ao esperado, uma vez que a função dos adsorventes seria precisamente remover compostos orgânicos de elevado peso molecular.

#### 4.1.3 Determinação do carbono orgânico total

O carbono orgânico total diz respeito à quantidade de compostos orgânicos dissolvidos, neste caso, em cada solução de melação. Na Figura 8, é visível a remoção de compostos orgânicos conseguida por cada pré-tratamento.

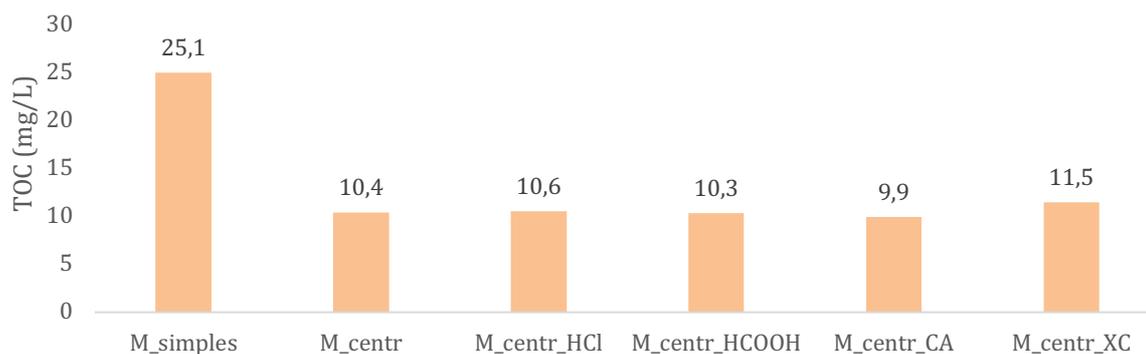


Figura 8. Quantidade de compostos orgânicos em cada solução de melação.

Comparando os resultados entre si, é visível que as soluções tratadas apresentam uma concentração de compostos orgânicos semelhantes, de cerca de 10,5 mg/L, o que indicia que esta remoção foi conseguida pela centrifugação e não pelo tratamento subsequente. Estes resultados não eram esperados, uma vez que a função dos adsorventes seria remover os compostos orgânicos presentes de forma mais eficaz. Apesar de na solução M\_centr\_CA se verificar um decréscimo ligeiramente mais acentuado na concentração compostos orgânicos (9,9 mg/L), o mesmo não acontece na solução M\_centr\_XC. Nesta última, a concentração determinada foi ainda superior à da solução M\_centr, tomando um valor de 11,5 mg/L.

#### 4.1.4 Quantificação de cinzas

A determinação da quantidade de cinzas é uma medida de quantidade de elementos inorgânicos presentes em solução. Na Figura 9, são apresentados os valores determinados para cada uma das soluções em estudo.

Em primeiro lugar, importa referir que o melação é constituído por cerca de 13,3 % de compostos inorgânicos, estando este valor ligeiramente acima dos 10 % relatados por Qi et al. (2018) e dos 11 % relatados por El-Gendy et al. (2013). Por sua vez, este valor encontra-se mais próximo do divulgado por Sjölin et al. (2020), de 13 % para melação de beterraba. De seguida, observando os resultados obtidos, é possível concluir que, ao contrário do que seria expectável, os tratamentos com ácidos não foram os mais eficientes na remoção de cinzas, mas sim o tratamento com XC (9,8 %).

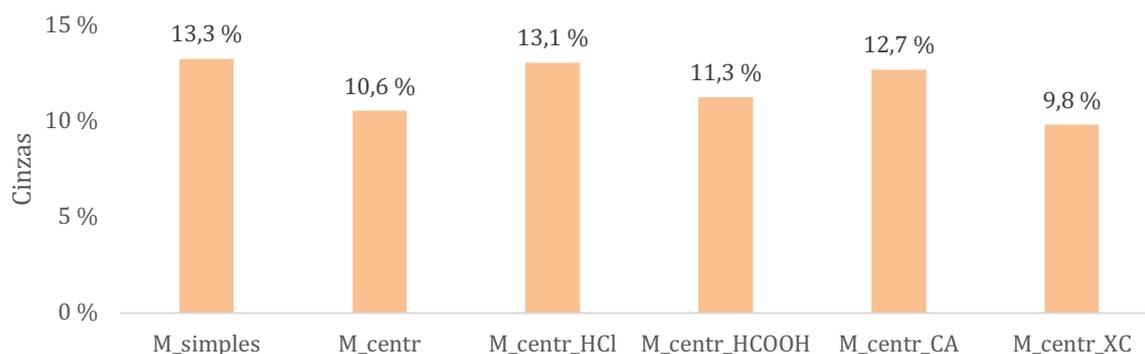


Figura 9. Teor de cinzas em cada solução de melação.

#### 4.1.5 Quantificação de compostos inorgânicos

Partindo das cinzas obtidas anteriormente, foram identificados e quantificados alguns dos elementos inorgânicos presentes em cada uma das amostras. Na Tabela 3, podem ser consultadas as concentrações dos elementos quantificados na solução M\_simples.

Tabela 3. Concentração de diferentes elementos em M\_simples.

Elemento	Concentração	Elemento	Concentração	Elemento	Concentração
Ca	202,2 ppm	Cu	1,5 ppm	Zn	94,9 ppb
Mg	17,5 ppm	Al	1,3 ppm	Cr	37,6 ppb
Fe	1,9 ppm	Mn	224,5 ppb	Pb	24,4 ppb

Através da análise da Tabela 3, é possível verificar que alguns elementos, como o manganês, o crômio, o zinco e o chumbo, estão presentes em concentrações baixas, na ordem dos ppb. Desta forma, não é expectável que estes elementos tenham um impacto significativo na conversão de melação a HMF. Por sua vez, o cálcio e o magnésio são os elementos mais concentrados.

De seguida, a Figura 10 mostra a quantidade de cada um desses elementos nas diferentes soluções analisadas, de forma a ser possível avaliar o efeito de cada um dos pré-tratamentos realizados. Contudo, esta análise só foi feita para os elementos mais concentrados - cálcio e magnésio -, uma vez que para os restantes a remoção não é tão notória, tal como é visível pelos resultados apresentados no Apêndice B.

Analisando os resultados obtidos, é visível que, à exceção do tratamento físico, todos os restantes foram eficazes na remoção de elementos inorgânicos do melação. Dos dois elementos analisados, pode salientar-se o cálcio como o mais facilmente removido. Por sua vez, dos restantes sete elementos apresentados no Apêndice B, podem destacar-se o cobre e o zinco como os mais difíceis de remover.

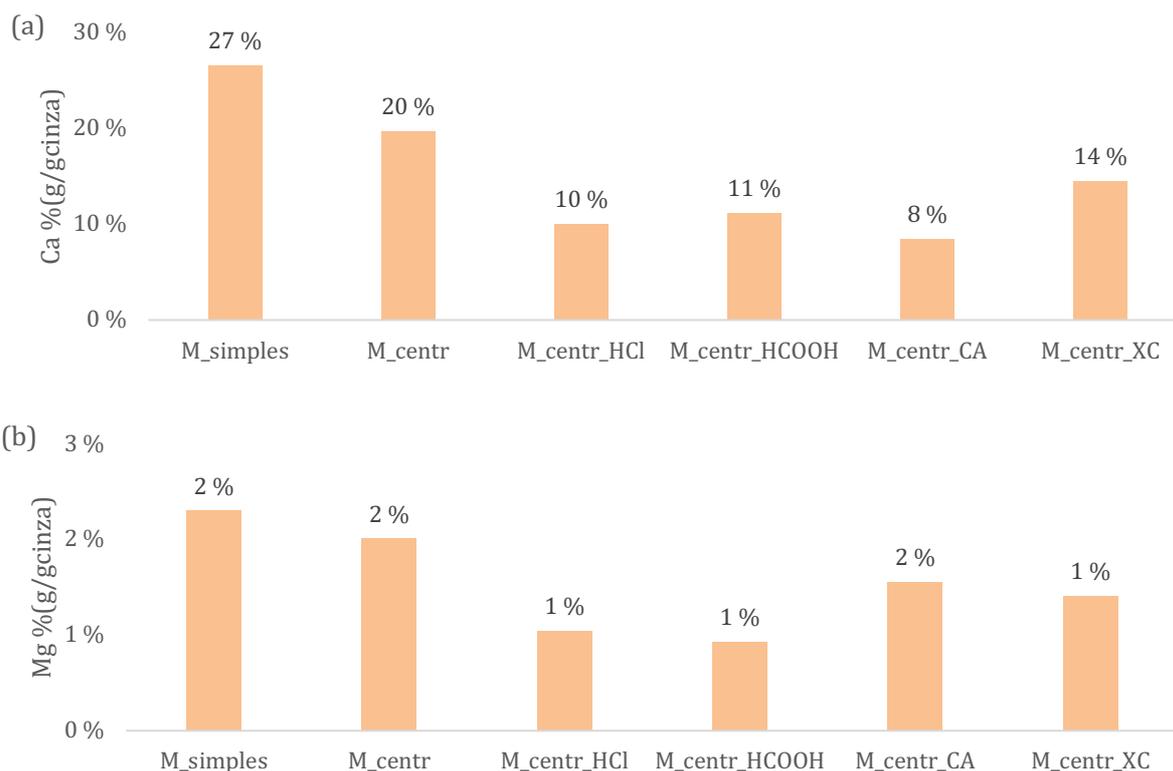


Figura 10. Quantidade de (a) cálcio e (b) magnésio em cada uma das soluções analisadas.

## 4.2 Linha base da reação de conversão de melação a HMF

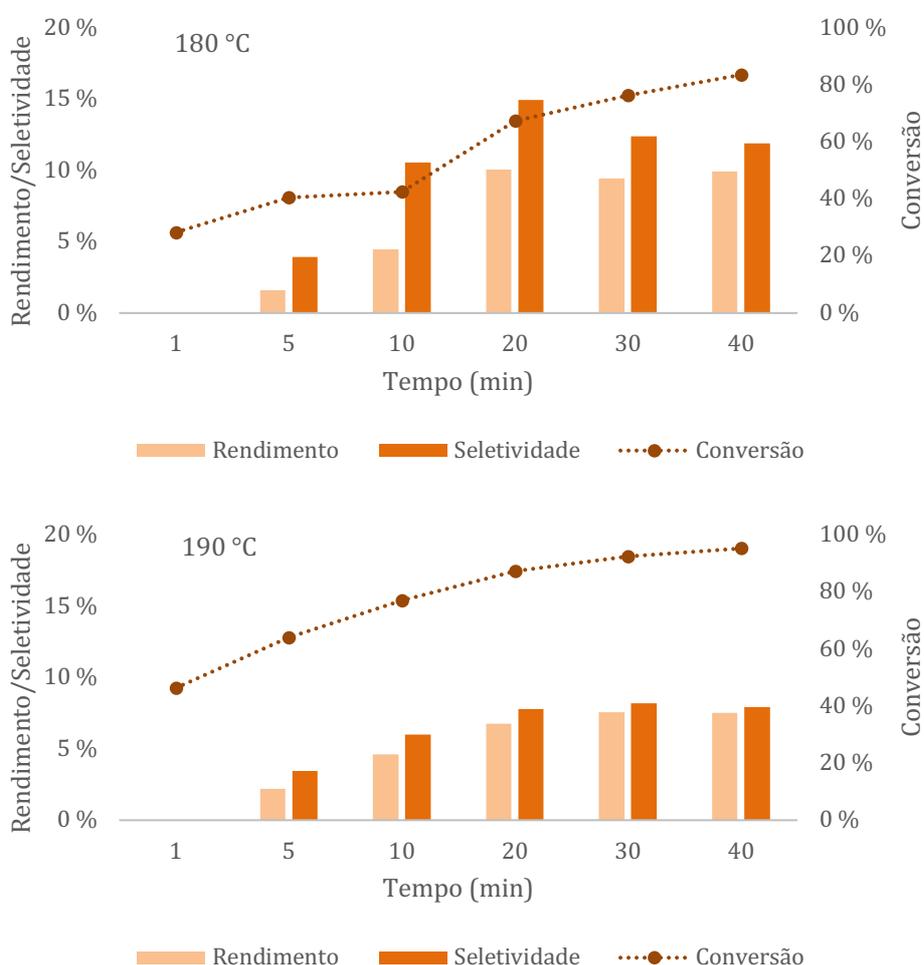
De modo a ser possível avaliar o efeito de cada pré-tratamento realizado, é necessário, em primeiro lugar, conhecer o perfil da reação de conversão de melação não tratado em água pura. Tal como foi mencionado anteriormente, o foco deste trabalho consiste na produção de HMF a partir de melação de cana-de-açúcar, segundo o esquema de reação apresentado na Figura 3, que envolve a reação de hidrólise da sacarose, de isomerização da glucose em frutose e de desidratação de frutose em HMF, podendo ainda ocorrer reações indesejáveis como a formação de *humins*. Assim, em primeiro lugar, foram testadas duas temperaturas, a fim de determinar quais as condições que fornecem um rendimento máximo. Na Figura 11, é apresentado o rendimento, a seletividade e a conversão obtida para cada uma das reações.

Primeiramente, foram testadas reações de apenas 1 min, de forma a compreender se o aquecimento inicial do reator até à temperatura pretendida era responsável pela formação de HMF, sendo que tal não se verificou em nenhuma situação.

Analisando a Figura 11, é perceptível que os rendimentos superiores obtidos estão associados à temperatura mais baixa, de 180 °C. Para esta temperatura e 20 min de reação, foi obtido um rendimento de 10 %, acompanhado de uma seletividade de 15 % e de uma conversão de 67 %. Apesar de a conversão ser superior para 190 °C, esta não se traduz num maior rendimento de HMF, o que indicia que estejam a ocorrer reações secundárias que levam à formação de, por

exemplo, ácido fórmico ou ácido levulínico. Outra possibilidade reside no facto de o HMF, em conjunto com os açúcares presentes, dar origem a *humins*, uma vez que a sua formação é favorecida por temperaturas mais elevadas. Em suma, com base nos resultados obtidos, pode considerar-se que as condições ótimas da reação autocatalítica são  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t = 20\text{ min}$ .

Para além disso, para uma mesma conversão de 76 %, foi obtido um rendimento de 9 % na reação a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $t = 30\text{ min}$ ), enquanto na reação a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $t = 10\text{ min}$ ) foi obtido um rendimento 5 %. Assim, se na reação a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi atingida a mesma conversão, mas o rendimento alcançado foi inferior, uma parte dos açúcares convertidos está a ser usada em reações secundárias. Deste modo, estes resultados confirmam que temperaturas superiores promovem a ocorrência de reações secundárias.



**Figura 11.** Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão autocatalítica de melão a HMF, usando a solução não tratada - *M\_simples*.

Ao longo destas duas reações, foram monitorizadas as concentrações de açúcares e de HMF ao longo do tempo, estando os resultados apresentados na Figura 12. Em ambos os casos, verifica-se que a sacarose é completamente consumida, o que pode ser justificado pelo facto de a reação de hidrólise ser maioritariamente térmica e, por isso, pode ocorrer a elevadas

temperaturas mesmo na ausência de um catalisador. Pelo contrário, no final dos 40 min, ainda há uma quantidade apreciável de frutose e, principalmente, glucose, o que sugere a necessidade de adicionar um catalisador à reação.

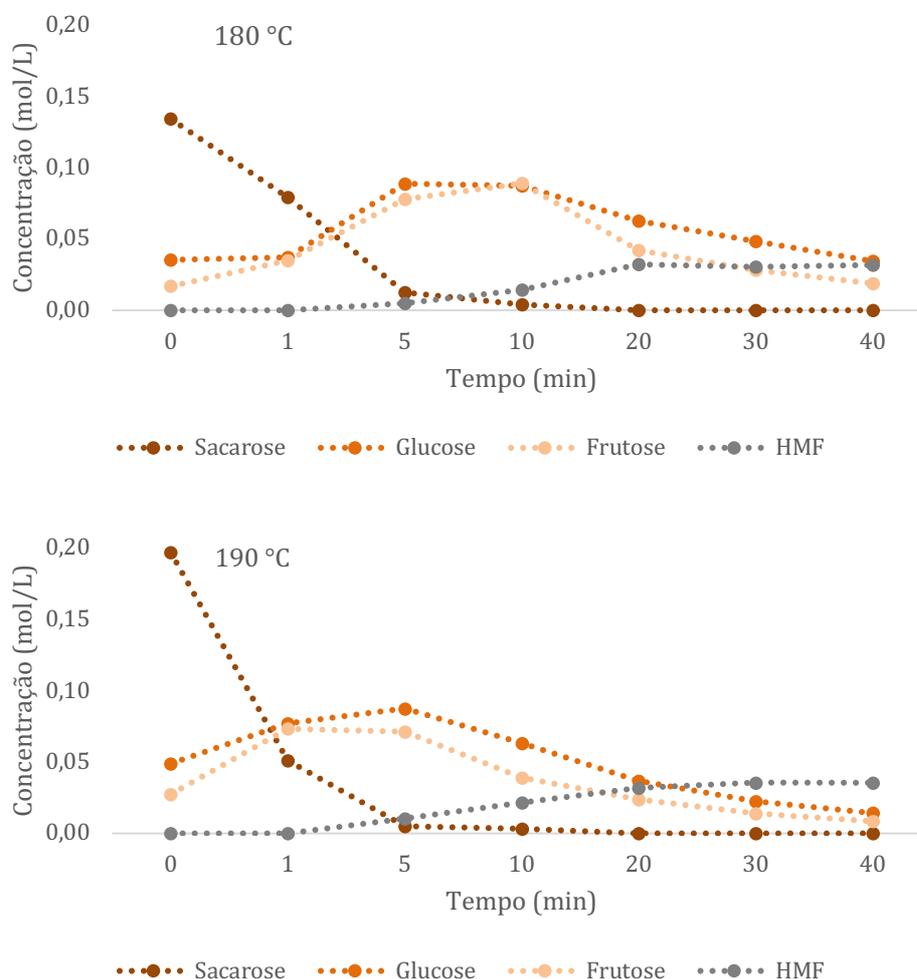


Figura 12. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para a conversão autocatalítica de melão a HMF, usando a solução não tratada - *M\_simples*.

### 4.3 Teste de diferentes catalisadores

De seguida, optou-se por testar o desempenho de seis catalisadores na solução *M\_simples*. Importa ainda relembrar que, nos seguintes testes, a adição de catalisador teve como base a razão ótima C/S determinada no trabalho anterior (Oliveira, C., 2022), que toma o valor de 0,2. Como catalisador de referência, foi testado o material com melhores resultados no trabalho anterior (Oliveira, C., 2022), designado por *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*. Os catalisadores *Carbon\_SnO<sub>2</sub>* e *Carbon\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* foram sintetizados a partir de amido e possuem o mesmo tipo de centros ácidos de Brønsted (grupos contendo oxigénio). Assim, a sua grande diferença surge ao nível dos centros ácidos de Lewis que, no primeiro caso, estão associados ao óxido de estanho e, no segundo, ao óxido de alumínio. Por sua vez, o catalisador *CNF\_BDS* foi preparado a partir

de nanofibras de carbono e pode ser caracterizado como um catalisador Brønsted forte, com grupos S estáveis. Para além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador CNT\_SO<sub>3</sub>H, com características semelhantes ao catalisador Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, mas produzido a partir de nanotubos de carbono. Por fim, o catalisador TC\_DBS tem características semelhantes ao CNF\_BDS, diferindo no substrato usado que, neste caso, foi o glicerol. Na Figura 13, encontram-se os resultados obtidos para a valorização de melação em HMF, a 180 °C e 30 min.

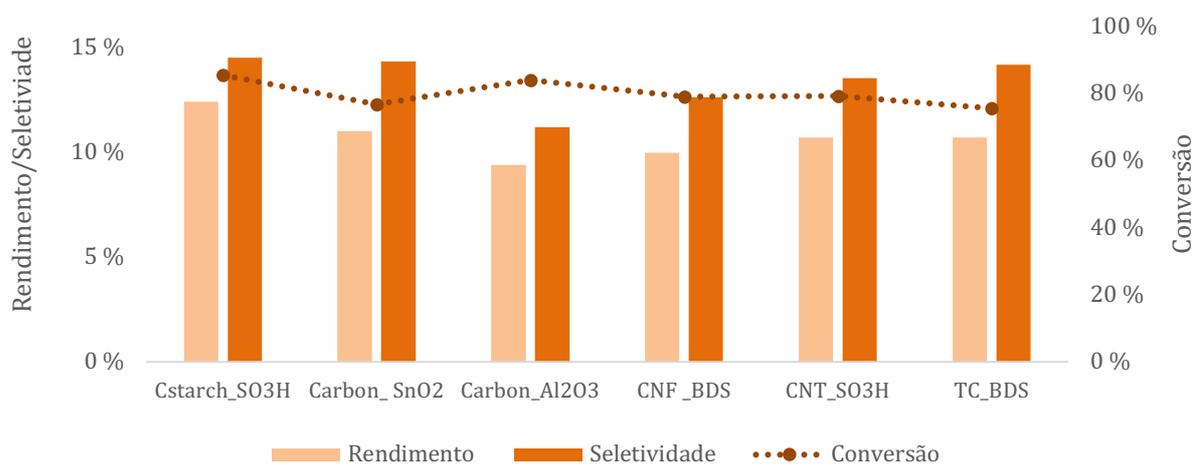


Figura 13. Teste de diferentes catalisadores na conversão de melação a HMF, usando a solução não tratada - *M\_simples* ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 30\text{ min}$ ;  $C/S = 0,2$ ).

Através da análise da Figura 13, é possível concluir que, de entre todos os catalisadores testados, o melhor resultado foi conseguido pelo Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, com um rendimento de 12 % e uma seletividade de 15 %. Assim, com base nestes primeiros resultados, foram repetidas as reações com Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, Carbon\_SnO<sub>2</sub> e Carbon\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as condições ótimas de reação autocatalítica, ou seja,  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t = 20\text{ min}$ , estando os resultados apresentados na Figura 14.

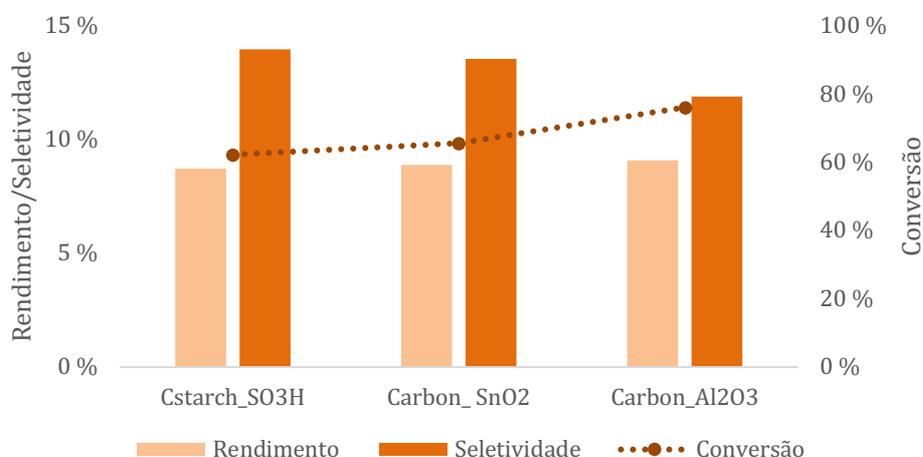


Figura 14. Teste de diferentes catalisadores na conversão de melação a HMF, usando a solução não tratada - *M\_simples* ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 20\text{ min}$ ;  $C/S = 0,2$ ).

Através da Figura 14, pode concluir-se que um tempo de reação de 20 min conduz a uma menor conversão de açúcares, bem como a rendimentos e seletividades inferiores. Neste caso, obtiveram-se rendimentos idênticos para todos os catalisadores, tendo sido obtido o valor de 9 % para o Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. Relativamente à seletividade, esta foi superior para o catalisador Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, tomando o valor de 14 %. Em suma, com base nestes resultados, foi escolhido o catalisador Cstarch\_SO<sub>3</sub>H para os seguintes testes de otimização.

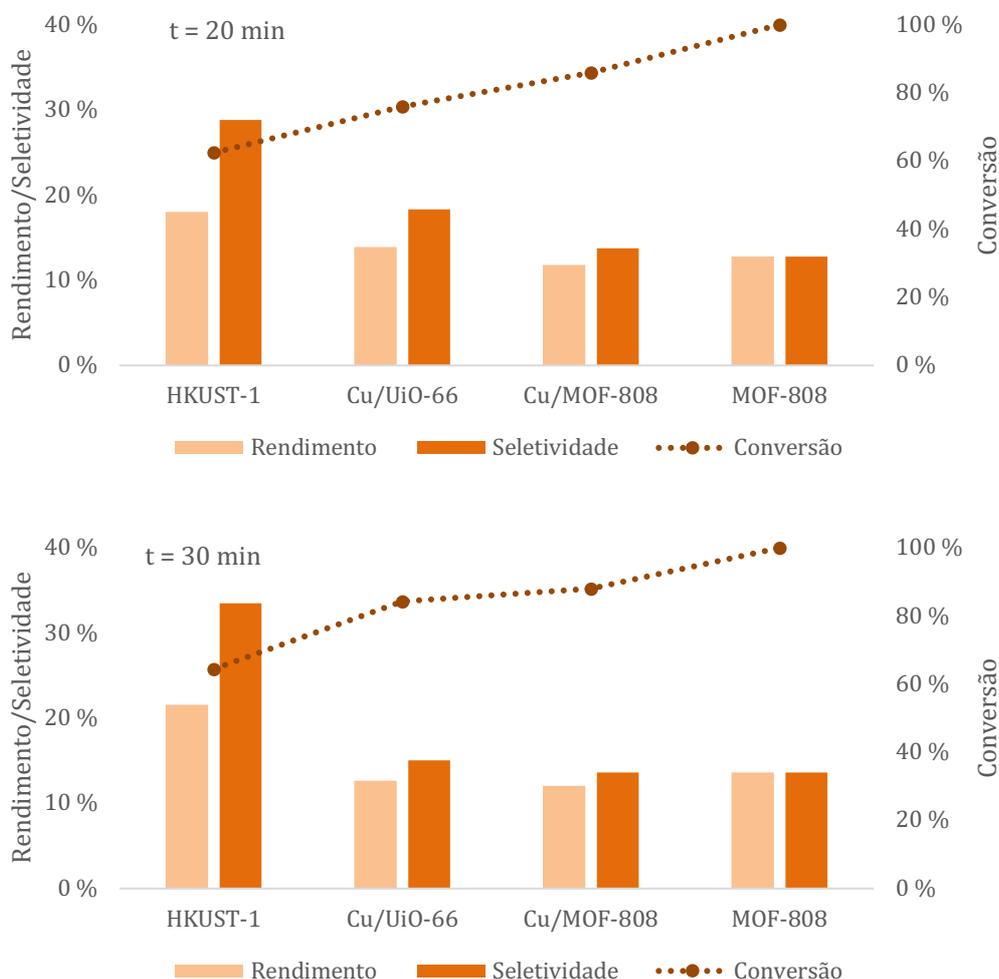
Sabendo que o rendimento está dependente da seletividade e da conversão e que a primeira quase não sofreu variação dos 20 para os 30 min, o rendimento inferior para os 20 min surge como consequência de uma menor conversão de açúcares. Como a maior conversão verificada para  $t = 30$  min não se traduziu numa maior quantidade de HMF, os açúcares estão a ser usados para a produção de compostos secundários não quantificados, como por exemplo *humins*, cuja formação é favorecida por tempos superiores. Assim, as condições ótimas para reações catalisadas por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H são as mesmas da reação autocatalítica, ou seja,  $T = 180$  °C e  $t = 20$  min.

Ainda assim, o uso deste catalisador Brønsted não conduziu a rendimentos tão elevados como era pretendido. Ao contrário do que seria expectável, o rendimento obtido na presença de catalisador foi inferior ao obtido na sua ausência, tendo descido de 10 % para 9 %. Mais uma vez, como o rendimento é influenciado pela seletividade e pela conversão, a diminuição do rendimento, neste caso, provém quer da menor conversão de açúcares (67 % para a reação autocatalítica e 62 % para a catalisada por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H), quer da menor seletividade (15 % para a reação autocatalítica e 14 % para a catalisada por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H). O facto de a seletividade diminuir na presença do catalisador indica que, nestas condições, o material está a catalisar outras reações que não a desidratação da frutose.

Deste modo, optou-se por testar diferentes MOFs, para avaliar a pertinência de adicioná-los à reação. Estes materiais podem ser classificados como catalisadores bifuncionais, em oposição ao Cstarch\_SO<sub>3</sub>H que apenas possui centros ácidos Brønsted. Assim, é expectável que os MOFs tenham um desempenho superior na conversão de melão a HMF, uma vez que também atuam ao nível da isomerização da glucose. De seguida, o desempenho de quatro materiais distintos foi avaliado para 180 °C e para dois tempos de reação, 20 e 30 min, estando os resultados obtidos na Figura 15.

Em primeiro lugar, é possível concluir que o catalisador HKUST-1 conduziu a rendimentos mais elevados para ambos os tempos de reação, pelo que pode ser considerado como a melhor opção para os seguintes testes. Para este catalisador, comparando os resultados obtidos para 20 e 30 min, é possível verificar que, mais uma vez, o valor do rendimento aumenta com o aumento do tempo de reação, como consequência de ligeiros aumentos na seletividade e na conversão de açúcares. Assim sendo, neste caso as condições ótimas de reação serão 180 °C e 30 min, tendo

sido obtido um rendimento de 22 % e uma seletividade de 34 % através de uma reação catalisada pelo HKUST-1.



**Figura 15.** Teste de diferentes MOFs na conversão de melação a HMF, usando a solução não tratada -  $M_{\text{simples}}$  ( $T = 180$  °C;  $C/S = 0,2$ ).

Por fim, os cloretos metálicos são um tipo de catalisadores Lewis homogêneos recorrentemente mencionados na literatura, pelo que se optou por testar o desempenho de três deles: cloreto de alumínio hidratado, cloreto de alumínio anidro e cloreto de crômio, estando os resultados apresentados na Figura 16.

Analisando os resultados da Figura 16, é perceptível que os cloretos metálicos testados têm desempenhos semelhantes, podendo destacar-se o cloreto de crômio e o cloreto de alumínio anidro como os que conduziram a melhores resultados. Para uma reação de 30 min a 180 °C, alcançou-se um rendimento e uma seletividade de 22 %. Zhao et al. (2007) testaram diferentes cloretos na conversão de glucose em HMF, em cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]Cl. Destes, o cloreto de crômio revelou-se particularmente eficaz, conduzindo a um rendimento de 70 %, após uma reação de 3 h a 100 °C. Por sua vez, De et al. (2011) optaram por água como solvente para a conversão de frutose em HMF e por cloreto de alumínio como catalisador.

Através de uma reação de 15 min a 120 °C, foi possível obter um rendimento de HMF de 55,1 %. Mais tarde, Tian et al. (2021) também usaram cloreto de alumínio como catalisador da reação de conversão de sacarose em HMF, tendo concluído que é um catalisador eficiente, alcançando uma produção de HMF mais elevada do que o cloreto de ferro e o cloreto de zinco. Usando um sistema bifásico de GVL/água, os autores obtiveram um rendimento máximo de 47,5 %, através de uma reação de 60 min a 160 °C. Contudo, nestes casos, os autores não optaram por água como meio reacional ou por um resíduo industrial como matéria-prima, que são dois fatores de elevada importância. Por um lado, a água facilita a reidratação do HMF e, por outro, os componentes não açucarados do melação podem promover a ocorrência de reações secundárias. Ainda assim, como os resultados obtidos com HKUST-1 continuam a ser superiores e como este último tem maioritariamente centros ácidos Lewis, é preferível otimizar a conversão de melação a HMF em relação ao MOF. Para além disso, o uso de catalisadores homogêneos apresenta desvantagens quando comparado com os heterogêneos, tal como mencionado anteriormente.



Figura 16. Teste de diferentes cloretos metálicos na conversão de melação a HMF, usando a solução não tratada -  $M_{\text{simples}}$  ( $T = 180$  °C;  $C/S = 0,02$ ).

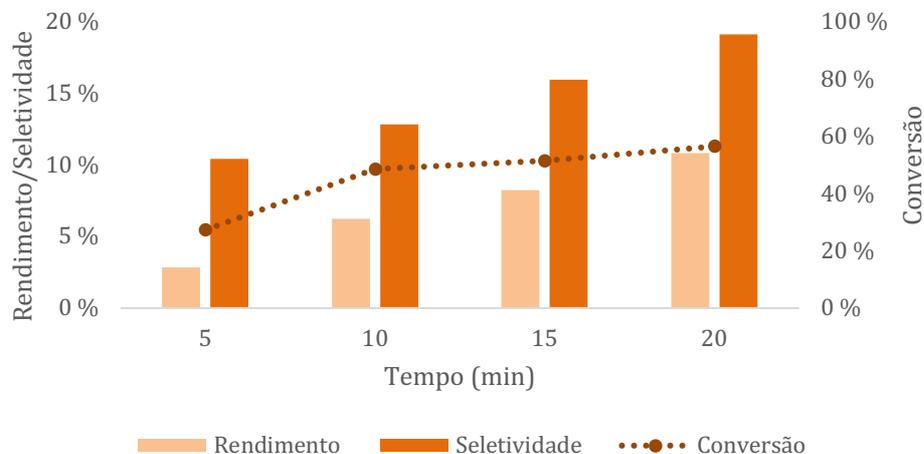
No Apêndice C, são apresentados os resultados obtidos quando se adicionaram os cloretos metálicos segundo a razão C/S de 0,2. Em todos os casos, verificou-se que o rendimento era baixo, tendo sido obtido um rendimento máximo de 2,2 % para uma reação de 20 min a 180 °C na presença de cloreto de cromo. Apesar de a conversão dos açúcares continuar a ser total, a presença de uma grande quantidade de catalisador levou à uma formação intensificada de *humins*.

#### 4.4 Efeito do pré-tratamento no rendimento e na seletividade de HMF

Tal como mencionado anteriormente, foram realizados diversos pré-tratamentos, com o intuito de remover as impurezas presentes no melão. Assim, a influência de cada pré-tratamento no rendimento de HMF foi avaliada para reações na presença e ausência de catalisador.

##### 4.4.1 Conversão autocatalítica de melão a HMF

Para as reações autocatalíticas, variou-se o tempo de reação entre 5 e 20 min, de forma a analisar a influência do tempo no rendimento. De seguida na Figura 17, encontra-se a evolução do rendimento, seletividade e conversão ao longo do tempo, para a solução que apresentou melhores resultados - M\_aquec\_centra\_CA. Por sua vez, no Apêndice D, é possível encontrar os resultados obtidos para os restantes pré-tratamentos.



*Figura 17. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para a conversão autocatalítica de melão a HMF, com a solução aquecida, centrifugada e tratada com CA - M\_aquec\_centra\_CA (T = 180 °C).*

Analisando os resultados do Apêndice D, pode concluir-se que, para todos os casos, o rendimento máximo foi obtido aos 20 min de reação, tal como aconteceu anteriormente para M\_simples. Contudo, a única solução que conduziu a resultados superiores foi a M\_aquec\_centra\_CA (Figura 17), tem sido atingido um rendimento de 11 % e uma seletividade de 19 %. Todas as restantes, obtiveram desempenhos inferiores, podendo destacar-se a M\_aquec e a M\_centra\_HCOOH como as piores. Em suma, os pré-tratamentos não se revelaram

particularmente eficazes, à exceção do M\_aquec\_centra\_CA, no aumento do rendimento para reações autocatalíticas.

#### 4.4.2 Conversão de melão a HMF catalisada por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H

Sabendo que um dos maiores inconvenientes causados pelas impurezas do melão consiste na desativação dos catalisadores ácidos sólidos, será mais relevante avaliar a eficácia dos pré-tratamentos através de reações catalisadas por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. Assim, em primeiro lugar, averiguou-se se, de facto, as impurezas do melão podem ser adsorvidas no catalisador e, conseqüentemente, prejudicar o desempenho do mesmo. Para isso, foi medida a concentração dos elementos anteriormente mencionados na solução M\_simples antes e após a reação, estando os resultados presentes na Figura 18.

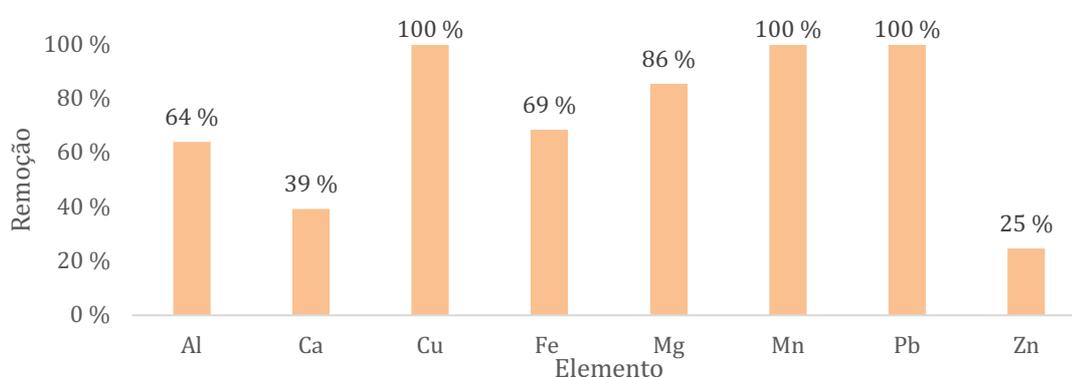
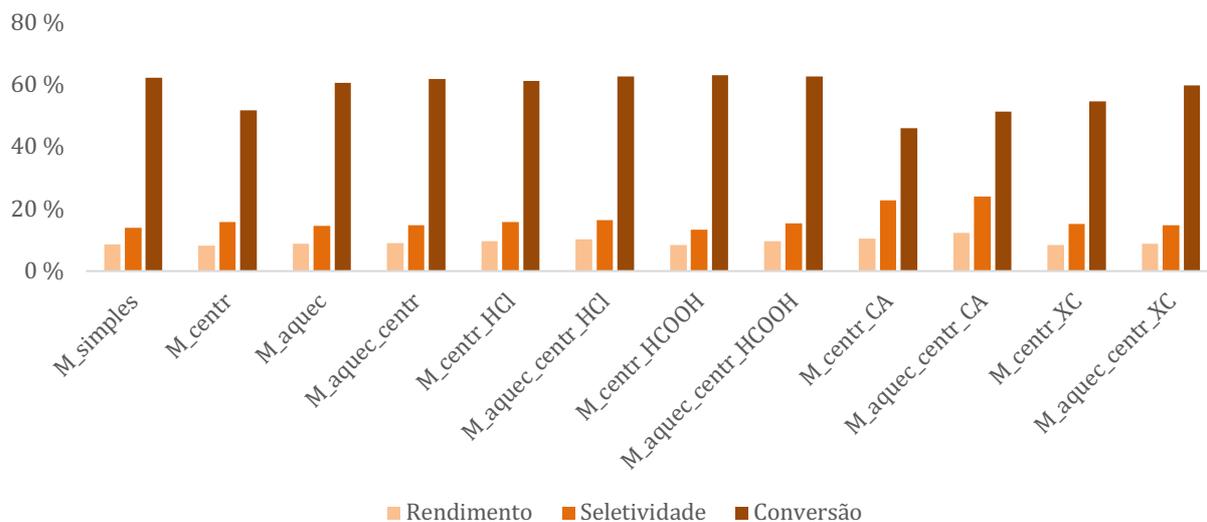


Figura 18. Remoção de elementos inorgânicos da solução de melão não tratada - M\_simples - por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H durante a reação (T = 180 °C; t = 20 min; C/S = 0,2).

Analisando os resultados da Figura 18, verifica-se que todos os elementos quantificados foram adsorvidos pelo catalisador, alguns deles na sua totalidade, como é o caso do cobre, do manganês e do chumbo. A adsorção destes elementos no catalisador pode levar a uma diminuição no desempenho dos seus centros ativos, o que se traduz em menores rendimentos.

De seguida, na Figura 19, é possível encontrar os resultados obtidos através de reações de 20 min na presença do catalisador Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, partindo de cada uma das soluções de melão preparadas. Através de uma breve análise dos resultados, é perceptível que os tratamentos físicos, o tratamento com HCOOH e com XC não conduziram a melhorias significativas no rendimento de HMF. Pelo contrário, os melhores desempenhos estão associados ao tratamento com HCl e, principalmente, ao tratamento com CA, uma vez que partindo destas soluções foi possível alcançar rendimentos e seletividades superiores. O rendimento mais elevado está associado à solução M\_aquec\_centra\_CA, com um valor de 12 % e acompanhado por uma seletividade de 24 %. Tendo em conta os resultados da caracterização das várias soluções de melão, era expectável que as soluções tratadas com CA conduzissem a resultados superiores, dado terem removido eficazmente os corantes do melão e uma quantidade apreciável de

compostos orgânicos e inorgânicos. Deste modo, as soluções tratadas com CA e a solução não tratada foram selecionadas para o prosseguimento do estudo.



*Figura 19. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, partindo de cada uma das soluções preparadas e através de reações de 20 min a 180 °C e na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H.*

De seguida, na Figura 20, encontra-se a evolução do rendimento, seletividade e conversão ao longo do tempo, para reações catalisadas por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H, partindo das soluções M\_simples, M\_centra\_CA e M\_aquec\_centra\_CA. Em primeiro lugar, importa salientar que os rendimentos superiores conseguidos aos 30 min de reação, comparativamente com 20 min, se devem a uma maior conversão dos açúcares, que nem sempre se traduz numa maior quantidade de HMF formado. Para além disso, como a seletividade tende a diminuir ou a manter-se constante dos 20 para os 30 min e como o rendimento obtido aos 30 min nunca ultrapassa o dos 20 min em mais do que 3 %, o tempo de reação ótimo considerado é de 20 min para  $T = 180$  °C. Em suma, os melhores resultados foram conseguidos pela reação na qual foi usada a solução M\_aquec\_centra\_CA, ao fim 20 min a 180 °C, tendo sido alcançado um rendimento de 12 % e uma seletividade de 24 %.

Por sua vez, no que diz respeito à estabilidade dos açúcares ao longo da reação, apresentada na Figura 21, verifica-se que, em todos os casos, a sacarose é totalmente hidrolisada nos primeiros 5 min. No que diz respeito à glucose, esta revelou-se mais estáveis nas soluções de melão tratado, o que pode indicar que não esteja a ser consumida em reações secundárias. Por sua vez, a quantidade de HMF produzido foi semelhante nas três soluções analisadas. Assim, o facto não ter sido produzida uma maior quantidade de HMF na reação com M\_simples, como consequência de uma maior conversão de açúcares, indica a ocorrência de reações secundárias, que podem consumir não só açúcares, mas também HMF, como é o caso da reação de formação de *humins*.

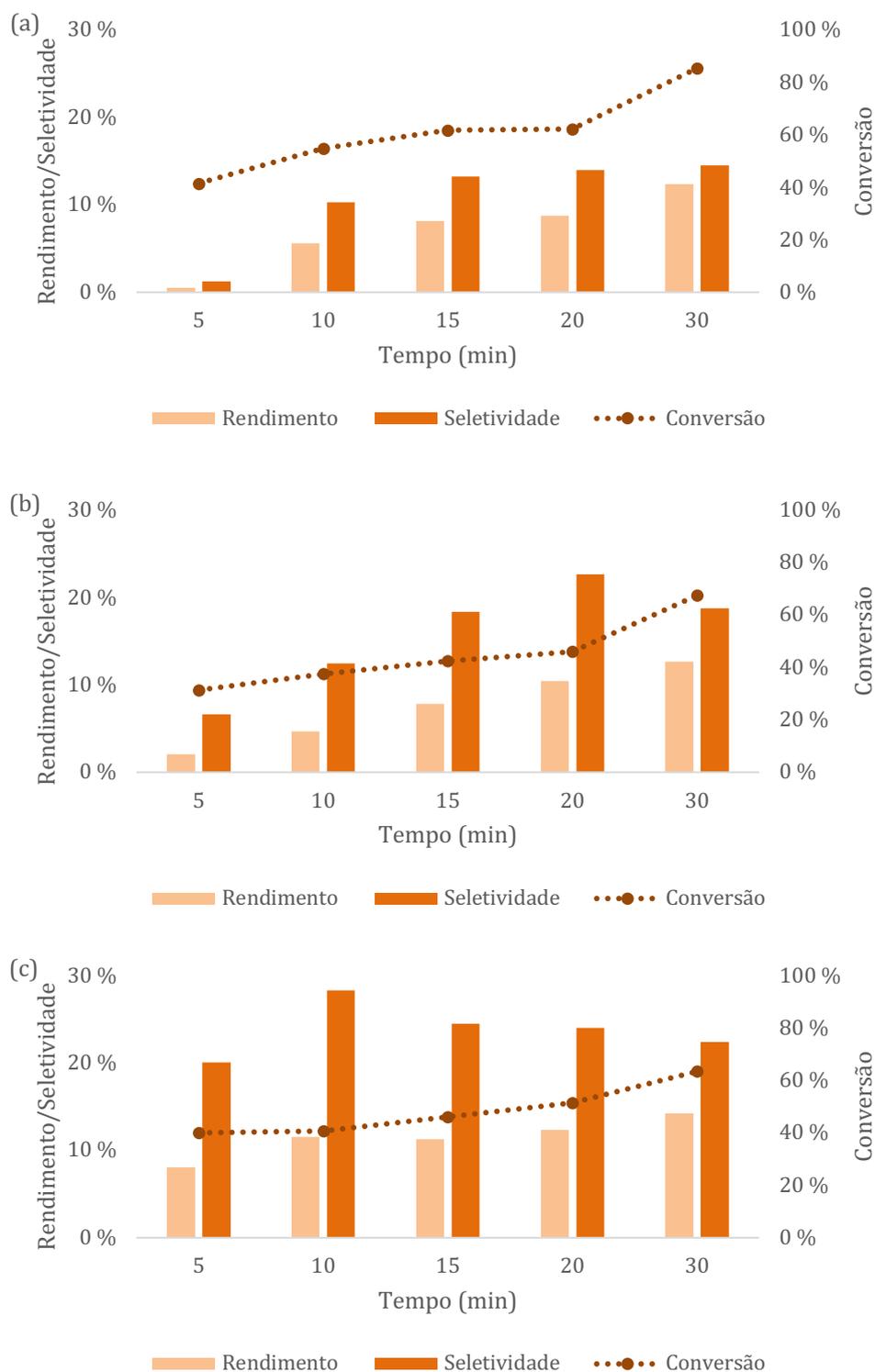


Figura 20. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, na presença de *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*, usando a solução (a) não tratada - *M\_simples*, (b) centrifugada e tratada com CA - *M\_centri\_CA* e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA *M\_aquec\_centri\_CA* ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C/S = 0,2$ ).

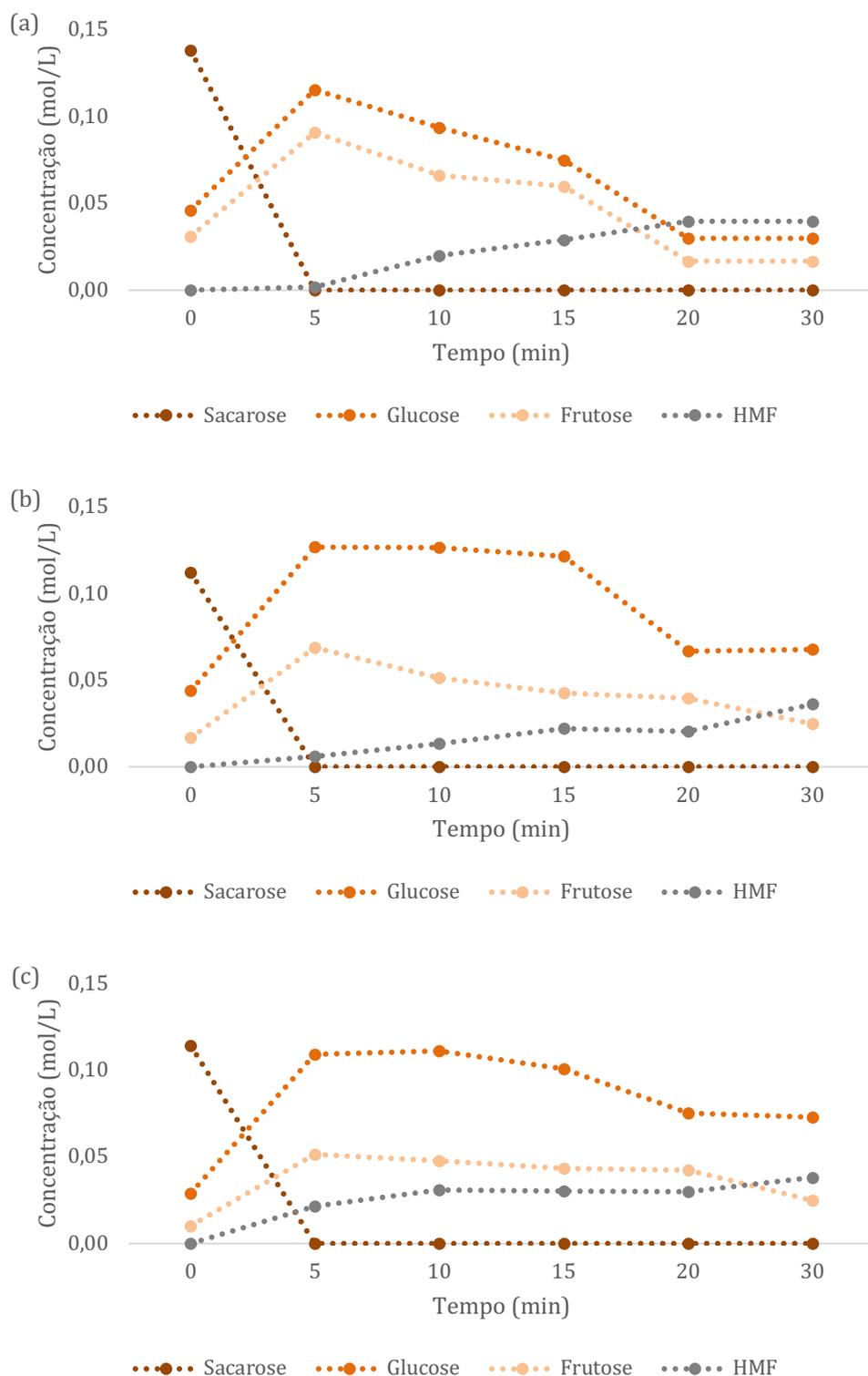


Figura 21. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) *M\_simples*, (b) *M\_centra\_CA* e (c) *M\_aquec\_centra\_CA* a 180 °C e na presença de *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*.

De seguida, como os melhores resultados estão associados às soluções tratadas com CA, importa clarificar se estes se devem à boa remoção das impurezas ou à menor concentração das soluções. Tal como mencionado anteriormente, o tratamento com CA é caracterizado por

perdas significativas de açúcares e, por isso, as soluções resultantes terão uma concentração inferior a 10 % (m/m), pelo que importa averiguar se menores concentrações são mais vantajosas para a reação de conversão de melação em HMF. Deste modo, foram feitas reações com  $M_{\text{simples}}$  a diferentes concentrações, de forma a averiguar a influência da concentração inicial de melação e, conseqüentemente, de açúcares na reação, estando os resultados obtidos apresentados na Figura 22.

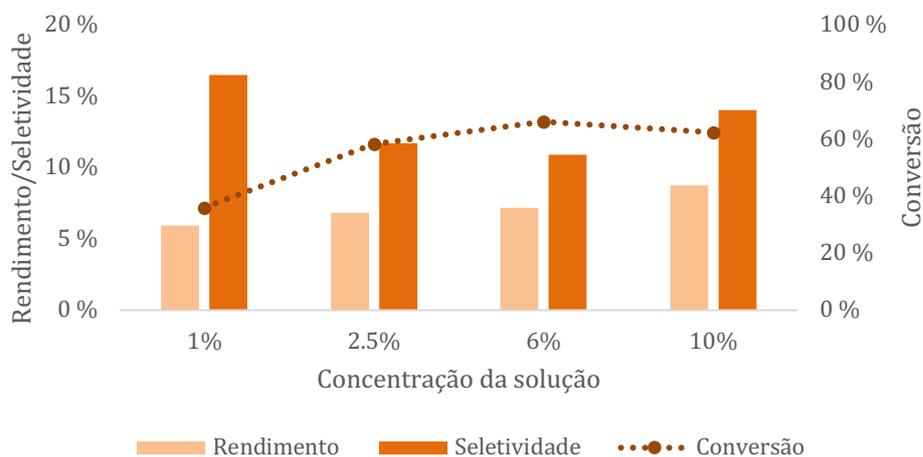


Figura 22. Determinação da influência da concentração inicial de melação ( $M_{\text{simples}}$ ;  $C_{\text{starch\_SO}_3\text{H}}$ ;  $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 20\text{ min}$ ;  $C/S = 0,2$ ).

Analisando os resultados obtidos, é perceptível que concentrações inferiores conduzem a conversões igualmente inferiores. Contudo, o rendimento e a seletividade não são significativamente afetados. Considerando uma perda de 40 % de açúcares ao longo do tratamento com CA, a concentração da solução final deverá ser cerca de 6 % (m/m). Comparando as concentrações de 6 % (m/m) e 10 % (m/m), verifica-se que a concentração inferior não conduz a um rendimento e a uma seletividade superior. Deste modo, pode concluir-se que a superioridade das reações anteriores com  $M_{\text{centr\_CA}}$  e  $M_{\text{aquec\_centr\_CA}}$  não são consequência de uma menor concentração de açúcares, mas sim do pré-tratamento em si.

De seguida, comparando os resultados obtidos para reações de 20 min na ausência e na presença do catalisador, pode ainda verificar-se que o aumento no rendimento não é tão notório como desejável. Para a solução mais promissora,  $M_{\text{aquec\_centr\_CA}}$ , a introdução do catalisador levou a um aumento do rendimento de 11 % para 12 % e a um aumento da seletividade de 19 % para 24 %. Assim, a fim de verificar o efeito da temperatura na reação e, conseqüentemente, no catalisador, foi testada a uma temperatura inferior, de 160 °C, estando os resultados obtidos no Apêndice E. Verificou-se que se obtinham bons resultados em termos de seletividade, tomando o valor de 27 % para uma reação de 20 min para a solução  $M_{\text{simples}}$  e na presença de  $C_{\text{starch\_SO}_3\text{H}}$ , contra os 14 % obtidos numa reação de 20 min a 180 °C. Pelo contrário, a conversão dos açúcares era dificultada, tanto na presença como na ausência do catalisador, tal como é visível pela estabilidade dos açúcares ao longo de 30 min de reação. Desta forma, a

quantidade de HMF produzida e o rendimento diminuem significativamente, tomando este último o valor de 3 % ao final de 20 min de reação com *M\_simples* e *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*. Uma alternativa para ultrapassar este problema consiste no aumento do tempo de reação. Assim, uma reação de 60 min a 160 °C com *M\_simples* e *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H* conduz a um rendimento de 10 % e a uma seletividade de 23 %. Embora a seletividade seja superior, o rendimento obtido para uma reação de 30 min a 180 °C alcançou um rendimento superior, de 12 %. Para além disso, como a concentração final de HMF da reação à temperatura mais baixa é de  $2,5 \times 10^{-2}$  mol/L, contra  $4,0 \times 10^{-2}$  mol/L para a reação a 180 °C, esta alternativa poderá não ser viável a nível industrial. Por outro lado, para uma mesma conversão de aproximadamente 45 %, a reação de 180 °C ( $t = 5$  min) conduziu a um rendimento e 1 % (Figura 20) e uma concentração de HMF de  $1,8 \times 10^{-3}$  mol/L (Figura 21), enquanto a reação a 160 °C ( $t = 60$  min) conduziu a 10 % (Figura E.1) e  $2,5 \times 10^{-2}$  mol/L (Figura E.2), respetivamente. Assim, pode concluir-se que, para uma mesma conversão de açúcares, a reação a 180 °C conduz a um rendimento inferior de HMF, o que significa que uma parte dos açúcares convertidos estão a ser consumidos em outras reações. No que diz respeito ao efeito da adição de *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*, pode salientar-se o facto de, nas reações com *M\_simples* e *M\_centra\_CA*, haver um ligeiro aumento da conversão e do rendimento e um aumento mais acentuado ao nível da seletividade. Em oposição, os resultados para *M\_aquec\_centra\_CA* mostram que a conversão de açúcares diminui na reação na qual é usado o catalisador, enquanto o rendimento e a seletividade subiram ligeiramente. Assim sendo, a menor conversão pode indicar que, na presença do catalisador, os açúcares estão a ser usados maioritariamente para a formação de HMF, e não em reações secundárias. Esta hipótese pode ser confirmada pela concentração final de HMF, que tomou valores próximos para reações na presença e na ausência do catalisador.

#### 4.4.3 Conversão de melação a HMF catalisada por HKUST-1

De seguida, tendo em conta os bons resultados alcançados pelo MOF HKUST-1, foi estudado o seu desempenho nas soluções *M\_simples*, *M\_centra\_CA* e *M\_aquec\_centra\_CA* mais detalhadamente, estando os resultados apresentados na Figura 23.

Analisando os resultados obtidos, é perceptível que este catalisador conduz a resultados significativamente superiores aos obtidos com *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H* (Figura 20), quer em termos de rendimento, quer em termos de seletividade. Em todas as soluções testadas, o rendimento aumenta com o aumento do tempo de reação, tendo sido obtido o valor de 29 % para uma reação de 30 min com *M\_aquec\_centra\_CA* e para uma reação de 60 min com *M\_simples*. Assim, torna-se perceptível o efeito do pré-tratamento, uma vez que foi possível obter o mesmo rendimento em metade do tempo com a solução tratada. Para além disso, na reação com *M\_aquec\_centra\_CA*, a seletividade foi mais elevada (42 %) do que na reação com *M\_simples* (29 %). No que diz respeito à seletividade, esta tende a diminuir com o tempo de reação, depois se

ter atingido o máximo. Para as reações com KHUST-1, a seletividade máxima, de 50 %, foi atingida através de uma reação de 15 min com M\_aquec\_centra\_CA. Em suma, pode destacar-se a reação de 30 min com M\_aquec\_centra\_CA como a que conduz a resultados mais favoráveis, com um rendimento de 29 % e uma seletividade de 42 %.

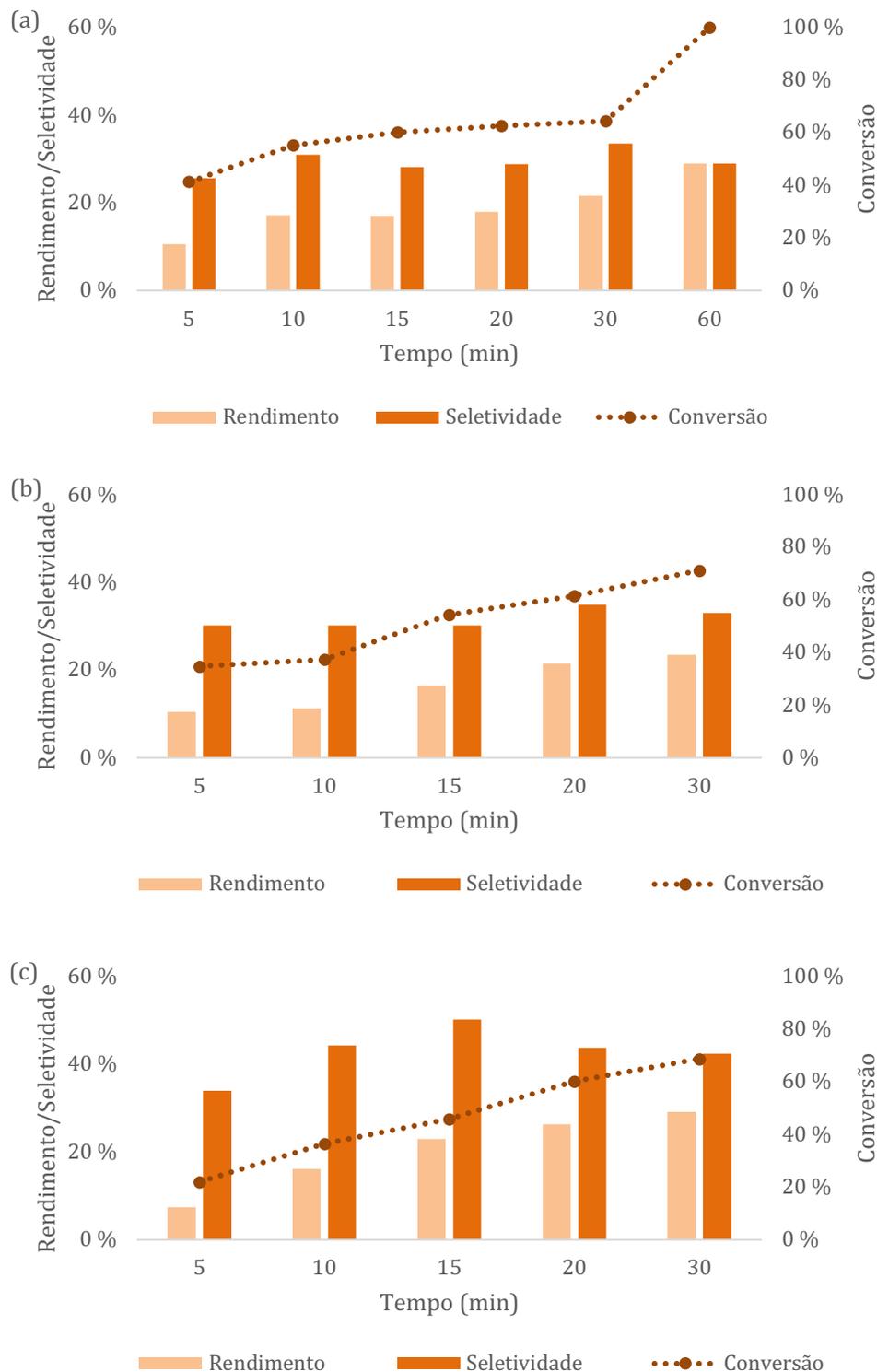


Figura 23. Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melão a HMF, na presença de HKUST-1, usando a solução (a) não tratada - M\_simples, (b) centrifugada e

*tratada com CA - M\_centra\_CA e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA*  
*M\_aquec\_centra\_CA (T = 180 °C; C/S = 0,2).*

Por sua vez, na Figura 24, pode ser consultada a variação da concentração dos açúcares e do HMF com o tempo de reação, na conversão de melão a HMF catalisada por HKUST-1.

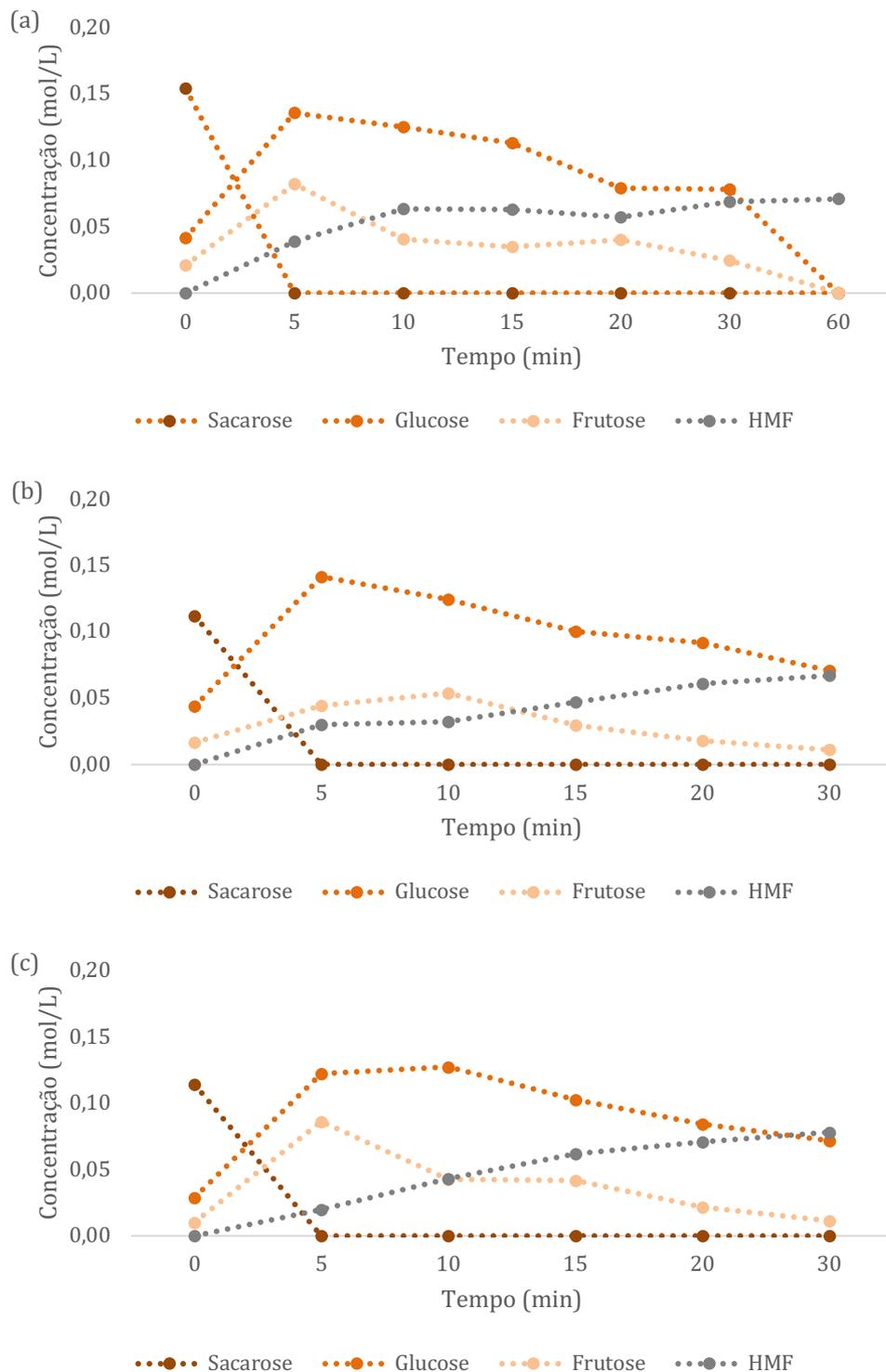


Figura 24. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) *M\_simples*, (b) *M\_centra\_CA* e (c) *M\_aquec\_centra\_CA* a 180 °C e na presença de *HKUST-1*.

Comparando mais uma vez os resultados obtidos pelo catalisador Cstarch\_SO3H (Figura 20) e pelo HKUST-1 (Figura 23) é possível constatar que, para uma conversão de cerca de 46 %, o catalisador de carbono consegue alcançar um rendimento de 11 % (Figura 20) e uma concentração de HMF de  $3,0 \times 10^{-2}$  mol/L (Figura 21) para uma reação com M\_aquec\_centra\_CA, enquanto o MOF atinge os 23 % (Figura 23) e os  $6,2 \times 10^{-2}$  mol/L (Figura 24), nas mesmas condições. Se com Cstarch\_SO3H é consumida a mesma quantidade de açúcar, mas se produz menos HMF, então os açúcares estão a ser consumidos em reações secundárias. Desta forma, pode concluir-se que este catalisador catalisa simultaneamente reações não desejáveis, como a formação de *humins*, que leva ao consumo tanto de açúcares como de HMF.

Armstrong et al. (2018) comprovaram a baixa estabilidade hidrotérmica deste material e propuseram o encapsulamento de partículas de HKUST-1 em fibras de poliestireno como uma forma de prolongar a estabilidade hidrotérmica. Por isso, sabendo que o HKUST-1 contém cobre na sua composição, foi medida a concentração deste elemento na solução M\_simples após a reação, para determinar a estabilidade deste material sob as condições usadas neste trabalho. Assim, a concentração de cobre na solução foi medida através de ICP-OES, estando os resultados presentes na Tabela 4.

*Tabela 4. Variação da concentração de cobre presente na solução M\_simples, após uma reação com HKUST-1, a 180 °C durante 30 min.*

	Antes da reação	Depois da reação
Cu (mg/L)	1,52	201

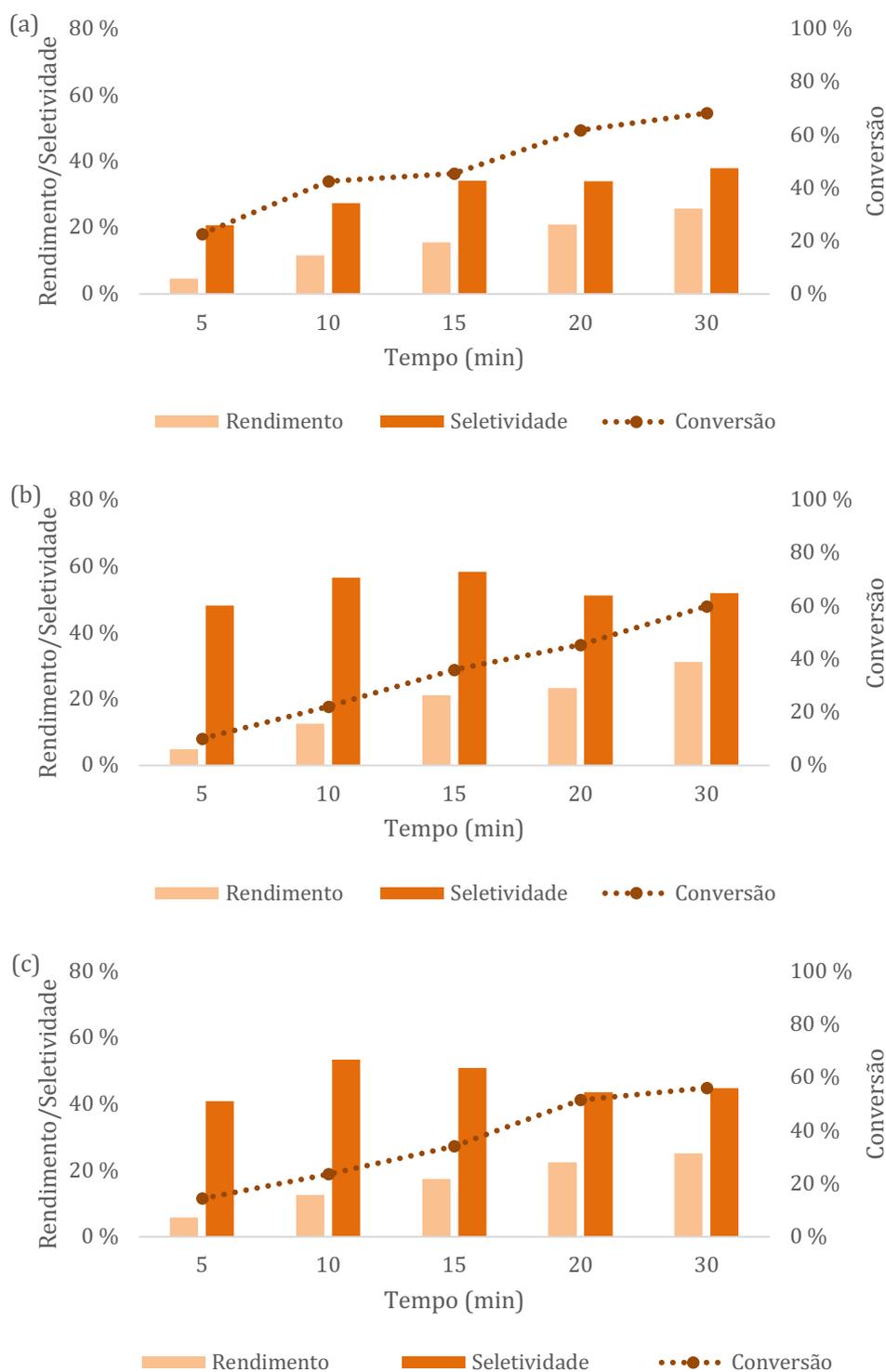
Analisando os resultados da Tabela 4, é perceptível que houve um aumento significativo de cobre, pelo que se pode concluir que o material não é estável nas condições usadas.

#### **4.4.4 Conversão de melação a HMF catalisada simultaneamente por HKUST-1 e Cstarch\_SO3H**

Finalmente, importa avaliar a adição conjunta dos catalisadores com melhor desempenho - Cstarch\_SO3H como catalisador Brønsted e HKUST-1 maioritariamente como catalisador Lewis, embora também possua alguns centros ácidos Brønsted mais fracos. Mais uma vez, este estudo foi feito para as soluções M\_simples, M\_centra\_CA e M\_aquec\_centra\_CA, estando os resultados obtidos presentes na Figura 25. Neste caso, para manter a razão C/S = 0,2, optou-se por adicionar cada um dos catalisadores com base na razão C/S = 0.1.

Analisando os resultados da Figura 25, é perceptível que o uso simultâneo de ambos os catalisadores é benéfico, uma vez que conduz a rendimentos e seletividades superiores. Assim, pode salientar-se a reação de 30 min com M\_centra\_CA como a que obteve melhores resultados, tendo sido obtido um rendimento de 31 % e uma seletividade de 52 %. Nas mesmas condições e

na presença de  $Cstarch\_SO_3H$ , esta solução conduziu a um rendimento de 13 % e a uma seletividade de 19 %, enquanto que na presença de HKUST-1 conduziu a um rendimento de 24 % e a uma seletividade de 33 %.



**Figura 25.** Rendimento, seletividade e conversão obtidos na conversão de melação a HMF, na presença de  $Cstarch\_SO_3H$  e HKUST-1, usando a solução (a) não tratada -  $M\_simples$ , (b) centrifugada e tratada com CA -  $M\_centra\_CA$  e (c) aquecida, centrifugada e tratada com CA  $M\_aquec\_centra\_CA$  ( $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C/S = 0,2$ ).

De seguida, na Figura 26, é apresentada a variação da concentração dos açúcares e de HMF ao longo do tempo de reação, para a conversão de melão a HMF catalisada por Cstarch\_SO<sub>3</sub>H e HKUST-1.

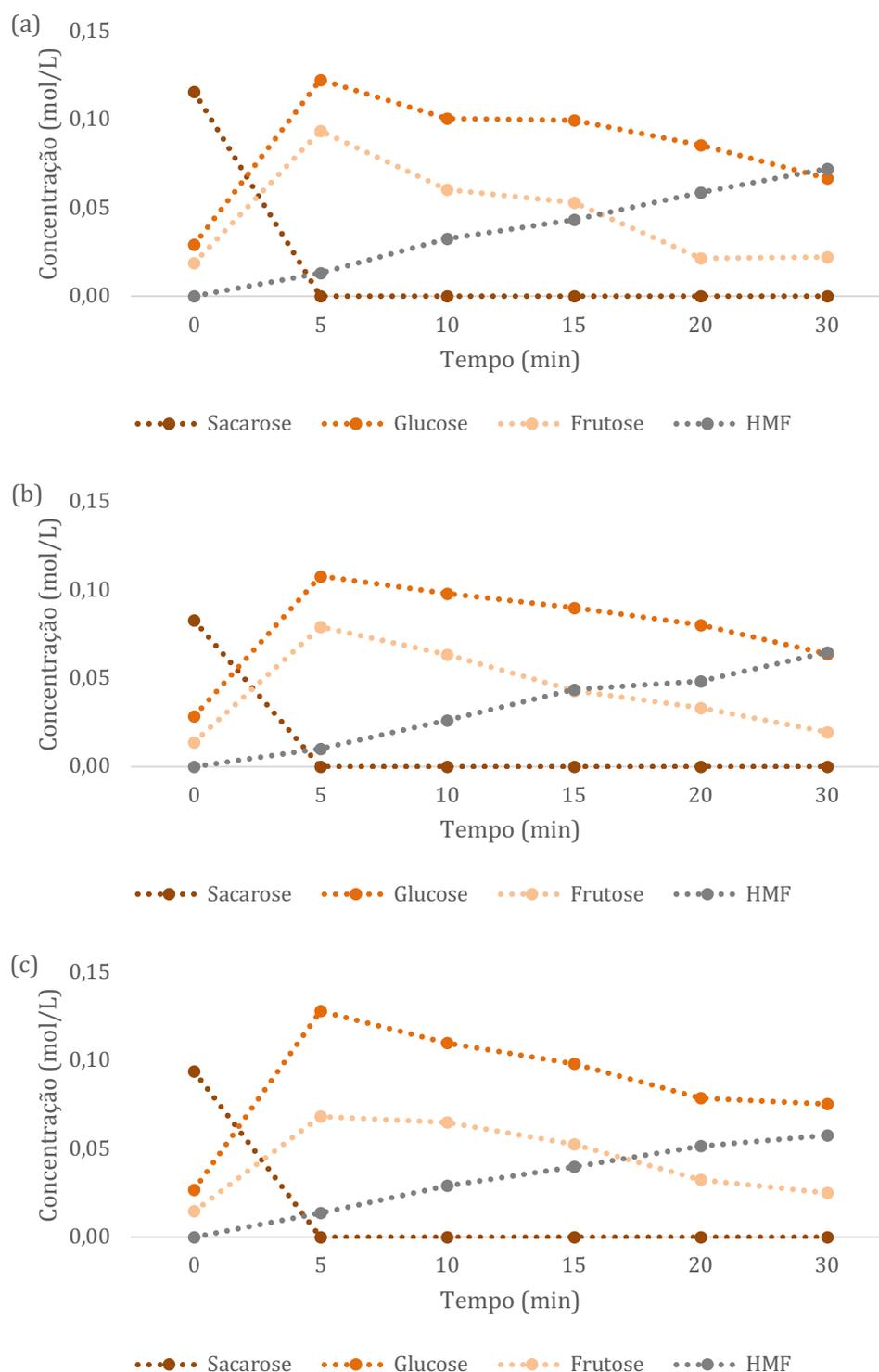


Figura 26. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com (a) *M\_simples*, (b) *M\_centra\_CA* e (c) *M\_aquec\_centra\_CA* a 180 °C e na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H e HKUST-1.

Através da análise dos resultados, é perceptível que a estabilidade dos açúcares permanece praticamente inalterada, comparativamente aos ensaios nos quais se usou apenas HKUST-1 (Figura 24). Por sua vez, a estabilidade é superior à verificada aquando do uso do Cstarch\_SO<sub>3</sub>H. À semelhança do verificado anteriormente, a variação da concentração dos açúcares ao longo do tempo apresenta um comportamento mais estável nas soluções tratadas com CA, uma vez que a sua participação em reações secundárias é diminuída. Assim, da mesma forma, a maior estabilidade dos açúcares nas reações catalisadas por HKUST-1 e por ambos os catalisadores em simultâneo indica uma menor ocorrência de reações secundárias. Para além disso, comparando as reações catalisadas apenas por HKUST-1 e catalisadas por ambos os materiais, verifica-se que a presença do Cstarch\_SO<sub>3</sub>H não é prejudicial. Como este último catalisa a formação de *humins*, a concentração de glucose e de frutose, assim como a de HMF, poderia diminuir devido ao seu consumo na reação de polimerização. Contudo, como o MOF também está presente e isomeriza a glucose em frutose, há menor quantidade de glucose disponível para a produção de *humins*.

De seguida, na Tabela 5, encontram-se resumidas as diferentes estratégias de otimização abordadas neste trabalho, bem como os resultados a que conduziram.

Tabela 5. Resumo do trabalho realizado.

	Cstarch_SO <sub>3</sub> H	HKUST-1	Rendimento (%)	Seletividade (%)
M_simples	×	×	9	12
M_simples			12	15
M_centra_CA	✓	×	13	19
M_aquec_centra_CA			14	22
M_simples			22	34
M_centra_CA	×	✓	24	33
M_aquec_centra_CA			29	42
M_simples			26	38
M_centra_CA	✓	✓	31	52
M_aquec_centra_CA			25	45

Em suma, o ponto de partida consistia numa solução de melação de cana-de-açúcar não tratada (M\_simples) que, na ausência de qualquer catalisador, conduzia a um rendimento de apenas 9 % e a uma seletividade de 12 %. Adicionando à reação o material com melhor desempenho no

trabalho anterior (Cstarch\_SO<sub>3</sub>H), foi possível aumentar o rendimento até 12 % e a seletividade até 15 %, nas mesmas condições. De seguida, otimizando o sistema catalítico, foi possível obter o rendimento máximo para melaço não tratado de 26 %, acompanhado por uma seletividade de 38 %. Por sua vez, partindo de solução centrifugada e tratada com CA (M\_centra\_CA) ao invés de uma solução não tratada, foi possível elevar ainda mais o rendimento até 31 % e a seletividade até 52 %.

## 5 Conclusões

De um modo geral, os estudos feitos até hoje sobre a produção de HMF usam açúcares como substrato, catalisadores homogêneos e, muitas vezes, solventes orgânicos como meio reacional. Pelo contrário, o presente trabalho foca-se na valorização de melaço de cana-de-açúcar. A produção de HMF a partir do melaço de cana-de-açúcar em meio aquoso é uma abordagem recente e, por isso, o processo ainda está pouco estudado na literatura. Assim, este trabalho foca-se no uso de resíduos industriais como substrato, majoritariamente catalisadores heterogêneos e água como meio reacional.

Primeiramente, foram testados diversos pré-tratamentos, incluindo tratamentos físicos, com recurso a ácidos e de adsorção, para remover impurezas do melaço que podem prejudicar a reação. Destes, o tratamento com carvão ativado (CA) conduziu à maior remoção de corantes (p.e. melanoidinas), sendo também eficaz na remoção dos elementos inorgânicos presentes (p.e. cálcio).

De seguida, determinaram-se as condições ótimas de reação para reações autocatalíticas, que foram  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t = 20\text{ min}$ . Nestas condições, a solução tratada com CA (M\_aquec\_centra\_CA) obteve resultados superiores, com um rendimento de 11 % e uma seletividade de 19 %. Foram testados diferentes catalisadores, incluindo catalisadores Brønsted, Lewis e bifuncionais. Entre estes, estavam presentes catalisadores heterogêneos derivados de carbono e estruturas orgânicas metálicas (MOFs), bem como catalisadores homogêneos sob a forma de cloretos metálicos. Dos catalisadores de carbono, o Cstarch\_SO<sub>3</sub>H foi o que obteve melhores resultados, com um rendimento de 9 % e seletividade de 14 %, para uma reação com melaço não tratado sob condições ótimas. Em relação aos MOFs, o HKUST-1 foi o melhor material, tendo conduzido a um rendimento de 22 % e seletividade de 34 %, para 30 min de reação à mesma temperatura. Por fim, concluiu-se que os cloretos metálicos testados conduzem a resultados semelhantes entre si, tendo sido obtido um rendimento e uma seletividade de 22 % para reações de 30 min a 180 °C, catalisadas por cloreto de cromo e cloreto de alumínio anidro. Numa próxima etapa, foram otimizadas as reações usando os melhores catalisadores testados - Cstarch\_SO<sub>3</sub>H e HKUST-1. Relativamente ao catalisador de carbono, os melhores resultados foram obtidos partindo da solução M\_aquec\_centra\_CA. Sob condições ótimas, foi obtido um rendimento 12 % e uma seletividade de 24 %. No que diz respeito ao MOF, os melhores resultados estão associados novamente à solução M\_aquec\_centra\_CA, tendo sido obtido um rendimento de 29 % e uma seletividade de 42 %, para uma reação de 30 min a 180 °C. Por fim, averiguou-se se a adição simultânea de ambos os catalisadores era benéfica. Com esta abordagem foram obtidos melhores desempenhos, podendo destacar-se a reação com M\_centra\_CA, que conduziu a um rendimento de 31 % e a uma seletividade de 52 %, após 30 min a 180 °C.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

Um dos principais objetivos deste trabalho consistia em tratar o melão, de modo a remover impurezas prejudiciais à reação. Assim, foram testados 11 pré-tratamentos distintos, tendo cada uma das soluções resultantes sido caracterizada. Destas, as mais promissoras foram selecionadas para o seguimento do estudo.

No que diz respeito à otimização da reação, em primeiro lugar, foi determinada a temperatura mais favorável. De seguida, sabendo que a reação requer tanto centros ácidos Brønsted como Lewis, foram testados diferentes catalisadores: bifuncionais, Brønsted e Lewis, tendo sido escolhidos aqueles que conduziam a melhores resultados. Com estes materiais, foram feitos diferentes testes, de modo a determinar o tempo de reação ótimo, bem como a influência do tempo de reação na concentrações de açúcares ao longo do tempo. No final, foi ainda avaliado o efeito da adição conjunta dos dois melhores catalisadores testados, um deles com centros ácidos Brønsted e o outro maioritariamente com centros ácidos Lewis.

### 6.2 Apreciação Final

Durante a realização deste trabalho, foi possível compreender que as impurezas presentes no melão, como corantes e sais metálicos, afetam significativamente a reação em estudo. Ainda assim, e apesar de o tratamento com carvão ativado se ter revelado eficaz na remoção das mesmas, seria importante otimizá-lo, de modo a diminuir a perda de açúcares.

Para além disso, considerando os bons resultados obtidos com o catalisador HKUST-1, seria também importante caracterizar este material e tentar averiguar se a técnica de preparação é reprodutível. Uma outra proposta futura passa por tentar modificar este catalisador, de modo a aumentar a sua estabilidade hidrotérmica.

Ainda assim, de um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios.

## 7 Referências

- Armstrong, M., Sirous, P., Shan, B., Wang, R., Zhong, C., Liu, J., & Mu, B. (2018). Prolonged HKUST-1 functionality under extreme hydrothermal conditions T by electrospinning polystyrene fibers as a new coating method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.004>
- AVA Biochen. (2023). *High-quality, sustainable bio-based chemicals*. Acedido a 10/03/2023 <https://ava-biochem.com/our-products/>
- Avantium. (2023). Acedido a 10/03/2023 <https://www.avantium.com>
- Bento, L. (2009). Colourants through cane sugar production and refining. *Zuckerindustrie. Sugar industry*, 134, 168-176. <https://www.researchgate.net/publication/299021841>
- Bio-based Industries Consortium. (2021). *Avantium*. Acedido a 10/03/2023 <https://biconsortium.eu/membership/full-members/avantium>
- Bounoukta, C., Megías-Sayago, C., Ammari, F., Ivanova, S., Monzon, A., Centeno, M., & Odriozola, J. (2021). Dehydration of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural on bifunctional carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 286(119938). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119938>
- Chemical Parks in Europe. (2014). *First Industrial Production For Renewable 5-HMF*. Acedido a 10/03/2023 <https://chemicalparks.eu/news/2014-2-3-first-industrial-production-for-renewable-5-hmf>
- Chen, P., Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., & Mimura, N. (2023). Efficient continuous dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in ternary solvent system. *Fuel*, 334(126632). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126632>
- De, S., Dutta, S., & Saha, B. (2011). Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. *Green Chemistry*, 13, 2859-2868. <https://doi.org/10.1039/c1gc15550d>
- Eblagon, K. M., Malaika, A., Ptaszyńska, K., Pereira, M. F., Kozłowski, M., & Figueiredo, J. L. (2023). Niobium oxide-phosphorylated carbon xerogel composites as solid acid catalysts for cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in pure water. *Catalysis Today*, 418(114070). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114070>
- Eblagon, K., Pereira, M., & Figueiredo, J. (2016). One-pot oxidation of cellobiose to gluconic acid. Unprecedented high selectivity on bifunctional gold catalysts over mesoporous carbon by

integrated texture and surface chemistry optimization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 381-396. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.011>

El-Gendy, N., Madian, H., & Amr, S. (2013). Design and Optimization of a Process for Sugarcane Molasses Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* Using Response Surface Methodology. *International Journal of Microbiology*, 2013(815631). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/815631>

Farmani, B., Djordjević, M., Bodbodak, S., Alirezalu, K., & Ghanbarpour, A. (2022). Powdered Activated Carbon Treatment of Sugar Beet Molasses for Liquid Invert Sugar Production: Effects of Storage Time and Temperatures. *Sugar Tech*, 24, 522-531.

<https://doi.org/10.1007/s12355-021-01022-1>

Fergani, M., Candu, N., Tudorache, M., Bucur, C., Djelal, N., Granger, P., & Coman, S. (2021). From useless humins by-product to Nb@graphite-like carbon catalysts highly efficient in HMF synthesis. *Applied Catalysis A, General*, 618(118130).

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118130>

Gomes, G., Rampon, D., & Ramos, L. (2017). Production of 5-(hydroxymethyl)-furfural from water-soluble carbohydrates and sugarcane molasses. *Applied Catalysis A: General*, 545, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.049>

Grupo RAR. (2023). RAR Açúcar. Acedido a 31/05/2023

<https://www.rar.com/pt/empresas/rar-acucar/#a-empresa>

Howard, J., Rackemann, D., Bartley, J., Samori, C., & Doherty, W. (2018). Conversion of Sugar Cane Molasses to 5-Hydroxymethylfurfural Using Molasses and Bagasse-Derived Catalysts. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 4531-4538. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02746>

Krzywonos, M. (2012). Decolorization of sugar beet distillery effluent using mixed cultures of bacteria of the genus *Bacillus*. *African Journal of Biotechnology*, 11, 3464-3475. <https://doi.org/10.5897/AJB11.3029>

Lara-Serrano, M., Morales-delaRosa, S., Campos-Martin, J., Abdelkader-Fernández, V., Cunha-Silva, L., & Balula, S. (2022). One-Pot Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural using MOFs and Brønsted-Acid Tandem Catalysts. *Advanced Sustainable Systems*, 6(2100444).

<https://doi.org/10.1002/adsu.202100444>

Li, M., Li, W., Lu, Y., Jameel, H., Chang, H., & Ma, L. (2017). High conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using hydrochloric acid as a catalyst and sodium chloride as a promoter in a water/g-valerolactone system. *RSC Advances*, 7, 14330-14336.

<https://doi.org/10.1039/c7ra00701a>

- Liu, S., Zhu, Y., Liao, Y., Wang, H., Liu, Q., Ma, L., & Wang, C. (2022). Advances in understanding the humins: Formation , prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10(100062). <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>
- Liu, Y., Zheng, P., Sun, Z., Ni, Y., Dong, J., & Zhu, L. (2008). Economical succinic acid production from cane molasses by *Actinobacillus succinogenes*. *Bioresource Technology*, 99, 1736-1742. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.044>
- Oliveira, C. (2022). One-pot catalytic conversion of sugarcane molasses to 5-hydroxymethylfurfural.
- Palmonari, A., Cavallini, D., Sniffen, C. J., Fernandes, L., Holder, P., Fagioli, L., Fusaro, I., Biagi, G., Formigoni, A., & Mammi, L. (2020). Short communication: Characterization of molasses chemical composition. *Journal of Dairy Science*, 103, 6244-6249. <https://doi.org/10.3168/jds.2019-17644>
- Qi, B., Luo, J., & Wan, Y. (2018). Chemical Conversion of Molasses for Production of Levulinic Acid and Hydroxymethylfurfural. *Research and Advances: Environmental Sciences*, 1, 22-26. <https://doi.org/10.33513/RAES/1801-06>
- Rahman, S., Pasupathi, S., & Karuppiah, S. (2022). Conventional optimization and characterization of microbial dextran using treated sugarcane molasses. *International Journal of Biological Macromolecules*, 220, 775-787. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.094>
- RAR Açúcar. (2023). RAR - A marca. Acedido a 31/05/2023 <https://docerar.pt/a-marca/>
- Renewable Materials. (2023). *Sugar Energy*. Acedido a 11/03/2023 <https://renewable-materials.eu/sponsors/sugar-energy/>
- Rezayan, A., Wang, K., Nie, R., Lu, T., Wang, J., Zhang, Y., & Xu, C. (2022). Synthesis of bifunctional tin-based silica-carbon catalysts, Sn/KIT-1/C, with tunable acid sites for the catalytic transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Engineering Journal*, 429(132261). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132261>
- Roje, V. (2010). A fast method for multi-metal determination in soil samples by high-resolution inductively-coupled plasma-mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22, 135-139. <https://doi.org/10.3184/095422910X12702277277554>
- Rosenfeld, C., Konnerth, J., Wilfried, S., Solt, P., Rosenau, T., & van Herwijnen, H. (2020). Current Situation of the Challenging Scale-Up Development of Hydroxymethylfurfural Production. *ChemSusChem*, 13, 3544-3564. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000581>
- Roukas, T. (1998). Pretreatment of beet molasses to increase pullulan production. 33, 805-810.

- Siabamrung, P., Quitain, A., Kida, T., Navadol, L., Boonnoun, P., & Shotipruk, A. (2021). Solid acid catalyst prepared via one-step microwave-assisted hydrothermal carbonization: Enhanced stability towards intensified production of 5-hydroxymethylfurfural in water/ $\gamma$ -valerolactone/NaCl. *Molecular Catalysis*, 512(111772). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111772>
- Si-quan, X., Dong-hui, P., & Guo-min, X. (2019). Enhanced HMF yield from glucose with H-ZSM-5 catalyst in water-tetrahydrofuran/2-butanol/2-methyltetrahydrofuran biphasic systems. *Journal of Central South University*, 26, 2974-2986. <https://doi.org/10.1007/s11771-019-4229-x>
- Sjölin, M., Thuvander, J., Wallberg, O., & Lipnizki, F. (2020). Purification of Sucrose in Sugar Beet Molasses by Utilizing Ceramic Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes. *Membranes*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/membranes10010005>
- Tian, X., Qi, B., Zhang, S., Luo, J., & Wan, Y. (2021). Catalytic production of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose and molasses by aluminum chloride in green aqueous  $\gamma$ -valerolactone system. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 1931-1941. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00603-6>
- Torres, A., Daoutidis, P., & Tsapatsis, M. (2010). Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study. *Energy & Environmental Science*, 3, 1560-1572. <https://doi.org/10.1039/C0EE00082E>
- Wang, J., Xu, W., Ren, J., Liu, X., Lu, G., & Wang, Y. (2011). Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid. *Green Chemistry*, 13, 2678-2681. <https://doi.org/10.1039/c1gc15306d>
- Wang, S., Eberhardt, T., Guo, D., Feng, J., & Pan, H. (2022). Efficient conversion of glucose into 5-HMF catalyzed by lignin-derived mesoporous carbon solid acid in a biphasic system. *Renewable Energy*, 190, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.021>
- Wataniyakul, P., Boonnoun, P., Quitain, A., Sasaki, M., Kida, T., Laosiripojana, N., & Artiwan, S. (2018). Preparation of hydrothermal carbon as catalyst support for conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, 104, 41-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.014>
- Weingarten, R., Rodriguez-Beuerman, A., Cao, F., Luterbacher, J., Alonso, D., Dumesic, J., & Huber, G. (2014). Selective Conversion of Cellulose to Hydroxymethylfurfural in Polar Aprotic Solvents. *ChemCatChem*, 6, 2229-2234. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201402299>

- Yang, C., Kobayashi, H., & Fukuoka, A. (2019). Removal of catalyst poisons for the production of sugar alcohols from a real T biomass molasses using a heterogeneous Ni catalyst. *Fuel Processing Technology*, 196(106155). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106155>
- Yu, I., & Tsang, D. (2017). Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms. *Bioresource Technology*, 238, 716-732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>
- Zhang, Y., Wang, J., Li, X., Liu, X., Xia, Y., Hu, B., Lu, G., & Wang, Y. (2015). Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. *Fuel*, 139, 301-307. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.047>
- Zhao, H., Holladay, J., Brown, H., & Zhang, Z. C. (2007). Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science*, 326, 1597-1600. <https://doi.org/10.1126/science.1141199>

## Apêndice A - Avaliação da cor

A partir das Figuras A.1 - A.4, é possível verificar a alteração na cor provocada por cada pré-tratamento efetuado.



Figura A. 1. Cor da solução  $M\_simples$ .



Figura A. 2. Cor das soluções  $M\_cent$ ,  $M\_cent\_HCl$  e  $M\_cent\_HCOOH$  (da esquerda para a direita).



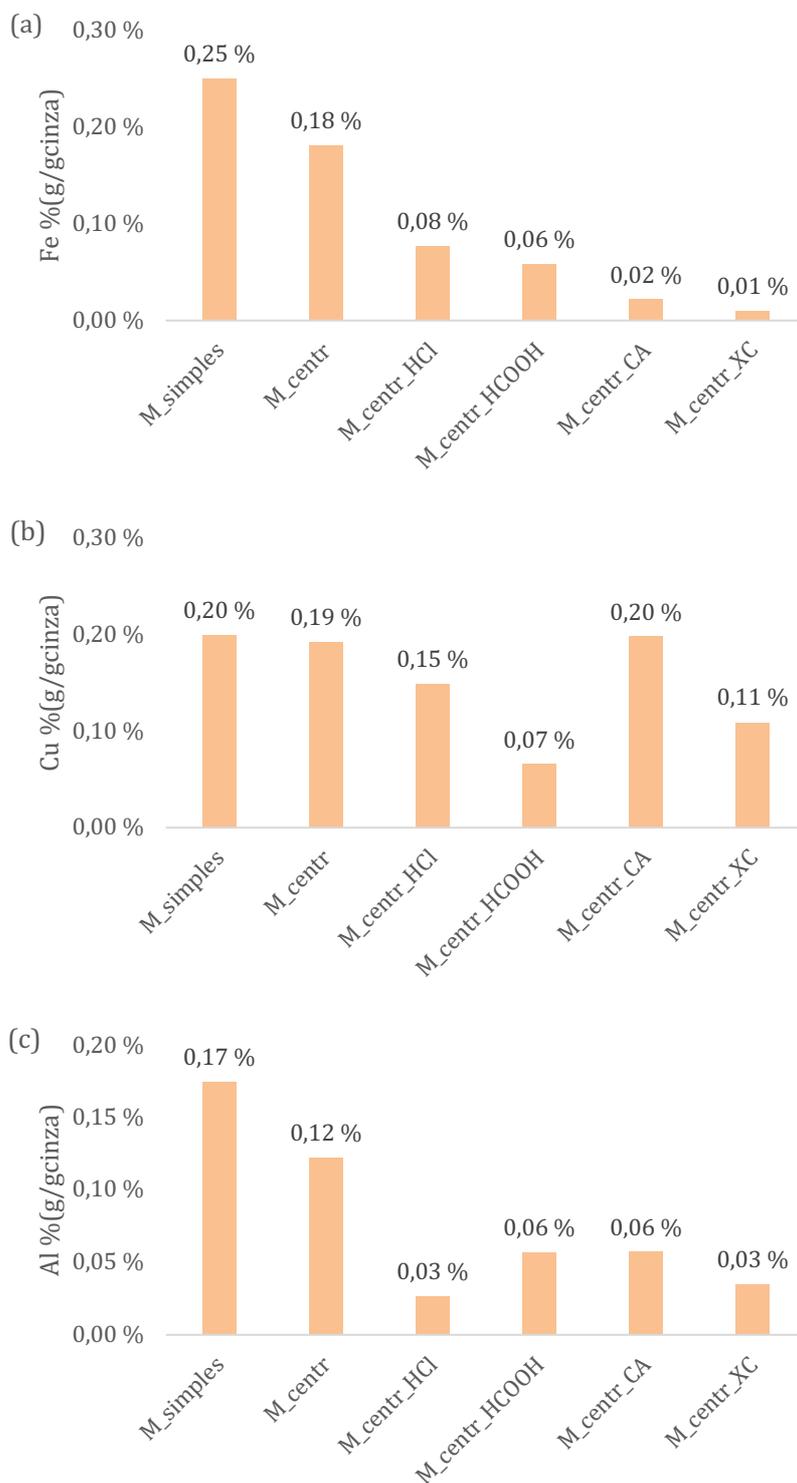
Figura A. 3. Cor das soluções  $M\_aquec$ ,  $M\_aquec\_cent$ ,  $M\_aquec\_cent\_HCl$  e  $M\_aquec\_cent\_HCOOH$  (da esquerda para a direita).

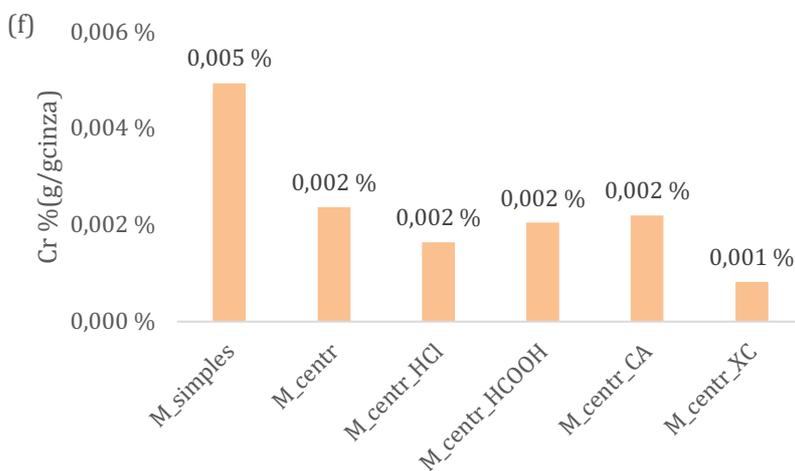
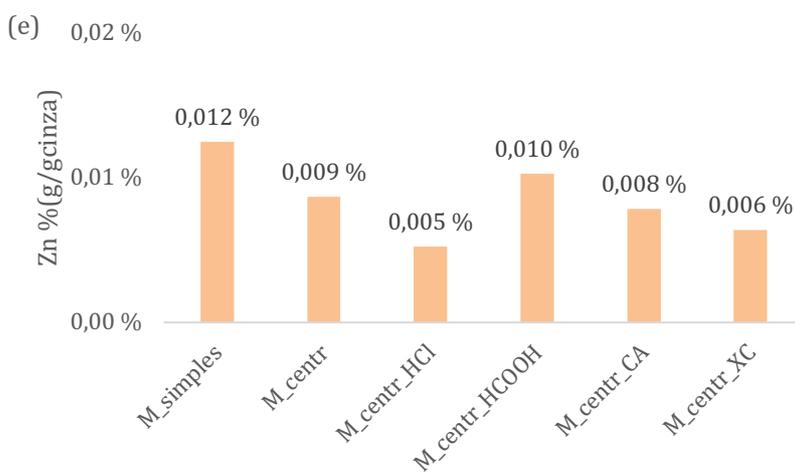


Figura A. 4. Cor das soluções  $M\_cent\_XC$ ,  $M\_aquec\_cent\_XC$ ,  $M\_cent\_CA$  e  $M\_aquec\_cent\_CA$  (da esquerda para a direita).

## Apêndice B - Remoção de elementos inorgânicos presentes nas cinzas

Na Figura B.1, é possível encontrar a quantidade de cada um dos elementos inorgânicos presentes em menores concentrações, nas diferentes soluções analisadas.





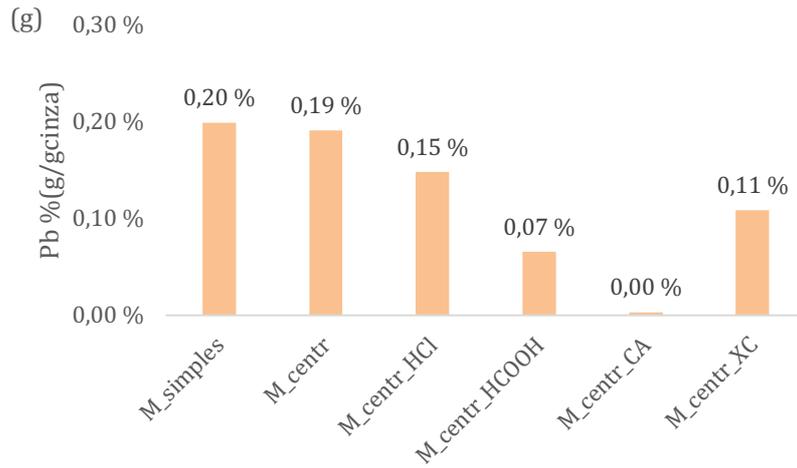


Figura B. 1. Quantidade de (a) ferro, (b) cobre, (c) alumínio, (d) manganês, (e) zinco, (f) crômio e (g) chumbo em cada uma das soluções analisadas.

## Apêndice C - Teste de cloretos metálicos

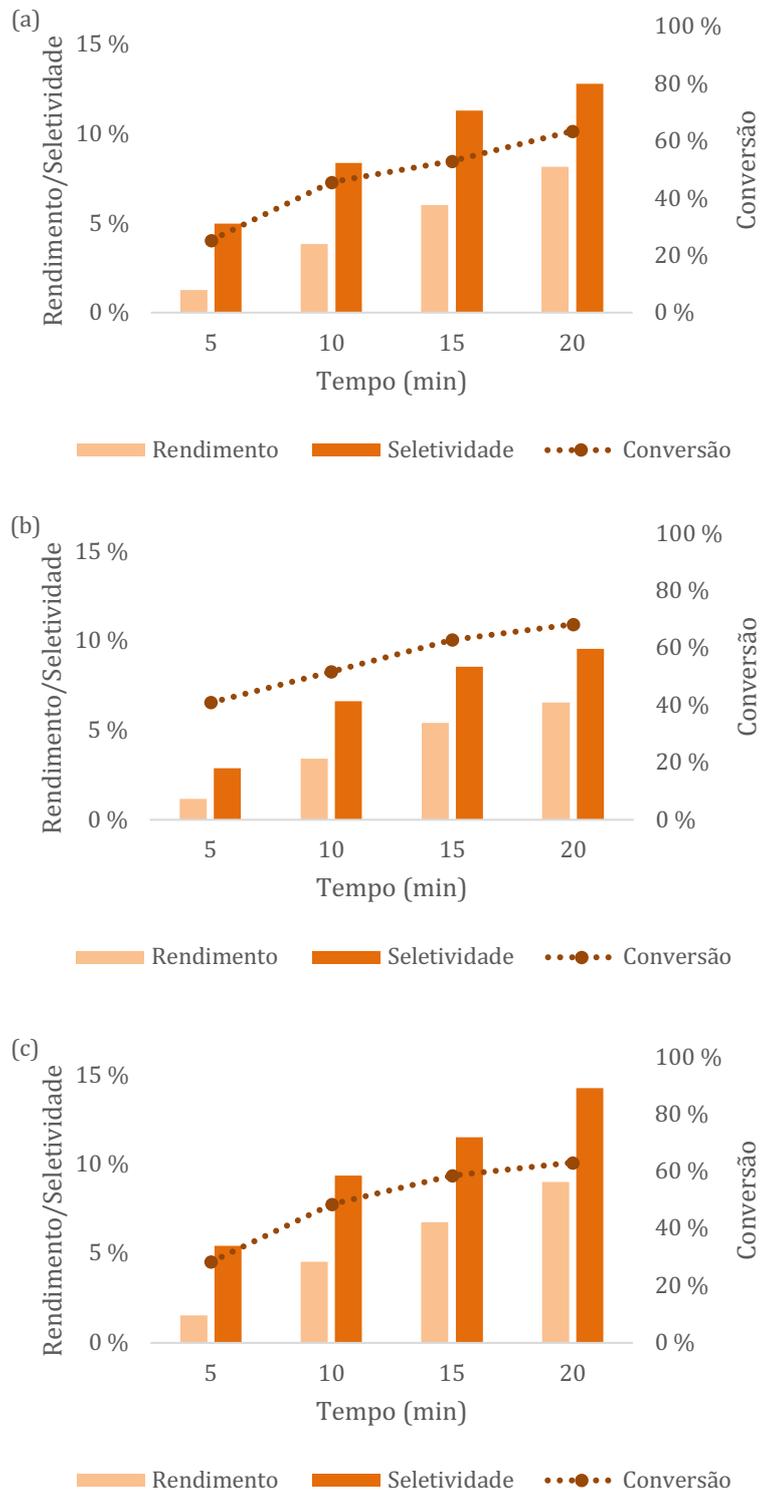
De seguida, na Figura C.1, são apresentados os resultados relativos ao uso de três cloretos metálicos como catalisadores Lewis.

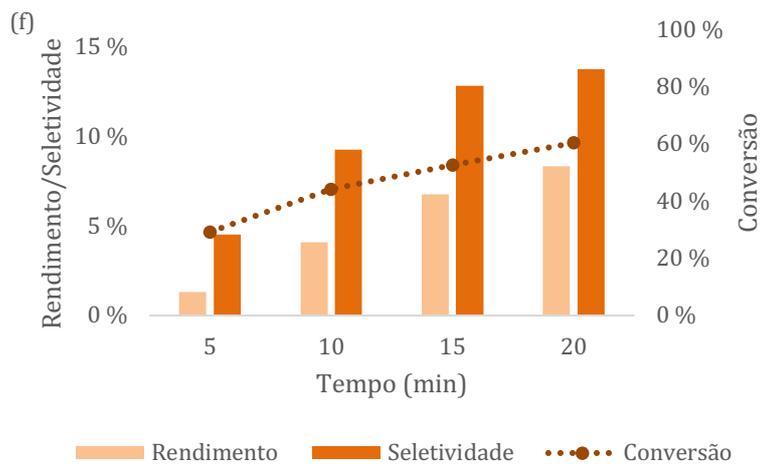
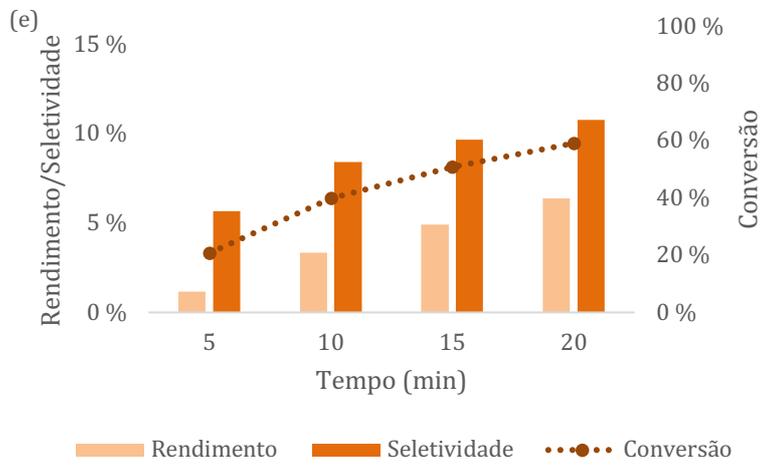
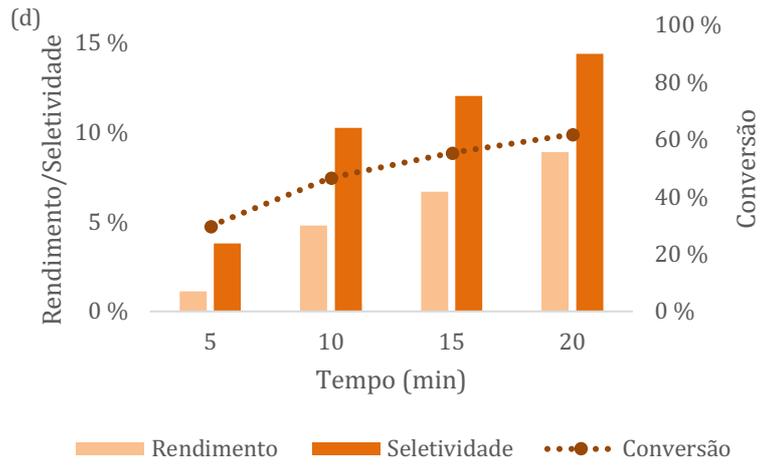


Figura C. 1. Teste de diferentes cloretos metálicos na conversão de melão a HMF, usando a solução não tratada -  $M_{simple}$  ( $T = 180$  °C;  $C/S = 0,2$ ).

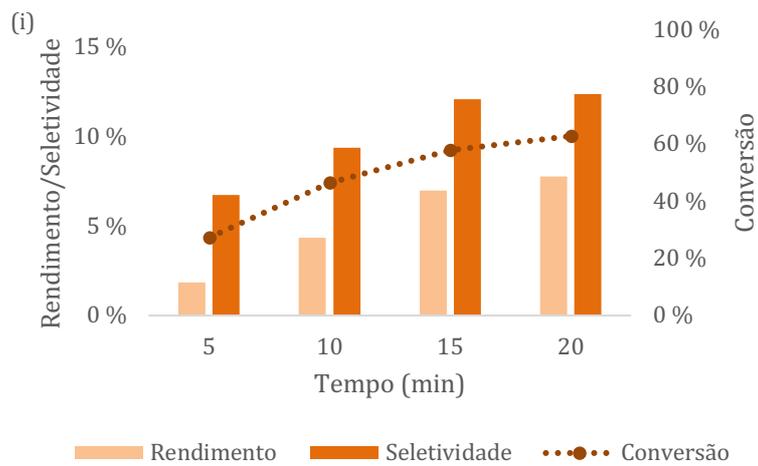
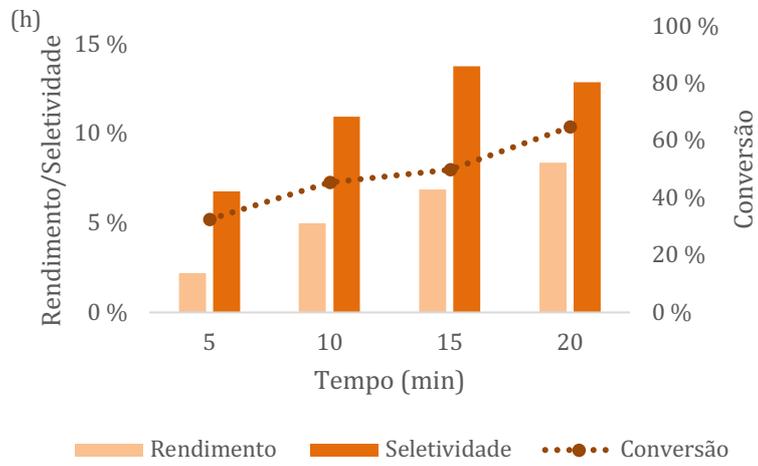
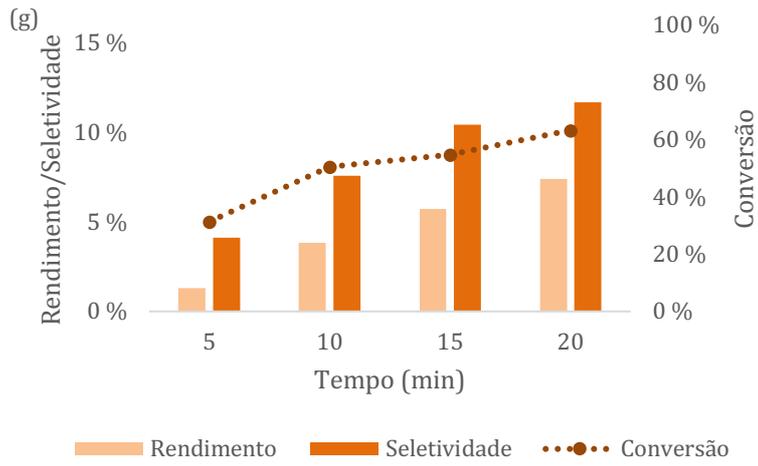
## Apêndice D - Conversão autocatalítica de melão tratado a HMF

Nas Figura D.1, são apresentadas as evoluções ao longo do tempo do rendimento, seletividade e conversão, para a reações autocatalíticas realizadas com melão tratado.





Valorização de resíduos de melão de açúcar em biocombustível e precursor bioplástico



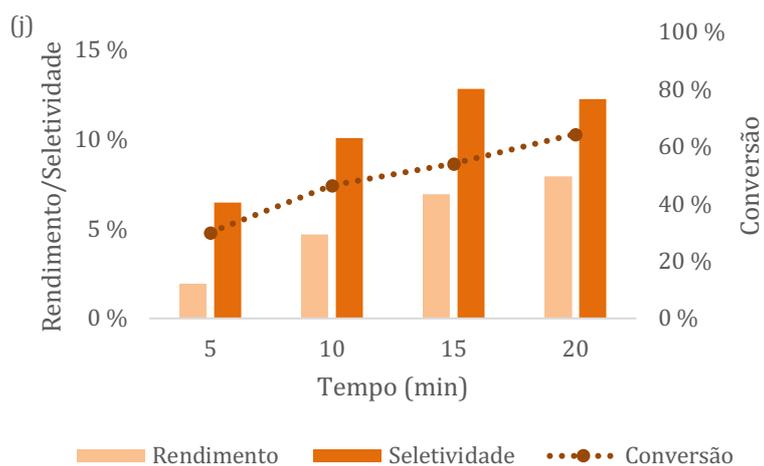


Figura D. 1. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reações, a 180 °C, com (a) *M\_cent*, (b) *M\_aquec*, (c) *M\_aquec\_cent*, (d) *M\_cent\_HCl*, (e) *M\_cent\_HCOOH*, (f) *M\_aquec\_cent\_HCl*, (g) *M\_aquec\_cent\_HCOOH*, (h) *M\_cent\_CA*, (i) *M\_cent\_XC* e (j) *M\_aquec\_cent\_XC*.

## Apêndice E - Influência da diminuição da temperatura

Nas Figuras E.1, E.3 e E.5 são apresentados os valores de rendimento, seletividade e conversão obtidos para a valorização de melão a HMF, a 160 °C com M\_simples, M\_centr\_CA e M\_aquec\_centr\_CA, respetivamente. Por sua vez, nas Figuras E.2, E.4 e E.6 são apresentadas as variações das concentrações de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reações a 160 °C com M\_simples, M\_centr\_CA e M\_aquec\_centr\_CA, respetivamente.

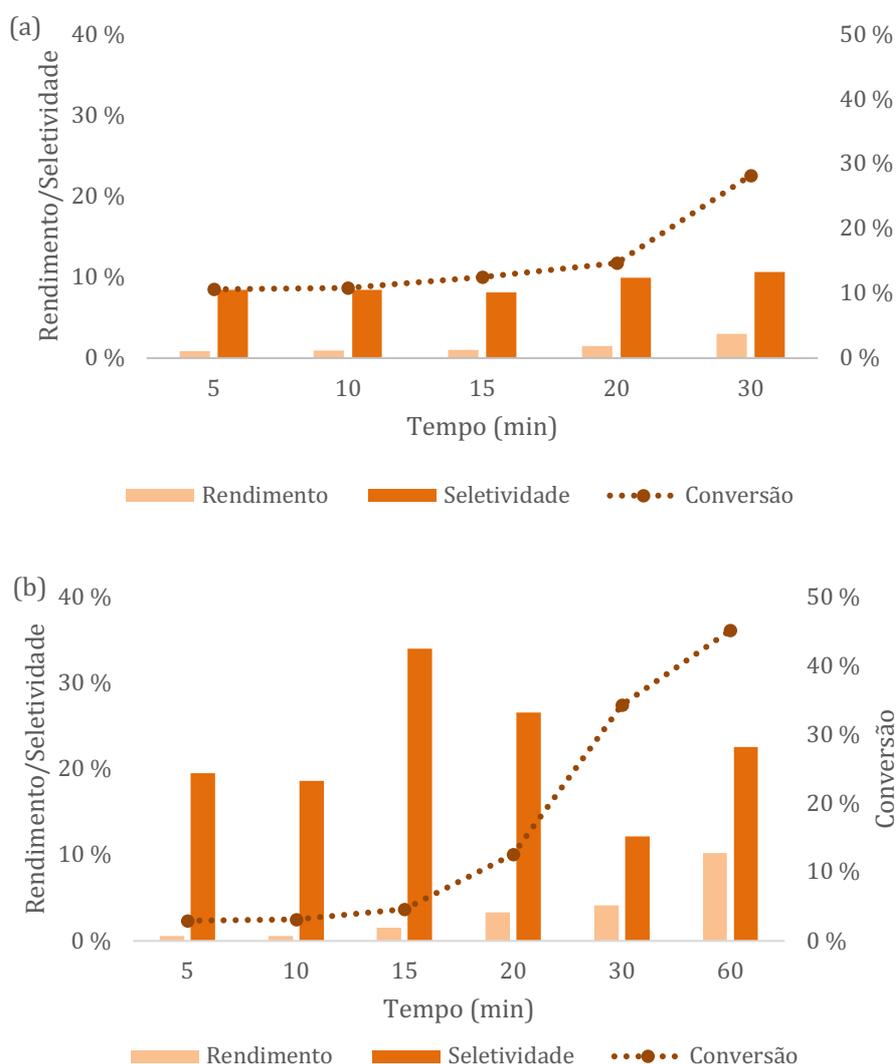


Figura E. 1. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com M\_simples a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H.

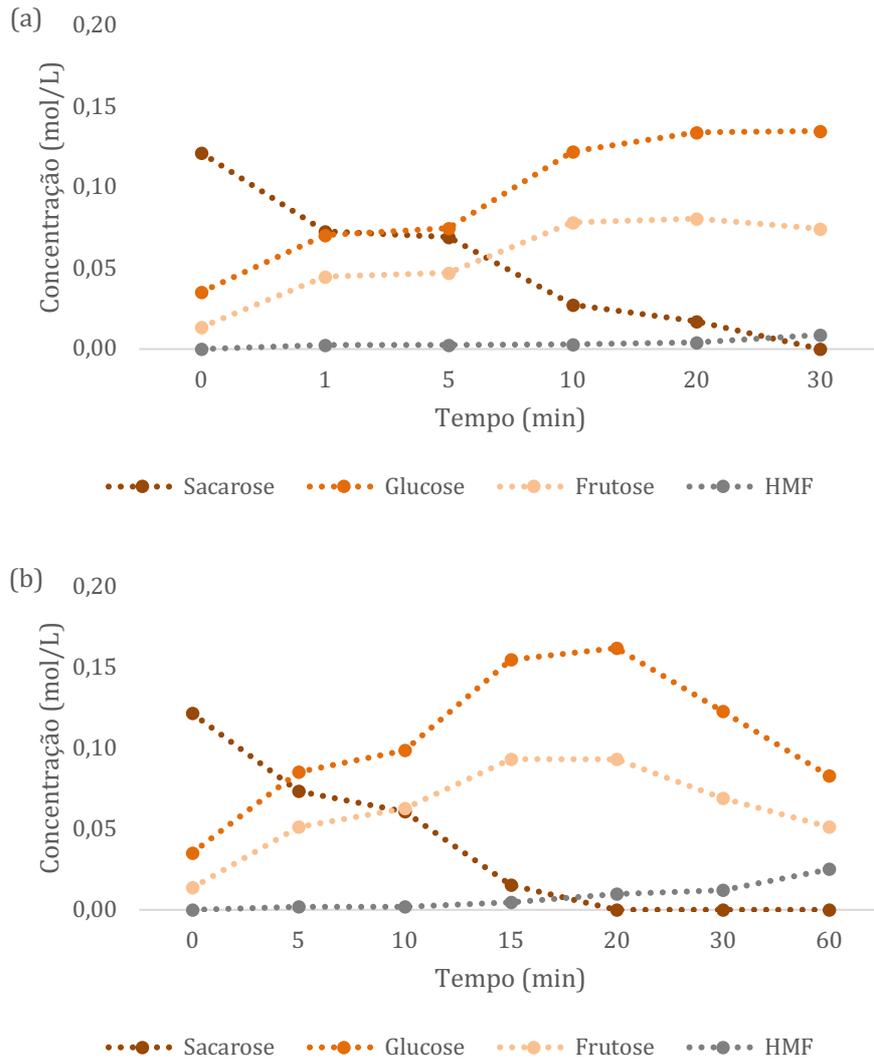


Figura E. 2. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com *M\_simples* a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*.

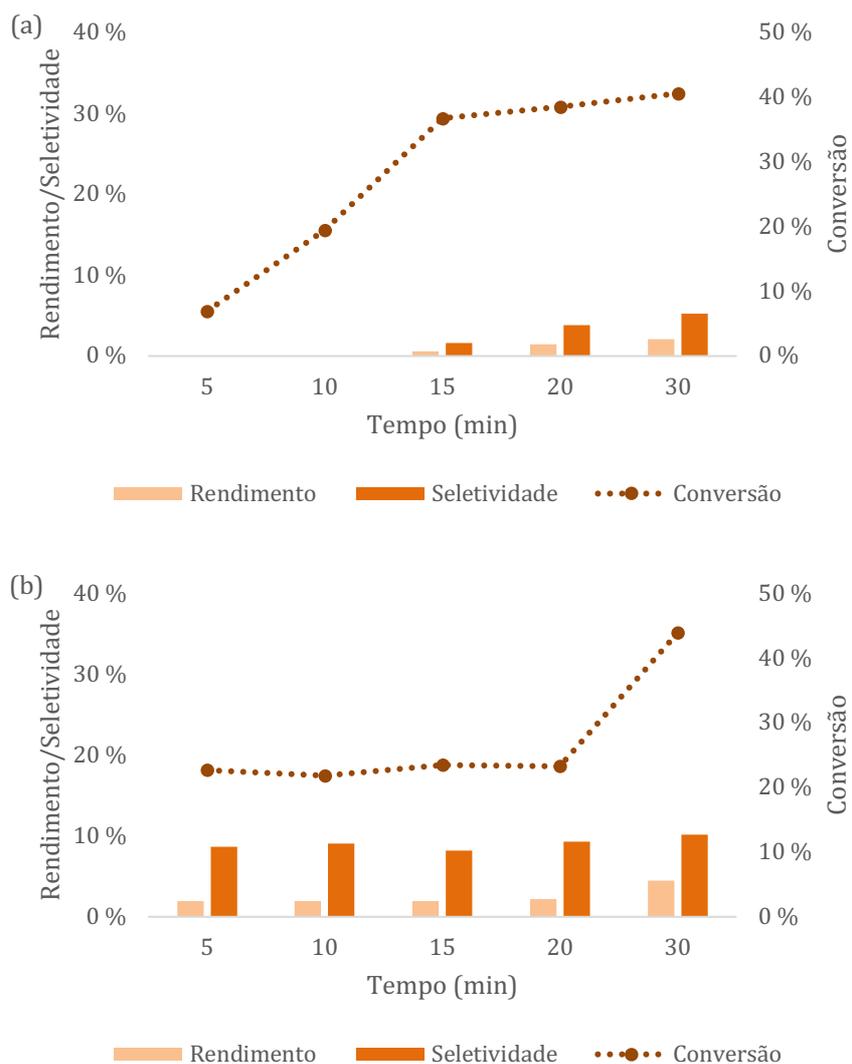


Figura E. 3. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com M\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch<sub>SO<sub>3</sub>H</sub>.

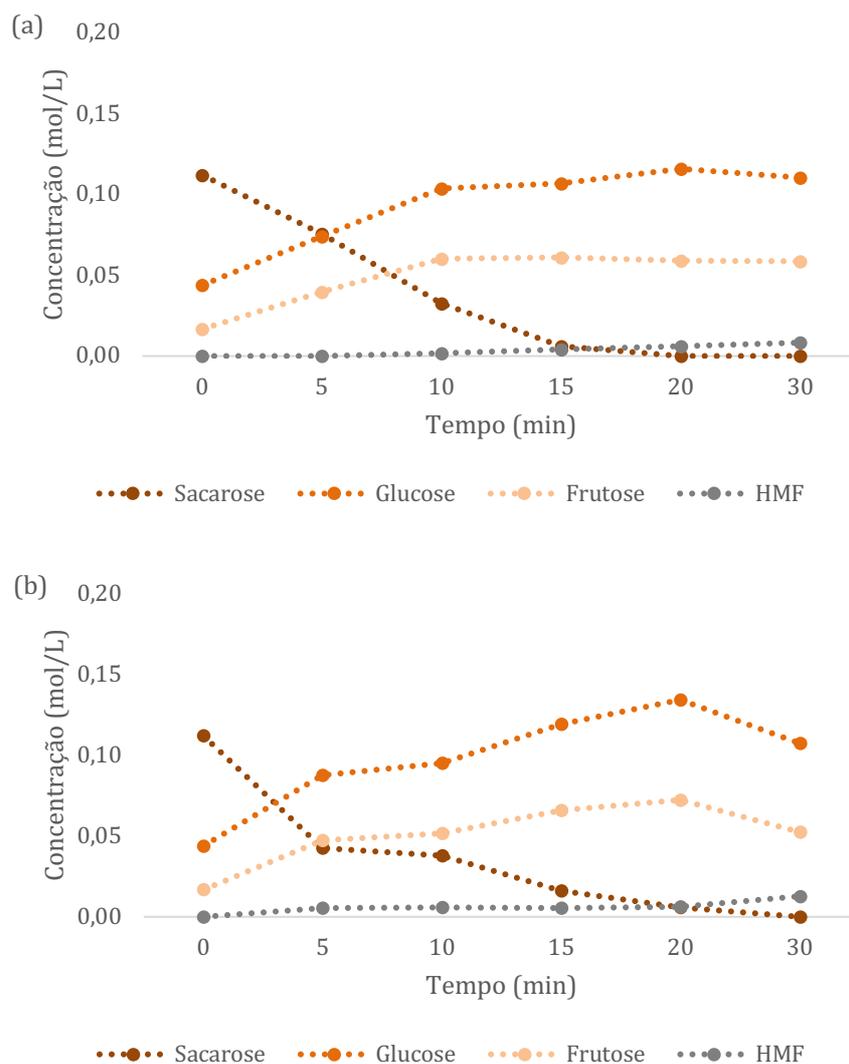


Figura E. 4. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com M<sub>centr\_CA</sub> a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch<sub>SO<sub>3</sub>H</sub>.

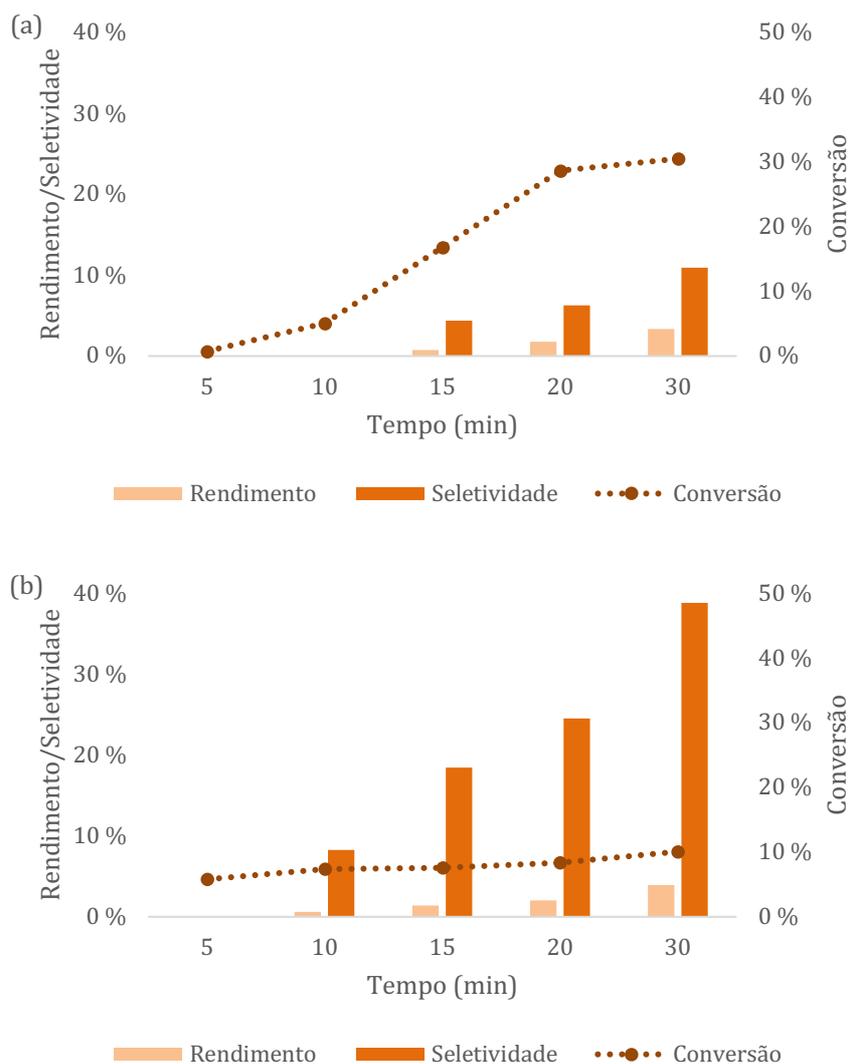


Figura E. 5. Rendimento, seletividade e conversão obtidos para reação com *M\_aquec\_centra\_CA* a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de *Cstarch\_SO<sub>3</sub>H*.

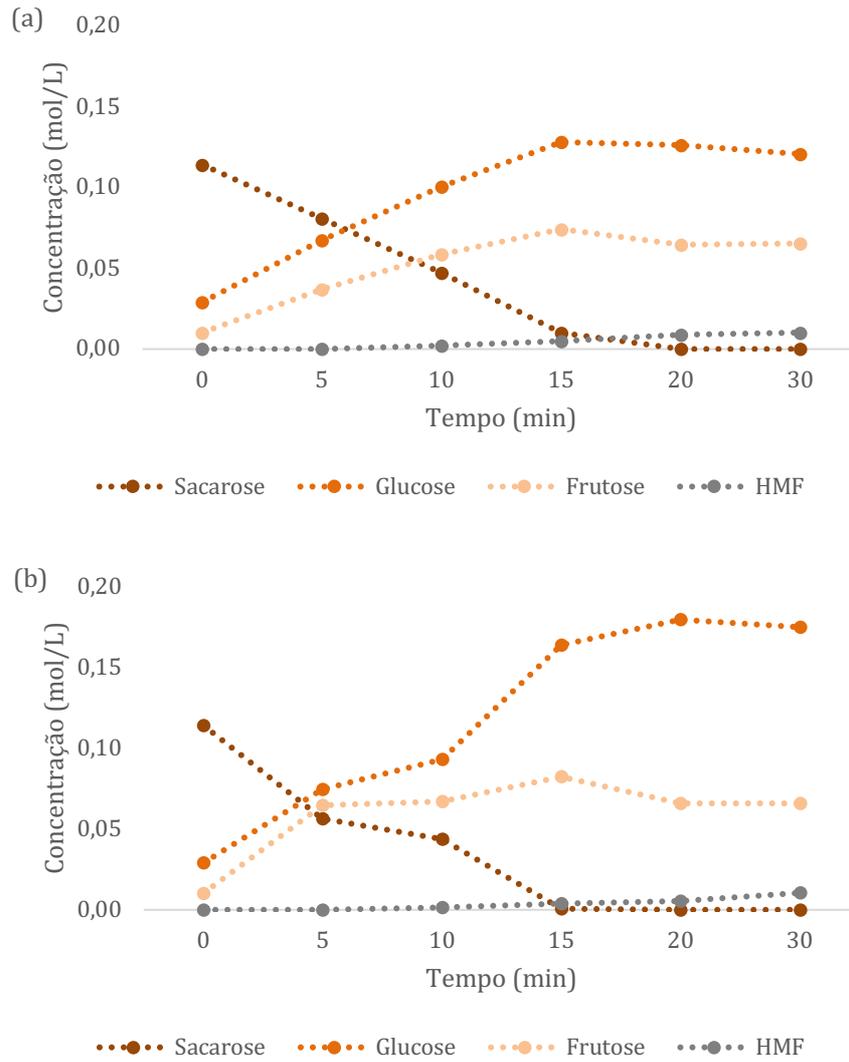


Figura E. 6. Variação da concentração de açúcares e de HMF ao longo do tempo, para reação com M\_aquec\_centra\_CA a 160 °C, (a) na ausência e (b) na presença de Cstarch\_SO<sub>3</sub>H.