

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURAL: UM PANORAMA DO USO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Aldino Neto Venancio¹, Armanda Aparecida Júlio², Gustavo Rodrigues de Souza³, Luciano Menini², Márcio José da Silva¹, Luciana Alves Parreira³.

¹Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário, Viçosa - MG, 36570-900, aldinovenancio@gmail.com, silvamj2003@ufv.br.

²Instituto Federal do Espírito Santo – Campus de Alegre, Rod.Br 482, Km 47 s/n, Alegre - ES, 29520-000, armandaj@gmail.com, lmenini@ifes.edu.br.

³Universidade Federal do Espírito Santo - Campus Alegre, Alto Universitário, S/N Guararema, Alegre - ES, 29500-000, gustavorodriguesdesouza2@gmail.com, luaparreira@hotmail.com.

Resumo

A inevitável depleção dos combustíveis fósseis tem motivado a busca por fontes alternativas de energia, dentre as quais destacam-se os derivados de biomassa. Dentre estes, destaca-se o furfural, que é produzido a partir da hidrólise ácida da hemicelulose. O furfural é uma molécula plataforma de biorrefinaria que pode ser convertida em diversos produtos de química fina e biocombustíveis. Dentre as diversas rotas para conversão do furfural em materiais importantes estão as reações de acetalização. Todavia, os catalisadores convencionais usados nestes processos são ácidos como H_2SO_4 e HCl , os quais além de serem corrosivos, dificultam a separação do produto do meio reacional, o que motiva a busca por catalisadores alternativos mais ambientalmente amigáveis. Neste trabalho, foi realizada uma revisão de literatura sobre os diferentes catalisadores alternativos, homogêneos ou heterogêneos, usados para converter o furfural em acetais. Os catalisadores encontrados são responsáveis por altas conversões e seletividades, as reações apuradas que usam esses catalisadores ocorrem em condições brandas e com um menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Furfural. Metanol. Catálise. Acetal. Biomassa.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

O esgotamento dos combustíveis fósseis, aliado ao efeito estufa provocado pelos gases gerados na sua queima, tem forçado a busca por fontes alternativas de energia de origem renovável e que causem menor impacto ambiental (YONG *et al.*, 2022). Entre os substituídos para produção de combustíveis e energia tem se destacado os derivados da biomassa, os quais são renováveis e abundantes (MANKAR *et al.*, 2021). Dentre os compostos derivados da biomassa se destaca o furfural, obtido pela hidrólise de polissacarídeos. O furfural é uma molécula plataforma que pode ser usada para obtenção de aditivos de combustíveis, perfumes e solventes (VEDERNIKOV *et al.*, 2023).

Uma opção para valorização dos derivados de biomassa são os processos catalíticos, onde as reações geralmente consomem menos reagentes, possuem uma maior taxa de seletividade e atingem uma boa conversão (LIU *et al.*, 2019). Entre as reações que podem ser usadas na conversão de aldeídos como o furfural, estão as reações de acetalização, onde uma molécula de aldeído e duas moléculas de um álcool reagem formando como produtos um acetal e água. Essas reações geralmente são catalisadas por ácidos de Brønsted e Lewis, sendo os ácidos H_2SO_4 e HCl os mais comumente usados. Porém, estes catalisadores são corrosivos e sua utilização nos processos convencionais torna difícil a separação dos produtos do meio reacional, além de exigir etapas de neutralização, geram resíduos indesejáveis (LIU *et al.*, 2022).

Diversos catalisadores alternativos vêm sendo desenvolvidos para substituição dos ácidos convencionais em reações de acetalização, tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas. (DHAKSHINAMOORTHY *et al.*, 2012; SUBARAMANIAN *et al.*, 2019). As reações de acetalização do furfural com diferentes tipos de álcoois são fontes de compostos de interesse, sendo uma forma viável

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

de aproveitamento de recursos da biomassa. Assim sendo, neste trabalho será descrito o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos usados na acetalização do furfural.

Metodologia

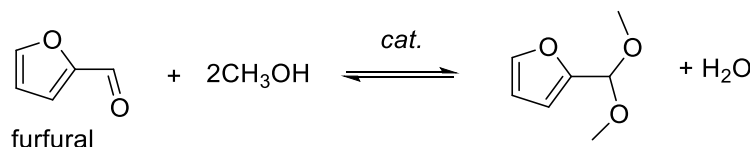
Os termos em inglês “*catalytic acetalization of furfural*” foram usados nas bases de busca: Google Acadêmico, Sci-Direct, ACS Publication e Wiley Library Online. Os trabalhos foram separados e agrupados de acordo com sua abordagem.

Resultados

Catalisadores heterogêneos para acetalização de aldeídos podem ser usados na forma de óxidos metálicos ácidos, como zeólitas, ou na forma de catalisadores suportados. Na Tabela 1 estão apresentados alguns exemplos destes catalisadores na acetalização do furfural. Song *et al.* (2021) descreveram os resultados de acetalização do furfural em reações catalisadas em fase heterogênea pelos seguintes materiais zeolíticos: SAPO-34, SAPO-11, USY(11), USY(6), HY, H-ZSM-5(500), H-ZSM-5(170) e H-ZSM-5(70). Os autores investigaram os efeitos do álcool na acetalização do furfural com os seguintes substratos: 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, glicol, metanol, etanol e propil álcool.

Na Tabela 1 e trabalho 2, está o trabalho de Zhou *et al.* (2021) que sintetizaram nanopartículas de TiO₂ suportadas em montmorillonite esfoliada (TiO₂/E-MMT), os quais foram usados na acetalização do furfural com metanol. Os autores também acetalizaram o furfural com os álcoois etanol e *n*-propanol. Castellanos-Blanco, Taborda e Cobo (2020) estudaram os catalisadores mono e bimetálicos de Rh, Pt e Ni suportados em γ-Al₂O₃ na acetalização do furfural com etanol.

Figura 1 – Reação de acetalização do furfural.



Fonte: os autores (2023).

Liu *et al.* (2021) estudaram a acetalização do furfural sobre TiO₂ amorfo modificado por fosfato (P-TiO₂) com os álcoois metanol, etanol e etilenoglicol. Nagao *et al.* (2019) relataram a síntese de uma série de nanopartículas de subóxido de titânio (Ti₂O₃-TH700, Ti₂O₃-TH550, Ti₂O₃-com e TiO₂-cal550), esses catalisadores obtidos foram usados na acetalização do furfural com 2-propanol.

Os estudos envolvendo catalisadores homogêneos metálicos utilizados na acetalização do furfural foram adicionados na Tabela 2.

Da Silva, Teixeira e Natalino (2019) estudaram vários sais de estanho(II) (SnCl₂, SnBr₂, Sn(OAc)₂ e SnF₂) na acetalização do furfural, sendo os catalisador com melhor desempenho, cloreto de estanho(II), mostrado na Tabela 2. A acetalização foi estudada com diversos álcoois como metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol e isobutanol.

Da Silva e Teixeira (2018) investigaram sais de ferro(III) na acetalização do furfural com diversos álcoois como o metanol, etanol, propanol, butanol. Entre os sais estudados de ferro (III) está o FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ e também um sal de ferro(II) o FeSO₄. Nesse trabalho outros cloretos metálicos como o NiCl₂, PdCl₂, CuCl₂ CoCl₂ e LiCl₂ também foram estudados, onde o FeCl₃ se destacou com melhores taxas de conversão e seletividade, Tabela 2.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Tabela 1 – Reações de acetalização do furfural catalisadas por catalisadores heterogêneos com metanol.

N.º	Referências	Catalisador	Quantidade de Cat.	Temperatura (°C)	Tempo	Rendimento (%)
1	SONG <i>et al.</i> (2021)	SAPO-34	10 %massa	80°C	6h	74,5
2	ZHOU <i>et al.</i> (2021)	TiO ₂ /E-MMT	50 mg	25°C	5 min	76,4
3	CASTELLANOS-BLANCO, TABORA e COBO (2020)	Ni _{1,5} Rh _{1,5} /γ-Al ₂ O ₃	5,3 g.L ⁻¹	100°C	30 min	85 ^a
4	LIU <i>et al.</i> (2021)	P0.3-TiO ₃	50 mg	40°C	16h	>99% ^b
5	NAGAO <i>et al.</i> (2019)	Ti ₂ O ₃ -TH700	25 mg	90°C	2h	2,1 mmol h ⁻¹ .(g ⁻¹) ^c

^a Reação com etanol. ^b Seletividade, o autor não informou rendimento.

Fonte: os autores (2023).

Tabela 2 – Reações de acetalização do furfural catalisadas por catalisadores metálicos com metanol.

N.º	Referências	Catalisador	Quantidade de Cat.	Temperatura (°C)	Tempo	Seletividade (%)
1	DA SILVA, TEIXEIRA e NATALINO (2019)	SnCl ₂	4 mol%	25°C	4,1h	>97%
2	DA SILVA e TEIXEIRA (2018)	FeCl ₃	2 mol%	25°C	1h	94%

Fonte: os autores (2023).

Outra classe de catalisador usada na acetalização do furfural são os polioxometalatos. Esses compostos são cluster de óxido metálico e podem ser heteropoliácidos e heteropolissais. No trabalho de Da Silva, Lopes e Bruziquesi (2021), os catalisadores H₃PW₁₂O₄₀, Cs_{0.5}H_{2.5}PW₁₂O₄₀, Cs₃PW₁₂O₄₀, Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, Cs₂H₁PW₁₂O₄₀ foram avaliados. Nesse trabalho, os catalisadores foram estudados na presença dos álcoois metil, etil, propil, butil, sec-propil e sec-butil, na Tabela 3 está o resultado para o melhor catalisador com metanol.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Tabela 3 – Reações de acetalização do furfural catalisadas por polioxometalatos com metanol.

N.º	Referências	Catalisador	Quantidade de Cat.	Temp. (°C)	Tempo	Seletividade (%) ^a
1	DA SILVA, LOPES e BRUZIQUES (2021)	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0,0159 mol%	25°C	1h	>95%
2	DA SILVA <i>et al.</i> (2022)	$\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$	5 mol%	25°C	1,5h	97%
3	TEIXEIRA, NATALINO e DA SILVA (2020)	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2 mol%	25°C	0,5h	100%

Fonte: os autores (2023).

Da Silva *et al.* (2022) modificaram o ácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ com Co^{2+} e obtiveram vários catalisadores distintos, como o $\text{Co}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_6\text{SiCoW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{CoW}_{11}\text{CoO}_{39}$. O mais eficiente na acetalização do furfural foi o $\text{K}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$. A reação foi estudada nos álcoois como etanol, propanol, butanol, isopropanol e isobutanol, os resultados com metanol estão na Tabela 3. Teixeira, Natalino e Da Silva (2020) testaram os heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ acetalização do furfural, os autores usaram os álcoois, metanol, etanol, propanol, propano-2-ol e butanol.

Discussão

A acetalização do furfural ocorre com uso de catalisadores heterogêneos e homogêneos. Na Tabela 1 estão os resultados para os catalisadores heterogêneos. No Trabalho 1, Song *et al.* (2021) sintetizaram várias zeólitas, sendo a mais eficiente a SAPO-34, cujo catalisador ofereceu bons rendimentos na acetalização do furfural. O catalisador se mostrou com a mesma eficiência em 6 reciclos. No Trabalho 2 da Tabela 1, o catalisador $\text{TiO}_2/\text{E-MMT}$ foi estudado frente a acetalização do furfural frente a diferentes álcoois. Nesse trabalho o catalisador se manteve estável e com o mesmo rendimento após 14 ciclos. Destaque desse trabalho é o curto tempo de reação e a temperatura de 25°C, além do catalisador poder ser reaproveitado inúmeras vezes. O trabalho 3 da Tabela 1, os autores usaram o $\text{Ni}_{1.5}\text{Rh}_{1.5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na acetalização do furfural com etanol, e o catalisador foi capaz de ser reutilizado em 4 ciclos reacionais.

No trabalho 4 (Tabela 1) foi relatada a eficiência do catalisador P-TiO_2 na acetalização do furfural. Neste trabalho, o catalisador consegue realizar a transferência de hidrogênio para furfural e posterior reação de acetalização. O trabalho 5 da Tabela 1, o catalisador foi aplicado na reação usando como álcool o 2-propanol. Na Tabela 2 estão expostos os resultados encontrados com os catalisadores metálicos, foram encontrado três trabalhos nessa modalidade, mas nesses três trabalhos diversos sais metálicos foram estudados, sendo os mais eficientes destacado na Tabela 2, com destaque para o SnCl_2 e FeCl_3 .

As reações com metais todas ocorrem a 25°C e possuem seletividade superior a 94% para os acetais com metanol, como mostra a Tabela 2. Outro grupo de catalisadores encontrado foi os polioxometalatos (Tabela 3), esse são cluster de metais e óxido, esses catalisadores se mostraram eficiente na acetalização do furfural com diferentes álcoois, o destaque desses catalisadores e as reações ocorrerem em condições suaves de temperaturas e com tempo curto de reação.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Conclusão

Ao todo foram encontrados trabalhos que foram agrupados em três categorias, catalisadores heterogêneos, catalisadores metálicos e polioxometalatos e derivados. As reações encontradas são eficientes com excelentes taxas de seletividade e rendimento. Muitos dos catalisadores são usados em condições suaves de temperatura para reação de acetalização do furfural com inúmeros álcoois.

Referências

- CASTELLANOS-BLANCO, N.; TABORDA, G.; COBO, M. An Efficient Acetalization Method for Biomass-Derived Furfural with Ethanol Using γ -Al₂O₃-Supported Catalysts. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 11, p. 3458-3470, 2020.
- DA SILVA, M. J. et al. How the Cobalt Position in the Keggin Anion Impacts the Activity of Tungstate Catalysts in the Furfural Acetalization with Alkyl Alcohols. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 4, p. e202104174, 2022.
- DA SILVA, M. J.; LOPES, N. P. G.; BRUZIQUESI, C. G. O. Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: Effect of cesium doping. **React. Kinet. Mech. Catal.**, v. 133, p. 913-931, 2021.
- DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Mol. Catal.**, v. 461, p. 40-47, 2018.
- DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R. Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural dialkyl acetal using SnCl₂ as a recyclable catalyst. **New J. Chem.**, v. 43, n. 22, p. 8606-8612, 2019.
- DHAKSHINAMOORTHY, A. et al. Graphene oxide as catalyst for the acetalization of aldehydes at room temperature. **ChemCatChem**, v. 4, n. 12, p. 2026-2030, 2012.
- LIU, C. et al. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: A review. **Fuel Process. Technol.**, v. 191, p. 181-201, 2019.
- LIU, W. et al. Sulfuric acid immobilized on activated carbon aminated with ethylenediamine: An efficient reusable catalyst for the synthesis of acetals (Ketals). **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, p. 1462, 2022.
- LIU, X. et al. Catalytic Acetalization and Hydrogenation of Furfural over the Light-Tunable Phosphated TiO₂ Catalyst. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 31, p. 8074-8079, 2021.
- MANKAR, A. R. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. **Bioresour. Technol.**, v. 334, p. 125235, 2021.
- NAGAO, M. et al. Magneli-phase titanium suboxide nanocrystals as highly active catalysts for selective acetalization of furfural. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 12, n. 2, p. 2539-2547, 2019.
- SONG, H. et al. Zeolite-catalyzed acetalization reaction of furfural with alcohol under solvent-free conditions. **Mol. Catal.**, v. 513, p. 111752, 2021.
- SUBARAMANIAN, M. et al. Nickel-Catalyzed Chemoselective Acetalization of Aldehydes With Alcohols under Neutral Conditions. **Chem. Asian J.**, v. 14, n. 24, p. 4557-4562, 2019.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 344, p. 143-149, 2020.

VEDERNIKOV, N. *et al.* New concept for conversion of lignocellulose to ethanol and furfural. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 107, n. 2-3, p. 535-542, 2023.

YONG, K. J. *et al.* Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 161, p. 106458, 2022.

ZHOU, Bo *et al.* Batch and Continuous-Flow Preparation of Biomass-Derived Furfural Acetals over a TiO₂ Nanoparticle-Exfoliated Montmorillonite Composite Catalyst. **ChemSusChem**, v. 14, n. 11, p. 2341-2351, 2021.

Agradecimentos

Agradecimentos ao IFES Campus de Alegre, UFES e UFV pela estrutura para realização da pesquisa. Agradecimentos a CNPQ, CAPES, FAPES, FAPEMIG, EMBRAPA, FUNAPE, Consórcio Pesquisa Café pelo apoio e financiamento da pesquisa.