

Estudo preliminar da otimização de um reator de leito fixo para oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural

Matheus Calheiros Fernandes Cadorini

Programa de Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco G. CEP: 21945-970 – Rio de Janeiro - RJ – Brasil.

Email: mcadorini@peq.coppe.ufrj.br

Resumo: A sociedade contemporânea tem buscado a consolidação de processos alternativos e sustentáveis para diminuir a dependência em relação ao petróleo. Nesse contexto, a biomassa se apresenta como uma alternativa de fonte de carbono renovável para a síntese de produtos de alto valor agregado. Contudo, a viabilidade econômica envolvendo esses processos impedem a sua utilização em escala industrial. Desse modo, o objetivo desse trabalho é o estudo preliminar do projeto de um reator de leito fixo para oxidação seletiva do 5-hidroximetilfurfural (HMF), buscando a maximização de produtos da oxidação em detrimento às reações paralelas existentes.

Palavras-chave: oxidação seletiva; Hidroximetilfurfural; reator de leito fixo; otimização.

1. INTRODUÇÃO

A conscientização da sociedade contemporânea em relação ao tema sustentabilidade movimenta a indústria química pela procura de soluções que promovam seu desenvolvimento concomitantemente com a minimização da utilização de recursos e a preocupação associada às questões ambientais (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; MORONE *et al.*, 2015). Nesse contexto, o aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos mostra-se uma alternativa viável para impulsionar a substituição dos produtos derivados de recursos petroquímicos (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; AIT RASS *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2017).

Com a ênfase na busca por processos sustentáveis, o conceito de biorrefinaria tem ganhado cada vez mais espaço na indústria química moderna. Semelhante à concepção de uma refinaria de petróleo, busca a conversão da biomassa em produtos químicos e combustíveis, agregando valor a toda cadeia produtiva com o emprego de tecnologias verdes. Desse modo, a utilização de resíduos lignocelulósicos possui grande potencial para produção de insumos químicos, bioenergia e biomateriais, sendo uma fonte abundante de carbono renovável (LANZAFAME *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014).

Dessa forma, o 5- hidroximetilfurfural (5-HMF) destaca-se como um precursor essencial para o estabelecimento e o aproveitamento da biomassa, visto que oferece estratégias para síntese de intermediários, matérias-primas poliméricas, fármacos, agentes antifúngicos e combustíveis de transporte (WETTSTEIN *et al.*, 2012; MORONE *et al.*, 2015; NEATU *et al.*, 2016).

Dentre esses produtos, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) tem se destacado como o principal derivado da oxidação catalítica de HMF, identificado como um dos doze insumos de maior valor agregado derivados da biomassa de acordo com o *U.S Department of Energy* (DAVIS *et al.*, 2014; VENTURA *et al.*, 2018). Sua aplicação mais relevante está relacionada à substituição do ácido tereftálico, monômero obtido pela indústria petroquímica, na produção do plástico tereftalato de polietileno (PET).

O furanoato de polietileno (PEF) é um insumo químico de origem renovável, possuindo vantagens econômicas e ambientais quando comparado ao PET. O composto produzido a partir dos resíduos lignocelulósicos é capaz de contribuir para reduções no uso de energias não-renováveis e emissões de gases, além de apresentar melhores propriedades físico-químicas como resistência à passagem de gases, maior temperatura de transição vítrea e menor ponto de fusão quando comparado com o equivalente petroquímico (DESSBESELL *et al.*, 2019).

Durante a oxidação de HMF a FDCA, diferentes intermediários são formados como 2,5-diformilfurano (DFF), ácido hidroximetil-2-furanocarboxílico (HMFC) e o ácido 5-formil-2-furanocarboxílico (FFCA). Além disso, durante o processo, é comum observar o desvio da rota principal da oxidação seletiva do HMF e verificar a existência de reações secundárias de reidratação (ácido fórmico e levulínico), polimerização (huminas) e a própria degradação dos produtos oxidados formados. A Figura 1 ilustra os possíveis caminhos reacionais.

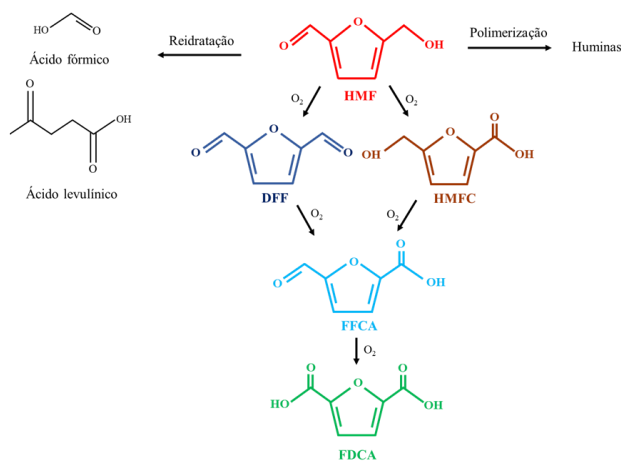


Figura 1. Produtos da oxidação de HMF a FDCA e reações paralelas (adaptado de LILGA *et al.*, 2010)

De um modo geral, a maioria dos artigos disponíveis reportam a oxidação de HMF a FDCA em reatores batelada com emprego de catalisadores de metais nobres suportados com adição de base no meio reacional. A literatura para a oxidação do HMF a FDCA em reator de leito fixo é bastante limitada, assim como a disponibilidade de dados sobre o balanço de carbono (BC) para a oxidação de HMF a FDCA. Assim, a busca por catalisadores que promovam a formação de FDCA, com elevados balanços de carbono em meio aquoso é um dos maiores desafios para a consolidação de um processo em larga escala do FDCA.

Dentro desse contexto, é necessário o desenvolvimento de modelos cinéticos em reatores de maior escala visando uma maior compreensão do mecanismo reacional e das rotas preferenciais, assim como a investigação sobre efeitos de novas variáveis de processo. Esses dados podem ser utilizados para realizar a simulação dos processos com auxílio de ferramentas computacionais, possibilitando a avaliação da viabilidade econômica e auxiliando a implementação da oxidação de HMF a FDCA em escala industrial (FERREIRA, 2019; HAMEED *et al.*, 2020).

Desse modo, este trabalho possui o objetivo de realizar um estudo preliminar da otimização de um reator de leito fixo em escala semi-piloto para oxidação seletiva do 5-hidroximetilfurfural a partir de dados experimentais presentes na literatura para fins didáticos, assim como a investigação do comportamento dinâmico das principais variáveis de processo. Além disso, busca-se um modelo para descrever o balanço de carbono, visando uma forma de quantificar a formação de produtos secundários e a degradação do substrato, complementando a modelagem do reator a partir de uma abordagem original através de um problema de otimização multivariável. Portanto, busca-se maximizar a conversão do HMF para os produtos de oxidação em detrimento aos produtos secundários, assim como evitar a degradação dos reagentes e dos produtos de interesse formados.

2. ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO

2.1 Algoritmo *trust region* + BFGS

A técnica de “*trust-region*” ou região de confiança consiste na aproximação da função objetivo $S(x)$ para uma função simplificada $Q(x)$, sendo geralmente uma função quadrática. Essa nova função possui o objetivo de representar bem a função $S(x)$ em uma vizinhança em torno do ponto x^k . O novo passo ($s^k = \Delta x^k = \alpha_k d^k$), é obtido através da minimização $Q(x)$ em $B_\varepsilon(x)$, sendo representada pela equação (1):

$$s^k = \arg \min Q(x^k + s), (x^k + s) \in B_\varepsilon(x^k) \quad (1)$$

$$S(x^k + s) < S(x^k) \quad (2)$$

Caso a condição (2) seja obedecida, o novo ponto é aceito. Caso contrário, o procedimento deve ser repetido e a região de confiança diminuída (Secchi & Biscaia Jr., 2009). Com objetivo de garantir que a matriz hessiana seja positiva semi-definida, foi implementado o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para promover a sua correção. Dessa maneira, é possível garantir que o passo Δx^k permaneça na bacia de atração para o ponto de mínimo local e atenda o critério estabelecido pela expressão (2).

2.2 Programação quadrática sequencial (SQP)

O método da programação quadrática sequencial baseia-se na resolução das equações de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), ou condições necessárias de primeira ordem. A ideia é aproximar-se do método de Newton para problemas sem restrição, realizando a aproximação para uma função quadrática.

São realizadas aproximações da Hessiana da Função de Lagrange, utilizando métodos tipo quase-Newton. O problema de programação quadrática resultante, relacionado à busca em linha (*linesearch*) ou a uma técnica de região de confiança (*trust region*), é solucionado para prover a direção de busca (Secchi & Biscaia Jr., 2009).

Caso o método de otimização esteja bem formulado, é provável que a convergência do problema ocorra com menos iterações que o respectivo problema sem restrição. As restrições podem ser capazes de adicionar informações que melhoram o direcionamento da região de busca e/ou tamanho de passo (Secchi & Biscaia Jr., 2009).

3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA DO REATOR DE LEITO FIXO

3.1 Modelagem do reator de leito fixo com recheio

Considera-se que a reação ocorre na superfície ativa do catalisador e, portanto, a velocidade de reação é determinada pela massa do catalisador sólido W , ao invés do volume de reator. Portanto, a equação (3) define a forma diferencial do balanço molar para um reator de leito fixo com recheio:

$$-dF_A = (-r_A)dW \quad (3)$$

As hipóteses adotadas para determinar a expressão (3) são regime estacionário, ausência de gradientes radiais de concentração (difusão desprezível) e operação isotérmica do reator. Define-se a conversão do HMF (X_{HMF}), conversão de HMF aos produtos de oxidação (X_{OXI}) e o balanço de carbono (BC) para a formulação matemática do problema:

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

$$X_{OXI}(\%) = \frac{\sum C_i}{C_{HMF0}} \quad (5)$$

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

onde:

C_{HMF0} : concentração alimentada de HMF (mol L^{-1});
 i - representa as espécies HMFC, FFCA ou FDCA;
 C_i - concentração das espécies i (mol L^{-1}).

Considera-se que o reator trabalha com 30 bar de O_2 , a vazão de alimentação é basicada com $NaHCO_3$ (pH 9) e concentração inicial de HMF (C_{HMF0}) igual a 0.1 mol L^{-1} . Essas premissas são baseadas na otimização de condições experimentais contidas nos trabalhos de Ferreira *et al.* (2019) e Cadorini (2021). A seção suporte S1 contém a descrição da unidade catalítica utilizada para obtenção dos dados experimentais. Acredita-se que o papel do O_2 seja secundário e não envolve participação direta na reação, atuando na superfície do catalisador para regeneração dos íons hidroxila (OH) e remoção dos elétrons da superfície do metal para completar o ciclo catalítico (ZOPE *et al.*, 2012; ALBONETTI *et al.*, 2015). O emprego de bases moderadas em $pH \leq 11$ como carbonatos e bicarbonatos é capaz de promover a ativação do HMF e manter o pH da solução na faixa de 9-11, neutralizando os ácidos formados (YI *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017). Assume-se que o catalisador empregado para o sistema é o 3 % m/m Ru/ Al_2O_3 , adotando-se a nomenclatura 3RuAl.

Como demonstrado na Figura 1, o HMF pode ser convertido a partir de distintas rotas reacionais,

levando à formação dos produtos oxidados de interesse (HFMC, FFCA e FDCA) ou à síntese de produtos secundários (e.g. ácido fórmico e levulínico). Através da obtenção de dados experimentais, foi proposto um modelo de pseudo-primeira ordem para a conversão do HMF (X_{HMF}), segundo a equação (7) e a constante cinética k expressa pela lei de Arrhenius (8):

$$(-r_{HMF}) = k C_{HMF} \quad (7)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A R}{T}\right) \quad (8)$$

onde:

n : ordem da reação para oxidação do HMF

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

k_0 : fator pré-exponencial ($\text{L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$);

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

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

T : temperatura (K);

Define-se a velocidade espacial horária mássica (WHSV) para o quantificar o tempo de contato através da razão da vazão de alimentação da solução contendo HMF com o catalisador sólido 3RuAl (9):

$$WHSV(\text{h}^{-1}) = \frac{\text{vazão mássica (kg h}^{-1}\text{)}}{\text{massa de catalisador (kg)}} \quad (9)$$

A partir da manipulação algébrica da equação (3), obtém-se uma expressão para a concentração final e inicial do reagente HMF. Realiza-se a aproximação da água para um fluido incompressível e, portanto, as vazões de entrada e saída são constantes. Além disso, considera-se a variação de massa de catalisador desprezível para o projeto do reator:

$$F_A = C_A v_0 \quad (10)$$

$$v_0 = \frac{m_0}{\rho_s} \quad (11)$$

$$WHSV = \frac{m_0}{W} \quad (12)$$

$$-\frac{dC_A}{(-r_A)} = \frac{\rho_s}{WHSV} \quad (13)$$

onde:

v_0 : vazão volumétrica ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$);

m_0 : vazão mássica (kg h^{-1});

ρ_s : densidade da solução (kg m^{-3});

C_{A0} : concentração de alimentação do HMF (mol L^{-1});

C_{Af} : concentração final do HMF (mol L^{-1}).

A expressão (13) determina o balanço molar do reator de leito fixo. Para formulação matemática do problema, a equação (6) pode ser reescrita e modificada para expressar X_{OXI} como variável de interesse a ser otimizada:

$$BC = X_{OXI} + \frac{C_{af}}{C_{a0}} \quad (14)$$

$$X_{OXI} = BC - \frac{C_{af}}{C_{a0}} \quad (15)$$

$$BC = BC(T) \quad (16)$$

$$\frac{C_{Af}}{C_{A0}} = \exp\left(-\frac{k \rho_s}{WHSV}\right) \quad (17)$$

$$X_{OXI} = BC(T) - \exp\left(-\frac{k \rho_s}{WHSV}\right) \quad (18)$$

Portanto, a função objetivo é representada pela equação (18), sendo X_{OXI} a variável de interesse, e T e WHSV as variáveis de decisão. A expressão (16) será ajustada a partir de dados experimentais, sendo detalhada na sessão de resultados e discussão. Além disso, deseja-se analisar as limitações à transferência de massa extra e intrapartícula a partir dos critérios de Mears (CM) e Weisz-Prater (CW), respectivamente. A seção suporte S2 contém o detalhamento dos procedimentos utilizados para o cálculo dos critérios CM e CW. Para a condição otimizada, será analisado o efeito do diâmetro de partícula (d_p):

$$CM = \frac{(-r_{obs}) \rho_c d_p n}{k_c C_{ab}} < 0,15 \quad (19)$$

$$CW = \frac{(-r_{obs}) \rho_c d_p^2}{D_e C_{as}} < 1,0 \quad (20)$$

onde:

$(-r_{obs})$: taxa de reação observada para consumo do HMF ($\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$);

ρ_c : densidade do catalisador (kg m^{-3});

d_p : diâmetro de partícula (m);

n : ordem de reação HMF;

k_c : coeficiente de transferência de massa (m s^{-1});

C_{ab} : concentração no seio do fluido (mol L^{-1});

D_e : difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);

C_{as} : concentração na superfície do catalisador (mol L^{-1})

As restrições estão correlacionadas com as condições de operação, sendo $T \leq 120^\circ \text{C}$ (possibilidade de intensificação de reações paralelas em maiores temperaturas) e $WHSV \leq 40 \text{ h}^{-1}$ (limitações de operação do projeto em escala semi-piloto). Além disso, considera-se a própria restrição da natureza física do problema para a variáveis de decisão X_{HMF} e BC :

$$60 \leq T \leq 120^\circ \text{C} \quad (21)$$

$$5 \leq WHSV \leq 40 \text{ h}^{-1} \quad (22)$$

$$0 \leq X_{HMF} \leq 100 \% \quad (23)$$

$$0 \leq BC \leq 100 \% \quad (24)$$

3.2 Estimação de parâmetros

Para realizar o ajuste das curvas e modelos tanto para oxidação do HMF e balanço de carbono, foi utilizada a abordagem dos mínimos quadrados para obtenção dos parâmetros e avaliação da qualidade do ajuste:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (y_i^{mod} - y_i^{exp})^2 \quad (25)$$

onde:

y_i^{mod} : variáveis calculadas pelo modelo;

y_i^{exp} : variáveis medidas experimentalmente.

As rotinas computacionais foram implementadas utilizando a linguagem de programação *python*, dentro do ambiente de programação *Jupyter Notebook*.

3.2.1 Oxidação do HMF

Como demonstrado no esquema da Figura 1, além dos produtos principais de oxidação, o HMF pode ser convertido a produtos secundários através de rotas alternativas. Desse modo, foi proposto um modelo lei de potências para a conversão do HMF, sendo avaliada à conversão geral tanto à produtos da rota principal (oxidação) quanto à síntese através das reações de polimerização (huminas), reidratação (ácido levulínico e ácido fórmico) e/ou reações de degradação dos produtos oxidados inicialmente gerados.

A presença do intermediário DFF é desconsiderada pois a sua geração está associada à elevadas temperaturas e faixas de pH levemente ácidas ou próximas à neutralidade. Já o HMFC é formado em condições de temperaturas mais brandas com solução básica (DAVIS *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016; DE VRIES, 2017).

A expressão para a taxa de reação e a constante cinética também já foram definidas nas expressões (3), (7) e (8). Foram estimadas a velocidade específica (k) e a energia de ativação aparente (E_A). A partir dos dados experimentais contidos na Tabela 1, foi feita a modelagem do reator a partir da equação (3) e a linearização da expressão (8) para avaliar o modelo cinético de lei de potências em relação à concentração do HMF. Foram calculados o coeficiente de determinação (R^2) e o erro quadrático médio (MSE) para indicar a qualidade do ajuste.

$$k = \frac{WHSV \times C_A^{(1-n)} \int_0^x \frac{dX}{(1-X)^n}}{p_s} \quad (26)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \times T} \quad (27)$$

Tabela 1. Dados experimentais para ajuste do modelo cinético do HMF (Cadorini, 2021)

Experimento	Temp (°C)	WHSV (h ⁻¹)	X _{HMF} (%)
1	55	1,0	42
2	70	1,0	69
3	85	1,0	87
4	100	1,0	100

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

3.2.2 Balanço de carbono

Assim como destacado na seção anterior (3.2.1), o HMF pode ser convertido a diferentes produtos dependendo das condições reacionais empregadas. Nesse contexto, o balanço de carbono (6) torna-se um importante parâmetro para progresso da reação na direção dos produtos da oxidação (HMFC, FFCA e FDCA).

A literatura apresenta uma escassa disponibilidade de dados experimentais em reatores contínuos, o que acarreta uma grande limitação para obtenção de dados relacionados ao balanço de carbono. Desse modo, a proposição de modelo(s) para quantificação do balanço de carbono em função da temperatura representa uma abordagem original. A Tabela 2 contém os dados experimentais utilizados para a análise preliminar de modelos.

Tabela 2. Dados experimentais para análise dos modelo do balanço de carbono (Ferreira *et al.* 2019)

Experimento	Temp (°C)	WHSV (h ⁻¹)	BC (%)
1	40	1,0	91
2	60	1,0	82
3	80	1,0	83
4	100	1,0	82
5	120	1,0	67
6	140	1,0	66
7	180	1,0	34
8	200	1,0	6

Condições reacionais: 30 bar O₂, 0,1 M HMF, Na₂CO₃ (pH 11)

Os modelos de lei de potências não apresentaram resultados coerentes com as observações experimentais e foram descartados. Desse modo, foram avaliados modelos para representação do balanço de carbono em função da temperatura:

$$BC = a * T^n + b * T^{n-1} \dots + c T^0 \quad (28)$$

$$BC = k_o * \exp(a * T) \quad (29)$$

onde

n: maior grau de polinômio proposto

A Tabela 3 contém os dados utilizados para realizar a estimação de parâmetros. Assim como para oxidação do HMF, o coeficiente de determinação (R²) foi utilizado para apontar a qualidade do ajuste.

Tabela 3. Dados experimentais para ajuste do modelo do balanço de carbono (Cadorini, 2021)

Experimento	Temp (°C)	WHSV (h ⁻¹)	BC (%)
1	55	1,0	97
2	70	1,0	95
3	85	1,0	98
4	100	1,0	76

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

3.3 Simulação dinâmica: Volumes finitos

A metodologia de volumes finitos emprega balanço de propriedades em volumes elementares (volumes finitos), podendo ser definida também como a integração sobre o volume elementar da equação diferencial na forma conservativa (MALISKA, 1995).

Define-se um elemento de malha hipotético como um volume considerando que existe uma propriedade média, sendo representada por uma equação de modelo concentrado. A Figura 2 ilustra a discretização por volumes finitos:

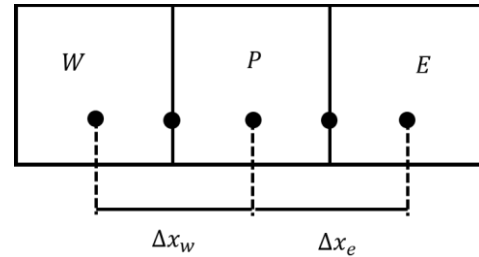


Figura 2. Representação esquemática do elemento de malha como um volume finito (elaboração própria)

A expressão (29) define a média de qualquer variável y_p no elemento de volume, considerando a geometria cilíndrica do reator:

$$y_p = \frac{1}{\Delta z} \int_w^e dz \quad (30)$$

Como detalhado na seção 3.1, a modelagem consiste em um reator de leito fixo sem dispersão axial, e com adição do elemento transiente da concentração, escreve-se a equação (31). Aplicando o conceito da equação (30), realiza-se a integração do modelo nos volumes, definindo-se a expressão geral (32):

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} + v_z \frac{\partial C(t, z)}{\partial z} + kC(t, z) = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{v_z}{L_i} (C_{i-1} - C_i) + kC_i \quad (32)$$

Adaptou-se a expressão (32) para o estudo da simulação dinâmica do reator, corrigindo o termo de reação considerando a porosidade do leito e realizando uma manipulação algébrica no termo advectivo, resultando nas expressões (33) e (34):

$$kC_i = kC_i\rho_c(1 - \varepsilon) \quad (33)$$

$$\frac{v_z}{L_i} = \frac{Q}{(\rho_s AL_i)} \quad (34)$$

onde:

ε : porosidade do leito;

A : área da seção transversal (m²);

L_i : comprimento do elemento da malha

Q : vazão mássica (kg h⁻¹);

As rotinas computacionais foram implementadas dentro do software *MatlabR18A* em conjunto com as informações obtidas junto a simulação estacionária.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estimação de parâmetros

Nesta seção serão abordados os resultados referentes à avaliação do modelo de lei de potências para oxidação do HMF e ajuste da curva para os dados experimentais referentes ao balanço de carbono.

4.1.1 Oxidação do HMF

A Tabela 4 resume os parâmetros da energia de ativação aparente (E_A), fator pré-exponencial (k_0) e as medidas para determinar a qualidade do ajuste:

Tabela 4. Parâmetros para cinética de primeira ordem

Parâmetro	Valor
E_A (kJ mol ⁻¹)	49,7
k_0 (L g ⁻¹ h ⁻¹)	47,4 x 10 ³
R^2	0,99
MSE ^a	0,06

^a Erro médio quadrático

O valor encontrado para a energia de ativação aparente foi de 49,7 kJ mol⁻¹. Nie *et al.* (2013) obtiveram um valor próximo de 51 kJ mol⁻¹ empregando um catalisador de Ru/C e tolueno como solvente. Já Zheng *et al.* (2017) também utilizaram um catalisador de Ru/C em meio básico aquoso (Mg(OH)₂) e obtiveram um valor de 52,5 kJ mol⁻¹. É importante destacar que os valores estimados por Nie *et al.* (2013) e Zheng *et al.* (2017) consideram apenas a reação principal aos produtos de oxidação. Contudo, a faixa de temperatura

escolhida para a operação do reator visa otimizar essa reação e, portanto, o valor da energia de ativação aparente (49,7 kJ mol⁻¹) apresenta coerência. A Figura 3 apresenta o gráfico contendo o ajuste de primeira ordem.

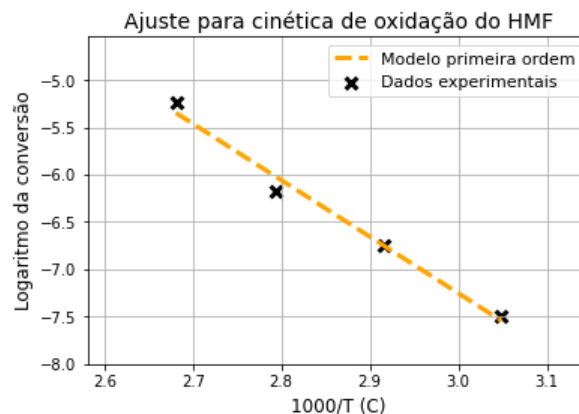


Figura 3. Ajuste de primeira ordem para conversão do HMF

4.1.2 Balanço de carbono

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para energia de ativação aparente (E_A) e coeficiente de determinação (R^2) para modelos de lei de potências para conversão à produtos secundários:

Tabela 5. Ajuste modelo de lei de potências para balanço de carbono

Ordem de reação (n) ^a	E_A (kJ mol ⁻¹)	R^2
0	16,4	0,88
0,1	17,1	0,88
0,2	17,6	0,87
0,3	18,2	0,87
0,4	18,8	0,86
0,5	19,4	0,86
0,6	19,9	0,85
0,7	20,6	0,85
0,8	21,3	0,85
0,9	22,0	0,84
1,0	22,8	0,83

Verifica-se que o modelo de lei de potências não é capaz de descrever com acurácia o comportamento do balanço de carbono. Os dados do balanço de carbono foram convertidos em conversão à produtos secundários para verificar o ajuste através de modelos de lei de potências em relação à concentração de HMF.

O coeficiente de determinação indica que os dados não foram descritos com a qualidade desejada. Além disso, percebe-se que o valor encontrado para a energia de ativação aparente E_A é menor que encontrado para oxidação do HMF (49,7 kJ mol⁻¹). Essa observação expressa uma condição em que os produtos secundários e a própria degradação do substrato seriam

predominantes em temperaturas de processo inferiores (60-120 °C), e que a síntese dos produtos oxidados seria secundária. Portanto, o modelo de lei de potências não se apresenta como uma boa alternativa para descrever o comportamento do balanço de carbono.

Desse modo, foram propostos modelos para descrição direta do balanço de carbono através de curvas de ajuste polinomial e exponencial com os dados contidos na Tabela 2. A Figura 4 representa o comportamento do balanço de carbono de acordo com a temperatura de processo.

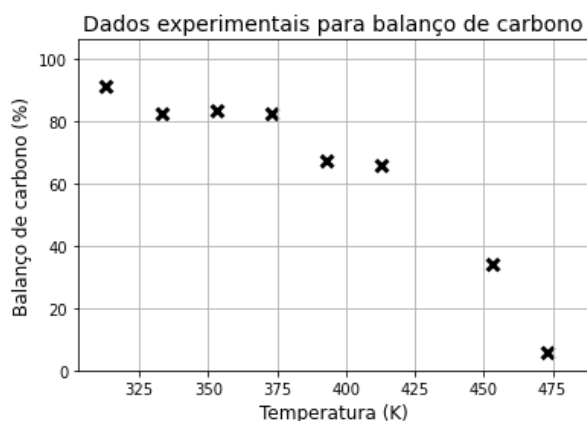


Figura 4. Dados experimentais para balanço de carbono (Ferreira *et al.* 2019)

Os dados refletidos pela Figura 4 apresentam uma grande diminuição do balanço de carbono com aumento da temperatura ($T > 120$ °C). Ferreira *et al.* (2019) registraram a ocorrência de reações paralelas e a degradação do HMF em temperaturas superiores a 140 °C. A queda do balanço de carbono está diretamente relacionada com a formação de produtos indesejados, degradação do substrato e dos produtos oxidados, sendo um fenômeno comumente observado na oxidação do HMF em reações conduzidas empregando bases fortes (NaOH) e temperaturas superiores a 100 °C (DAVIS *et al.*, 2011; KERDI *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2017). Desse modo, foram propostos modelos que pudessem refletir a relação da diminuição do balanço de carbono com evolução da temperatura.

Além disso, observa-se uma faixa de estabilização para o balanço de carbono no intervalo de 60-100 °C. A proposição de representação dos dados pelo modelo de lei de potências não é capaz de descrever com acurácia esse fenômeno. Desse modo, provavelmente torna-se a causa da baixa qualidade do ajuste das curvas linearizadas de Arrhenius. Baseando-se nas observações experimentais e nos resultados preliminares para os modelos de ordem de potências, acredita-se que a concentração de HMF tenha uma pequena influência no comportamento do balanço de carbono.

Dessa forma, foram propostos ajustes polinomiais e exponencial em função da temperatura para descrever o comportamento do balanço de carbono. A Tabela 6 apresenta o modelo de ajuste e o coeficiente de determinação relacionado.

Tabela 6. Modelos para descrição dos dados experimentais do balanço de carbono em função da temperatura

Modelo de ajuste	R ²
Polinômio 1º grau	0.87
Polinômio 2º grau	0.98
Polinômio 3º grau	0.98
Polinômio 4º grau	0.99
Polinômio 5º grau	0.99
Exponencial	0.94

Portanto, é perceptível que os ajustes polinomiais de ordem superior possuem uma boa descrição do comportamento do balanço do balanço de carbono com a variação da temperatura do sistema. A Figura 5 ilustra o ajuste dos pontos experimentais pelo polinômios de ordem superior (4º e 5º grau).

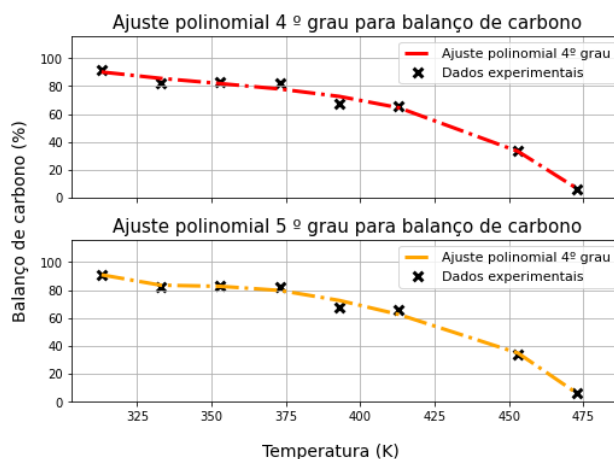


Figura 5. Ajuste dos polinômios de ordem superior para o conjunto de dados de Ferreira *et al.* (2019) (4º e 5º grau)

O gráfico ilustra que os polinômios de ordem superior ajustados foram capazes de representar com acurácia o conjunto de dados da Tabela 2, especialmente a faixa de estabilização dos valores do balanço de carbono no intervalo de temperatura entre 60-100 °C. Portanto, considerando todas as observações feitas, será proposto um ajuste polinomial de ordem superior para o conjunto de dados da Tabela 3.

Além disso, como a faixa de valores não é tão extensa, será realizada uma interpolação linear para suavizar o ajuste das curvas na faixa de temperatura entre 55-100 °C segundo as observações feitas através dos dados da Tabela 2. Ademais, deseja-se realizar a extrapolação das curvas para limite superior de 120°C. Desse modo, é possível verificar a validade fenomenológica, além dos parâmetros para avaliação da qualidade do ajuste. A Figura 6 representa o gráfico dos pontos experimentais e os valores interpolados para realização e avaliação do ajuste polinomial.

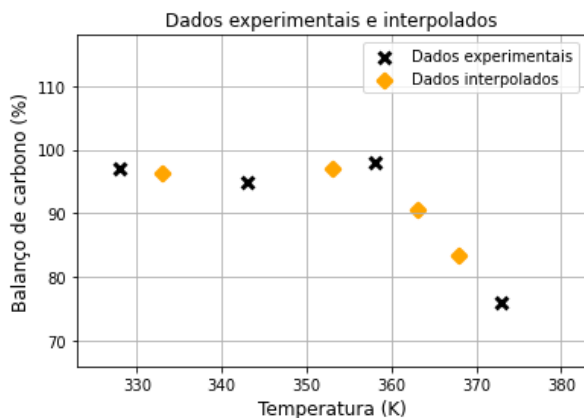


Figura 6. Dados experimentais e interpolados para balanço de carbono (Cadorini 2021)

A Tabela 7 apresenta o coeficiente de determinação relacionado à ordem do polinômio de maior grau ajustado. Os dados obtidos constata o bom ajuste dos polinômios de ordem superior para o comportamento do balanço de carbono dentro intervalo estudado, corroborando as observações obtidas através dos dados de Ferreira *et al.* 2019. Também foi realizada a análise para o ajuste exponencial, contudo não se apresentou como uma boa opção ($R^2 = 0.46$).

Tabela 7. Ajuste polinomial para os dados do balanço de carbono

Ordem do polinômio	R^2
2	0.88
3	0.97
4	0.97
5	0.99

Para o conjuntos de dados obtido, deseja-se realizar a extrapolação dos modelos polinomiais de ordem superior (3º, 4º e 5º grau). Desse modo, é possível verificar a validade fenomenológica dos modelos obtidos. A Figura 7 ilustra a extrapolação dos dados para a faixa de temperatura desejada para resolução do problema de otimização.

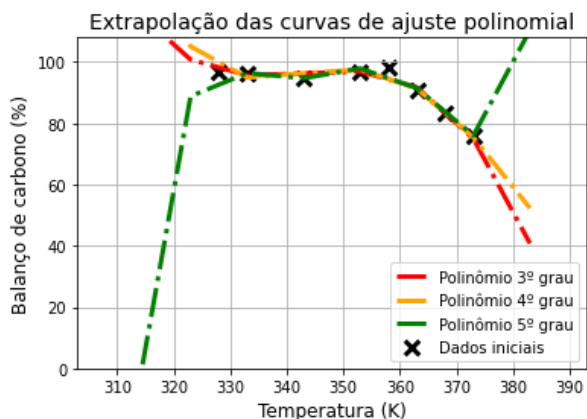


Figura 7. Extrapolação das curvas de ajuste polinomial ajustadas através dos dados experimentais

Analisando a Figura 6, percebe-se que o polinômio de 5º grau não apresenta validade a partir da extrapolação do intervalo de temperaturas. Desse modo, foi escolhido o polinômio de 4º grau para quantificar o balanço de carbono na continuidade do projeto, sendo representado pela equação (34):

$$BC = A T^4 + B T^3 + C T^2 + D T + E \quad (35)$$

onde:

T : temperatura (K)

4.2 Resolução do problema de otimização

Levando em consideração o resultado obtido na seção anterior (4.1), é possível determinar a função objetivo (18) em função da expressão (29). Para a implementação da rotina, o problema de maximização dos produtos oxidados (X_{oxi}) foi reformulado para um problema de minimização, ajustando-se as restrições descritas nas expressões (23) e (24). A Figura 8 representa a superfície da função objetivo em função dos parâmetros WHSV e T .

Visualização da superfície 3D

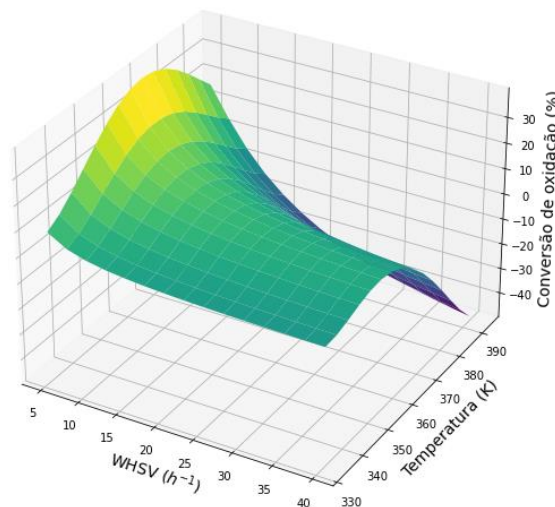


Figura 8. Superfície da função objetivo em função das variáveis de decisão (WHSV e T)

A característica da superfície confirma as expectativas em função dos parâmetros obtidos. Analisando a influência do WHSV, percebe-se que quanto maior o tempo de contato do HMF com o catalisador, obtém-se um maior valor para a conversão à produtos oxidados. Portanto, para o modelo de pseudo-primeira ordem ajustado para a cinética do HMF, a concentração inicial de substrato não possui influência direta na conversão. Desse modo, quanto menor o valor do parâmetro WHSV, maior será a conversão do HMF.

O efeito da temperatura também se comporta de acordo com as observações experimentais. Seu aumento provoca uma aceleração da X_{oxi} até uma certa faixa, e depois é observada uma queda contínua. Essa diminuição está relacionada com a degradação dos

produtos oxidados e da conversão do HMF à produtos secundários, quantificado diretamente pelo balanço de carbono (FERREIRA *et al.*, 2019).

Portanto, levando-se em consideração às observações feitas, espera-se que o resultado das condições otimizadas para WHSV e temperatura siga o comportamento obtido pela superfície tridimensional.

A Tabela 8 resume os resultados obtidos para as condições operacionais ótimas e o valor da conversão máxima X_{oxi} pelos algoritmos *trust region* e SQP. Percebe-se que ambos os métodos obtiveram os mesmos valores para condição de operação do reator de leito fixo, com um valor de 39,5% para X_{oxi} .

As condições operacionais otimizadas corroboram o comportamento analisado pela superfície da função objetivo, sendo o parâmetro WHSV obtido para o limite inferior da região de busca (5 h^{-1}), permitindo o maior tempo de contato entre o catalisador e o reagente. Já a temperatura ($367,6 \text{ K}$) encontra-se na faixa intermediária da região de busca, no ponto em que a elevação da temperatura acarreta uma queda acentuada do balanço de carbono e, conseqüentemente, do rendimento aos produtos de oxidação e favorecimento de reações paralelas

Tabela 8. Resultados obtidos para os algoritmos de otimização

Algoritmo	WHSV (h^{-1})	T (K)	X_{oxi} (%)
TR ^a	5.0	367.6	39,5
SQP	5.0	367.6	39,5

^aTR: *trust region*

A Tabela 9 contém os resultados obtidos para implementação dos algoritmos com diferentes estimativas iniciais, avaliando o número de iterações e o número de avaliações da função objetivo utilizados por cada método para convergência ao ponto de máximo. Como pode ser observado, o algoritmo SQP obteve a convergência para o ponto ótimo com um menor número de iterações quando comparado ao algoritmo *trust region*, evidenciando um melhor desempenho. Como foi ajustado um polinômio de 4º grau para representação do BC, acredita-se que a melhor performance pode estar associada à aproximação quadrática mais assertiva da função objetivo.

Além disso, verifica-se uma variação significativa do número de iterações para o algoritmo *trust region* de acordo com a faixa da estimativa inicial. Essa diferença de performance pode estar associada à aproximação da função objetivo e/ou do gradiente pelo método numérico implementado. Uma simplificação exagerada pode prejudicar a representação real do sistema e dificultar a convergência ao ponto ótimo, aumentando o número de iterações necessárias.

Tabela 9. Avaliação do número de interações considerando diferentes estimativas iniciais

Estimativa inicial [WHSV, T]	N_{int} TR ^a	S(x) TR ^b	N_{int} SQP ^c	S(x) SQP ^d
[10,340]	20	39	17	73
[10,350]	66	129	14	54
[10,360]	44	63	12	47
[20,340]	27	57	15	56
[20,350]	67	234	12	47
[20,360]	66	135	15	56
[30,340]	30	72	20	72
[30,350]	26	54	17	63
[30,360]	59	84	19	67

^a N_{int} TR: número de iterações do algoritmo *trust region*;

^bS(x) TR: avaliações da função objetivo do algoritmo *trust region*;

^c N_{int} SQP: número de iterações do algoritmo SQP;

^dS(x) TR: avaliações da função objetivo do algoritmo SQP;

4.3 Efeitos de transferência de massa interna e externa

Foi analisado o efeito da variação do diâmetro de partícula do catalisador segundo as condições de operação otimizadas. As Figuras 9 e 10 contém diferentes curvas próximos às condições ótimas de operação. Para garantir que não haja qualquer limitação à transferência de massa, é necessário que o critério de Weisz-Prater (CW) tenha valor absoluto inferior a 1 pois assegura-se que o gradiente de concentração extrapartícula é desprezível, e que também o reagente possui baixa limitação para difundir-se da superfície para os poros do catalisador. Idealmente, espera-se que o valor absoluto do critério CW seja muito inferior a 1 para garantir que não ocorra qualquer limitação ao transporte de massa. Segundo o gráfico para o critério da difusão interna, percebe-se que para um valor de diâmetro de partícula próximo à $0,001 \text{ m}$, é possível alcançar valores para CW inferiores à $0,50$, distanciando a operação do reator de possíveis resistências ao transporte de massa e confirmando a predominância de um regime cinético.

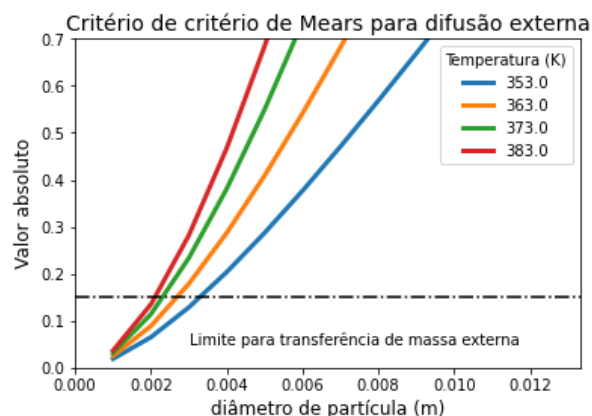


Figura 9. Condição de transferência de massa externa próxima à região do ponto ótimo (WHSV = 5 h^{-1})

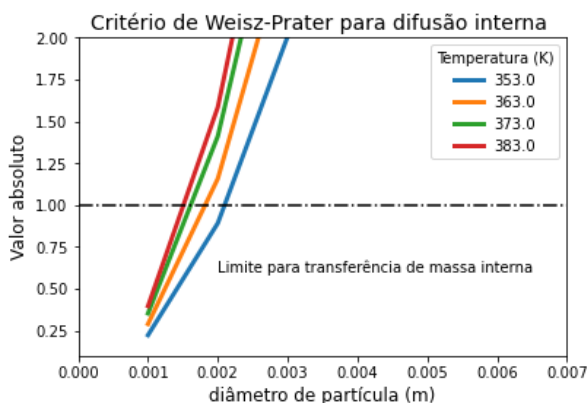


Figura 10. Condição de transferência de massa interna otimizada próxima à região do ponto ótimo (WHSV = 5 h⁻¹)

4.4 Simulação dinâmica

Através da simulação estacionária, foram retirados os parâmetros cinéticos para oxidação seletiva do HMF, calculando-se a conversão de oxidação em um determinado intervalo de temperatura. Dessa maneira, foi possível completar a simulação dinâmica. A Tabela 10 resume os parâmetros da energia de ativação aparente (E_A), fator pré-exponencial (k_0) e o coeficiente de determinação (R^2) considerando uma reação de pseudo-primeira ordem para a conversão seletiva do HMF (metodologia de cálculo detalhada na seção 3.2.1).

Tabela 10. Parâmetros obtidos cinética de pseudo-primeira ordem da oxidação seletiva do HMF

Parâmetro	Valor
E_A (kJ mol ⁻¹)	51,4
k_0 (L g ⁻¹ h ⁻¹)	56,8 x 10 ³
R^2	0,94

O intervalo de temperaturas foi estipulado entre 60 e 100 °C. Essa consideração foi realizada devido ao comportamento do balanço, apresentando queda significativa com a elevação da temperatura de processo (DAVIS *et al.*, 2011; KERDI *et al.*, 2015). O valor estimado para a energia de ativação aparente está em consonância com a literatura (NIE *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2017; CADORINI, 2021). Contudo, o valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,94$) reflete um ajuste um pouco abaixo da expectativa, podendo ser explicado, principalmente, pela aproximação da função polinomial de 4º grau para representação do balanço de carbono. Para fins didáticos, aceita-se que essa condição é suficiente para retratar o fenômeno cinético.

A partir disso, realizou-se a simulação dinâmica em torno da condição otimizada (WHSV = 5 h⁻¹ e T = 367.6 K). A Figura 11 representa o perfil axial para as variáveis de processo mais relevantes. O gráfico para a convergência de malha e escolha do número de pontos encontra-se em anexo na seção suporte S3.

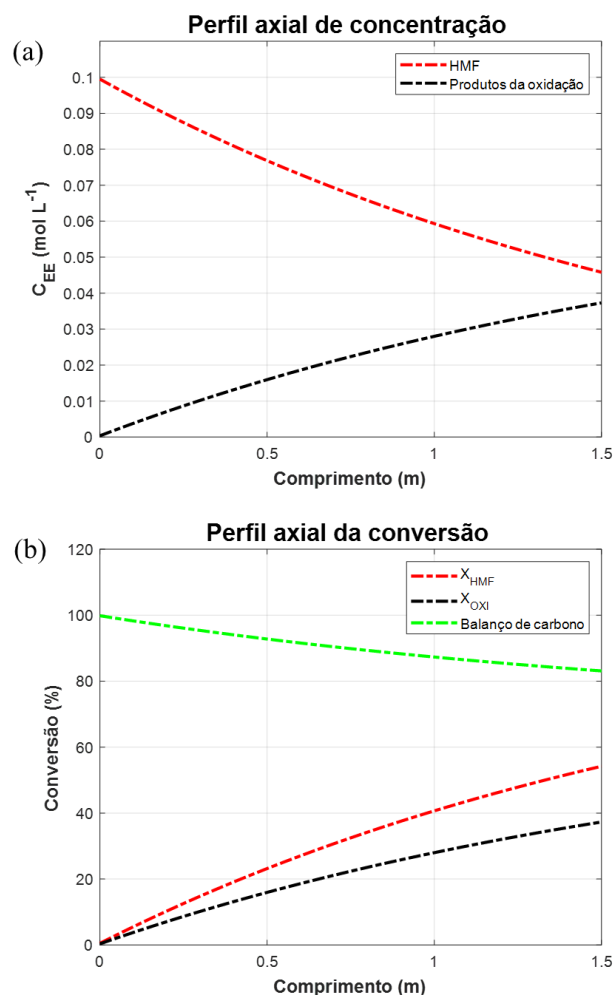


Figura 10. Perfil axial de concentração (a) e conversão (b) na condição otimizada

Analisando a Figura 10a, percebe-se a queda contínua da concentração de HMF, assim como a elevação da concentração dos produtos de oxidação (HMFC, FFCA e FDCA) ao longo do reator. Desse modo, observa-se na Figura 10b o mesmo comportamento, confirmando o aumento da conversão do HMF e produtos oxidados. Por outro lado, observa-se a diminuição do balanço de carbono ao longo do perfil do reator devido ao desenvolvimento de reações paralelas inerentes ao processo mesmo considerando a operação otimizada.

Os resultados indicam que o valor atingido no estado estacionário para X_{HMF} , X_{OXI} e BC foi 54, 37 e 83%, respectivamente. Esses valores encontram-se próximos aos estimados pela simulação estacionária. As maiores diferenças refletem-se nas variáveis X_{OXI} e BC pela menor qualidade no ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem da oxidação seletiva do HMF detalhada anteriormente.

A Figura 12 ilustra a evolução dinâmica das principais variáveis.

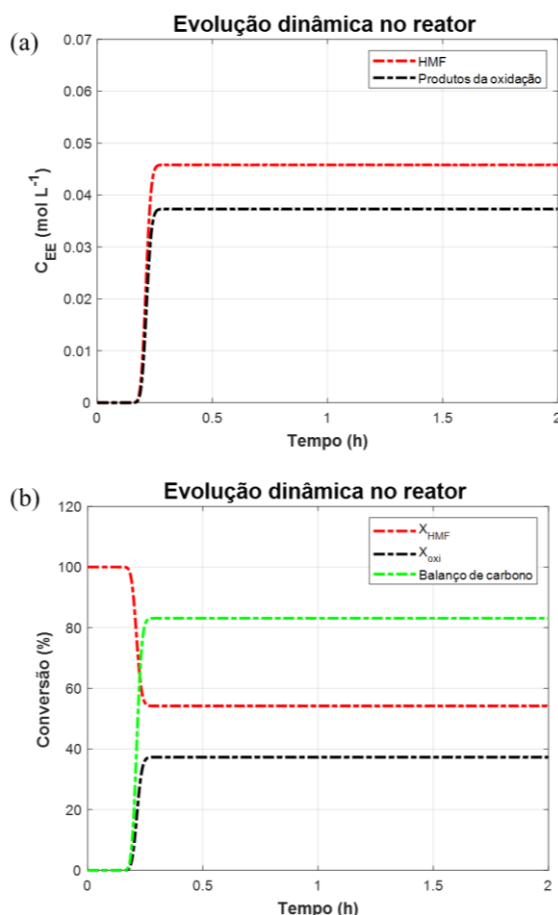


Figura 12. Evolução dinâmica do reator para HMF e produtos da oxidação (a) e conversão (b) na condição otimizada

Como pode ser observando pelas Figura 12, as concentrações e as variáveis de processo principais estabilizam-se com um tempo de operação entre 15 e 16 minutos. Os perfis dinâmicos corroboram a análise feita para a Figura 11, confirmando a condição otimizada calculada na seção 4.2.

5. CONCLUSÕES

É possível constatar que o estudo preliminar da otimização de um reator de leito fixo em escala semi-piloto foi efetiva para oxidação seletiva do HMF. A estimativa da cinética de pseudo-primeira ordem para oxidação do HMF apresentou um bom ajuste e valores coerentes encontrados junto à literatura. O modelo de polinômios de ordem superior em função da temperatura para o balanço de carbono parece promissor dada às circunstâncias analisadas, contudo ainda carece de mais evidências experimentais e demonstra-se uma abordagem interessante. O projeto de um reator em escala semi-piloto também permitiria a análise do efeito de outros variáveis sobre o balanço de carbono e, consequentemente, um maior detalhamento sobre a formação de produtos secundários durante a reação de oxidação do HMF.

Analisando-se as condições otimizadas, acredita-se que há potencial para escalabilidade do processo. A conversão máxima para os produtos da oxidação HMFC, FFCA e FDCA foi de 39,5%. A faixa

de temperatura encontrada para operação ótima favorece a síntese do FDCA (principal produto da oxidação), porém a vazão de operação ainda se torna uma limitação devido ao baixo valor do WHSV. Além disso, a análise para a resistência ao transporte de massa extra e intrapartícula possuem um resultado coerente para o diâmetro do catalisador ($d \sim 0,001$ m), o que indica a predominância do regime cinético na operação do reator. Presume-se que um projeto de reator com reciclo e diferentes configurações de processo possam aumentar consideravelmente a conversão de oxidação.

O desempenho dos algoritmos indicou a melhor performance do algoritmo SQP em relação ao método *trust region* combinado com BFGS. Acredita-se que esse resultado esteja relacionado com a aproximação quadrática assertiva da função objetivo pelo algoritmo SQP. Por outro lado, observa-se que a pior performance do algoritmo *trust region* possa estar relacionada com uma aproximação simplificada da função objetivo e gradiente, o que pode ter dificultado a definição da direção de busca, apesar da combinação com o algoritmo BFGS.

A simulação dinâmica indicou que o estado estacionário é atingido entre 15 e 16 minutos para a condição otimizada. Além disso, verificou-se uma pequena diferença para os valores X_{HMF} , X_{OXI} e BC em relação à simulação estacionária, o que está diretamente associado ao ajuste dos parâmetros cinéticos utilizados para oxidação seletiva do HMF.

O projeto de um reator em escala semi-piloto apresenta-se como uma alternativa essencial para obtenção de dados experimentais em maior escala. Esse projeto poderia contribuir para investigação de outras variáveis que não foram consideradas neste trabalho como o efeito da concentração e vazão de oxigênio, a proposição de um modelo cinético mais complexo considerando às reações intermediárias de oxidação e influência de outras variáveis sobre o balanço de carbono. A implementação de uma modelagem mais completa também permitiria uma análise assertiva sobre o projeto do reator, assim como uma estimativa da viabilidade econômica do projeto dado o potencial da reação de oxidação do HMF e a necessidade do estabelecimento sustentáveis na indústria química.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBONETTI, S.; LOLLI, A.; MORANDI, V.; MIGLIORI, A.; LUCARELLI, C.; CAVANI, F. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 520–530, 2015.
- AIT RASS, H.; ESSAYEM, N.; BESSON, M. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: Influence of the base and effect of bismuth promotion. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2240–2251, 2013.
- CADORINI, M.C.F., **Oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural empregando catalisadores de Ru e Cu**. Projeto final de curso (Química Industrial) –

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 93, 2021.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LIU, B.; ZHANG, Z.; LV, K.; DENG, K.; DUAN, H. Efficient aerobic oxidation of biomass-derived 5-

hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran catalyzed by magnetic nanoparticle supported manganese oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 472, p. 64–71, 2014.

MALISKA, C.R. “Transferência de calor e Mecânica dos Fluidos Computacional”, 1995

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

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

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

SECCHI A. R., BISCAIA Jr. E. C., 2009, *Notas de aula: COQ-897: Otimização de Processos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE – Programa de Engenharia Química.

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

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

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

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

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

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