

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Gabriela Ferreira Genaro

A importância do Furfural e os métodos de obtenção a partir de xilose

Santo André
NOVEMBRO – 2023

Gabriela Ferreira Genaro

A importância do Furfural e os métodos de obtenção a partir de xilose

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Bacharel
em Química
Orientador: ÁLVARO TAKEO OMORI

ASSINATURA
DISCENTE

ASSINATURA
ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família que sempre foi uma grande incentivadora aos estudos, dando sempre o suporte necessário para que eu alcançasse meus objetivos e fosse atrás dos meus sonhos.

Agradeço ao meu orientador por ter me acompanhado durante todo o processo deste trabalho, pelo suporte e por todo aprendizado que levarei comigo.

Agradeço à Universidade Federal do ABC, foram nove anos de experiência, aprendizado e oportunidades.

Agradeço aos professores, em especial aos da Licenciatura e do Bacharelado em Química, pelos ensinamentos ao longo da graduação.

Agradeço também ao meu namorado e aos meus amigos, que foram essenciais em diversos momentos, estando presentes ao longo deste período.

RESUMO

O aumento na utilização de fontes renováveis para a obtenção de substâncias químicas para aplicação em energia e materiais tem sido cada vez mais discutido devido aos problemas crescentes em relação ao meio-ambiente, economia e política uma vez que as fontes não-renováveis ainda são amplamente exploradas. A biomassa lignocelulósica é considerada uma fonte potencial de diversos compostos de alto valor agregado, como o furfural. Neste trabalho de revisão bibliográfica, iremos contextualizar a biomassa desde a sua aplicação como combustível, suas fontes, principais componentes químicos e então apresentar as características e aplicações do furfural, além das principais metodologias de obtenção.

ABSTRACT

The exponential use of renewable sources to obtain chemical substances for application in energy and materials has been increasingly discussed due to growing problems in relation to the environment, economy and politics since non-renewable sources are still widely explored. Lignocellulosic biomass is considered a potential source of several compounds with high added value, such as the most known compound furfural. In this bibliographical review work, we will contextualize biomass from its application as energy sources, main resources, and potential chemical components. Then, we present the characteristics and applications of furfural, including the revised synthetic methods.

SUMÁRIO

Sumário

1. OBJETIVOS.....	6
2. METODOLOGIA	6
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
Definindo Biomassa	8
Principais componentes químicos da Biomassa	10
Despolimerização.....	11
Furfural.....	14
Mecanismo da obtenção do furfural a partir da xilose.....	Erro! Indicador não definido.
4. PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DO FURFURAL A PARTIR DA XILOSE.....	17
5. MÉTODOS VERDES	22
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	23
7. REFERÊNCIAS	24

1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo contextualizar o crescimento da utilização de fontes renováveis de energia, mostrando a importância de realizar esta transição dado os problemas crescentes relacionados ao meio ambiente dada a exploração de fontes não-renováveis. Para isto, o trabalho explora a biomassa desde sua aplicação como combustível, suas fontes e os diversos componentes de alto valor, com ênfase no furfural, discutindo as principais metodologias para sua obtenção por meio de catálises.

2. METODOLOGIA

Esta monografia foi realizada através de uma pesquisa bibliográfica, que consistiu na busca de literatura, por meio de sites como Web of Science, Google Scholar, Scinde Direct, dentre outros, que abordasse os métodos de obtenção do furfural a partir da xilose por catálise homogênea e heterogênea. Os artigos foram divididos de acordo com os tipos de catálise e estudados.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Aumento do consumo das principais fontes de Energia

Os combustíveis têm um grande papel na história da humanidade. Se não fosse o uso de gás natural, carvão e petróleo, não teríamos uma revolução industrial, não teríamos um sistema de transporte moderno e nem sequer teríamos eletricidade em muitos países. Graças ao petróleo, por exemplo, foi possível obter compostos químicos específicos para serem transformados em diversos produtos importantes, de plásticos a fármacos. Além do petróleo, muitos países dependem até hoje do carvão mineral e do gás natural para geração de eletricidade (termelétricas) e para geração de energia térmica.

Mesmo ainda sendo amplamente disponíveis, a quantidade destes combustíveis é finita e somada com a crescente superexploração (figura 1),(JASWAL; SINGH; MONDAL, 2022) é necessária uma maior exploração de fontes renováveis para evitar um colapso principalmente no ponto de vista ambiental.

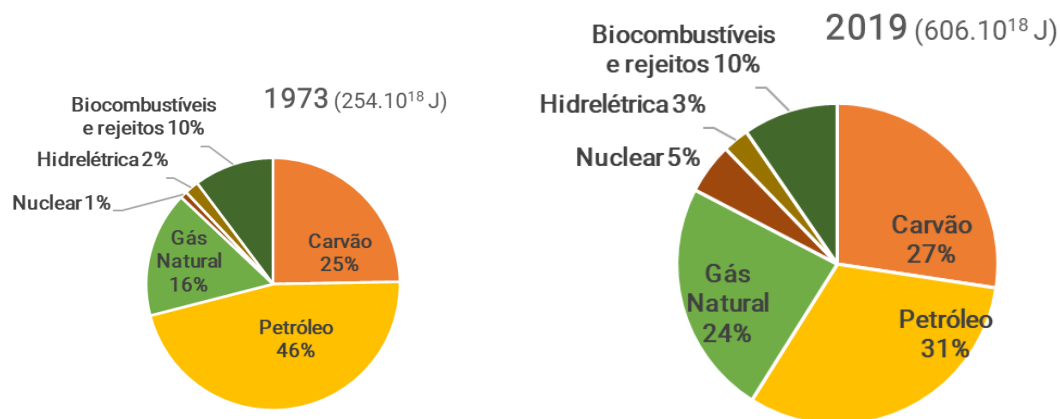


Figura 1. Aumento do fornecimento mundial de energia separados por tipo em dois anos distintos (1973 e 2019). Valor em joules entre parênteses indicam que o fornecimento mais que dobrou e há ainda grande dependência de combustíveis fósseis.(JASWAL; SINGH; MONDAL, 2022)

Essa grande utilização gera uma degradação ambiental generalizada e, desta maneira, surge a necessidade de busca por uma química mais sustentável mundialmente, juntamente ao compromisso de alcançar a neutralidade do carbono, evitando emitir mais dióxido de carbono (CO₂) daquele que as florestas e plantas do planeta podem absorver de forma natural, até 2050 (COUSIN et al., 2022; ESTEBAN; VORHOLT; LEITNER, 2020). Corroborando para a urgência em encontrar novos métodos que ajudem a proteger os recursos naturais, reduzindo a perda e promovendo recursos que sejam de base biológica(COUSIN et al., 2022; ESTEBAN; VORHOLT; LEITNER, 2020).

Segundo a Agência de Energia Internacional (IEA) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021), as fontes de energia renováveis possuem diversas classificações,

podendo ser divididas em função da aplicação (eletricidade, transporte, térmica) e da fonte propriamente dita (figura 2).

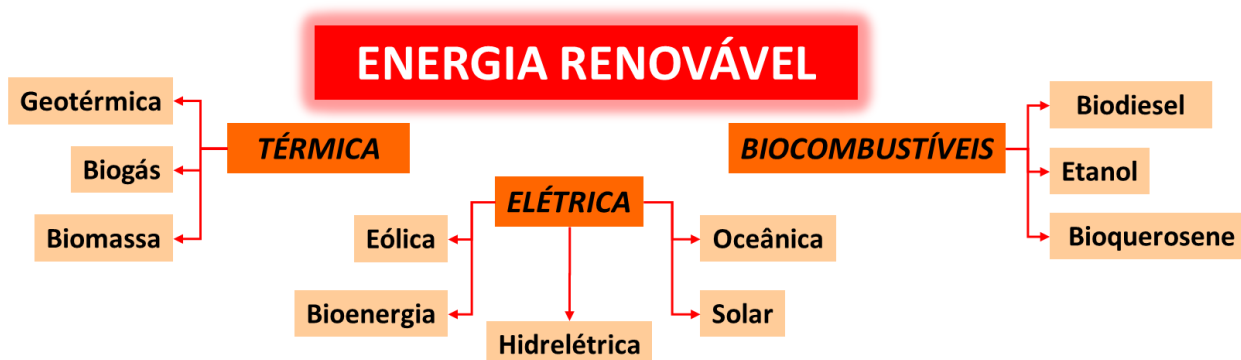


Figura 2. Tipos de energia renováveis e suas principais fontes. Percebe-se que a partir da biomassa é possível gerar energia elétrica, combustíveis e calor.

Entretanto, um sistema com diferentes matérias primas e soluções energéticas que funcionem juntos deve ser criado pois, diferentemente dos combustíveis fósseis, não há forma fácil de produzir grandes quantidades possíveis de estocar dos combustíveis renováveis vindas de uma única fonte (DAHLGREN, 2022).

Definindo Biomassa

A utilização de biomassa renovável como nova fonte de energia tem sido alvo de atenção devido à alta no preço e aos problemas ambientais causados pelo uso de energias fósseis.(YANG, YU; HU; ABU-OMAR, 2012) Devido ao seu baixo custo e disponibilidade em escala global, utilizar a biomassa como uma alternativa a matérias-primas atualmente utilizadas em áreas industriais traria um aumento em sua sustentabilidade e uma redução no impacto ambiental (DONATE, 2014).

Em 1999, foi definido, por um programa dos Estados Unidos(CLINTON, 1999) que “o termo “biomassa” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em uma base

renovável ou recorrente (excluindo madeira antiga), incluindo culturas energéticas e árvores dedicadas, resíduos de cultura agrícolas para alimentação animal e humana, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, e outros resíduos.”

A biomassa pode ser encontrada na natureza de diversas maneiras (figura 3). Comumente é derivada de árvores, madeiras, óleo de semente de plantas, resíduos de agriculturas, gramas, plantas aquáticas e terrestres, plantações e fixo industrial, sendo assim uma matéria prima renovável muito importante para a indústria química (CHAKRABORTY et al., 2012).

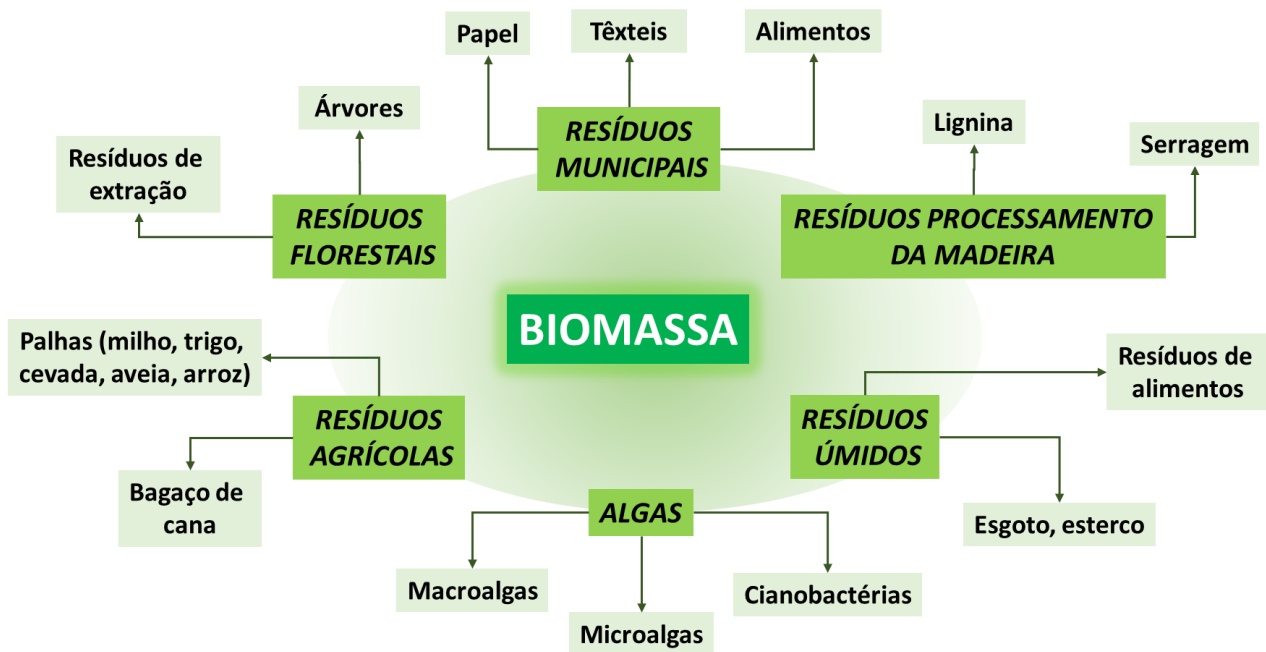


Figura 3. Tipos de Biomassa e suas principais fontes

O objetivo da utilização da biomassa é, em parte, a preservação das estruturas funcionais intrínsecas enquanto despolimeriza o material original. Além de ser capaz de ser convertida em produtos que são idênticos ou funcionalmente equivalentes aos combustíveis atuais que são a base de petróleo (CLEMENTS; VAN DYNE, 2006).

Principais componentes químicos da Biomassa

De acordo com Clements e Van Dyne (CLEMENTS; VAN DYNE, 2006), os materiais de biomassa em geral são sólidos (figura 4), incluindo alguns consideráveis componentes aquosos. A produção de combustíveis líquidos e produtos químicos industriais a partir da biomassa irá depender mais da utilização matérias primas advindas de triacilglicerídeos, polissacarídeos e lignocelulósicos.

Os materiais lignocelulósicos representam cerca de 60% da biomassa vegetal, sendo assim, os mais abundantes da biosfera (ESTEBAN; VORHOLT; LEITNER, 2020; RESENDE, 2017). Esse material é principalmente composto pela celulose (30-50%), hemicelulose (25-30%) e Lignina (25-30%) e por ser um recurso muito abundante e rico em carboidratos, pode ser uma fonte energética de grande importância (AVELINO, 2019; ESTEBAN; VORHOLT; LEITNER, 2020).

As classes dos carboidratos recebem destaque dentre as biomassas, pois inicialmente são formados pelo processo da fotossíntese, porém, por biotransformações podem ser transformados em outras biomassas (FERREIRA; SILVA; FERREIRA, 2013). Dessas biomassas, uma grande maioria, não apresenta um grande potencial econômico, apenas quatro são consideradas: sacarose, quitina, amido e celulose, sendo a celulose e o amido os únicos polissacarídeos, enquanto os outros possuem massas moleculares menores; conhecidos como monossacarídeos e dissacarídeos (FERREIRA; SILVA; FERREIRA, 2013).

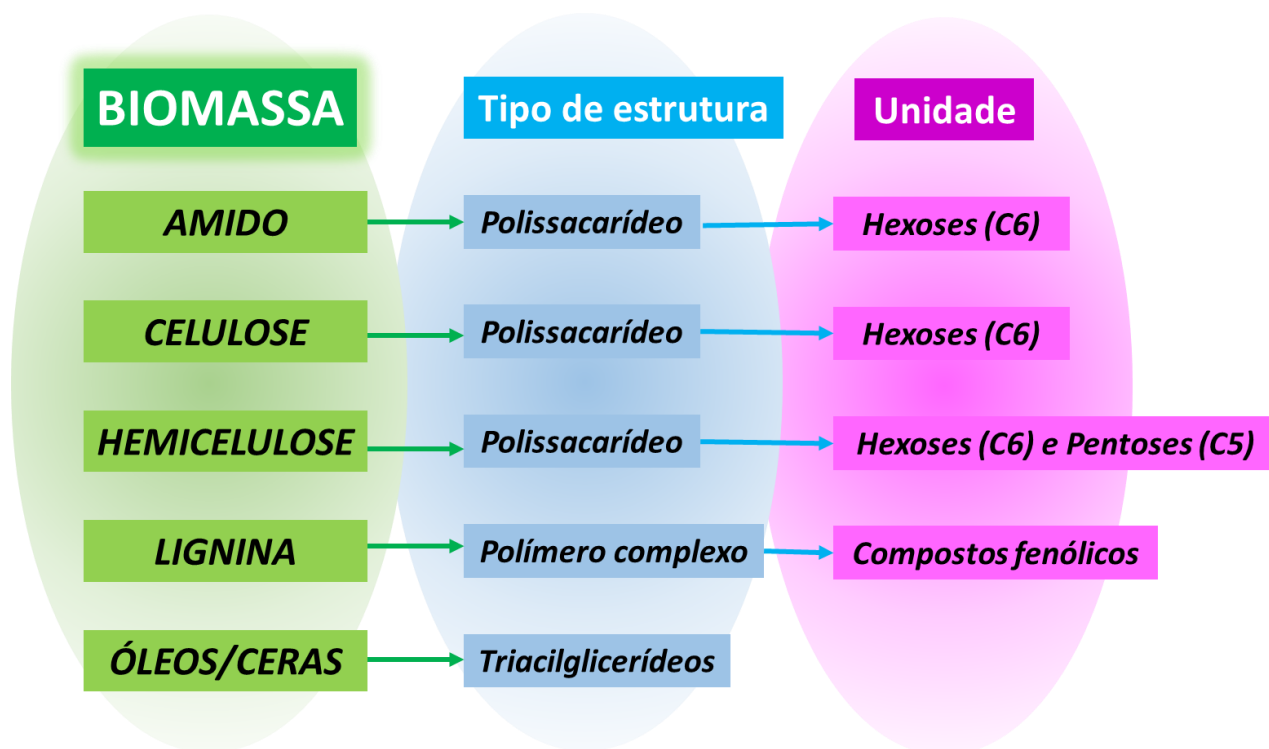


Figura 4. Alguns dos principais componentes da biomassa.

Despolimerização

Quando ocorre o processo de transformação da biomassa em biocombustível, a biomassa é geralmente pré-tratada a fim de tornar a celulose e a hemicelulose passíveis de despolimerização enzimática (RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014). Estes pré-tratamentos, principalmente os que envolvem ácidos ou temperaturas altas acima de 160-180°C, induzem a formação de produtos degradados que podem inibir as enzimas celulósicas e/ou de microrganismos produtores de etanol que são necessários para a subsequente conversão de açúcar (DONATE, 2014; RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014).

Os três principais componentes das paredes das células vegetais são a hemicelulose, celulose e lignina. Elas podem sofrer despolimerização através de diversos processos, levando à formação de diferentes produtos (LUTERBACHER *et al.*, 2014;

PRATHYUSHA *et al.*, 2016; ZHANG, LIBING *et al.*, 2015) (Figura 5). Os principais produtos da despolimerização de cada um dos componentes são:

i. Hemicelulose:

- Açúcares hemicelulósicos: Os principais produtos são os açúcares de cadeia curta, como a xilose, a manose e a arabinose, que podem ser utilizados em vários processos de biorefinaria (PRATHYUSHA *et al.*, 2016)
- Xilo-Oligossacarídeos: São cadeias curtas de unidades de xilose e podem ser produzidas por hidrólise parcial da hemicelulose (PRATHYUSHA *et al.*, 2016).

ii. Celulose:

- Glicose: O produto primário é a glucose, que pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, fermentação e outros processos químicos (LUTERBACHER *et al.*, 2014).
- Oligômeros de celulose: A despolimerização parcial também pode produzir oligômeros curtos de celulose, conhecidos como celodextrinas (LUTERBACHER *et al.*, 2014).

iii. Lignina:

- Monômeros fenólicos: A lignina pode ser despolimerizada em diversos monômeros fenólicos, como o guaiacol, o siringol e a vanilina, que possuem aplicações nas indústrias química e farmacêutica (ZHANG, LIBING *et al.*, 2015).
- Oligômeros de lignina: A despolimerização pode produzir oligômeros de lignina de diversos tamanhos, que podem ser usados para a produção de produtos químicos de base biológica (ZHANG, LIBING *et al.*, 2015).

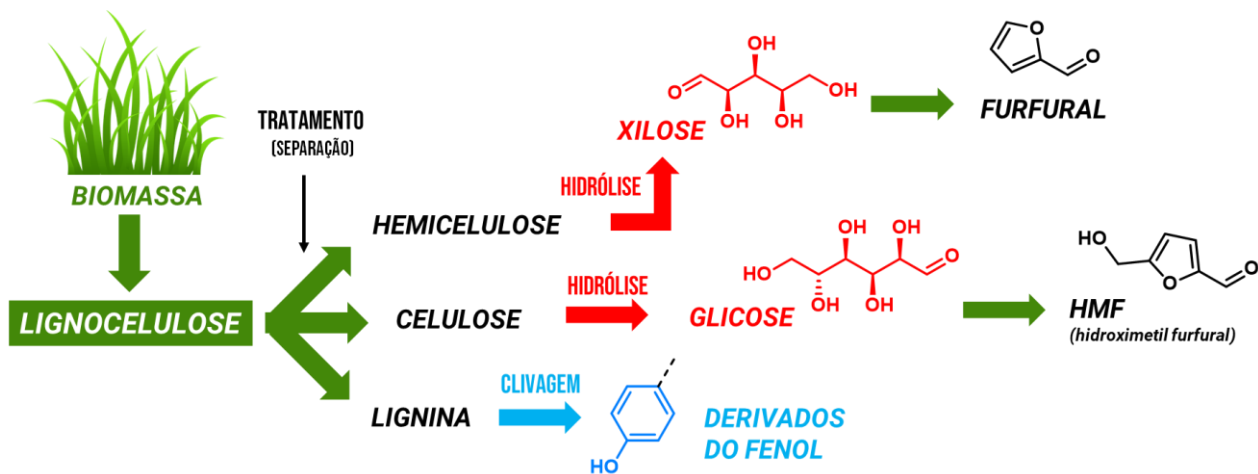


Figura 5. Principais produtos de despolimerização da hemicelulose, celulose e lignina.

As principais aplicações dos monossacarídeos obtidos são para a obtenção dos: 5-(hidroximetil)-2-furaldeído (HMF) e o furan-2-carbaldeído (furfural) (RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014).

Para Chen e Wang (CHEN, HONGZHANG; WANG, 2017) um monossacarídeo que vem recebendo grande atenção é a xilose, uma aldopentose de fórmula molecular $C_5H_{10}O_5$, muito abundante por ser derivada de uma fração hemicelulósica da biomassa vegetal. A xilose é um composto bastante valioso por ser facilmente convertido em diversos químicos como o etanol, furfural e xilitol (COUSIN *et al.*, 2022). A atenção é voltada para valorização da biomassa lignocelulósica que vem sendo um dos caminhos para a obtenção de biocombustíveis.

A xilose é o monossacarídeo dentre os demais (manose, arabinose, glicose) que apresenta maior quantidade produzida pela hidrólise ácida da fração hemicelulósica da biomassa lignocelulósica” (AVELINO, 2019)

De acordo com Choudhary (CHOUDHARY *et al.*, 2011), um dos desafios para a utilização da xilose é que um dos fermentos mais comumente utilizados para a produção

de etanol não metaboliza esta pentose e uma abordagem alternativa para a utilização da pentose tem sido sua conversão térmica em furfural, que é um produto químico industrial muito comum, derivado da biomassa lignocelulósica e apresenta um volume de produção que ultrapassa 200000 toneladas (CHOUDHARY *et al.*, 2011; JEFFRIES; JIN, 2004).

O furfural é conhecido por ser um intermediário químico muito importante, utilizado em diversas indústrias, inicialmente na produção do furano e seus derivados e como solvente (SERRANO-RUIZ; LUQUE; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011). É um componente essencial na utilização sustentável de biomassa e resíduos agrícolas, sendo assim uma fonte valiosa no desenvolvimento de produtos químicos de base biológica (SERRANO-RUIZ; LUQUE; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2011).

Furfural

Quimicamente, o furfural possui o nome de furan-2-carbaldeído, mas também é conhecido como 2-furaldeído ou furfuraldeído. Possui um anel furânico heteroaromático com presença do grupo funcional aldeído reativo no C2, fórmula molecular $C_5H_4O_2$, peso molecular de 96,08, além de um odor aromático que se assemelha a amêndoas. (KAMM; GERHARDT; DAUTZENBERG, 2013; MCKILLIP *et al.*, 2001; RASMUSSEN; SØRENSEN; MEYER, 2014; YAN *et al.*, 2014) Como previamente mencionado, o furfural deriva da degradação de pentoses que estão no material hemicelulósico e pode ser obtido por duas etapas: hidrólise ácida e a desidratação após a liberação de três moléculas de água (DANON; MARCOTULLIO; DE JONG, 2014; DULIE *et al.*, 2021).

A formação do furfural a partir de pentosanas, ilustrada na figura 6, pode ser compreendida em termos de hidrólises consecutivas e reações de desidratação do xilano e do arabinano, seguido da introdução de uma molécula de água para quebrar a ligação glicosídica (hidrólise) e formar xilose ou arabinose, então três moléculas de água são

liberadas dos respectivos açúcares para formar o furfural (desidratação)(BARBOSA *et al.*, 2014; CAI *et al.*, 2014).

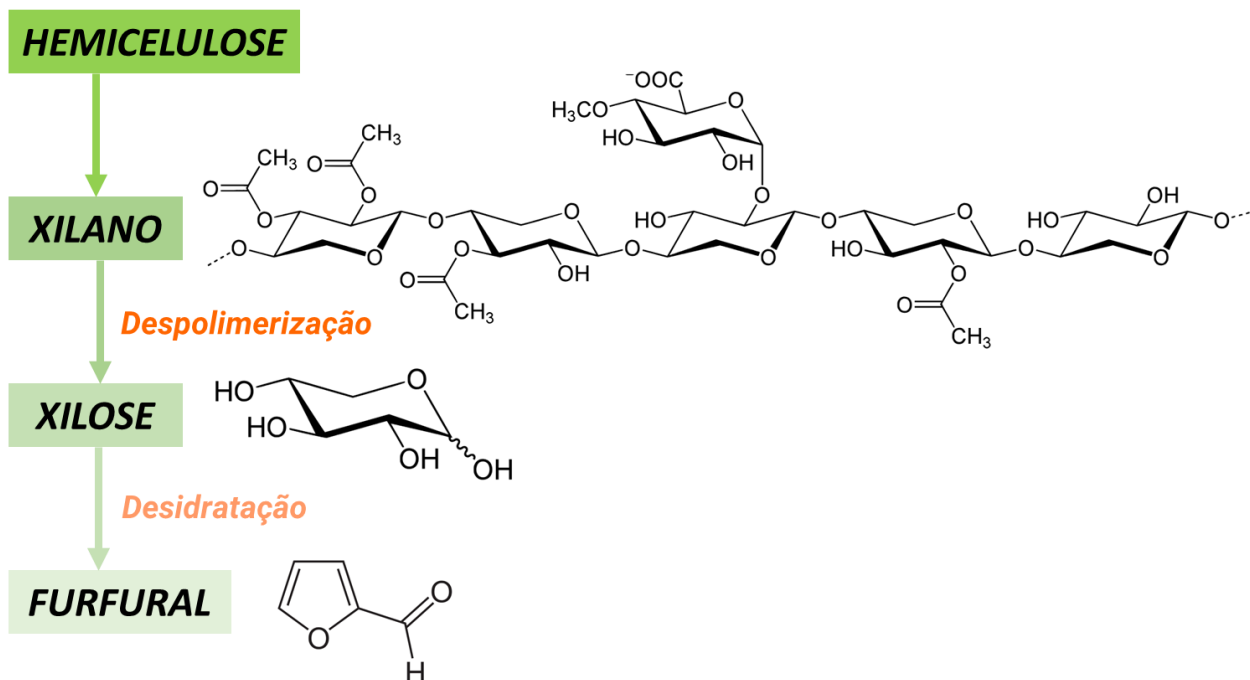


Figura 6. Obtenção do furfural a partir de xilano (CAI *et al.*, 2014)

Em 1821 o furfural foi isolado pela primeira vez, mas a publicação ocorreu apenas no ano de 1832, pelo químico alemão Johann Wolfgang Döbereiner.(DAUTZENBERG; GERHARDT; KAMM, 2011; KAMM; GERHARDT; DAUTZENBERG, 2013) Ele observou, que a partir da síntese de açúcar, dióxido de magnésio e ácido sulfúrico, uma substância etérea oleosa, solúvel em água e que evaporava junto a ela, era formada como um sub-produto.(DAUTZENBERG; GERHARDT; KAMM, 2011; KAMM; GERHARDT; DAUTZENBERG, 2013) No ano de 1840, o químico escocês John Stenhouse descobriu que esse mesmo químico poderia ser produzido pela destilação de diversos materiais de cultivo, como o milho, aveia, farelo de serragem, com a utilização de ácido sulfúrico aquoso (DAUTZENBERG; GERHARDT; KAMM, 2011; KAMM; GERHARDT; DAUTZENBERG, 2013). Apenas em 1921, nos Estados Unidos, passou a ser produzido relativamente em larga escala pela empresa Quaker Oats (YAN *et al.*, 2014).

O furfural possui um grande potencial mercadológico devido a sua adequação no contexto de biorrefinaria para a produção e diversos produtos de valor agregado (figura 7). A partir do furfural, é possível a obtenção de solventes, plásticos, resinas além de aditivos de combustíveis, o que faz com que seja muito utilizado nas indústrias de refinaria, plástico, farmacêuticas, agroquímicas e alimentícias (COUSIN *et al.*, 2022). Além de ser um dos poucos produtos químicos que não é manufacturado por uma rota petroquímica (DANON; MARCOTULLIO; DE JONG, 2014).

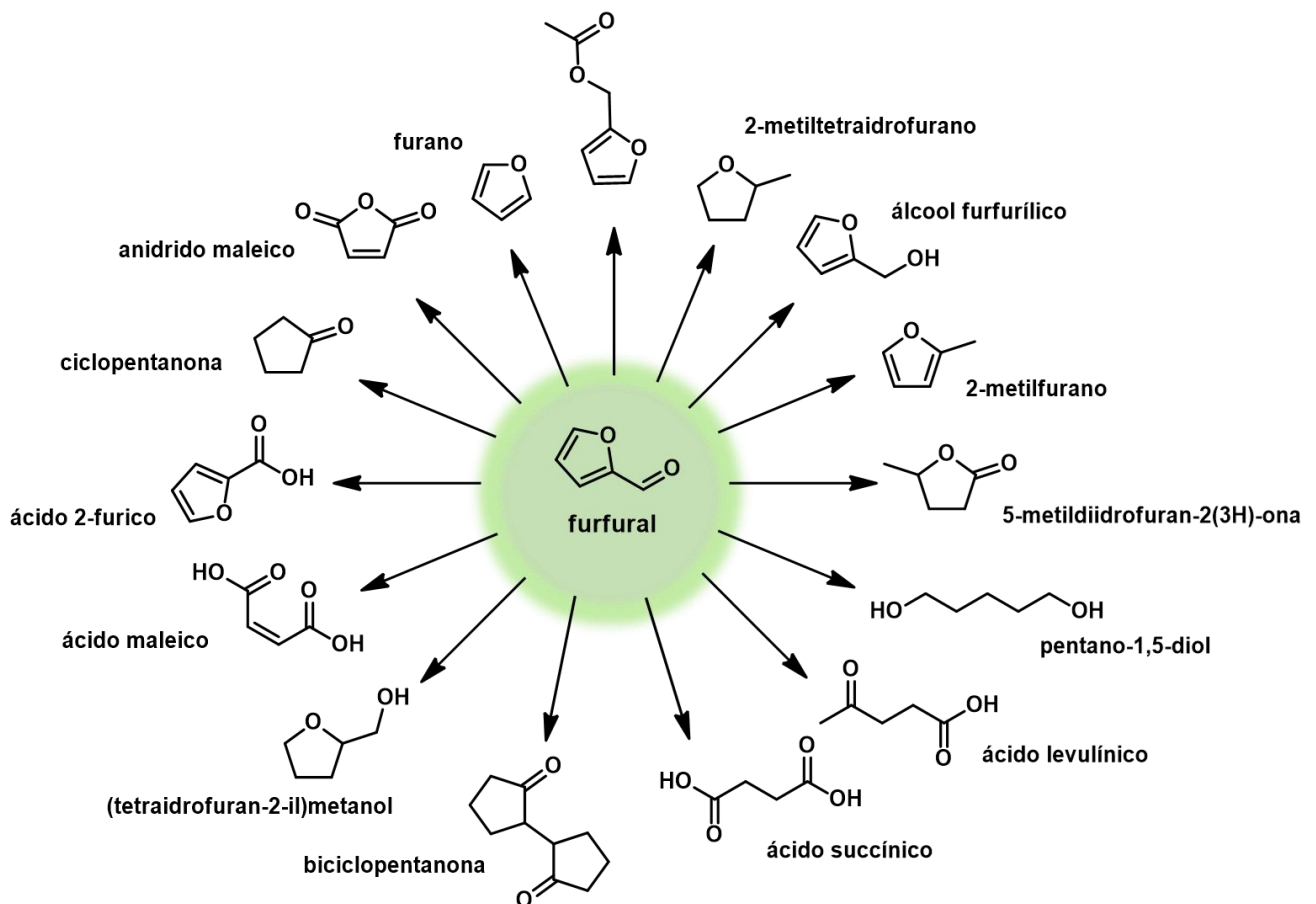


Figura 7. Os caminhos para a conversão do furfural como molécula de plataforma química em produtos químicos e combustíveis. (LUO *et al.*, 2019)

4. PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DO FURFURAL A PARTIR DA XILOSE

A catálise homogênea se refere a catalise que pode ser dissolvida no meio reacional. Diferente da maior parte das catálises heterogêneas, as catálises homogêneas geralmente não precisam ser sintetizadas por pesquisadores e possuem melhor performance por possuírem uma dispersão uniforme.(ZHAO *et al.*, 2021)

Entretanto, uma das maiores desvantagens deste tipo de catálise é que ela não pode ser efetivamente reciclada ao fim da reação, o que dificulta na redução de custo em aplicações industriais.(ZHAO *et al.*, 2021)

Ao produzir o furfural em larga escala pela primeira vez, a Quaker Oats utilizou ácido sulfúrico aquoso (H_2SO_4) e obteve um rendimento de cerca de 40 a 50%.(BROWNLEE; MINER, 1948) Após isso, tecnologias mais modernas passaram a ser desenvolvidas e testadas para melhorar o rendimento do furfural(JIANG *et al.*, 2021) Muitos ácidos homogêneos de Brønsted e de Lewis foram explorados para a síntese do furfural a partir de fontes de biomassa, mas, num contexto geral, os processos comerciais optaram principalmente pela utilização de ácidos minerais, como o H_2SO_4 e HCl, em sistemas monofásicos, isso gerou desafios na recuperação e manuseio do furfural (JIANG *et al.*, 2021), devido à sua corrosividade e atualmente há progresso em diversos métodos de catálise homogênea.(ZHAO *et al.*, 2021)

i. Catálise ácidas:

Utilizada como um dos primeiros métodos para produzir furfural, é um dos mecanismos mais clássicos e se baseia na desidratação acíclica da xilose em furfural (Figura 8). Historicamente, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) tem sido o catalisador mais utilizado neste contexto, produzindo furfural por meio da reação de

desidratação.(CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; ZHAO *et al.*, 2021) Além do ácido sulfúrico, outros ácidos minerais, como o ácido clorídrico (HCl), também são comumente empregados na síntese do furfural. (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007)

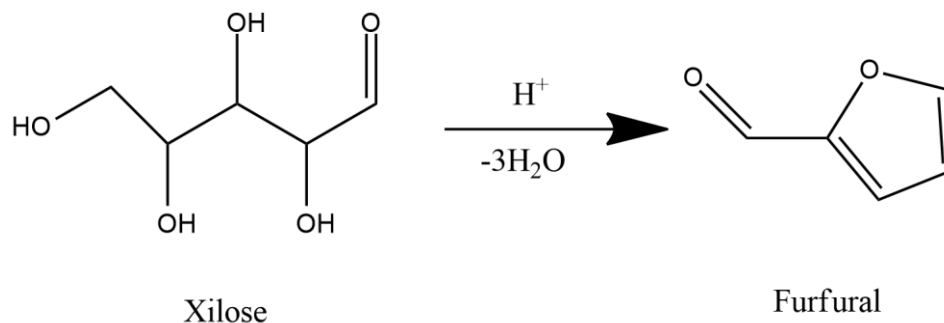


Figura 8. Desidratação ácida da xilose em furfural

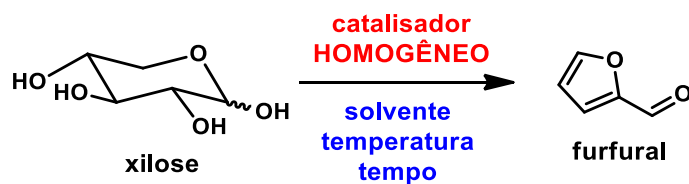
ii. Catálise de metais de transição:

Os metais de transição bem como seus complexos têm sido amplamente estudados como catalisadores para a produção do furfural. Os íons de metais de transição como o Cr(II) e Cr(III) têm sido vistos como co-catalisadores juntamente ao HCl na formação de xilano e xilose em furfural e o cloreto de cromo (CrCl_3) tem catalisado eficientemente o xilano em furfural em líquidos iônicos por aquecimento assistido por micro-ondas(BINDER; RAINES, 2009).

iii. Catálise por líquidos iônicos:

Os líquidos iônicos possuem propriedades únicas e uma grande versatilidade como solventes e catalisadores, e por isso acabam atraindo atenção (PREUSS, 2013; SHELDON, 2005). Alguns destes líquidos, que possuem sítios de ácidos Brønsted e de Lewis, têm sido importantes na formação do furfural a partir da biomassa (MAASE, 2007).

Tabela 1. Produção de furfural através de diferentes catálises homogêneas



	Catalisador	Condições de reação	Solvente	Rendimento (%)	Ref.
1	HCl (0,1 mol/mol)	170 °C, 50 min	H ₂ O / MIBK ^a	85	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; ZHANG, TAIYING; KUMAR; WYMAN, 2013)
2	H ₂ SO ₄ (10 m/m%), NaCl (0,24 g/mL)	T.E ^b , 5h	H ₂ O / tolueno	83	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; RONG <i>et al.</i> , 2012)
3	H ₂ SO ₄ (3,6 mg/mL)	240 °C, 60 min	H ₂ O	77,7	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; MAZAR <i>et al.</i> , 2017)
4	HCl (0,25 mol/L), NaCl (36%)	170 °C, 20 min	H ₂ O/SBP ^c	78	(GÜRBÜZ; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; JIANG <i>et al.</i> , 2021)
5	HCl (0,1 M), CrCl ₃ 6mM)	145 °C, 2h	H ₂ O/ tolueno	76	(CHOUDHARY; SANDLER; VLACHOS, 2012; JIANG <i>et al.</i> , 2021)
6	AlCl ₃ (1,5 m/v%)	180°C, 30 min	ChCl ^d :EG ^e / acetona	75	(CHEN, ZHU; WAN, 2019; JIANG <i>et al.</i> , 2021)
7	Ácido Fórmico (10 g/L)	180 °C, 6,5 h	H ₂ O	74	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; YANG, WANDIAN <i>et al.</i> , 2012)
8	AlCl ₃ (2 mg/mL)	140 °C, 25 min	ChCl:ácido cítrico/ MIBK	73	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; ZHANG, L.; YU, 2013)
9	H ₃ NSO ₃ (0,013g)	190 °C, 15 min	H ₂ O/GVL ^f	70,2	(YE <i>et al.</i> , 2021; ZHANG, QILIN <i>et al.</i> , 2019)
10	HCl (4 mg/mL)	200 °C, 10 min	H ₂ O	64	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; VAZ JR.; DONATE, 2015)

^aMIBK: metil-isobutilcetona, ^bT.E: Temperatura de ebulição, ^cSBP: 2-sec-butilfenol, ^dChCl: cloreto de clorina, ^eEG: etilenoglicol, ^fGVL: gama-valerolactona

A catálise heterogênea também é amplamente utilizada em diversos processos industriais, possuindo diversas aplicações (JIANG *et al.*, 2021). Este tipo de catálise envolve a utilização de catalisadores e reagentes que estejam em diferentes fases. Geralmente, o catalisador está em uma fase diferente (geralmente sólida) do que seus reagentes, que

costumam estar em fase líquida ou gasosa (AGIRREZABAL-TELLERIA; GANDARIAS; ARIAS, 2014; JIANG *et al.*, 2021). Para a produção de furfural a partir de matérias primas derivadas da biomassa, a catálise heterogênea tem sido amplamente estudada, visto que é uma abordagem que oferece vantagens em termo de recuperação catalítica e reutilização. Podemos classificar esta catálise em algumas categorias (JIANG *et al.*, 2021; QI, ZHIQIANG *et al.*, 2020).

i. Catalisadores heterogêneos à base de metais:

A utilização de catalisadores metálicos como o paládio (Pd), níquel (Ni) e platina (Pt), têm sido estudados para a produção de furfural, pois têm mostrado alta atividade na hidrogenação do furfural para álcool furfurílico (AHMED; HAMEED, 2019; SHARMA *et al.*, 2013). Além também, dos catalisadores bimetálicos, como Pt-Sn e Ru-Re, que têm sido utilizados para melhorar a seletividade e eficiência das reações de hidrogenação do furfural (G. S. QUATTROCIOCCHI; DE M. LIMA, 2023; MERLO *et al.*, 2009).

ii. Catalisadores ácidos sólidos:

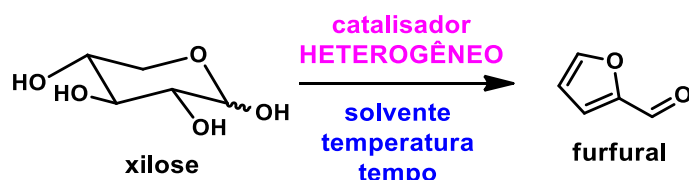
Alguns óxidos metálicos, como o óxido de zircônio (ZrO_2) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5), têm sido utilizados em diversas produções de furfural (NAKAJIMA *et al.*, 2011; QI, XINHUA *et al.*, 2009), assim como alguns materiais mesoporosos de sílica sulfonada, como por exemplo, SBA-15-SO₃H, que têm demonstrado eficácia na catálise da desidratação da xilose para furfural (DENG; XU; FU, 2020).

iii. Outros catalisadores híbridos:

Catalisadores à base de carbono têm sido usados como suporte de nanopartículas metálicas, o que permite a produção de furfural por meio de reações de hidrogenação (TAYLOR *et al.*, 2016). Também se têm explorado a

utilização de alguns materiais híbridos, como catalisadores magnéticos, já que esses materiais combinam as vantagens de catalisadores sólidos e técnicas de separação magnética, o que simplifica a recuperação e reutilização do catalisador (MORALES-TORRES *et al.*, 2021).

Tabela 2. Produção de furfural através de diferentes catálises heterogêneas



	Catalisador	Condições de reação	Solvente	Rendimento (%)	Ref.
11	Sg-CN ^a (50 mg)	100 °C, 30 min	H ₂ O	95	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; VERMA <i>et al.</i> , 2017)
12	Sg-CN (50 mg)	100 °C, 25 min	DMSO ^b	95	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; VERMA <i>et al.</i> , 2017)
13	PAL-SO ₃ H (50 mg)	180 °C, 60 min	GVL ^d / H ₂ O	87	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; WANG <i>et al.</i> , 2020)
14	SnP@MIL-101(Cr) ^e (0,1 g)	150 °C, 3h	Tolueno/ H ₂ O	86,7	(CHATTERJEE; HU; LAM, 2018; JIANG <i>et al.</i> , 2021)
15	Foam-SO ₃ H ^f (0,1 M)	170 °C, 10 min	Tolueno/ H ₂ O	70-80	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; KRZELJ; FERRANDEZ; NEIRA D'ANGELO, 2021)
16	Carbono-SO ₃ H (0,2 g)	170 °C, 30 min	GVL	78,5	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; ZHANG, TINGWEI <i>et al.</i> , 2016)
17	Carbono-SO ₃ H (50 mg)	170 °C, 30 min	GVL / H ₂ O	75,1	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; LI <i>et al.</i> , 2020)
18	Nb ₂ O ₅ (100 mg)	120 °C, 3 h	Tolueno/ H ₂ O	72	(GUPTA; FUKUOKA; NAKAJIMA, 2017; JIANG <i>et al.</i> , 2021)
19	MIL-101(Cr)-SO ₃ H ^g (0,27 g)	170 °C, 3h	CPME ^h /NaCl-H ₂ O	70,8	(JIANG <i>et al.</i> , 2021; LIU <i>et al.</i> , 2018)
20	Sn _{0,65} Cs _{0,5} PW ⁱ (0,08g)	200 °C, 3 h	DMSO / H ₂ O	63	(GUO <i>et al.</i> , 2018; JIANG <i>et al.</i> , 2021)

^aSg-CN: Nitreto de carbono grafítico sulfonado, ^bDMSO: dimetilsulfóxido, ^cPAL-SO₃H: Paligorsquite sulfonada, ^dGVL: gama-valerolactona, ^e SnP:MIL-101(Cr): Tin(IV) fosfato: Metal Organic Framework, ^fEspuma sulfonada, ^gMIL-101(Cr)-SO₃H: Metal Organic framework sulfonado, ^hCPME: ciclopentil metil éter, ⁱSn_{0,65}Cs_{0,5} PW: Sal hetero poliácido

5. MÉTODOS VERDES

Para a determinação de qual catálise é mais verde e qual é a menos verde, é necessário considerar diversos fatores que estão relacionados à sustentabilidade, como a utilização dos solventes, a eficiência da catálise e os impactos ambientais gerais que a catálise pode gerar.

Levando em consideração fatores analisados como: catalisador, temperatura, tempo de reação, solvente utilizado e rendimento, dentre as catálises homogêneas e heterogênea, podemos considerar a catálise de número 11 como a que possui mais fatores a seu favor no que podemos dizer como método verde. Isto pois obteve 95% de rendimento, além de utilizar um catalisador de grafeno modificado com grupos sulfônicos e água como solvente. Então, possui um alto rendimento e também utiliza um solvente cuja característica mais importante é sua acessibilidade a partir de materiais benignos, ou seja, de baixa toxicidade, baixo custo, fácil disponibilidade e de reciclabilidade e estabilidade. o que torna uma opção mais sustentável, além de ter sido a catálise realizada em temperatura mais baixa e possuir um curto período de reação.

Considerando as catálises homogêneas a catálise 1 é também uma boa opção, pois tem um bom rendimento (85% de furfural), utiliza uma quantidade baixa de HCl, que é geralmente acessível, como catalisador e água/mesitilisobutilcetona (MIBK) como solvente, que é considerado relativamente benigno e econômico em comparação a outros solventes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os combustíveis fósseis são parte importante na condução da industrialização dos sistemas de transporte modernos e da geração de eletricidade, sendo muito importantes no desenvolvimento de vários produtos essenciais, porém, apesar de sua ampla disponibilidade, sua natureza finita e crescente superexploração tem sido motivos de preocupações. Assim, urge a necessidade de explorar fontes de energias renováveis e, globalmente, alcançar a neutralidade de carbono até 2050, para evitar o esgotamento de recursos, possíveis desastres ambientais e promover soluções advindas de base biológica.

Aqui destaca-se a utilização da biomassa, uma matéria orgânica, disponível em base renovável ou recorrente e possível de ser encontrada em árvores, resíduos agrícolas, óleos vegetais e plantas aquáticas, como fonte de energia renovável e tendo grande importância no setor químico por sua composição, principalmente de materiais lignocelulósicos, que são compostos por celulose, hemicelulose e lignina, compostos com grande potencial de fonte de energia. Para uma melhor exploração, há o processo de despolimerização, processo no qual há a quebra dos materiais lignocelulósicos em produtos valiosos. Um destes produtos, é o furfural, composto que possui aplicações muito versáteis em diversas industriais, como agrícolas, farmacêutica, refinarias e plásticos.

O furfural possui grande importância devido ao seu grande potencial em contribuir para processos que sejam mais sustentáveis e ecologicamente corretos. Há esforços contínuos de pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de melhorar a eficiência e a sustentabilidade da produção de furfural. Diversas revisões de mecanismos e tecnologias para a produção de furfural a partir de diferentes fontes de biomassa vem sendo feitas, com métodos considerados verdes e altos rendimentos, porém grande parte das pesquisas têm sido utilizadas em uma escala laboratorial. O desafio, interessante para futuros estudos,

está na produção de produtos com grande pureza, sem degradação e com opções de recuperação e reciclagem catalítica em uma escala industrial.

7. REFERÊNCIAS

- AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P.L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. *Catalysis Today*, v. 234, p. 42–58, out. 2014.
- AHMED, M.J.; HAMEED, B.H. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 96, p. 341–352, mar. 2019.
- AVELINO, Débora Olimpio da Silva. *Conversão da xilose empregando catalisadores heterogêneos*. 2019. 1–53 f. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.
- BARBOSA, Bianca Moreira *et al.* Preliminary Studies on Furfural Production from Lignocellulosics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 34, n. 3, p. 178–190, 3 jul. 2014.
- BINDER, Joseph B.; RAINES, Ronald T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 5, p. 1979–1985, 11 fev. 2009.
- BROWNLEE, Harold J.; MINER, Carl S. Industrial Development of Furfural. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 40, n. 2, p. 201–204, 1 fev. 1948.
- CAI, Charles M *et al.* Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 89, n. 1, p. 2–10, jan. 2014.
- CHAKRABORTY, Sudip *et al.* Biomass to biofuel: a review on production technology. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 7, p. S254–S262, ago. 2012.
- CHATTERJEE, Amrita; HU, Xijun; LAM, Frank Leung-Yuk. A dual acidic hydrothermally stable MOF-composite for upgrading xylose to furfural. *Applied Catalysis A: General*, v. 566, p. 130–139, set. 2018.
- CHEN, Hongzhang; WANG, Lan. Sugar Strategies for Biomass Biochemical Conversion. *Technologies for Biochemical Conversion of Biomass*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 137–164.
- CHEN, Zhu; WAN, Caixia. A novel deep eutectic solvent/acetone biphasic system for high-yield furfural production. *Bioresource Technology Reports*, v. 8, p. 100318, dez. 2019.
- CHOUDHARY, Vinit *et al.* Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media. *ACS Catalysis*, v. 1, n. 12, p. 1724–1728, 2 dez. 2011.
- CHOUDHARY, Vinit; SANDLER, Stanley I.; VLACHOS, Dionisios G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 9, p. 2022–2028, 7 set. 2012.
- CLEMENTS, L. Davis; VAN DYNE, Donald L. The Lignocellulosic Biorefinery- A Strategy for Returning to a Sustainable Source of Fuels and Industrial Organic Chemicals. *Biorefineries-Industrial Processes and Products*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006. p. 115–128.
- CLINTON, William J. *US President: Developing and Promoting Biobased Products and Bioenergy*. Washington, D.C.: [s.n.], 1999.

CORMA, Avelino; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 1 jun. 2007.

COUSIN, Elsa *et al.* Towards efficient and greener processes for furfural production from biomass: A review of the recent trends. *Science of The Total Environment*, v. 847, p. 157599, nov. 2022.

DAHLGREN, Sofia. Biogas-based fuels as renewable energy in the transport sector: an overview of the potential of using CBG, LBG and other vehicle fuels produced from biogas. *Biofuels*, v. 13, n. 5, p. 587–599, 28 maio 2022.

DANON, Bart; MARCOTULLIO, Gianluca; DE JONG, Wiebren. Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. *Green Chem.*, v. 16, n. 1, p. 39–54, 2014.

DAUTZENBERG, Geertje; GERHARDT, Mirko; KAMM, Birgit. Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural. *Holzforschung*, v. 65, n. 4, 1 jun. 2011.

DENG, Tianyu; XU, Guangyue; FU, Yao. One-pot cascade conversion of xylose to furfuryl alcohol over a bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 41, n. 3, p. 404–414, mar. 2020.

DONATE, Paulo Marcos. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. *The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, p. 101–117, jul. 2014.

DULIE, Negesso Wakushie *et al.* An Insight into the Valorization of Hemicellulose Fraction of Biomass into Furfural: Catalytic Conversion and Product Separation. *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, n. 2, p. 531–552, 4 fev. 2021.

ESTEBAN, Jesús; VORHOLT, Andreas J.; LEITNER, Walter. An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides. *Green Chemistry*, v. 22, n. 7, p. 2097–2128, 2020.

FERREIRA, Vitor Francisco; SILVA, Fernando de Carvalho Da; FERREIRA, Patricia Garcia. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1514–1519, 2013.

G. S. QUATTROCIOCHI, Daniel; DE M. LIMA, Thiago. Catalytic Hydrogenation Reactions of Lignocellulosic Biomass-derived Compounds as a Strategy to Obtain Value-added Products. *Revista Virtual de Química*, 2023.

GUO, Xiaoqian *et al.* Dehydration of D-xylose into furfural over bimetallic salts of heteropolyacid in DMSO/H₂O mixture. *Applied Catalysis A: General*, v. 558, p. 18–25, maio 2018.

GUPTA, Navneet Kumar; FUKUOKA, Atsushi; NAKAJIMA, Kiyotaka. Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 4, p. 2430–2436, 7 abr. 2017.

GÜRBÜZ, Elif I.; WETTSTEIN, Stephanie G.; DUMESIC, James A. Conversion of Hemicellulose to Furfural and Levulinic Acid using Biphasic Reactors with Alkylphenol Solvents. *ChemSusChem*, v. 5, n. 2, p. 383–387, 13 fev. 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Key world energy statistics 2021*.

JASWAL, Anurag; SINGH, Piyush Pratap; MONDAL, Tarak. Furfural – a versatile, biomass-derived platform chemical for the production of renewable chemicals. *Green Chemistry*, v. 24, n. 2, p. 510–551, 2022.

JEFFRIES, T. W.; JIN, Y.-S. Metabolic engineering for improved fermentation of pentoses by yeasts. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 63, n. 5, p. 495–509, 1 maio 2004.

JIANG, Zhiwei *et al.* Mini-Review on the Synthesis of Furfural and Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass. *Processes*, v. 9, n. 7, p. 1234, 16 jul. 2021.

KAMM, B.; GERHARDT, M.; DAUTZENBERG, G. Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components. *New and Future Developments in Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 91–113.

KRZELJ, Vladan; FERRANDEZ, Dulce Perez; NEIRA D'ANGELO, M. Fernanda. Sulfonated foam catalysts for the continuous dehydration of xylose to furfural in biphasic media. *Catalysis Today*, v. 365, p. 274–281, abr. 2021.

LI, Xiaoyun *et al.* Conversion of waste lignocellulose to furfural using sulfonated carbon microspheres as catalyst. *Waste Management*, v. 108, p. 119–126, maio 2020.

LIU, Yong *et al.* Efficient Conversion of Xylose into Furfural Using Sulfonic Acid-Functionalized Metal–Organic Frameworks in a Biphasic System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 49, p. 16628–16634, 12 dez. 2018.

LUO, Yiping *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*, v. 319, p. 14–24, jan. 2019.

LUTERBACHER, Jeremy S. *et al.* Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone. *Science*, v. 343, n. 6168, p. 277–280, 17 jan. 2014.

MAASE, Matthias. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Ionic Liquids in Synthesis*. [S.l.]: Wiley, 2007. p. 663–687.

MAMMAN, Ajit Singh *et al.* Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, n. 5, p. 438–454, set. 2008.

MAZAR, Adil *et al.* Furfural production from a pre-hydrolysate generated using aspen and maple chips. *Biomass and Bioenergy*, v. 104, p. 8–16, set. 2017.

MCKILLIP, William J. *et al.* Furan and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001. .

MERLO, Andrea B. *et al.* Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 13, p. 1665–1669, jul. 2009.

MORALES-TORRES, Sergio *et al.* Glucose–Carbon Hybrids as Pt Catalyst Supports for the Continuous Furfural Hydroconversion in Gas Phase. *Catalysts*, v. 11, n. 1, p. 49, 1 jan. 2021.

NAKAJIMA, Kiyotaka *et al.* Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 30 mar. 2011.

NIMLOS, Mark R. *et al.* Energetics of Xylose Decomposition as Determined Using Quantum Mechanics Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 42, p. 11824–11838, 1 out. 2006.

PRATHYUSHA, N. *et al.* Modelling of pretreatment and saccharification with different feedstocks and kinetic modeling of sorghum saccharification. *Bioresource Technology*, v. 221, p. 550–559, dez. 2016.

PREUSS, Kathryn E. Acids and Bases, Solvent Effects on Acid–Base Strength. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, n. 21–22, p. 3071, nov. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854513001513>>.

QI, Xinhua *et al.* Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 13, p. 1771–1775, jul. 2009.

QI, Zhiqiang *et al.* Highly Efficient Conversion of Xylose to Furfural in a Water–MIBK System Catalyzed by Magnetic Carbon-Based Solid Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 39, p. 17046–17056, 30 set. 2020.

RASMUSSEN, Helena; SØRENSEN, Hanne R.; MEYER, Anne S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. *Carbohydrate Research*, v. 385, p. 45–57, fev. 2014.

RESENDE, Rodrigo R. Gestão estratégica em ciência, tecnologia e inovação. *Biotechnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4*. [S.l.]: Editora Blucher, 2017. p. 1013–1048.

ROMANO P. *Seleção de catalisadores para a hidrogenação seletiva de furfural a produtos verdes de interesse, sob aquecimento convencional e assistido por micro-ondas*. 2017. 1–132 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

RONG, Chunguang *et al.* Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydrate Research*, v. 350, p. 77–80, mar. 2012.

SERRANO-RUIZ, Juan Carlos; LUQUE, Rafael; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, Antonio. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 11, p. 5266, 2011.

SHARMA, Rajesh V. *et al.* Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, v. 454, p. 127–136, mar. 2013.

SHELDON, Roger A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, v. 7, n. 5, p. 267, 2005.

TAYLOR, Martin J. *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 580–585, jan. 2016.

VAZ JR., Sílvio; DONATE, Paulo Marcos. Microwave-Assisted Green Production of Furfural from D-xylose of Sugarcane Bagasse. *BioResources*, v. 10, n. 4, 26 out. 2015.

VERMA, Sanny *et al.* Sustainable pathway to furanics from biomass via heterogeneous organo-catalysis. *Green Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 164–168, 2017.

WANG, Ruoqing *et al.* Mechanochemical Synthesis of Sulfonated Palygorskite Solid Acid Catalysts for Selective Catalytic Conversion of Xylose to Furfural. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 2, p. 1163–1170, 21 jan. 2020.

YAN, Kai *et al.* Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 663–676, out. 2014.

YANG, Wandian *et al.* The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research*, v. 357, p. 53–61, ago. 2012.

YANG, Yu; HU, Chang-Wei; ABU-OMAR, Mahdi M. Synthesis of Furfural from Xylose, Xylan, and Biomass Using AlCl₃·6 H₂O in Biphasic Media via Xylose Isomerization to Xylulose. *ChemSusChem*, v. 5, n. 2, p. 405–410, 13 fev. 2012.

YE, Lei *et al.* Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection. *Molecular Catalysis*, v. 515, p. 111899, out. 2021.

ZHANG, L.; YU, H. Conversion of xylan and xylose into furfural in biorenewable deep eutectic solvent with trivalent metal chloride added. *BioResources*, p. 6014–6025, 2013.

ZHANG, Libing *et al.* Characterization of lignin derived from water-only and dilute acid flowthrough pretreatment of poplar wood at elevated temperatures. *Biotechnology for Biofuels*, v. 8, n. 1, p. 203, 1 dez. 2015.

ZHANG, Qilin *et al.* Insights on the efficiency of bifunctional solid organocatalysts in converting xylose and biomass into furfural in a GVL-water solvent. *Industrial Crops and Products*, v. 138, p. 111454, out. 2019.

ZHANG, Taiying; KUMAR, Rajeev; WYMAN, Charles E. Enhanced yields of furfural and other products by simultaneous solvent extraction during thermochemical treatment of cellulosic biomass. *RSC Advances*, v. 3, n. 25, p. 9809, 2013.

ZHANG, Tingwei *et al.* Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone. *Bioresource Technology*, v. 209, p. 108–114, jun. 2016.

ZHAO, Yuan *et al.* A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 139, p. 110706, abr. 2021.