

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

**Coordenação de Engenharia Química/CCET**

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC



**ALINE DE MENESES CUNHA**

**CONVERSÃO DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO  
VIA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA POR  
TRANSFERÊNCIA EM FASE LÍQUIDA**

São Luís  
2025

**ALINE DE MENESSES CUNHA**

**CONVERSÃO DE FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO  
VIA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA POR  
TRANSFERÊNCIA EM FASE LÍQUIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química  
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da  
Universidade Federal do Maranhão, como parte  
dos requisitos para obtenção do diploma de  
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa

São Luís  
2025

Cunha, Aline de Meneses.

Conversão de furfural a álcool furfurílico via hidrogenação catalítica por transferência em fase líquida / Aline de Meneses Cunha. - 2025.

121 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueiroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, Auditório da Proen, 2025.

1. Furfural.
  2. Álcool Furfurílico.
  3. Reação MpV.
  4. Argila.
  5. Aspen Plus.
- I. Figueiroa, Jaiver Efren  
Jaimes. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEOA  
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr ANTÔNIO CARLOS DALTRO DE FREITAS  
DEEQ/CCET

Profa. Dra NAHIEH TOSCANO MIRANDA  
DETEQ/CCET

**30 de julho de 2025**

## DADOS CURRICULARES

### Aline de Meneses Cunha

**NASCIMENTO** 10/09/2002 – SÃO LUÍS / MA

**FILIAÇÃO** Andrei Gustavo Carvalho da Cunha  
Antônia Cristina Silva de Meneses Cunha

**2020/2025** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

*Dedico este trabalho às mãos estendidas, aos sorrisos compartilhados e aos ensinamentos trocados ao longo desta jornada: a cada um de vocês.*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela dádiva da vida e pela força concedida nos momentos mais difíceis.

À minha mãe e ao meu pai, por acreditarem em mim desde o início, pelo esforço incansável, por cada gota de suor que tornou possível esta conquista, e pelo acolhimento incondicional: vocês são minha base e meu alicerce.

Ao meu companheiro, André Filipe Soares, parceiro de vida e de estudos, que esteve ao meu lado em cada etapa desta caminhada. Obrigada pelo abraço acolhedor nas horas de cansaço, pelo entusiasmo renovador, e pela paciência infinita nos momentos de tensão.

À minha amiga Maria Clara Vieira, confidente desde o primeiro dia na universidade, nessa jornada enfrentamos desafios e celebramos vitórias. Seu apoio e compreensão foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Ao Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa, pela orientação acadêmica e profissional, pela paciência em responder e pelo incentivo à construção de um pensamento crítico.

Ao Dr. Domingos Sérgio Araújo Silva, pelas primeiras orientações e pelas sugestões valiosas que direcionaram meus passos iniciais.

Ao Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento, cuja disponibilidade foi essencial para o avanço deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cáritas de Jesus Silva Mendonça, pelo apoio nas análises cromatográficas e pela paciência em ensinar.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP e a todos os seus representantes na UFMA, pelo suporte institucional, pelas oportunidades de aperfeiçoamento profissional e pelas parcerias que fortaleceram a relevância deste estudo.

A todos os professores da Universidade Federal do Maranhão, que, com dedicação e paixão pelo ensino, contribuíram para minha formação acadêmica.

À Universidade Federal do Maranhão, pelo estímulo constante ao desenvolvimento científico e humano.

*“Comece onde você está, use o que você tem, faça o que você pode”*

*Arthur Ashe*

CUNHA, A.M. Conversão de furfural a álcool furfurílico via hidrogenação catalítica por transferência em fase líquida. 2025. 121 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

## RESUMO

Diante da urgência em mitigar a crise climática e fomentar a economia circular bio-baseada, este trabalho investigou a conversão de furfural em álcool furfurílico (FuOH) por meio da reação de Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) em fase líquida. O estudo combinou experimentação laboratorial com simulações computacionais no simulador Aspen Plus, visando avaliar a viabilidade do processo e elucidar os fatores limitantes envolvidos. Como catalisador, foi utilizada argila maranhense previamente submetida a tratamentos de ativação ácida e básica, seguidos de calcinação. Os experimentos foram conduzidos a 120 °C por 1 h, utilizando uma razão molar furfural/isopropanol de 1:2, com 1,5 mL de furfural, 3 mL de isopropanol e 1,5 g de catalisador. Os resultados foram comparados ao desempenho do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), que também foi utilizado como catalisador nos ensaios de bancada. As análises por GC–MS revelaram que a argila proporcionou 45,1 % de conversão de furfural, sem formação de FuOH, principal produto de interesse, mas com predominância de oligômeros e produtos de transesterificação. Já o  $ZrO_2$  apresentou conversão de 8,2 %, com perfil de subprodutos mais limpo, porém também sem geração de FuOH. Esses dados evidenciam que taxas de conversão isoladas não explicam os mecanismos moleculares envolvidos: a acidez moderada da argila favorece reações de condensação e oligomerização, enquanto o  $ZrO_2$ , apresenta sítios ácidos mais dispersos nessa conversão e induz processos de etoxilação e ciclização, ambos desviando da rota MPV. Considerando a ausência de FuOH nos produtos, foram realizadas simulações termodinâmicas em um reator RGIBBS, equipamento que simula a reação no equilíbrio termodinâmico de fases e químico, que confirmaram a baixa viabilidade do processo sob equilíbrio, indicando produção insignificante do álcool. Buscando alternativas, simulou-se um reator CSTR (do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*, modelo contínuo ideal com mistura completa) sob condições otimizadas (20 bar, 180 °C), utilizando o modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*, considera interações não ideais entre os componentes da mistura). Nessas condições, com razão furfural/isopropanol 1:1 a 133,3 °C e 50 kg de catalisador ( $p_{cat} = 1500 \text{ kg/m}^3$ ), obtiveram-se conversão de 99,86 % e seletividade de 99,82 % para FuOH. Quando testadas novamente no RGIBBS, essas condições mostraram que apenas com a introdução de barreiras cinéticas e controle de difusão, o produto permanece estável em níveis significativos, sendo utilizadas equações do tipo power law e todas as reações com ordem zero. Conclui-se, portanto, que a formação de FuOH pela rota MPV não é termodinamicamente favorecida, inexistindo uma janela operacional espontânea para sua síntese. Assim, o uso de catalisadores eficazes é fundamental para direcionar vias reacionais mais seletivas. Embora o FuOH não tenha sido formado, os produtos obtidos apresentam potencial em aplicações industriais, como fragrâncias, aditivos e solventes verdes. As argilas maranhenses se mostram promissoras como catalisadores, mas ainda requerem otimizações para viabilização prática do processo.

**Palavras-chave:** Furfural. Álcool furfurílico. Reação MPV. Argila. Aspen Plus.

CUNHA, A.M. **Conversion of furfural to furfuryl alcohol via catalytic liquid-phase transfer hydrogenation.** 2025. 121 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2025.

## ABSTRACT

In view of the urgent need to mitigate the climate crisis and promote a bio-based circular economy, this study investigated the conversion of furfural into furfuryl alcohol (FuOH) using the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaction in liquid phase. The study combined laboratory experimentation with computer simulations in the Aspen Plus simulator, with the aim of assessing the feasibility of the process and elucidating the limiting factors involved. Maranhão clay previously subjected to acid and basic activation treatments, followed by calcination, was used as the catalyst. The experiments were conducted at 120 °C for 1 h, using a furfural/isopropanol molar ratio of 1:2, with 1.5 mL of furfural, 3 mL of isopropanol and 1.5 g of catalyst. The results were compared to the performance of zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ), which was also used as a catalyst in the bench tests. GC-MS analysis revealed that the clay provided 45.1 % conversion of furfural, without the formation of FuOH, the main product of interest, but with a predominance of oligomers and transesterification products.  $\text{ZrO}_2$ , on the other hand, showed conversion of 8.2 %, with a cleaner by-product profile, but also without FuOH generation. These data show that isolated conversion rates do not explain the molecular mechanisms involved: the moderate acidity of the clay favours condensation and oligomerization reactions, while  $\text{ZrO}_2$  has more dispersed acid sites in this conversion and induces ethoxylation and cyclization processes, both of which deviate from the MPV route. Considering the absence of FuOH in the products, thermodynamic simulations were carried out in a RGIBBS reactor, equipment that simulates the reaction in thermodynamic and chemical phase equilibrium, which confirmed the low viability of the process under equilibrium, indicating insignificant alcohol production. Looking for alternatives, a CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor, ideal continuous model with complete mixing) was simulated under optimized conditions (20 bar, 180 °C), using the NRTL (Non-Random Two-Liquid, considers non-ideal interactions between the components of the mixture) thermodynamic model. Under these conditions, with a furfural/isopropanol ratio of 1:1 at 133.3 °C and 50 kg of catalyst ( $\rho_{\text{cat}} = 1500 \text{ kg/m}^3$ ), conversion of 99.86 % and selectivity of 99.82 % were obtained for FuOH. When tested again in RGIBBS, these conditions showed that only with the introduction of kinetic barriers and diffusion control does the product remain stable at significant levels, using power law equations and all reactions with zero order. It is therefore concluded that the formation of FuOH by the MPV route is not thermodynamically favored, and there is no spontaneous operational window for its synthesis. Thus, the use of effective catalysts is essential to direct more selective reaction routes. Although FuOH was not formed, the products obtained have potential in industrial applications such as fragrances, additives and green solvents. The clays from Maranhão show promise as catalysts, but still require optimization to make the process practically viable.

**Keywords:** Furfural. Furfuryl alcohol. MPV reaction. Clay. Aspen Plus.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de biomassa e suas principais fontes.....	05
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica .....	06
Figura 3 – Principais produtos de despolimerização da biomassa .....	07
Figura 4 – Representações da molécula de furfural: (i) bidimensional e (ii) tridimensional .	13
Figura 5 – Derivados do furfural: hidrogenação (verde), oxidação (vermelho), cianação e outros processos (azul) .....	14
Figura 6 – Esquema de reação de conversão do FUR a FuOH .....	18
Figura 7 – Mecanismo com intermediário cíclico de seis membros em transferência MPV ..	22
Figura 8 – Estado bruto da argila utilizada.....	33
Figura 9 – Esquema de reação de conversão do FUR a FuOH .....	35
Figura 10 – Mecanismo com intermediário cíclico de seis membros em transferência MPV	36
Figura 11 – Estado bruto da argila utilizada.....	37
Figura 12 – Recipiente com solução básica em banho de óleo .....	38
Figura 13 – Amostras separadas para análise: (i) argila original sem nenhum tratamento, (ii) argila submetida exclusivamente ao tratamento ácido, (iii) argila submetida sequencialmente aos tratamentos ácido e básico e (iv) óxido de zircônio .....	40
Figura 14 – Frascos com solução e catalisador adicionados, etapa prévia à agitação.....	41
Figura 15 – Frascos com solução e catalisador adicionados, etapa prévia à agitação.....	43
Figura 16 – Sistema reacional de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico .....	43
Figura 17 – Filtragem e condicionamento do sobrenadante em vial de 1,5 mL – à esquerda, amostra final da reação com catalisador de argila; à direita, amostra final da reação com catalisador de óxido de zircônio .....	44
Figura 18 – Flowsheet da simulação termodinâmica no R-GIBBS .....	50
Figura 19 – Flowsheet da simulação cinética no CSTR .....	52
Figura 20 – Fluxograma metodológico geral do estudo .....	57
Figura 21 – Argila bruta após calcinação a 500°C .....	60
Figura 22 – Catalisador final usado nas reações de hidrogenação .....	61
Figura 23 – Cromatograma da amostra A0 (t = 0 min) .....	63
Figura 24 – Cromatograma da amostra A (t = 60 min) .....	64
Figura 25 – Cromatograma da amostra Z0 (t = 0 min).....	66
Figura 26 – Cromatograma da amostra Z (t = 60 min).....	67
Figura 27 – Produção de álcool furfurílico em função das vazões de entrada .....	75

Figura 28 – Curva de conversão de furfural vs. temperatura de reação .....	77
Figura 29 – Curva de seletividade ao álcool furfurílico vs. temperatura de reação .....	77
Figura 30 – Vazão molar de álcool furfurílico vs. massa de catalisador no CSTR.....	79
Figura 31 – Conversão de furfural vs. massa de catalisador no reator CSTR.....	80
Figura 32 – Produção de subprodutos vs. massa de catalisador no CSTR .....	81
Figura 33 – Produção de FuOH em função das vazões de entrada (com variação de temperatura).....	83
Figura 34 – Produção de FuOH em função da temperatura .....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais biomassas e faixas de composição.....	08
Tabela 2 – Comparação dos principais processos industriais de produção de furfural.....	11
Tabela 3 – Composição química da argila inicial.....	33
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas básicas dos componentes definidos pelo usuário ...	49
Tabela 5 – Propriedades termodinâmicas estimadas dos componentes .....	49
Tabela 6 – Componentes simulados nos blocos R-CSTR e R-GIBBS .....	51
Tabela 7 – Descrição dos blocos e correntes do modelo cinético no Aspen Plus .....	52
Tabela 8 – Reações cinéticas implementadas no modelo.....	53
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos adotados .....	54
Tabela 10 – Conjuntos de simulações por variável testada no Aspen Plus .....	55
Tabela 11 – Massas e rendimentos nas etapas de tratamento da argila.....	58
Tabela 12 – Resumo das características visuais de cor e textura .....	61
Tabela 13 – Compostos identificados em A0 (t = 0 min).....	64
Tabela 14 – Compostos identificados em A (t = 60 min).....	64
Tabela 15 – Compostos identificados em Z0 (t = 0 min) .....	66
Tabela 16 – Compostos identificados em Z (t = 60 min) .....	67
Tabela 17 – Composição molar da corrente “PROD” no CSTR inicial.....	71
Tabela 18 – Vazões molares e frações molares das espécies no R-GIBBS inicial .....	72
Tabela 19 – Principais indicadores de desempenho do CSTR antes e depois da otimização .	86
Tabela 20 – Vazões molares e frações molares das espécies no R-GIBBS .....	87

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DADOS CURRICULARES.....	iii
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
SUMÁRIO.....	xii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>04</b>
2.1 Objetivo geral.....	04
2.2 Objetivos específicos.....	04
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>05</b>
3.1 Biomassa lignocelulósica e sua importância socioambiental.....	05
3.1.1 Disponibilidade e abundância no Brasil.....	06
3.1.2 Principais polímeros.....	08
3.2 Furfural: obtenção e características físico-químicas.....	09
3.2.1 Rotas de produção de furfural a partir da biomassa.....	09
3.2.1.1 Hidrólise ácida e desidratação da xilose.....	09
3.2.1.2 Sistemas monofásico versus bifásico.....	10
3.2.1.3 Processos industriais clássicos.....	10
3.2.2 Propriedades físico-químicas do furfural.....	12
3.2.2.1 Estrutura molecular e características básicas.....	12
3.2.2.2 Solubilidade e miscibilidade.....	13
3.2.2.3 Estabilidade térmica e sensibilidade à polimerização.....	13
3.2.2.4 Requisitos para modificação molecular.....	13
3.2.3 Aplicações potenciais do furfural e seus derivados.....	15
3.2.3.1 Derivados C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> para biocombustíveis e aditivos.....	15
3.2.3.2 Bioplásticos e polímeros furânicos.....	15

3.2.3.3	Fragrâncias e solventes industriais.....	15
3.2.3.4	Outros derivados de valor agregado.....	16
3.2.3.5	Vantagens e limitações econômico-ambientais.....	16
3.3	Álcool furfúlico: estrutura, propriedades e relevância industrial.....	17
3.3.1	Estrutura química e relação com o furfural.....	17
3.3.2	Propriedades físico-químicas relevantes.....	18
3.3.3	Aplicações industriais e tecnológicas.....	19
3.3.4	Perspectivas de mercado e demanda potencial.....	19
3.4	Hidrogenação catalítica por transferência MPV e catalisadores heterogêneos.....	21
3.4.1	Princípio e histórico da reação MPV.....	21
3.4.2	Doadores de hidrogênio em MPV.....	22
3.4.3	Catalisadores heterogêneos para MPV.....	23
3.4.4	Métodos de preparo e impregnação.....	24
3.4.5	Caracterização de catalisadores.....	25
3.5	Argila como catalisador orgânico: caracterização e benefícios.....	26
3.5.1	Propriedades intrínsecas da argila.....	26
3.5.2	Tratamentos de lixiviação ácida e básica.....	27
3.5.3	Impregnação de metais de transição em argilas.....	28
3.5.4	Caracterização específica de argilas modificadas.....	29
3.5.5	Vantagens do catalisador de argila.....	30
3.6	Simulação computacional de processos na engenharia química.....	31
3.6.1	Panorama e fundamentos da simulação de processos.....	31
3.6.2	Automação e customização de simulações.....	31
3.6.3	Aplicações no ensino de engenharia química.....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
4.1	Origem e preparação da argila.....	33
4.2	Tratamento ácido da argila.....	34
4.3	Tratamento básico da argila.....	37
4.4	Calcinação das amostras.....	39
4.5	Reação de conversão do furfural a álcool furfúlico.....	41
4.6	Análise cromatográfica.....	45
4.7	Modelagem computacional.....	46

4.7.1	Objetivo e justificativa da modelagem.....	46
4.7.2	Estimativa de propriedades físico-químicas dos componentes.....	48
4.7.3	Simulação termodinâmica inicial (R-GIBBS).....	49
4.7.4	Construção do modelo cinético (Reator CSTR) .....	51
4.7.5	Análise de sensibilidade paramétrica no reator CSTR.....	54
4.7.6	Simulação termodinâmica com otimização (R-GIBBS) .....	56
4.7.7	Análise de sensibilidade paramétrica no R-GIBBS.....	57
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
5.1	Elaboração do catalisador.....	58
5.1.1	Quantidade e rendimento.....	58
5.1.2	Aspecto visual.....	59
5.2	Aparato experimental da reação.....	62
5.2.1	Materiais e montagem.....	62
5.2.2	Procedimento de amostragem e aspectos críticos.....	62
5.3	Análise dos produtos da reação.....	63
5.3.1	Resultados da cromatografia para o catalisador A (argila).....	63
5.3.2	Resultados da cromatografia para o catalisador Z (óxido de zircônio).....	65
5.3.3	Comparação entre os catalisadores.....	68
5.4	Modelagem computacional.....	69
5.4.1	Validação e consistência do modelo base.....	70
5.4.2	Resultados da simulação termodinâmica (R-GIBBS).....	71
5.4.2.1	Composição de saída e distribuição de espécies no R-GIBBS inicial.....	72
5.4.2.2	Correlação entre GC-MS e simulação termodinâmica no R-GIBBS.....	73
5.4.3	Análise de sensibilidade paramétrica no CSTR.....	74
5.4.3.1	Efeito da variação nas vazões de entrada de furfural e isopropanol.....	74
5.4.3.2	Efeito da temperatura.....	76
5.4.3.3	Efeito da massa de catalisador.....	78
5.4.3.4	Efeito da pressão e do tempo de residência.....	82
5.4.3.5	Efeito conjunto de vazões de furfural/isopropanol e temperatura.....	83
5.4.4	Comparação entre o CSTR inicial e o CSTR otimizado.....	85
5.4.5	Aprimoramento do R-GIBBS.....	87
5.4.5.1	Composição de saída e distribuição de espécies no R-GIBBS após otimização.....	87

5.4.5.2	Análise de sensibilidade paramétrica no R-GIBBS.....	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações com a crise climática, a degradação ambiental e o acúmulo de resíduos têm impulsionado a transição para uma economia circular e bio-baseada, capaz de substituir progressivamente os insumos fósseis por fontes renováveis e de menor impacto ambiental (Caldeira *et al.*, 2020). Nesse contexto, a valorização da biomassa lignocelulósica, oriunda de resíduos agrícolas e constituída majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, tem se destacado como uma estratégia promissora para a produção de biocombustíveis e compostos químicos de alto valor agregado (Cherubini, 2010; Resch; Ladisch, 2020; Vassilev *et al.*, 2010). A abundância, o baixo custo e o potencial de neutralidade de carbono tornam essa biomassa uma alternativa ambientalmente estratégica à base petroquímica tradicional (Elser; Ulbrich, 2021).

Entre os derivados mais relevantes da biomassa lignocelulósica destaca-se o furfural (FUR), obtido por hidrólise ácida da hemicelulose e desidratação de açúcares como a xilose (Werpy; Petersen, 2004; Liu; Fatehi; Ni, 2011). Reconhecido como uma molécula-plataforma (composto de partida para a síntese de diversos produtos químicos), o furfural tem papel central em rotas de biorrefinaria voltadas à produção de solventes, resinas, lubrificantes, aditivos combustíveis e intermediários farmacêuticos (Mascal; Dutta, 2011; TACKES, 2001). Sua versatilidade química e viabilidade técnica a partir de resíduos agrícolas consolidam sua importância estratégica em um cenário de descarbonização industrial.

O álcool furfúlico é um dos derivados mais importantes do FUR, sendo amplamente aplicado nos setores farmacêutico, agrícola e químico, especialmente na produção de resinas furanídicas, plastificantes, solventes industriais e intermediários sintéticos de alto valor agregado (Zeitsch, 2000; Mariscal *et al.*, 2016). Atualmente, mais de 60% da produção anual de FUR é direcionada à síntese de FuOH, o que evidencia sua crescente relevância comercial (Mariscal *et al.*, 2016). Essa demanda tem impulsionado pesquisas voltadas à conversão de biomassa lignocelulósica, especialmente a fração hemicelulósica, em compostos químicos renováveis, considerando seu alto teor de pentosanas e o potencial de substituir fontes fósseis (Machado *et al.*, 2016; Anwar; Gulfruz; Irshad, 2014).

No entanto, os processos tradicionais para obtenção de FuOH geralmente envolvem a hidrogenação catalítica de furfural em fase gasosa, utilizando hidrogênio molecular ( $H_2$ ) sob altas pressões e temperaturas, em presença de catalisadores metálicos suportados, muitos dos quais à base de cromo ou metais nobres (IFC, 2018). Tais condições impõem elevados riscos operacionais, altos custos energéticos e preocupações ambientais, principalmente em razão da

toxicidade dos metais empregados e da manipulação do  $H_2$ , um gás inflamável e de difícil armazenamento (Dutta, 2023; Ethiraj; Wagh; Manyar, 2022; Jain; Vaidya, 2020). Diante desses desafios, cresce o interesse por rotas catalíticas alternativas, que utilizem catalisadores heterogêneos estáveis, economicamente viáveis e ambientalmente seguros, em reações de hidrogenação por transferência, que dispensam o uso de hidrogênio gasoso. Estratégias como essas têm se mostrado promissoras para viabilizar a produção de FuOH com menor impacto ambiental, maior seletividade e potencial de aplicação industrial sustentável (Ono, 2001; Niir, 2005; Zhang *et al.*, 2021; Halilu *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a reação de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) surge como uma alternativa promissora, visto que consiste em uma hidrogenação catalítica por transferência, na qual um álcool secundário doa hidrogênio a uma carbonila, formando um novo álcool e um composto carbonílico correspondente. O mecanismo, amplamente aceito desde a década de 1940, envolve a formação de um intermediário cíclico de seis membros em que o metal catalisador coordena os átomos de oxigênio das moléculas reagentes (Jackman; Mills, 1949; Doering; Young, 1950; Moulton *et al.*, 1961). Essa rota se destaca por operar sob condições brandas, sem o uso de gás hidrogênio, o que a torna mais segura e ambientalmente amigável (Chuah *et al.*, 2006). Dentre os catalisadores heterogêneos aplicados à MPV, óxidos metálicos como zircônia, alumina e magnésia apresentam bons resultados, devido às suas propriedades ácido-base ajustáveis e relativa estabilidade térmica (Chuah *et al.*, 2006; Heidari *et al.*, 2009).

Em paralelo, argilas naturais funcionalizadas têm ganhado destaque como suportes catalíticos sustentáveis, oferecendo alta área superficial e acidez superficial modulável (Rodrigues, 2003; Augustine, 1995). No Brasil, o Estado do Maranhão apresenta formações geológicas ricas em argilas e zeólitas naturais, com depósitos que cobrem cerca de 2000  $km^2$  e espessura de até 30 metros (Monte; Rezende, 2005; Rezende, 1997). Apesar de ainda pouco exploradas comercialmente, essas argilas apresentam características físico-químicas promissoras para aplicações catalíticas, especialmente após modificação e caracterização adequadas (Rodrigues, 2003; Sabah *et al.*, 2007; Guerra; Airoldi; Viana, 2008; Santos, 1989).

A valorização de materiais locais, como argilas e zeólitas naturais, representa uma estratégia eficaz para promover inovação sustentável, especialmente em regiões com reservas abundantes, como o Maranhão. Esses materiais apresentam propriedades relevantes, como elevada área superficial e acidez superficial (Rodrigues, 2003), que os tornam candidatos promissores para uso como catalisadores ou suportes em processos industriais. Sua aplicação em reações como a hidrogenação catalítica por transferência contribui para a substituição de catalisadores tóxicos, como os à base de cromo, por alternativas mais seguras e compatíveis

com os princípios da química verde (Chuah *et al.*, 2006; Ruiz; Jimenez-Sanchidrian, 2007; Miñambres; Čejka, 2014). Óxidos metálicos derivados de argilas, como zircônia e alumina, além de serem acessíveis, permitem ajuste das propriedades ácido-base e têm mostrado alta seletividade e conversão em sistemas MPV (Mora *et al.*, 2010).

Para complementar as perspectivas experimentais e ampliar o escopo de análise, a integração de ferramentas de modelagem computacional no desenvolvimento de processos catalíticos tem se consolidado como uma abordagem essencial na engenharia química moderna. Softwares como o Aspen Plus permitem simular, de forma rigorosa, o comportamento de reatores, colunas de separação e fluxogramas completos, incorporando dados termodinâmicos e cinéticos experimentais. Esse tipo de modelagem possibilita a previsão de conversão, seletividade e distribuição de produtos, mesmo em condições nas quais o comportamento do sistema ainda não está completamente elucidado experimentalmente. Essa abordagem não apenas otimiza o delineamento do processo, como também permite análises comparativas entre diferentes configurações operacionais, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, seguras e ambientalmente sustentáveis.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a conversão de furfural em álcool furfurílico via hidrogenação catalítica por transferência (MPV) em fase líquida, utilizando catalisador heterogêneo à base de argila natural modificada. Foram avaliados aspectos de conversão e seletividade, a partir da síntese e aplicação do catalisador. O estudo inclui ainda a modelagem computacional da reação no Aspen Plus, com vistas à comparação entre dados simulados e experimentais. A escolha do tema se justifica pela relevância industrial do álcool furfurílico, pela busca por rotas catalíticas mais sustentáveis e pela valorização de recursos naturais locais, alinhando-se aos princípios da química verde e da engenharia de processos sustentáveis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a conversão catalítica do furfural em álcool furfurílico por meio da reação de hidrogenação por transferência em fase líquida, empregando catalisador sólido heterogêneo sintetizado laboratorialmente, com o suporte de simulações computacionais no Aspen Plus para verificação da viabilidade termodinâmica do processo e modelagem cinética, aliadas à análise de sensibilidade, visando otimizar as condições operacionais e ampliar a compreensão dos mecanismos envolvidos na seletividade e no desempenho do sistema.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

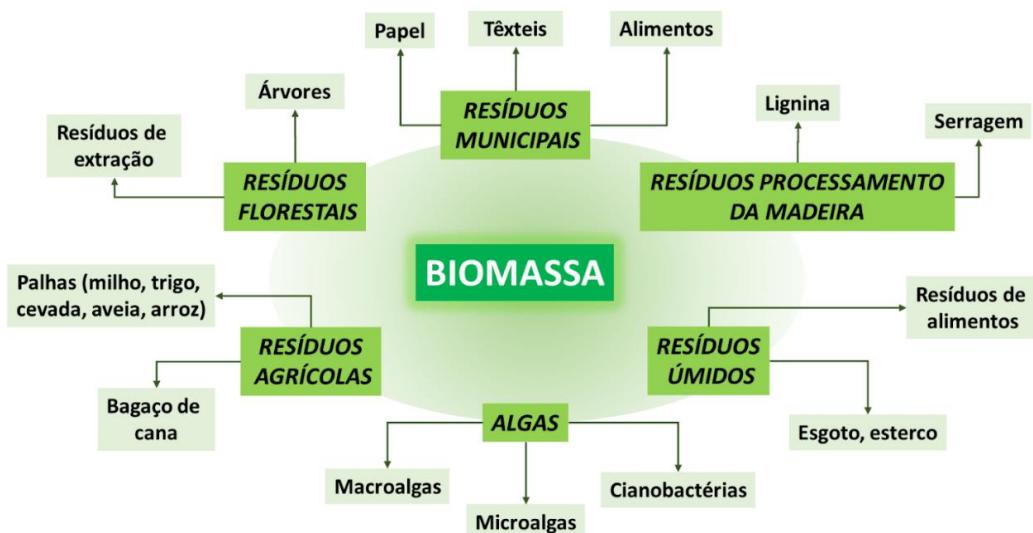
- Revisar criticamente a literatura sobre rotas de conversão do furfural em álcool furfurílico e os principais catalisadores heterogêneos utilizados;
- Sintetizar catalisador sólido heterogêneo à base de óxidos metálicos utilizando suporte inorgânico tratado;
- Conduzir experimentos de conversão do furfural em álcool furfurílico por hidrogenação por transferência do tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), em fase líquida, utilizando isopropanol como doador de hidrogênio;
- Avaliar os resultados experimentais por meio de cromatografia gasosa, determinando a possibilidade de conversão do furfural, bem como a seletividade para o álcool furfurílico;
- Explorar a viabilidade termodinâmica e possíveis rotas secundárias de formação de subprodutos no Aspen Plus com o reator de GIBBS (equilíbrio);
- Simular o processo reacional no Aspen Plus, modelando um reator CSTR (cinética) sob condições operacionais realistas;
- Investigar o efeito de variáveis como temperatura, vazão, tempo de residência e massa de catalisador por análise de sensibilidade;
- Validar os dados experimentais com base nos resultados obtidos nas simulações computacionais, promovendo ajustes e melhorias.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA E SUA IMPORTÂNCIA SOCIOAMBIENTAL

O termo biomassa lignocelulósica designa o material vegetal cujos constituintes orgânicos principais são celulose, hemicelulose e lignina. Essa biomassa encontra-se amplamente distribuída na natureza, estando presente tanto em resíduos agrícolas quanto em resíduos industriais, caracterizando-se como fonte renovável de matéria-prima para diversos processos de biorrefinaria (Chakraborty *et al.*, 2012; Esteban; Vorholt; Leitner, 2020). A variedade dessas fontes está ilustrada na Figura 1.

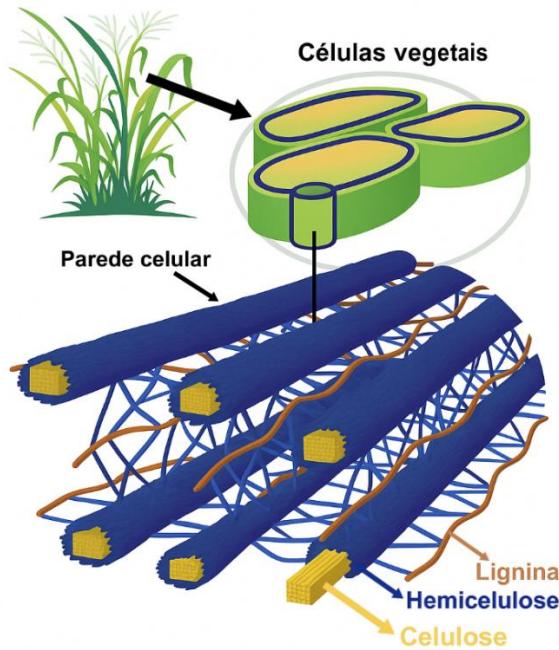
Figura 1 – Tipos de biomassa e suas principais fontes.



Fonte: Genaro (2023).

Para aprofundar o entendimento das propriedades e dos desafios associados a essa ampla fonte de matéria-prima, torna-se indispensável examinar a composição íntima da parede celular vegetal. Ela é composta por uma matriz complexa, na qual a celulose forma uma rede de microfibrilas altamente ordenadas, envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina (Isikgor; Becer, 2015; Schutyser *et al.*, 2017) (Figura 2). A natureza recalcitrante dessa estrutura advém da cristalinidade da celulose, das interações de hidrofobicidade da lignina e do encapsulamento rígido proporcionado pela matriz lignina-hemicelulose (Agarwal *et al.*, 2017). Essa complexidade estrutural confere resistência mecânica às plantas, mas impõe desafios ao seu aproveitamento químico ou enzimático (Alonso; Wettstein; Dumesic, 2012; Han *et al.*, 2019).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica.



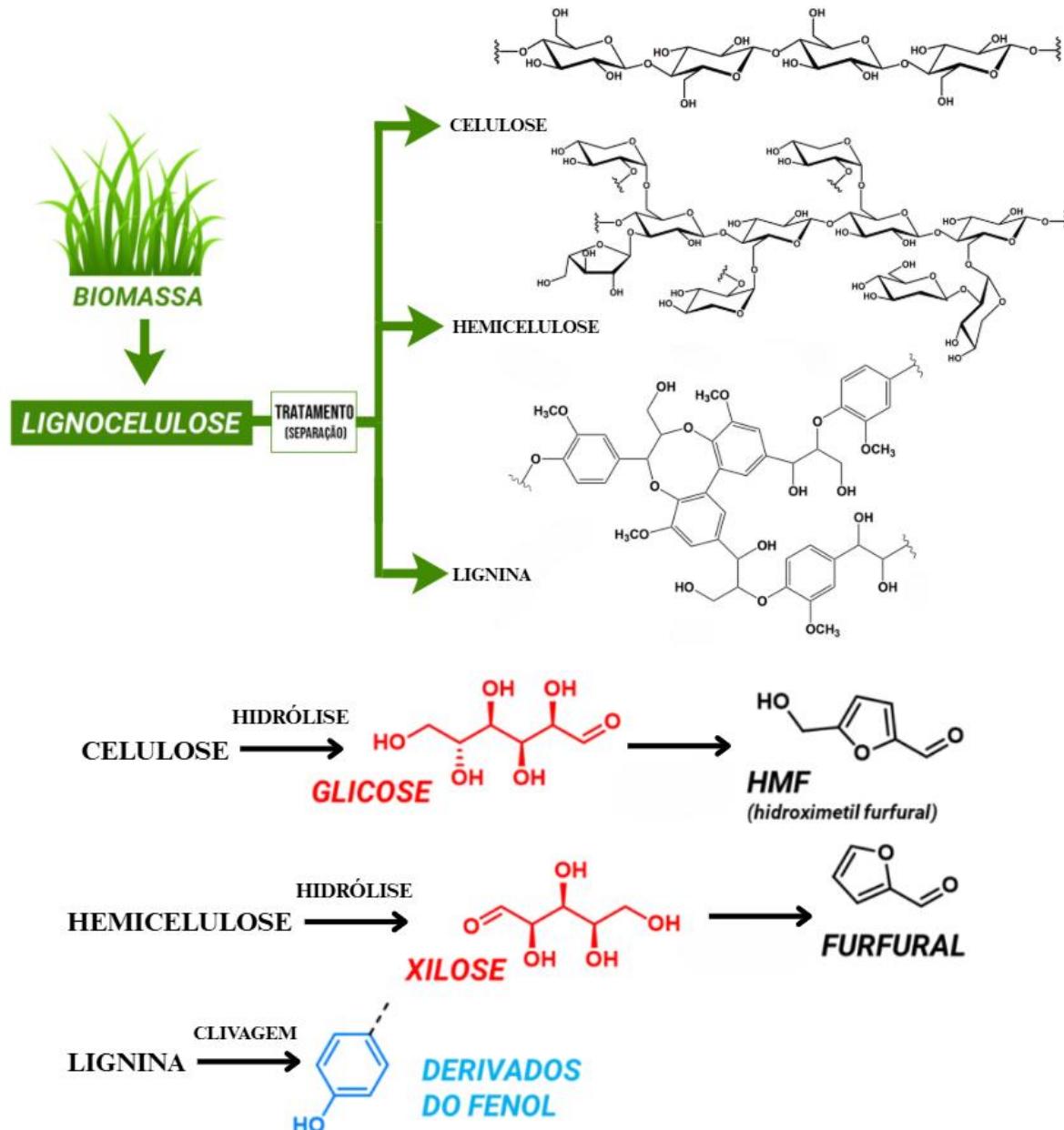
Fonte: Adaptado de U.S. Department of Energy Genome Programs.

### **3.1.1 Disponibilidade e abundância no Brasil**

O Brasil registrou, em 2022, uma safra de cereais, leguminosas e oleaginosas que atingiu 261,4 milhões de toneladas, valor 3,2 % superior ao observado no mesmo período de 2021, segundo levantamento do IBGE (2022). Esse ritmo de expansão agrícola acarreta volumosas quantidades de resíduos lignocelulósicos que historicamente têm sido subutilizados na cadeia produtiva (De Oliveira *et al.*, 2019). Na última década, entretanto, esses subprodutos vêm sendo canalizados para processos industriais mais sofisticados, possibilitando a obtenção de etanol de segunda geração, hidroximetilfurfural, xilitol e polpa celulósica com elevado valor agregado (Rodrigues, 2017).

A composição média dessa biomassa residual, caracterizada por 35–50 % de celulose, 20–35 % de hemicelulose e 5–30 % de lignina (Avelino, 2019; Esteban; Vorholt; Leitner, 2020; Resende, 2017), indica significativo potencial para a extração de açúcares pentóticos, sobretudo xilose, insumo-chave na síntese de furfural e outros intermediários químicos (Donate, 2014; Yousuf; Pirozzi; Sannino, 2020) (Figura 3). A distribuição desses resíduos é heterogênea, concentrando-se nas principais regiões produtoras de cana-de-açúcar no Sudeste e Centro-Oeste e nas áreas de grande produção de milho no Sul e Centro-Oeste.

Figura 3 – Principais produtos de despolimerização da biomassa.



Fonte: Adaptado de Genaro (2023) e Donate (2014).

Paralelamente, o consumo aparente de petróleo no Brasil atingiu cerca de 2 milhões de barris equivalentes diários em 2021, tendência que se manteve em alta nos primeiros meses de 2022 (IBP, 2022). Esse cenário ressalta a pressão por alternativas energéticas de baixo impacto ambiental e estimula o aproveitamento da biomassa lignocelulósica como recurso estratégico, capaz de promover uma transição para uma indústria química e energética mais sustentável, alicerçada em biorrefinarias direcionadas ao aproveitamento integral dos resíduos agrícolas.

### 3.1.2 Principais polímeros

A celulose trata-se de um homopolissacarídeo formado por resíduos repetitivos de  $\beta$ -D-glicopiranose, unidos por ligações glicosídicas. Cada cadeia de celulose exibe alto grau de polimerização, variando conforme a origem da biomassa, e organiza-se em fibras compostas por microfibrilas paralelas, mantidas por extensas ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes (Fengel; Wegener, 1989).

A estrutura das microfibrilas alterna domínios cristalinos e amorfos (Vásquez *et al.*, 2007). Nas regiões cristalinas, as cadeias de glicano apresentam alto grau de ordenamento, conferindo à fibra maior resistência à tração, menor solubilidade e maior rigidez, características que dificultam a penetração de solventes e catalisadores (Schutyser *et al.*, 2017). Já nas regiões amorfas, observa-se menor grau de ordenamento, resultando em maior flexibilidade e, consequentemente, maior suscetibilidade à ação de agentes hidrolíticos (Vásquez *et al.*, 2007).

Na hemicelulose, encontra-se um heteropolissacarídeo constituído por cadeias ramificadas de açúcares que podem incluir hexoses ( $\beta$ -D-glicose,  $\beta$ -D-manoze,  $\alpha$ -D-galactose), pentoses ( $\beta$ -D-xilose,  $\alpha$ -L-arabinose) e, eventualmente, ácidos urônicos (Fengel; Wegener, 1989; Sun; Cheng, 2005). A hemicelulose, em geral, apresenta massa molar mais baixa (100–200 unidades glicosídicas) do que a celulose e carece de regiões cristalinas, o que a torna mais suscetível à hidrólise sob condições relativamente brandas (Sun; Cheng, 2005).

O tipo mais abundante de hemicelulose nas plantas terrestres é o xilano, um polímero de xilose que constitui o principal bloco de construção da fração pentósica (Scheller; Ulvskov, 2010). Essa característica amorfá facilita a liberação de monossacarídeos, especialmente xilose, quando submetida a hidrólise ácida ou enzimática, tornando-a precursora direta de compostos importantes, como furfural, álcool furfurílico, ácido levulínico e  $\gamma$ -valerolactona (Han *et al.*, 2019).

A lignina constitui um polímero tridimensional altamente ramificado, formado por unidades fenilpropanoides, álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, conectadas por ligações éter e outras ligações cruzadas (Fengel; Wegener, 1989; Isikgor; Becer, 2015). A presença de substituintes metoxila no anel aromático e a densa rede tridimensional conferem à lignina uma elevada hidrofobicidade e resistência à degradação microbiológica (Agarwal *et al.*, 2017).

Após despolimerização, os monômeros de lignina geram misturas complexas de fenóis (fenol, guaiacol, siringol etc.), cujo aproveitamento como produtos químicos finos ou

combustíveis exige etapas posteriores de hidrodesoxigenação para remoção de grupos oxigenados (Han *et al.*, 2019; Upton; Kasko, 2016). Apesar dessas dificuldades, a lignina apresenta grande potencial como fonte renovável de compostos aromáticos, podendo ser utilizada como matéria-prima para a produção de resinas, aditivos e biocombustíveis avançados (Schutyser *et al.*, 2017; Upton; Kasko, 2016).

Além desses polímeros (Tabela 1), a parede celular pode conter pectina, ceras, ácidos graxos, proteínas e cinzas minerais, que influenciam o rendimento das reações de conversão, por exemplo, a pectina reduz o acesso enzimático e as ceras atuam como barreiras superficiais (Schutyser *et al.*, 2017; Isikgor; Becer, 2015).

Tabela 1 – Principais biomassas e faixas de composição.

Categoría	Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Madeiras duras	Carvalho	40 – 54	18 – 36	22 – 25
Madeiras macias	Pinho	42 – 50	24 – 27	20 – 22
Resíduo agrícola	Bagaço de cana	32 – 48	19 – 32	23 – 32
Resíduo agrícola	Palha de milho	35 – 45	25 – 35	15 – 35
Grama energética	Capim-switchgrass	35 – 40	25 – 30	15 – 20

Fonte: Gellerstedt; Henriksson (2008); Costa *et al.* (2021).

## 3.2 FURFURAL: OBTENÇÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

### 3.2.1 Rotas de produção de furfural a partir da biomassa

#### 3.2.1.1 Hidrólise ácida e desidratação da xilose

A produção de furfural inicia-se pela hidrólise ácida de pentosanas, principalmente xilanás, presentes na hemicelulose de biomassas lignocelulósicas como casca de aveia, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar e madeira de lei. Nesse processo, geralmente utiliza-se ácido sulfúrico diluído (entre 0,5 e 3,0 % m/v) ou ácido clorídrico (entre 0,5 e 2,0 % m/v) a temperaturas que variam de 150 a 180 °C, mantendo o pH entre 1,0 e 2,5 para romper a estrutura recalcitrante da hemicelulose e liberar xilose (Lee; Wu, 2021; Sun; Cheng, 2005; Vásquez *et al.*, 2007). Uma vez liberada, a xilose ( $C_5H_{10}O_5$ ) sofre desidratação em meio ácido para formar furfural ( $C_5H_4O_2$ ) e três moléculas de água.

Contudo, essa etapa de desidratação é considerada limitante em rendimento, pois reações paralelas como condensação entre a xilose (ou intermediários) e o furfural,

fragmentação de intermediários e resinificação consomem parte do produto formado. Essas reações secundárias geram resinas furanônicas que escurecem o meio e reduzem a eficiência global do processo (Yong *et al.*, 2022; Mittal *et al.*, 2017).

### 3.2.1.2 Sistemas monofásico versus bifásico

Em sistemas monofásicos, compostos apenas por água e ácido, o furfural formado permanece em contato com a fase aquosa, o que facilita a formação de subprodutos indesejáveis, como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e ácidos levulínico e fórmico. Essa condição reduz a seletividade e, consequentemente, o rendimento final (Lee; Wu, 2021). Por outro lado, nos sistemas bifásicos, adiciona-se um solvente orgânico imiscível, por exemplo, metil isobutil cetona (MIBK), sec-butanol, isopropanol ou 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF).

Nesse arranjo, à medida que o furfural é formado na fase aquosa, ele é extraído *in situ* para a fase orgânica, diminuindo seu tempo de permanência em meio ácido e minimizando reações de degradação secundária. Isso resulta em aumento de rendimento e maior pureza do furfural bruto (Lee; Wu, 2021; Mittal *et al.*, 2017). Em contrapartida, o uso de solvente orgânico obriga a implementação de etapas adicionais de recuperação e reciclagem desse solvente, elevando a complexidade e o custo de operação.

### 3.2.1.3 Processos industriais clássicos

O processo *Quaker Oats*, desenvolvido na década de 1950, foi o primeiro a ser comercializado para produção de furfural em larga escala. Nesse arranjo, utiliza-se casca de aveia seca como matéria-prima, adicionando ácido sulfúrico, em batelada, dentro de um reator rotativo revestido de cimento resistente a ácidos, que opera a 5 atm e 153 °C por cerca de cinco horas. O rendimento de furfural varia entre 40 e 52 % em relação à massa de xilose presente. Depois de concluída a reação, o furfural é extraído da fase aquosa por meio de injeção de vapor e, posteriormente, purificado por destilação azeotrópica. Apesar de pioneiro, esse método apresenta alto consumo energético, tempo de reação prolongado e baixo rendimento, o que motivou a busca por melhorias (Lee; Wu, 2021).

Posteriormente, a *Quaker Oats* adaptou o processo para modo contínuo. Nesse caso, o bagaço de cana-de-açúcar úmido é alimentado em um reator horizontal equipado com pás agitadoras, projetado para melhorar a transferência de massa. Superaquecimento de vapor (650 °C) é injetado em vários pontos ao longo do reator para manter a temperatura interna em

aproximadamente 184 °C, reduzindo o tempo de reação em cinco vezes. Embora esse ajuste tenha acelerado significativamente a cinética, o rendimento de furfural permaneceu praticamente inalterado em comparação ao esquema em batelada (Lee; Wu, 2021).

Outra tecnologia importante é o processo *Rosenlew*, que se diferencia por não exigir adição externa de catalisador ácido. Nesse sistema, a própria biomassa libera ácidos orgânicos, especialmente ácido acético e ácido fórmico, quando aquecida em altas temperaturas, o que proporciona autocatalisação. O reator utilizado é uma coluna vertical que permite alimentação intermitente de biomassa no topo, ao passo que vapor a 10 bar flui em sentido contrário. Sob essas condições, obtém-se rendimento de aproximadamente 59,5 % de furfural. No entanto, a necessidade de elevado consumo de vapor para manter as temperaturas de reação torna o processo energeticamente intensivo (Lee; Wu, 2021).

O processo *Biofine*, por sua vez, foi originalmente concebido para a produção de ácido levulínico, mas gera furfural como co-produto. Na primeira etapa, a biomassa é submetida a degradação ácida em um reator tubular a temperaturas entre 210 e 250 °C, com injecão de vapor a 25 bar por um minuto, alcançando aproximadamente 55 % de rendimento de furfural em relação à massa de xilose (Yong *et al.*, 2022). Na segunda etapa, o furfural é mantido na fase vapor em um reator perfeitamente agitado, o que facilita sua separação por condensação. Embora otimize o rendimento (podendo atingir até 70 % em condições bem ajustadas), o *Biofine* requer intenso consumo de vapor em alta pressão e múltiplos equipamentos, o que eleva o custo operacional (Yong *et al.*, 2022).

De modo geral, esses processos industriais compartilham entre si limitações significativas (Tabela 2). Destaca-se, portanto, o rendimento global limitado, tipicamente entre 40 e 60% de conversão de xilose em furfural, alto consumo energético (devido à necessidade de gerações de calor ou vapor em altas pressões), dificuldade na separação e purificação (destilação a vácuo, uso de carvão ativado ou zeólitas para remoção de subprodutos), corrosão de equipamentos provocada por ácidos minerais homogêneos e impossibilidade de reutilização desses catalisadores (Dulie *et al.*, 2021; Binder *et al.*, 2010; Karinen; Vilonen; Niemelä, 2011; Romo *et al.*, 2018).

Tabela 2 – Comparaçao dos principais processos industriais de produção de furfural.

<b>Processo</b>	<b>Reator</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Limitação principal</b>
Quaker Oats (batelada)	Rotativo revestido de cimento	40–52	Longo tempo e alto consumo energético
Quaker Oats (contínuo)	Horizontal com pás agitadoras	40–52	Sem ganho de rendimento

Rosenlew	Coluna vertical contracorrente	59,5	Alto consumo de vapor
Biofine	Tubular + agitado (fase vapor)	55–70	Muitas etapas e vapor em alta pressão

Fonte: Lee, Wu (2021); Yong *et al.* (2022).

Em face desses entraves, investigações contemporâneas têm direcionado seus esforços para o desenvolvimento e a otimização de catalisadores heterogêneos, abrangendo uma variedade de materiais como zeólitas, resinas de troca iônica, argilas, heteropolíácidos e óxidos metálicos suportados. Esses sistemas catalíticos vêm sendo explorados por sua versatilidade e por atenderem às exigências de processos mais sustentáveis e eficientes.

Entre as principais vantagens desses catalisadores, destacam-se a facilidade na separação do produto final, a possibilidade de recuperação e reutilização do material catalítico, além da modulação de propriedades fundamentais, como a área superficial específica, a acidez, o caráter hidrofóbico e a estabilidade térmica. O objetivo central dessas estratégias é promover melhorias no rendimento e na seletividade das reações químicas de interesse (Yong *et al.*, 2022; Mittal *et al.*, 2017).

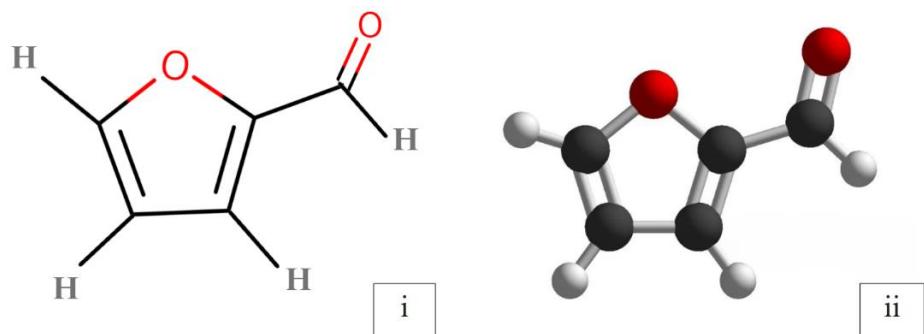
### 3.2.2 Propriedades físico-químicas do furfural

#### 3.2.2.1 Estrutura molecular e características básicas

O furfural, conhecido também como 2-furanocarboxialdeído ou furaldeído, possui fórmula molecular  $C_5H_4O_2$  e consiste em um anel furânico heterocíclico substituído por um grupo aldeído na posição 2 (Figura 4). Trata-se de um líquido incolor, límpido e volátil que quando exposto ao oxigênio do ar, sofre oxidação gradual e adquire coloração castanho-vermelhada, característica que evidencia sua sensibilidade à degradação oxidativa (Win, 2005).

A massa molar do furfural é  $96,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , sua densidade medida a  $20^\circ\text{C}$  é de  $1,159 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , e seu ponto de fusão situa-se em  $-36^\circ\text{C}$ . No ponto de ebulação, alcança  $162^\circ\text{C}$  (1 atm), enquanto sua viscosidade a  $25^\circ\text{C}$  corresponde a cerca de  $1,47 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . A constante dielétrica, em torno de 18,0 a  $25^\circ\text{C}$ , indica polaridade intermediária, justificando sua miscibilidade com muitos solventes orgânicos, mas também uma solubilidade limitada em água (Wondt Business, 2006; Lee; Wu, 2021).

Figura 4 – Representações da molécula de furfural: (i) bidimensional e (ii) tridimensional.



Fonte: Adaptado de PUBCHEM. Furfural. Disponível em:  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furfural>. Acesso em: 29 jun. 2025.

### 3.2.2.2 Solubilidade e miscibilidade

Em termos de solubilidade, o furfural apresenta-se pouco solúvel em água, atingindo apenas  $8,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Em contrapartida, é totalmente miscível em vários solventes orgânicos, incluindo etanol, metanol, acetona, isopropanol, MIBK e clorofórmio. Seu coeficiente de partição, estimado em cerca de 1,18, favorece a extração em fase orgânica quando se utilizam sistemas bifásicos, o que é crucial para reduzir a contaminação do produto por subprodutos hidrossolúveis e aumentar a seletividade (Yong *et al.*, 2022; Wondt Business, 2006).

### 3.2.2.3 Estabilidade térmica e sensibilidade à polimerização

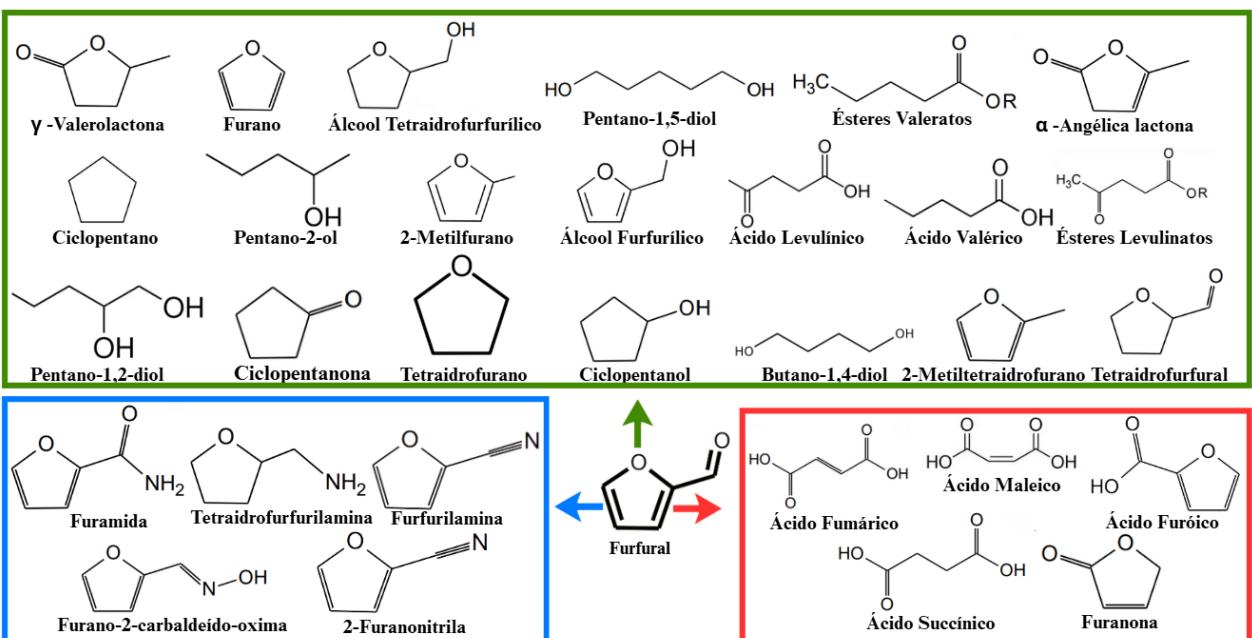
O furfural começa a se decompor termicamente a partir de aproximadamente  $170^\circ\text{C}$ , iniciando reações de quebra do anel furânico e formação de compostos voláteis. Além disso, em presença de traços de ácidos ou bases, sua estrutura heterocíclica tende a polimerizar, formando resinas furanônicas que podem escurecer o produto e obrigar etapas adicionais de aeração ou filtração para “polir” a coloração.

Para armazenamento, recomenda-se manter o furfural em frascos âmbar, sob atmosfera inerte (por exemplo, nitrogênio), em temperatura abaixo de  $25^\circ\text{C}$  (preferencialmente abaixo de  $4^\circ\text{C}$ ) e sem exposição prolongada à luz. Nessas condições, a vida útil do furfural pode variar de seis a doze meses sem perda significativa de pureza (Win, 2005; Yong *et al.*, 2022).

### 3.2.2.4 Requisitos para modificação molecular

Para reações subsequentes que transformam o furfural em derivados de maior valor agregado (Figura 5), é fundamental selecionar o solvente adequado e o tipo de reator. Solventes polares, como o isopropanol e o etanol, são frequentemente empregados em reações de hidrogenação catalítica para obtenção de álcool furfurílico, enquanto solventes menos polares podem favorecer reações de condensação ou polimerização. O reator preferencialmente utilizado é de aço inoxidável com revestimento interno inerte, o qual evita contaminações metálicas que poderiam acelerar reações indesejáveis.

Figura 5 – Derivados do furfural: hidrogenação (verde), oxidação (vermelho), cianação e outros processos (azul).



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2019).

Em termos de condições operacionais, as reações de hidrogenação para converter o furfural em álcool furfurílico costumam ser conduzidas entre 100 e 150 °C sob pressões entre 1 e 3 MPa, empregando-se catalisadores de níquel ou cobre-zinco suportados (Corma; Iborra; Velty, 2007). Já nas reações de polimerização ácida para produção de resinas furanas, utilizam-se concentrações de ácido sulfúrico entre 0,1 e 0,5 % (m/v) a temperaturas de 60 a 80 °C durante uma a três horas, visando formar redes poliméricas com alta resistência mecânica e térmica (Upton; Kasko, 2016). Para oxidação seletiva do furfural a ácido furóico, catalisadores à base de ouro ou prata suportados em materiais sólidos operam normalmente a 80 °C e em presença de oxigênio ou ar comprimido, obtendo-se ácidos furóicos de alta pureza (Corma; Iborra; Velty, 2007).

### 3.2.3 Aplicações potenciais do furfural e seus derivados

#### 3.2.3.1 Derivados C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> para biocombustíveis e aditivos

A hidrogenação seletiva do furfural produz compostos como 2-metilfurano (2-MF) e 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF). O 2-MF pode ser submetido a condensação aldólica seguida de hidrodesoxigenação para gerar hidrocarbonetos que se assemelham a componentes convencionais de gasolina e querosene, servindo como aditivos ou combustíveis finais. Já o 2-MTHF tem se destacado como solvente “verde” e possível aditivo em combinações de combustíveis de aviação sustentável (SAF), dada sua alta octanagem e propriedades termodinâmicas favoráveis (Alonso; Bond; Dumesic, 2010; Climent; Corma; Iborra, 2014; Li; Jia; Wang, 2016; Tang *et al.*, 2014).

#### 3.2.3.2 Bioplásticos e polímeros furânicos

O furfural pode ser convertido em ácido furóico, que, por meio de reações de esterificação e polimerização, origina o polietileno furanoato (PEF). Esse polímero apresenta propriedades de barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono superiores às do PET, sendo considerado promissor para embalagens de alimentos e bebidas devido à sua origem renovável e maior vida útil do produto (Marsaioli *et al.*, 2020). Além disso, resinas furanas, obtidas pela condensação do furfural com fenol ou paraformaldeído, têm ampla aplicação como adesivos para painéis de madeira, MDF (*Medium Density Fiberboard*, ou painéis de fibra de média densidade) e compensados. Em comparação às resinas fenol-formaldeído convencionais, as resinas furanas geram menor emissão de formaldeído e provêm de fonte 100 % renovável (Upton; Kasko, 2016).

#### 3.2.3.3 Fragrâncias e solventes industriais

O furfural é precursor de compostos como furfuralamina, obtida por aminaçāo redutiva, utilizada na síntese de pesticidas, fármacos e produção de fibras sintéticas. O ácido furóico, gerado por oxidação do furfural, serve como insumo para fragrâncias e produtos farmacêuticos de alto valor agregado. Além disso, o furfural pode ser convertido em furano, o qual, mediante hidrogenação, origina o tetra-hidrofurano (THF). O THF é um solvente de grande importância na indústria farmacêutica e de polímeros, utilizado para a produção de

spandex (fibra sintética elástica), parabenos e como intermediário em síntese orgânica de alto valor (Corma; Iborra; Velty, 2007).

### 3.2.3.4 Outros derivados de valor agregado

Entre outros produtos notáveis estão o ácido levulínico (4-oxo-pentanoico) e seus derivados. O ácido levulínico pode ser convertido em ácido succínico por via bioquímica ou química, fornecendo aditivos alimentares e insumos farmacêuticos. O ácido d-aminolevulínico, obtido em sequências de reações a partir do furfural, tem aplicação como herbicida, inseticida e regulador de crescimento vegetal. Químicos C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>, tais como pentanodióis, ciclopentanona, valerolatona, butanodiol e butirolactona, são sintetizados principalmente por sequências de hidrogenação seletiva ou oxidação seletiva e encontram aplicação em polímeros de engenharia, solventes especializados e produtos farmacêuticos (Hayes *et al.*, 2006; Li; Jia; Wang, 2016).

### 3.2.3.5 Vantagens e limitações econômico-ambientais

A vantagem preponderante do furfural reside em sua natureza estritamente renovável, uma vez que sua síntese fundamenta-se na valorização de resíduos agroindustriais tipicamente abundantes no cenário brasileiro, notadamente o sabugo de milho e o bagaço de cana-de-açúcar. Tais matérias-primas apresentam teores de pentosanas na ordem de aproximadamente 35 e 25 %, respectivamente, e são responsáveis por mais de 98 % do volume mundial de furfural, com a China detendo cerca de 70 % desse montante (Wondu Business, 2006). Além disso, esses subprodutos agrícolas são gerados em proporções volumétricas expressivas e encontram-se disponíveis de forma contínua ao longo de todo o ciclo produtivo, o que confere ao furfural o *status* de insumo estratégico no contexto de biorrefinarias.

Entretanto, o processo industrial de produção de furfural enfrenta limitações que afetam sua viabilidade econômico-ambiental. Em escala industrial, o rendimento de conversão de xilose em furfural raramente ultrapassa 60 %, ficando entre 40 e 60 % (Dulie *et al.*, 2021; Yong *et al.*, 2022). A purificação do furfural bruto requer etapas de destilação a vácuo e adsorção com carvão ativado ou zeólitas para remover subprodutos e resinas, elevando os custos operacionais (Dulie *et al.*, 2021; Binder *et al.*, 2010).

O uso de ácidos minerais homogêneos contribui para a corrosão de equipamentos e gera efluentes ácidos que demandam tratamento específico (Karinne; Vilonen; Niemelä, 2011). Além disso, o furfural apresenta toxicidade moderada: é irritante respiratório e gastrointestinal,

exigindo cuidados de manuseio e equipamentos de proteção individual para os operadores (Hayes *et al.*, 2006).

Embora o furfural se apresente como uma molécula-plataforma de elevado valor agregado, sua produção em escala industrial depara-se com entraves tanto de ordem técnica quanto econômica, os quais exigem um contínuo aperfeiçoamento das rotas reacionais, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de alto desempenho e o refinamento das metodologias de extração e purificação.

Esses esforços devem ser cuidadosamente direcionados à redução do consumo energético envolvido nas etapas do processo, à minimização da formação de subprodutos indesejáveis que comprometem a seletividade da reação, bem como à maximização da eficiência nos processos de recuperação e reciclagem dos insumos utilizados, assegurando maior aproveitamento dos recursos e alinhamento com princípios de sustentabilidade.

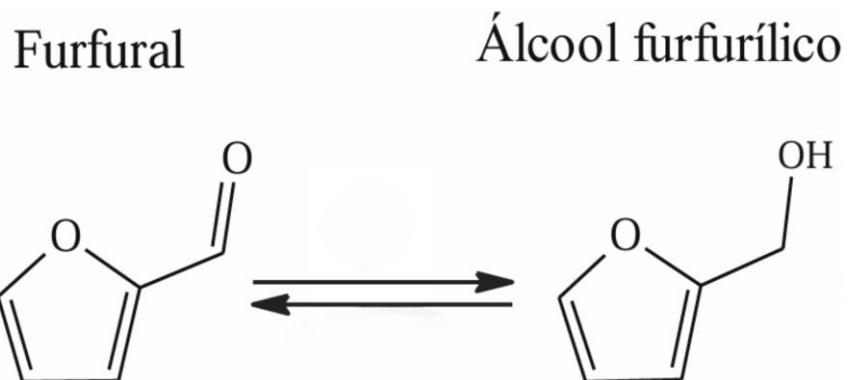
### 3.3 ÁLCOOL FURFURÍLICO: ESTRUTURA, PROPRIEDADES E RELEVÂNCIA INDUSTRIAL

#### 3.3.1 Estrutura química e relação com o furfural

O FuOH, também denominado 2-furilmetanol ou 2-furancarbinol, é um composto orgânico obtido por meio da hidrogenação seletiva do FUR, um aldeído  $\alpha,\beta$ -insaturado derivado da desidratação de açúcares C5 presentes na fração hemicelulósica da biomassa lignocelulósica. A conversão de FUR em FuOH é normalmente conduzida sob condições brandas, como temperaturas próximas a 120 °C e pressão atmosférica, utilizando catalisadores metálicos. Os sistemas catalíticos à base de cobre e aqueles baseados na reação de hidrogenação por transferência destacam-se como os mais estudados (Dunlop, 1951; Ahmad *et al.*, 1995; Pawar, 2020; Dunlop; Peters, 1953).

Do ponto de vista estrutural, o processo corresponde à redução do grupo formil (-CHO) a um grupo hidroxila (-CH<sub>2</sub>OH), mantendo-se intacto o sistema aromático do anel furânicos (Figura 6). A seletividade dessa transformação está diretamente relacionada à forma como a molécula de furfural é adsorvida na superfície do catalisador. No caso de catalisadores à base de cobre, observa-se uma adsorção via modo  $\eta^1$ -(O), na qual apenas o oxigênio da carbonila se liga ao metal, permitindo a preservação da ligação C=C do anel furânicos (Ahmad *et al.*, 1995; Pawar, 2020).

Figura 6 – Esquema de reação de conversão do FUR a FuOH.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Adicionalmente, o comportamento químico característico do FuOH, como sua propensão à polimerização e sua reatividade nos carbonos  $\alpha$  (C2 e C5) do anel furânico, está associado à ressonância eletrônica entre os orbitais do sistema, que combina propriedades aromáticas e dienílicas. Essa conjugação eletrônica favorece reações regioseletivas, conforme demonstrado por modelos cinéticos que indicam a abstração de hidrogênio no carbono C2 como via preferencial de degradação oxidativa (Fang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2011; Iroegbu; Hlangothi, 2019; Dunlop; Peters, 1953; Ünver; Öktem, 2013; Wang *et al.*, 2023).

### **3.3.2 Propriedades físico-químicas relevantes**

O álcool furfurílico é um líquido de aspecto incolor ou levemente amarelado, que apresenta escurecimento progressivo quando exposto ao ar, à luz ou a temperaturas elevadas. Tal alteração de cor está relacionada a reações de auto-oxidação e condensações *in situ*, que degradam a pureza do composto e comprometem suas propriedades químicas e funcionais (Fang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2011; Iroegbu; Hlangothi, 2019, 2018).

A molécula de FuOH possui um grupo hidroxila ligado a um anel furânico, conferindo-lhe elevada polaridade, solubilidade e reatividade. Suas propriedades físico-químicas incluem ponto de fusão de 14,63 °C e ponto de ebulação de aproximadamente 170 °C à 1 atm. O composto é capaz de formar um azeótropo com água, contendo 80 % em massa de água e ponto de ebulação de 98,5 °C. Além disso, apresenta excelente solubilidade em solventes orgânicos como tetrahidrofurano, clorofórmio, éter, acetona e dimetilformamida (Iroegbu; Hlangothi, 2019).

O álcool furfurílico possui odor suave, similar ao de amêndoas, e sua volatilidade em temperatura ambiente é considerável. Devido à sua elevada reatividade, recomenda-se que seu

armazenamento seja realizado com medidas rigorosas de proteção, como o uso de frascos escuros, atmosfera inerte, controle de temperatura inferior a 5 °C e ausência de contaminantes ácidos. A falta dessas precauções pode acelerar processos de degradação química e perda de funcionalidade (Iroegbu; Hlangothi, 2019, 2018). A introdução de bases, como a n-butilamina, tem sido considerada uma estratégia eficaz para inibir a auto-oxidação, prolongando a vida útil do composto (Dunlop; Peters, 1953).

### **3.3.3 Aplicações industriais e tecnológicas**

Com cerca de 65 – 70 % do furfural global sendo destinado à sua produção, o álcool furfurílico é considerado o derivado mais importante desse intermediário oriundo da biomassa lignocelulósica (Delbecq *et al.*, 2018; Gandini; Lacerda, 2022; Iroegbu; Hlangothi, 2019). Suas propriedades físico-químicas, associadas à elevada reatividade, tornam-no um composto amplamente aplicado nos mais diversos setores industriais.

Historicamente, a *Quaker Oats Company* foi pioneira na produção industrial de FuOH, alcançando 99 % de conversão de furfural já em 1934 (Dunlop; Peters, 1953; Peters, 1936). Desde então, o composto tem sido amplamente utilizado na fabricação de resinas furânicas para fundição de metais, bem como na formulação de adesivos, polímeros, espumas e revestimentos (Zeitsch, 2000; Xu *et al.*, 2020; Pascault; Höfer; Fuertes, 2012).

Estudos recentes demonstram a eficiência do FuOH em adesivos de madeira ambientalmente amigáveis, como os sistemas derivados de glúten de trigo e proteínas de soja, que apresentam resistência à água e ausência de formaldeído (Chen *et al.*, 2023; Aladejana *et al.*, 2023).

Além de sua aplicação como agente ligante, o FuOH é um importante intermediário químico na síntese de diversos compostos de valor agregado, incluindo lisina, vitamina C, ácido levulínico, 2-metilfuran, 2-metiltetrahidrofurano, 1,2-pantanodiol e 1,5-pantanodiol (Weingarten *et al.*, 2011; Iroegbu; Hlangothi, 2019). No setor alimentício, é utilizado como aditivo aromatizante em diversos produtos da culinária ocidental e asiática, inclusive em fórmulas infantis.

### **3.3.4 Perspectivas de mercado e demanda potencial**

A crescente demanda por produtos de base renovável e não tóxicos tem impulsionado significativamente o interesse industrial pelo álcool furfurílico, especialmente como alternativa

a derivados petroquímicos na fabricação de resinas, plásticos e combustíveis. Nesse contexto, o FuOH consolida-se como um composto plataforma essencial dentro da lógica das biorrefinarias e da bioeconomia global (American Chemical Society, 2014).

Apesar de sua ampla aplicação, a rota industrial predominante para a produção de FuOH baseia-se em catalisadores contendo óxidos mistos de cobre e cromo (Cu – Cr), que operam em condições relativamente altas de pressão (3 MPa) e temperatura (403 – 473 K). Tais sistemas, além de apresentarem alta demanda energética, possuem sérios problemas ambientais, especialmente devido à toxicidade do cromo e à rápida desativação catalítica (Kabbour; Luque, 2020; Tang *et al.*, 2014). Por essa razão, pesquisas mais recentes vêm se dedicando ao desenvolvimento de rotas catalíticas mais sustentáveis e ambientalmente seguras.

Dentre as alternativas tecnológicas destacam-se: a hidrogenação seletiva utilizando metais não tóxicos, os processos de hidrogenação por transferência (Meerwein–Ponndorf–Verley) e os sistemas catalíticos bifuncionais do tipo *one-pot* (múltiplas etapas ocorrem em um único recipiente reacional), que possibilitam a conversão direta de xilose ou hidrolisados de biomassa lignocelulósica em FuOH (Fang *et al.*, 2022; An *et al.*, 2022).

Adicionalmente, o uso de microrganismos geneticamente modificados, como *Escherichia coli* e *Bacillus coagulans*, tem mostrado elevado potencial para a conversão de FUR em FuOH em processos bioquímicos integrados com etapas termoquímicas de desidratação (Li; Jia; Wang, 2016; Peters, 1936).

As perspectivas futuras também incluem o avanço de tecnologias emergentes como a fotocatálise heterogênea, nas quais o FuOH atua como doador de elétrons em reações de oxidação assistidas por luz. Esses sistemas têm sido explorados para a produção sustentável de H<sub>2</sub> a partir de substratos orgânicos e água, contribuindo para a mitigação de impactos ambientais e o desenvolvimento de soluções energéticas limpas (Shi *et al.*, 2023; Uekert; Kasap; Reisner, 2019; Banerjee *et al.*, 2022).

Dessa forma, a convergência entre viabilidade técnica, segurança ambiental e interesse industrial consolida o FuOH como um composto-chave no desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes. Sua obtenção a partir de matérias-primas renováveis e seu potencial de aplicação como intermediário em sínteses químicas valorizadas reforçam sua importância estratégica para a inovação em processos químicos sustentáveis. Além disso, sua versatilidade contribui diretamente para a estruturação de cadeias de valor baseadas em biomassa, promovendo maior integração entre setores produtivos e impulsionando a transição para uma economia circular e de baixo carbono.

### 3.4 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA POR TRANSFERÊNCIA MPV E CATALISADORES HETEROGÊNEOS

#### 3.4.1 Princípio e histórico da reação MPV

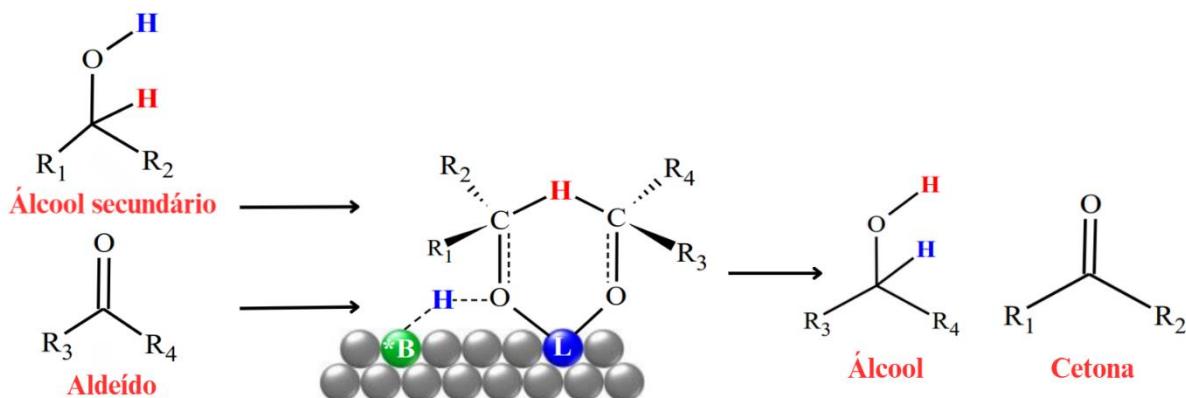
A hidrogenação catalítica por transferência, conhecida como reação MPV, é uma transformação clássica de redução de compostos carbonílicos que ocorre por meio da transferência de hidreto de um álcool para uma cetona ou aldeído, sem o uso de hidrogênio molecular. Essa reação foi descrita de forma independente por Meerwein e Schmidt em 1925, por Verley no mesmo ano e, posteriormente, por Ponndorf em 1926, tendo como base catalisadores homogêneos de alcóxidos de alumínio em etanol, com a consequente oxidação a acetaldeído (Meerwein; Schmidt, 1925; Verley, 1925; Ponndorf, 1926).

Na década de 1950, a reação foi estendida com sucesso ao uso de outros alcóxidos metálicos, como zircônio e terras raras (Radley; Sinha; Wardlaw, 1958; De Graauw *et al.*, 1994; Chuah *et al.*, 2006). A partir da década de 1990, uma nova fase se iniciou com o crescimento acelerado das pesquisas voltadas à aplicação de sistemas heterogêneos nas transferências por MPV, consolidando-se nas últimas décadas como um campo de interesse estratégico na química catalítica (Chuah *et al.*, 2006), sobretudo pela sua aplicação em química verde e valorização de biomassas.

No mecanismo de transferência de hidrogênio do tipo MPV, pode ocorrer a redução do furfural a álcool furfurílico utilizando isopropanol como doador de hidrogênio, sem a necessidade de gás H<sub>2</sub>. Esse processo se baseia na formação de um intermediário cíclico de seis membros que facilita a transferência concertada de hidrogênios entre os reagentes. Na superfície do catalisador heterogêneo, como óxidos metálicos (por exemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrO<sub>2</sub>), o grupo hidroxila do isopropanol se liga a um sítio básico de Brønsted (B), enquanto a carbonila do furfural coordena-se a um sítio ácido de Lewis (L).

Essa organização espacial permite a transferência de um hidreto (H<sup>-</sup>) do carbono α do isopropanol para o carbono eletrofílico do furfural, e simultaneamente de um próton (H<sup>+</sup>) para o oxigênio da carbonila, promovendo assim a formação do FuOH e a oxidação do isopropanol a acetona. A Figura 7 ilustra esse mecanismo, destacando a formação do ciclo de seis membros e o papel dos sítios ativos na superfície catalítica.

Figura 7 – Mecanismo com intermediário cíclico de seis membros em transferência MPV.



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Gilkey; Xu (2016), conforme adaptado por Silva (2021).

Esse mecanismo foi proposto por Jackman e Mills na década de 1940, e validado posteriormente por Doering e Young (Jackman; Mills, 1949; Doering; Young, 1950), sendo reforçado por estudos isotópicos posteriores tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos (Moulton *et al.*, 1961; Williams *et al.*, 1952), além de simulações computacionais (Cohen *et al.*, 2004; Boronat *et al.*, 2006).

A principal vantagem da MPV em relação à hidrogenação convencional com  $\text{H}_2$  está na eliminação do uso de gás pressurizado, o que resulta em maior segurança operacional. Além disso, a reação pode ser conduzida em fase líquida sob pressão atmosférica, com condições mais brandas de temperatura, utilizando álcoois comuns como solvente e reagente (Baráth, 2018; Chuah *et al.*, 2006). Contudo, destaca-se que o rendimento pode ser afetado por reações paralelas, especialmente em presença de materiais muito ácidos ou básicos, o que evidencia a importância da escolha adequada do catalisador (Ruiz; Jimenez-Sanchidrian, 2007; Miñambres; Čejka, 2014).

### 3.4.2 Doadores de hidrogênio em MPV

O sucesso da MPV está intimamente ligado à escolha do doador de hidrogênio, cuja função é fornecer um átomo de hidrogênio via transferência de hidreto ao grupo carbonila do substrato. Os álcoois são os doadores mais frequentemente empregados, com ênfase no isopropanol (2-propanol), que se destaca por sua disponibilidade comercial, baixo custo, ponto de ebulição adequado ( $82^\circ\text{C}$ ) e pelo fato de seu subproduto, a acetona, ser de baixa toxicidade e facilmente removido (Adkins *et al.*, 1949; Chuah *et al.*, 2006).

Em geral, álcoois secundários são preferíveis aos primários devido ao efeito indutivo, que facilita a abstração do hidreto. O uso de metanol, etanol, 2-butanol, glicerol e até formiato também tem sido estudado, apresentando diferentes impactos sobre a seletividade, taxa de conversão e estabilidade do sistema (Aboo *et al.*, 2018; Bui *et al.*, 2013; Panagiotopoulou; Vlachos, 2014; Dijkmans *et al.*, 2016). A escolha do doador deve levar em conta, além da disponibilidade e reatividade, a estabilidade térmica, a afinidade com o catalisador, o equilíbrio redox da reação e a minimização da formação de subprodutos.

É importante destacar que em muitos estudos o isopropanol é utilizado tanto como solvente quanto como reagente. Em condições padrão, a reação é conduzida à temperatura de ebulação do álcool, mas em sistemas fechados, com aquecimento além desse ponto, o vapor do solvente cria uma pressão autógena, o que pode influenciar positivamente na cinética da reação (Chuah *et al.*, 2006).

### **3.4.3 Catalisadores heterogêneos para MPV**

Os catalisadores heterogêneos empregados na MPV podem ser agrupados em três grandes classes: óxidos metálicos, zeólitas e materiais mesoporosos. Dentro os óxidos, destacam-se alumina, zircônia e magnésia, que foram as primeiras superfícies estudadas em substituição aos sistemas homogêneos clássicos. A alumina apresenta excelente atividade quando sua acidez está dentro de um intervalo ideal, pois materiais excessivamente ácidos promovem reações secundárias, como desidratação. Já a basicidade da magnésia favorece a abstração do hidrogênio da hidroxila do álcool doador, desempenhando um papel crucial na formação do alcóxido intermediário (Chuah *et al.*, 2006; Ruiz; Jimenez-Sanchidrian, 2007; Heidari *et al.*, 2009).

A zircônia, por sua vez, tem se mostrado um dos suportes mais eficazes, devido à sua natureza anfotérica, que permite a coexistência de sítios ácidos e básicos em sua superfície. Estudos recentes propõem que o par ácido-base presente na superfície do catalisador é determinante na formação do estado de transição cíclico de seis membros que caracteriza a MPV (Wang; Astruc, 2015). No entanto, o desempenho da zircônia pode ser afetado por parâmetros como temperatura de calcinação, que pode levar à perda de atividade, embora as causas precisas dessa desativação ainda não estejam completamente compreendidas (Chuah *et al.*, 2006).

Zeólitas contendo metais tetravalentes, como estanho (Sn), zircônio (Zr), háfnio (Hf) e titânio (Ti), incorporados em sua estrutura, especialmente do tipo  $\beta$ , têm se destacado na

MPV, oferecendo alta seletividade e estabilidade térmica (Corma *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 2014). A substituição isomórfica nesses materiais resulta em sítios ácidos de Lewis eficazes, capazes de coordenar os substratos e mediar a transferência de hidreto. Embora sua microporosidade favoreça seletividade, ela também impõe limitações difusionais para moléculas maiores, o que tem motivado estratégias de modificação textural como dessilicalização e geração de mesoporos (Groen *et al.*, 2005; Verboekend; Pérez-Ramírez, 2011).

Os materiais mesoporosos, como as sílicas modificadas com estanho ou zircônio, apresentam maior acessibilidade aos sítios ativos devido à estrutura porosa aberta, mas, por si só, tendem a apresentar baixa atividade catalítica. Por isso, são comumente empregados como suportes para espécies ativas dispersas (Karatas; Oksal; Karatas, 2017; Conrad *et al.*, 2015). Mais recentemente, materiais inovadores como estruturas metalorgânicas (MOFs) e microreatores monolíticos de sílica têm sido aplicados na MPV, oferecendo oportunidades de modular propriedades estruturais e eletrônicas de maneira mais precisa (Lin *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2020).

### **3.4.4 Métodos de preparo e impregnação**

A síntese e modificação de catalisadores heterogêneos para a MPV envolvem diferentes estratégias, que afetam diretamente a atividade e seletividade do material. A impregnação úmida é uma das técnicas mais simples e amplamente utilizadas para depositar metais ativos sobre suportes como sílica ou alumina. Já a síntese hidrotérmica é comum para zeólitas, especialmente na substituição isomórfica de átomos de silício por metais tetravalentes, como estanho ( $\text{Sn}^{4+}$ ), zircônio ( $\text{Zr}^{4+}$ ) e hafnio ( $\text{Hf}^{4+}$ ), criando sítios de Lewis bem definidos.

Nesses sistemas, a produção seletiva de um composto específico requer controle rigoroso sobre a estrutura do catalisador, já que a presença de múltiplos sítios ativos podem favorecer rotas paralelas indesejadas, reduzindo a eficiência do processo. A complexidade das reações envolvidas demanda, portanto, alta seletividade para evitar a formação de subprodutos e maximizar o rendimento da rota desejada.

Contudo, esse método pode apresentar limitações, como longos tempos de síntese e a necessidade de agentes agressivos como HF (ácido fluorídrico), além de dificuldades na incorporação eficiente dos metais. Por isso, métodos pós-síntese, como o tratamento ácido para gerar vacâncias do tipo T, têm sido adotados para facilitar a ancoragem de cátions metálicos (Dijkmans *et al.*, 2013; Sushkevich; Ivanova, 2016).

A dessilicalização alcalina tem se destacado como uma estratégia eficaz, rápida e econômica para introduzir mesoporosidade em zeólitas, aumentando a acessibilidade aos sítios ativos (Groen *et al.*, 2005). Já nos óxidos metálicos, a temperatura de calcinação exerce grande influência sobre a cristalinidade e a acidez da superfície, sendo necessário determinar a faixa ideal para manter a estabilidade e atividade catalítica (Chuah *et al.*, 2006; Ruiz; Jimenez-Sanchidrian, 2007).

### **3.4.5 Caracterização de catalisadores**

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos empregados na reação de MPV é um passo fundamental para correlacionar suas propriedades estruturais, morfológicas, texturais e ácido-base com o desempenho catalítico. Diversas técnicas analíticas são utilizadas de forma complementar para fornecer um panorama completo do material.

A difração de raios X (DRX) é empregada para determinar a cristalinidade e a estrutura de fase dos sólidos, sendo capaz de identificar materiais amorfos, semicristalinos ou com diferentes polimorfos ativos. Alterações nos picos de difração podem indicar inserção de cátions metálicos na rede do suporte ou formação de novas fases metálicas (Chuah *et al.*, 2006; Ertl; Knözinger; Schüth, 2008).

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite identificar grupos funcionais superficiais e investigar interações ácido-base em materiais sólidos, especialmente por meio de sondas como a piridina e a amônia. A presença de bandas características pode revelar sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted e suas intensidades relativas (Erlt; Knözinger; Schüth, 2008).

A análise textural por adsorção de N<sub>2</sub>, utilizando os modelos BET (Brunauer–Emmett–Teller) e BJH (Barrett–Joyner–Halenda), fornece dados quantitativos sobre área superficial específica, volume total de poros e sua distribuição, aspectos críticos para reações em fase líquida como a MPV, onde a difusão de reagentes em suportes porosos influencia diretamente na eficiência do processo (Groen *et al.*, 2005; Verboekend; Pérez-Ramírez, 2011).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para examinar a morfologia, o tamanho e a dispersão de partículas metálicas ou suportes catalíticos. Imagens obtidas podem indicar aglomeração, sinterização ou distribuição homogênea das fases ativas. Quando combinada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), permite análise elementar qualitativa e semiquantitativa da superfície.

A caracterização ácido-base é particularmente relevante em sistemas MPV, nos quais

a presença de sítios de Lewis desempenha papel central no mecanismo da reação. Técnicas de dessorção programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) ou de dióxido de carbono (TPD-CO<sub>2</sub>) são amplamente utilizadas para quantificar a densidade e força dos sítios ácidos e básicos, respectivamente. Curvas de dessorção com múltiplos picos indicam uma distribuição de energias de adsorção, refletindo diferentes tipos de sítios ativos (Erlt; Knözinger; Schüth, 2008).

Essas ferramentas, em conjunto, permitem entender a relação entre estrutura, textura, acidez e atividade catalítica dos materiais empregados na MPV. A escolha e combinação adequada de técnicas depende do tipo de catalisador avaliado, como óxidos, zeólitas, MOFs (estruturas metal-orgânicas) e sílicas mesoporosas, além das hipóteses que se pretende testar, como influência da modificação textural, dispersão de fases metálicas, ou acessibilidade a sítios ativos.

### 3.5 ARGILA COMO CATALISADOR ORGÂNICO: CARACTERIZAÇÃO E BENEFÍCIOS

#### 3.5.1 Propriedades intrínsecas da argila

As argilas são materiais naturais formados por substâncias terrosas provenientes do intemperismo, ação hidrotérmica ou sedimentação em ambientes fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos, com partículas de granulometria inferior a 2 µm e comportamento plasticamente moldável em presença de água (Santos, 1989). Quimicamente, são constituídas majoritariamente por aluminossilicatos, compostos por partículas cristalinas microscópicas denominadas argilominerais (Coelho; Santos, 2007).

Esses argilominerais são silicatos hidratados de estrutura lamelar (filossilicatos) ou fibrosa, formados por camadas de tetraedros de óxido de silício intercaladas com camadas octaédricas contendo cátions como alumínio (Al<sup>3+</sup>), ferro (Fe<sup>3+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>), titânio (Ti<sup>4+</sup>), entre outros, frequentemente com substituições isomórficas que geram desequilíbrios de carga e resultam em propriedades como troca catiônica (Santos, 1989; Coelho; Santos, 2007). Além dos elementos estruturais, a presença de cátions alcalinos e alcalino-terrosos como sódio (Na<sup>+</sup>), potássio (K<sup>+</sup>), cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e magnésio (Mg<sup>2+</sup>) contribui para o comportamento adsortivo e catalítico (Santos, 1989).

As argilas podem ser classificadas estruturalmente conforme a proporção entre camadas tetraédricas e octaédricas. As mais comuns incluem as caulinitas (1:1), montmorilonitas e vermiculitas (2:1 expansivas), ilitas (2:1 não expansivas), cloritas (camadas

mistas) e estruturas em cadeia como a paligorsquita e a sepiolita (Santos, 1989). Tais estruturas influenciam propriedades fundamentais como a distância interplanar, acidez da superfície, capacidade de intercalação e reatividade.

A montmorilonita, o principal argilomineral da classe das esmectitas, destaca-se pela elevada área superficial, estrutura lamelar expansível e grande número de sítios ativos, sendo constituída por placas de até 2 µm, com substituições isomórficas de silício (Si) por alumínio (Al) e de alumínio (Al) por magnésio (Mg) ou ferro (Fe), o que promove um significativo desequilíbrio de carga compensado por cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (Díaz; Santos, 2001; Murray, 2000; Siguín *et al.*, 1994). Esses cátions podem ser substituídos por outros íons ativos, conferindo à estrutura alta capacidade de troca iônica e acidez significativa, essencial para reações catalíticas (Menezes *et al.*, 2009; Murray, 2000).

Já a caulinita apresenta estrutura 1:1 formada por uma folha tetraédrica de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e uma octaédrica de hidróxido de alumínio ( $\text{Al(OH)}_3$ ), sem substituições isomórficas, o que lhe confere uma estrutura eletricamente neutra e menor acidez superficial (Santos, 1989; Coelho; Santos, 2007; Araújo *et al.*, 2006). Apesar disso, pode ser funcionalizada quimicamente para ampliar sua aplicabilidade em processos catalíticos e adsortivos (Maia *et al.*, 2007).

A formação geológica dessas argilas depende de variáveis como a mineralogia da rocha-mãe, clima, drenagem e tempo geológico. De modo geral, em ambientes de drenagem lenta, formam-se esmectitas (montmorilonitas), enquanto em ambientes de drenagem rápida e forte lixiviação de potássio, forma-se caulinita (Santos, 1989).

### **3.5.2 Tratamentos de lixiviação ácida e básica**

A ativação química das argilas, especialmente por meio de tratamentos com ácidos minerais fortes como ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), é uma estratégia consolidada para potencializar sua aplicação em catálise e adsorção. Esses tratamentos promovem a dissolução de impurezas, como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a substituição de cátions estruturais por íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e a extração de metais como magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) das folhas octaédricas, o que modifica profundamente a estrutura e as propriedades superficiais do sólido (Araújo *et al.*, 2006; Chitnis; Sharma, 1997; Mendioroz; Pajares, 1987).

Em geral, o aumento da acidez do meio promove a destruição parcial da camada octaédrica, criando vacâncias e aumentando o número de sítios ácidos, especialmente de Lewis

(Kumar; Jasra; Bhat, 1995; Mendioroz; Pajares, 1987). A área superficial (medida por BET) também aumenta até um valor máximo, após o qual o ataque excessivo leva à colapsação estrutural e amorfização da sílica, reduzindo a eficiência do material (Díaz; Santos, 2001; Baraúna, 2006; Zwietering, 1958).

Temperaturas em torno de 90 a 100 °C e o controle da razão ácido/argila, tempo de tratamento e velocidade de agitação são determinantes para otimizar a ativação (Díaz; Santos, 2001; Baraúna, 2006; Zwietering, 1958). Enquanto as esmectitas, como as montmorilonitas, já possuem alta área superficial e acidez natural, a ativação ácida permite elevar essas propriedades a níveis ainda mais eficazes, sendo possível atingir áreas específicas de até 120 m<sup>2</sup>/g e altos valores de capacidade adsorptiva sem destruir totalmente a estrutura lamelar (Díaz; Santos, 2001; Chitnis; Sharma, 1997; Belver; Muñoz; Vicente, 2002; Balci, 1999).

A lixiviação básica em argilas atua conceitualmente pela remoção seletiva de átomos de silício em meio alcalino, o que gera vacâncias na rede tectônica e origina mesoporos intracristalinos. Essas vacâncias, frequentemente denominadas “vacâncias T”, propiciam a formação de “ninhos” de silanol na superfície da argila, fundamentais para a posterior incorporação de cátions metálicos em estratégias pós-síntese (Groen *et al.*, 2005; Tao *et al.*, 2006; Mintova; Čejka, 2007; Xiao; Meng, 2011). A extensão dessa dessilicalização depende da razão Si/Al no material e das condições do tratamento, de modo que faixas ótimas de composição promovem geração controlada de mesoporos sem comprometer a cristalinidade nem o perfil de acidez do sólido (Groen; Pérez-Ramírez, 2010; Serrano; Escola; Pizarro, 2013).

Quando combinada aos tratamentos ácidos, que removem alumínio estrutural e aumentam o número de sítios ácidos de Lewis, a lixiviação básica permite um ajuste fino da textura e da acidez das argilas. A ativação ácida promove extração de Al<sup>3+</sup> e criação de vacâncias na camada octaédrica, enquanto a dessilicalização alcalina amplia a porosidade mesoporosa. Ambas as etapas, complementares, favorecem o aumento da área superficial e a modulação do perfil ácido, essenciais para aplicações catalíticas e de adsorção em argilas modificadas (Groen; Pérez-Ramírez, 2010; Xiao; Meng, 2011; Serrano; Escola; Pizarro, 2013). Dessa forma, entende-se que a sinergia entre lixiviação ácida e básica constitui uma rota eficiente para obter argilas com mesoporosidade controlada e sítios ácidos distribuídos de maneira ideal.

### **3.5.3 Impregnação de metais de transição em argilas**

A introdução de metais de transição como zircônio (Zr) e háfnio (Hf) nas argilas

ativadas é uma etapa crucial para conferir ao catalisador as propriedades necessárias para reações ácido-base específicas, como a hidrogenação por transferência (MPV). Esses metais são capazes de criar novos sítios ácidos de Lewis, aumentar a estabilidade térmica do material e melhorar a seletividade da reação catalítica.

O processo de impregnação geralmente ocorre por métodos de impregnação úmida incipiente, troca iônica ou coprecipitação, sendo influenciado pela área superficial disponível, pela carga da superfície e pela afinidade dos cátions metálicos com os grupos funcionais presentes no suporte (Foletto; Kuhnen; José, 2000; Díaz; Santos, 2001). A escolha do precursor (como cloretos ou nitratos) e o controle de parâmetros como pH, tempo e temperatura de calcinação são fundamentais para garantir boa dispersão e evitar aglomeração ou sinérese.

Os sítios metálicos resultantes, ancorados de forma eficaz às camadas ou às vacâncias formadas no processo de ativação, desempenham papel essencial na adsorção do doador de hidrogênio e na ativação do furfural, otimizando a eficiência catalítica do sistema.

### **3.5.4 Caracterização específica de argilas modificadas**

A caracterização das argilas e zeólitas modificadas é essencial para entender suas propriedades estruturais, químicas e adsorptivas. A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas para identificar os argilominerais presentes, verificar a ordem estrutural e acompanhar modificações após tratamentos químicos. A análise é sensível à distância interplanar basal e pode ser aplicada em lâminas orientadas tratadas com etilenoglicol ou glicerol, permitindo diferenciar montmorilonitas, caulinitas, cloritas e interestratificadas (Santos, 1989; Albers *et al.*, 2002).

A técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) constitui-se como um método robusto e altamente sensível para a determinação quantitativa da composição elementar de amostras, em especial no que tange à análise de seus constituintes na forma de óxidos, tais como dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), trióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), trióxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e demais espécies análogas.

Esses procedimentos analíticos revelam-se absolutamente indispensáveis quando se objetiva monitorar de maneira precisa a remoção ou, alternativamente, a retenção de elementos inorgânicos após a aplicação de protocolos de tratamento ácido, permitindo avaliar com exatidão as alterações compostionais resultantes desses processos de modificação química (Santos, 1989).

De modo complementar, as técnicas de análise térmica, incluindo Termogravimetria

Analítica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), oferecem suporte na elucidação de fases cristalinas, avaliação da estabilidade frente a variações térmicas, identificação de processos de desidroxilação, decomposição de contaminantes e alterações na estrutura mineralógica provenientes de procedimentos de impregnação ou ativação (Skoog, 2002).

A quantificação da acidez superficial é efetuada por meio da adsorção de compostos de caráter básico, comumente amônia ou piridina, seguida de mensuração por Termogravimetria Analítica (TGA), ou ainda por métodos titulométricos que empregam indicadores de Hammett para avaliar as distribuições de força ácida (Kumar; Jasra; Bhat, 1995). Essa caracterização reveste-se de importância fundamental para elucidar o potencial catalítico de argilas modificadas, sobretudo em processos mediados por interações ácido-base, como exemplificado na reação de Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV).

### **3.5.5 Vantagens do catalisador de argila**

A aplicação de argilas enquanto suporte catalítico proporciona diversas vantagens de ordem técnico-econômica e ambiental. Trata-se de um recurso naturalmente abundante e de baixo custo, cujas propriedades podem sermeticulosamente ajustadas por meio de procedimentos físico-químicos, além de prescindir da incorporação de metais tóxicos, como aqueles utilizados em catalisadores à base de cromo.

As argilas ativadas manifestam elevada superfície específica, arquitetura lamelar robusta, notável capacidade de troca iônica e acidez modulável, atributos que as tornam materiais promissores para aplicações catalíticas. Essas propriedades físicas e químicas favorecem a ancoragem controlada de espécies metálicas, permitindo sua funcionalização com elementos como zircônio (Zr) e hâfnio (Hf), o que resulta na formação de catalisadores heterogêneos com alta atividade, estabilidade térmica e seletividade. Tais materiais, além de apresentarem comportamento versátil frente a diferentes condições reacionais, alinharam-se às exigências de processos sustentáveis, oferecendo rotas mais eficientes e ambientalmente seguras para a conversão de biomassa e derivados.

Adicionalmente, a compatibilidade biológica, a facilidade na separação da fase líquida e a possibilidade de reutilização em múltiplos ciclos catalíticos conferem a essas argilas o perfil ideal para processos sustentáveis. A sinergia com solventes verdes e seu emprego em reações derivadas de biomassa, a exemplo da conversão de furfural, consolidam as argilas modificadas como ferramentas promissoras na evolução rumo a uma química mais limpa e

circular (Chitnis; Sharma, 1997; Díaz; Santos, 2001; Murray, 2000; Mendioroz; Pajares, 1987).

### 3.6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS NA ENGENHARIA QUÍMICA

#### 3.6.1 Panorama e fundamentos da simulação de processos

A simulação computacional tornou-se uma ferramenta fundamental no desenvolvimento, otimização e controle de processos na engenharia química, sendo utilizada tanto em ambientes industriais quanto acadêmicos (Friedler *et al.*, 2019; Patience, 2018). Softwares como Aspen Plus, HYSYS, PRO/II e CHEMCAD permitem a modelagem de operações unitárias, reações, equilíbrios de fases, análise energética e dimensionamento de equipamentos (Patience, 2018; Van Eck e Waltman, 2010). Esses simuladores resolvem sistemas complexos de equações algébricas ou diferenciais-algébricas, por meio de métodos numéricos como Newton-Raphson, Broyden, Regula-Falsi e ponto fixo (Buzzi-Ferraris e Manenti, 2013; Qyyum *et al.*, 2018).

Além dos fundamentos matemáticos, há diferentes estratégias para estruturar a resolução computacional de fluxogramas de processo. As abordagens Sequential Modular (SM), Equation-Oriented (EO) e Simultaneous Modular variam em complexidade e robustez, sendo aplicadas conforme o nível de reciclos ou a necessidade de otimização global (Dimian *et al.*, 2019).

#### 3.6.2 Automação e customização de simulações

Embora os simuladores possuam interfaces robustas, muitas aplicações exigem maior flexibilidade e personalização. A automação via integração com softwares externos, como Excel-VBA, permite acessar objetos internos dos simuladores, automatizando o envio e coleta de dados, o ajuste de parâmetros e a execução repetitiva de cenários (Luo *et al.*, 2019; Pasha; Zaini; Mohd Shariff, 2017). Essa abordagem tem sido aplicada com sucesso em processos como reforma catalítica, produção de hidrogênio e separações envolvendo líquidos iônicos (Bayoumy; El-Marsafy; Ahmed, 2020; Puig-Gamero *et al.*, 2018).

No contexto educacional, a automação também se mostra relevante, pois estimula o entendimento de modelos matemáticos, a lógica computacional e o raciocínio algorítmico. Estudos demonstram que estudantes expostos a atividades de automação compreendem melhor o funcionamento dos simuladores e conseguem transferir esse conhecimento para contextos práticos mais amplos (Borreguero *et al.*, 2019).

### 3.6.3 Aplicações no ensino de engenharia química

A simulação de processos tem sido amplamente adotada como uma alternativa ou complemento às práticas laboratoriais tradicionais, especialmente em cursos que enfrentam limitações de infraestrutura. A incorporação do software CHEMCAD ao curso de Termodinâmica Química demonstrou-se eficaz para reforçar a aprendizagem, promover o raciocínio crítico e aproximar os estudantes das práticas industriais (Kontogeorgis *et al.*, 2021).

A utilização da simulação computacional possibilita aos estudantes a construção e interpretação de diagramas de fases, a aplicação de modelos termodinâmicos, a validação de dados experimentais e a simulação de sistemas azeotrópicos, promovendo a compreensão de conceitos fundamentais em equilíbrio de fases (Rahman *et al.*, 2013; Moodley, 2020). Essa abordagem também contribui para o desenvolvimento de competências como autonomia, tomada de decisão e trabalho colaborativo, que favorece a progressão do aprendizado em níveis cognitivos mais elevados (Biggs e Tang, 2011).

Entretanto, alguns desafios técnicos podem ser identificados, como a lentidão dos equipamentos computacionais, o número limitado de licenças disponíveis para uso dos softwares e dificuldades iniciais na integração entre teoria e prática. Tais limitações podem ser minimizadas por meio de planejamento pedagógico adequado, suporte ao estudante e utilização de metodologias ativas de ensino (Domingues *et al.*, 2010; Sze-yeng e Hussain, 2010).

Apesar da ampla quantidade de estudos relacionados à simulação de processos e à conversão de biomassa, não foram encontrados, até o momento, trabalhos que abordem de forma específica o processo investigado neste estudo, com as mesmas condições reacionais, reagentes e objetivos. A literatura existente concentra-se majoritariamente em metodologias aplicadas a outros produtos ou rotas catalíticas distintas, o que limita a possibilidade de comparação direta. Essa lacuna evidencia a originalidade da presente proposta e fundamenta a necessidade de uma investigação própria, com base nas variáveis escolhidas e nos objetivos definidos. Nesse contexto, a metodologia adotada neste trabalho foi estruturada de modo a explorar esse cenário pouco abordado na literatura, buscando contribuir com novos dados e perspectivas para a área.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 ORIGEM E PREPARAÇÃO DA ARGILA

A primeira etapa do trabalho consistiu na seleção e caracterização do material catalítico utilizado: uma argila natural (Figura 8), previamente estudada por Figueiredo (2010) e cedida por um laboratório de pesquisa do CCET em 2023. Esta amostra é classificada como um material misto com alto teor de areia, coletada originalmente no município de Grajaú, no estado do Maranhão, Brasil ( $06^{\circ}08'18''$  S;  $46^{\circ}52'16''$  W). Desde a conclusão do estudo de origem, realizado por Figueiredo (2010), a amostra vinha sendo armazenada em uma sacola de papel pardo, sem controle específico de umidade ou temperatura, em ambiente fechado dentro do laboratório.

Figura 8 – Estado bruto da argila utilizada.



Fonte: Próprio Autor (2023).

A composição química, determinada por fluorescência de raios X no estudo realizado por Figueiredo (2010), está contemplada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química da argila inicial.

Componente	Percentual (%)
Óxido de ferro	68,52
Óxido de silício	10,56
Óxido de titânio	6,20
Óxido de potássio	5,84
Óxido de cálcio	3,23
Óxido de zircônio	2,02

Óxido de alumínio	1,12
Fonte: Figueiredo (2010).	

A razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de 9,43, indicando características típicas de uma argila com baixa acidez de Brønsted e maior conteúdo de sítios de Lewis. A área superficial específica foi determinada pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller), apresentando valor de 84,53  $\text{m}^2/\text{g}$ , enquanto a acidez total da superfície foi de 0,89  $\text{mmol/g}$ , ambas obtidas por Figueiredo (2010), os quais são parâmetros considerados satisfatórios para uso em processos catalíticos heterogêneos.

Antes de qualquer modificação química, a amostra foi submetida a um pré-tratamento físico no Laboratório de Engenharia de Processos Químicos e Biotecnológicos (LEPQBio) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), com o objetivo de homogeneizar sua granulometria. Para isso, a argila foi cuidadosamente macerada em almofariz cerâmico e, em seguida, peneirada utilizando uma peneira de análise granulométrica modelo Laboratory Teste Sieve (Inox 8" x 2", abertura de 250  $\mu\text{m}$ , malha 60 mesh), da empresa Brominox Telas Metálicas e Sintéticas Ltda. Esse procedimento permitiu a padronização do tamanho de partículas, garantindo maior reproduzibilidade nas etapas subsequentes de ativação e uso catalítico.

#### 4.2 TRATAMENTO ÁCIDO DA ARGILA

Visando aumentar a área superficial específica e a acidez da argila, parâmetros diretamente relacionados ao seu desempenho como catalisador heterogêneo, procedeu-se à ativação ácida da amostra previamente peneirada. A escolha das condições operacionais foi baseada no protocolo proposto por Figueiredo (2010), previamente validado para argilas naturais do tipo utilizado neste estudo.

A argila peneirada (150 g) foi transferida para um frasco reagente graduado com fechamento do tipo rosca e volume de 500 mL. Em seguida, foram adicionados 250 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , preparada a partir de ácido clorídrico grau P.A. (puro para análise) da marca Impex, com pureza de 37 %, densidade de  $1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e concentração  $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A massa de  $\text{HCl}$  concentrado necessária para preparar essa solução foi calculada com base na Equações (1) e (2).

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \rightarrow V_1 = \frac{3 \text{ mol.} L^{-1} \times 0,250 \text{ L}}{12 \text{ mol.} L^{-1}} = 0,0625 \text{ L} = 62,5 \text{ mL} \quad (1)$$

$$62,5 \text{ mL de HCl} \times 1,19 \text{ g.} mL^{-1} = 74,375 \text{ g de HCl} \quad (2)$$

Assim, pesou-se aproximadamente 74,375 g de HCl concentrado, diluído em água destilada até completar 250 mL.

O frasco contendo a argila e a solução foi então colocado dentro de um béquer de 1 litro contendo óleo de soja, que funcionou como banho térmico. O óleo atua como um meio de aquecimento uniforme e com capacidade de manter a temperatura constante, evitando evaporação significativa do solvente e permitindo melhor controle térmico em comparação com banho-maria.

Para garantir a agitação contínua do sistema durante o tratamento ácido, foi adicionada uma barra cilíndrica lisa, 8 mm × 40 mm, e o conjunto foi posicionado sobre um agitador magnético com aquecimento (marca Fisatom, modelo 752A, faixa de temperatura até 300 °C) (Figura 9). A pressão foi mantida autógena e a temperatura do sistema foi monitorada com um termômetro capilar de vidro, graduado e de leitura direta, estabilizando-se em 90 °C, e o tempo total de tratamento ácido foi de 2 horas.

Figura 9 – Montagem do tratamento ácido da argila em banho de óleo.

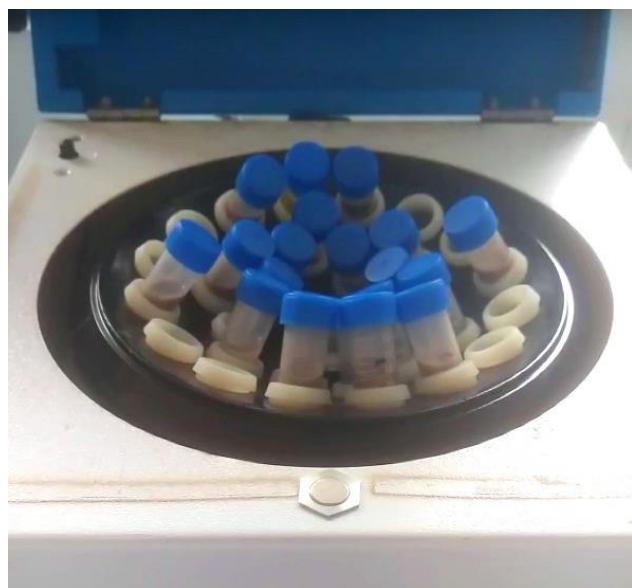


Fonte: Imagem gerada por IA (2025).

Encerrado o tempo de reação, o frasco foi retirado do banho de óleo e resfriado em água corrente. Em seguida, o conteúdo argiloso, já na forma de pasta argilosa (ou “lama”), foi

cuidadosamente transferido para um béquer de 500 mL e homogeneizado com auxílio de um bastão de vidro. A mistura foi então fracionada igualmente em tubos cônicos com tampa rosqueável (15 mL) apropriados para centrifugação, com o uso de balança analítica Urano UA220, garantindo que todos os recipientes tivessem a mesma massa de aproximadamente 13 g. Esses frascos foram organizados em pares simétricos dentro da centrífuga Benfer modelo BMC, série BF 15.274 (Figura 10), o que é necessário para equilibrar mecanicamente o sistema e evitar vibrações ou danos ao equipamento.

Figura 10 – Disposição dos tubos na centrífuga Benfer BMC para centrifugação.



Fonte: Próprio Autor (2023).

A fase líquida sobrenadante foi removida e encaminhada a um béquer especificamente reservado para o descarte de efluentes ácidos, enquanto o resíduo sólido remanescente em cada frasco foi recoberto por um volume equivalente de água destilada. Em seguida, procedeu-se à agitação manual dos frascos, assegurando a homogeneização do conteúdo, e a amostra foi centrifugada novamente, sob as condições experimentais previamente estabelecidas. Este ciclo de lavagem, envolvendo adição de água destilada, agitação e centrifugação, foi reiterado tantas vezes quanto se mostrou necessário até que o líquido sobrenadante atingisse um pH próximo à neutralidade, isto é, aproximadamente 7, conforme verificado por meio de tiras indicadoras de pH (Kasvi).

Concluído o procedimento de lavagem, a fração sólida resultante (argila ativada) foi transferida cuidadosamente para um béquer limpo; simultaneamente, os resíduos aderidos às paredes internas dos frascos foram recolhidos com auxílio de papel de filtro qualitativo (marca

Unifil) e também direcionados ao mesmo bêquer para posterior secagem (Figura 11). A etapa de secagem foi realizada em uma estufa (modelo Limatec) provida de controle manual de temperatura, mantida estável a 110 °C ao longo de 24 horas, com monitoramento constante da temperatura por intermédio de um termômetro externo (Incoterm), garantindo, assim, a completa remoção de umidade da amostra.

Figura 11 – Argila em fase de secagem na estufa.



Fonte: Próprio Autor (2023).

Simultaneamente, a solução residual ácida foi submetida a neutralização com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) grau P.A em forma de microesferas, em sistema controlado, monitorando o pH com auxílio de um pHmetro (Quimis). Esse procedimento é essencial para garantir o descarte ambientalmente seguro dos resíduos gerados, neutralizando o potencial corrosivo do ácido clorídrico.

Após a secagem, ainda no LEPQBio da UFMA, a argila ativada foi rapidamente macerada em almofariz cerâmico, embalada em saco plástico com fecho hermético (*ziplock*) transparente, devidamente etiquetado com informações da etapa do processo, sendo também armazenada uma alíquota em microtubo tipo *Eppendorf* de 2 mL, feito em polipropileno autoclavável para análises posteriores.

#### 4.3 TRATAMENTO BÁSICO DA ARGILA

Após a ativação ácida, procedeu-se ao tratamento básico da argila, etapa recomendada para modificação seletiva da estrutura dos materiais aluminosilicatos com o objetivo de

ampliar a acessibilidade de sítios ativos e favorecer a geração de mesoporos. Essa estratégia, baseada na dessilicalização controlada, promove o aumento da porosidade e da dispersão superficial de átomos de alumínio, podendo gerar estruturas ocas com elevado desempenho catalítico, como proposto por Groen *et al.* (2005).

Para esta etapa, foram pesadas 10 g da argila já ativada e completamente seca, que foram transferidas para um frasco de polipropileno com tampa, contendo 300 mL de uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . O sistema pode ser visualizado na Figura 12, e é importante ressaltar que a imagem foi registrada antes de tampar o recipiente e prender o termômetro na garra.

Figura 12 – Recipiente com solução básica em banho de óleo.



Fonte: Próprio Autor (2023).

Essa solução foi preparada com o mesmo reagente utilizado anteriormente na neutralização, ou seja,  $\text{NaOH}$ , grau P.A, em forma de microesferas com pureza mínima de 99% e massa molar de  $40,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A massa de  $\text{NaOH}$  necessária para a preparação foi calculada com base na Equação (3).

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \rightarrow V_1 = \frac{0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,3 \text{ L}}{\frac{99 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol}}{40 \text{ g}}} = \frac{0,09 \text{ mol}}{0,02475 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}} = 3,64 \text{ g} \quad (3)$$

A massa de 3,64 g de NaOH foi pesada em balança analítica e dissolvida em água destilada suficiente para completar o volume final de 300 mL.

A mistura de argila e solução básica foi submetida a agitação contínua com auxílio de uma barra magnética, posicionada sobre um agitador magnético com aquecimento e inserida em banho de óleo de soja conforme descrito anteriormente (Figura 12), responsável por manter o aquecimento indireto do sistema. O banho foi conduzido sob pressão autógena, a temperatura foi mantida em 75 °C, sendo monitorada durante todo o processo com um termômetro de vidro, e a reação foi mantida por 1 hora.

Encerrado o tempo de tratamento, o frasco foi retirado do banho e resfriado em água corrente. Em seguida, o conteúdo foi redistribuído cuidadosamente em frascos apropriados para centrifugação de 15 mL, os frascos foram organizados de forma simétrica na centrífuga operando durante 4 minutos. Após a centrifugação, a fase líquida sobrenadante foi retirada e transferida para um bêquer de resíduos. A fração sólida restante recebeu novo volume de água destilada, sendo agitada manualmente e submetida novamente à centrifugação. Esse processo de lavagem foi repetido até que o pH do líquido sobrenadante atingisse valor próximo a 7, confirmado com fita indicadora de pH.

A fração sólida obtida foi transferida para um bêquer, e eventuais resíduos aderidos às paredes dos frascos foram adicionados a um papel de filtro. Todo o material foi levado à estufa à temperatura constante de 110 °C por aproximadamente 24 horas. A secagem foi monitorada com termômetro externo. Após a secagem, a argila tratada foi rapidamente macerada e acondicionada em tubos do tipo *Eppendorf*, devidamente etiquetados para armazenamento.

A solução residual básica foi cuidadosamente neutralizada com ácido clorídrico (HCl) grau P.A., sob controle de pH realizado com pHmetro. A correta neutralização dos resíduos é indispensável para garantir o descarte seguro, evitando riscos de corrosão e impactos ambientais.

#### 4.4 CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após os tratamentos químicos, foi realizada a etapa de calcinação térmica com o objetivo de remover compostos orgânicos residuais, estabilizar a estrutura superficial da argila e promover eventuais reorganizações cristalinas que possam influenciar sua atividade catalítica. Para isso, foram preparadas quatro amostras distintas. Na Figura 13, observa-se a argila original sem nenhum tratamento, a argila submetida exclusivamente ao tratamento

ácido, a argila submetida sequencialmente aos tratamentos ácido e básico e, por fim, o óxido de zircônio, que também foi utilizado como catalisador no presente estudo.

Figura 13 – Amostras separadas para análise: (i) argila original sem nenhum tratamento, (ii) argila submetida exclusivamente ao tratamento ácido, (iii) argila submetida sequencialmente aos tratamentos ácido e básico e (iv) óxido de zircônio.



Fonte: Próprio Autor (2023).

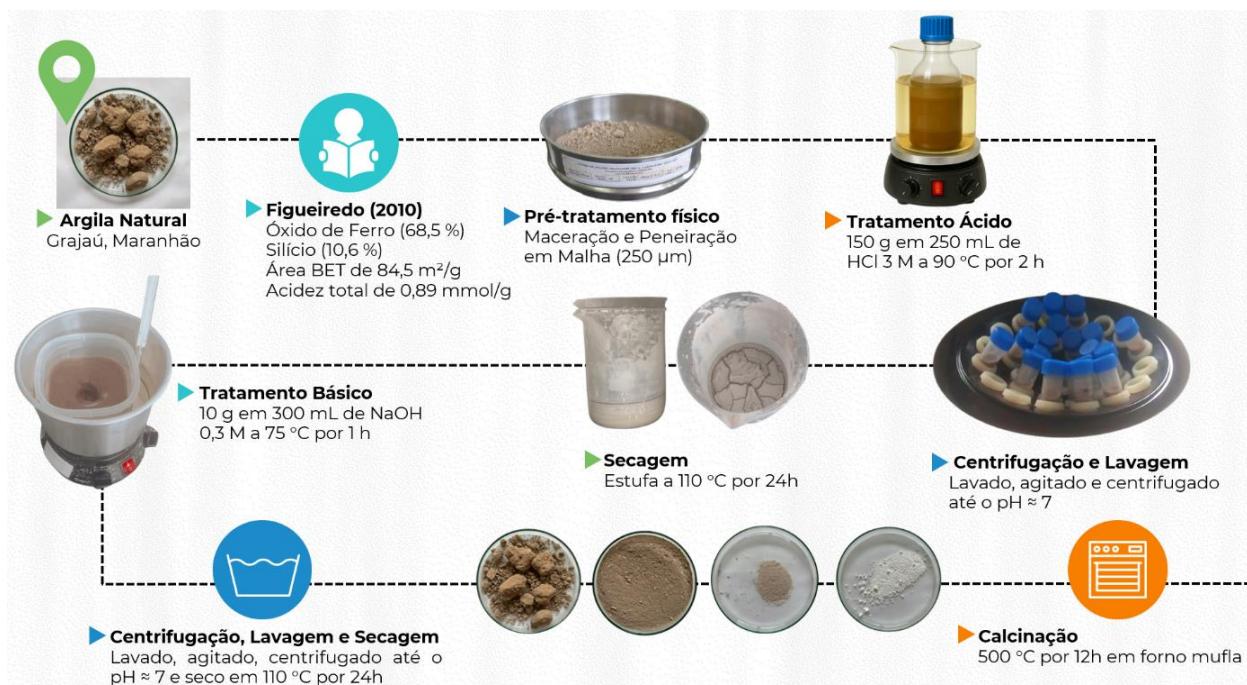
Cada amostra foi cuidadosamente transferida para cadinhos de cerâmica e introduzida em um forno mufla (SJMáquinas), equipado com controlador digital de temperatura (Novus N1100) e painel de comando manual. A temperatura de calcinação foi ajustada para 500 °C e mantida de forma contínua durante aproximadamente 12 horas. Esse procedimento visou garantir a eliminação de água estrutural, impurezas voláteis e possíveis resíduos orgânicos dos reagentes, sem provocar colapso da estrutura dos minerais presentes na argila, nem comprometer a integridade estrutural do óxido de zircônio.

Após o término da calcinação, o forno foi desligado e os cadinhos permaneceram em seu interior por um período adicional de 24 horas, a fim de garantir o resfriamento completo e

gradual das amostras, minimizando choques térmicos. Passado esse período, os cadinhos foram cuidadosamente retirados com o auxílio de pinças metálicas apropriadas e transferidos diretamente para uma estufa para secagem complementar. Somente após esse processo, os materiais foram gradualmente transferidos para microtubos do tipo Eppendorf (2 mL), previamente etiquetados, assegurando a rastreabilidade das amostras.

A Figura 14 apresenta, de forma esquemática e ilustrada, a metodologia completa adotada para o preparo do catalisador à base de argila maranhense. O processo inclui etapas de pré-tratamento físico, tratamentos ácido e básico, centrifugação, secagem e calcinação, conforme descrito experimentalmente ao longo do trabalho.

Figura 14 – Etapas de preparo do catalisador a partir de argila maranhense.



Fonte: Próprio Autor (2025).

#### 4.5 REAÇÃO DE CONVERSÃO DO FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO

O ensaio de conversão foi realizado inteiramente em fase líquida, sob atmosfera de pressão autógena e com agitação mecânica ininterrupta, empregando-se simultaneamente dois distintos sistemas catalíticos: de um lado, argila natural previamente submetida a tratamento específico, e de outro, óxido de zircônio na forma de ZrO<sub>2</sub> (grau *trace metals basis*, pureza 99 % e partículas de 5 µm), ambos sólidos tendo passado por protocolo de calcinação antes da utilização.

Para viabilizar a condução precisa do experimento, o conjunto foi montado sobre uma placa de agitação magnética dotada de aquecimento integrado. Sobre essa base, acomodou-se um recipiente metálico preenchido com óleo de soja, o qual funcionou como banho térmico regulável, garantindo transferência de calor homogênea ao sistema reacional. Três garras de sustentação foram estrategicamente dispostas: a primeira, destinada à fixação de um termômetro de imersão, que assegurou a monitoração contínua da temperatura do banho; as duas restantes apoiaram os tubos de ensaio em vidro de 10 mL, equipados com tampas rosqueáveis e septos internos de PTFE (politetrafluoretileno), de modo a preservar a estanqueidade e permitir a coleta de amostras ou a introdução de reagentes sem interromper o aquecimento e a agitação.

Cada tubo de ensaio, com sua respectiva tampa, foi inicialmente pesado em balança analítica. Em seguida, com auxílio de uma micropipeta automática, foram adicionados 1.500  $\mu\text{L}$  de Furfural de pureza 99 %, sendo que em cada nova etapa de preparação, o conjunto era pesado para registro de massa. A balança foi então tarada, e 3 mL de Álcool isopropílico grau P.A. (ACS), foram adicionados ao mesmo tubo. A mistura resultante foi agitada manualmente até completa homogeneização, constituindo a solução inicial da reação.

Dessa solução reacional, procedeu-se à retirada de uma alíquota de exatamente 1 mL, a qual foi prontamente transferida para um frasco tipo *vial* de 1,5 mL, destinando-se à análise cromatográfica subsequente e simbolizando o instante zero da cinética da reação.

Tal protocolo foi fielmente replicado em dois tubos de ensaio independentes: o primeiro, dedicado ao ensaio catalítico com argila, que recebeu a denominação “tubo A”, enquanto o segundo, correspondente ao experimento com óxido de zircônio, foi identificado como “tubo Z”. Para controle interno, os respectivos *vials* originários dessa coleta inicial foram adequadamente rotulados como  $A_0$  e  $Z_0$ .

Em etapa subsequente, os catalisadores, previamente submetidos a calcinação, foram cuidadosamente pesados, empregando-se 1,5 g de cada material. O pó de argila ativada foi introduzido no tubo A, ao passo que a porção de óxido de zircônio foi depositada no tubo Z (Figura 15). Ambos os sistemas foram então homogeneizados manualmente para assegurar distribuição uniforme do sólido. Por fim, acrescentou-se em cada tubo uma barra magnética cilíndrica lisa, com dimensões de 3 mm  $\times$  5 mm, de modo a viabilizar a agitação magnética contínua ao longo de todo o período reacional (60 minutos).

Figura 15 – Frascos com solução e catalisador adicionados, etapa prévia à agitação.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Com o aparato devidamente estabelecido em condições de agitação mecânica contínua e aquecimento gradativo, os tubos de ensaio foram inicialmente mantidos fora do banho térmico, até que o fluido de aquecimento atingisse a temperatura-alvo de 120 °C. Uma vez alcançado esse patamar térmico pré-definido, efetuou-se a inserção cuidadosa dos tubos no banho de óleo de soja, de maneira que toda a solução, correspondente à zona de contato entre o meio reacional líquido e a parede de vidro, permanecesse completamente submersa no fluido térmico (Figura 16).

Figura 16 – Sistema reacional de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Durante o aquecimento, assegurou-se que os tubos reacionais não tivessem contato direto com superfícies metálicas, evitando superaquecimento localizado e garantindo uma distribuição térmica uniforme. Essa precaução foi essencial para preservar a seletividade catalítica, assegurar a reproduzibilidade dos ensaios e evitar interferências térmicas nos resultados.

A fase reacional foi mantida sob as condições estabelecidas ao longo de um período contínuo de uma hora. Ao término desse intervalo, os tubos de ensaio foram imediatamente removidos do banho térmico e submetidos à lavagem sob água corrente, procedimento que promoveu um resfriamento rápido e eficaz, interrompendo imediatamente o curso da reação. Uma vez obtido o abatimento térmico, os frascos foram deixados em repouso, permitindo que o catalisador se decantasse de forma natural no fundo dos tubos.

Concluída a decantação, o sobrenadante, etapa líquida resultante da reação, foimeticulosamente aspirado com o uso de uma seringa hipodérmica de 3 mL, acompanhada de agulha (ambas de fabricação SR®). Em seguida, o líquido foi filtrado através de um filtro de seringa em PVDF (polifluoreto de vinilideno), com diâmetro de 13 mm e porosidade de 0,45 µm, garantindo a remoção de quaisquer partículas em suspensão. Por fim, o filtrado foi transferido para *vials* de 1,5 mL munidos de tampa rosqueável e septo interno, destinados à posterior análise cromatográfica (Figura 17).

Figura 17 – Filtragem e condicionamento do sobrenadante em vial de 1,5 mL – à esquerda, amostra final da reação com catalisador de argila; à direita, amostra final da reação com catalisador de óxido de zircônio.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Ao final desse procedimento, foram geradas quatro amostras a serem analisadas por cromatografia gasosa: duas correspondentes às soluções iniciais A<sub>0</sub> e Z<sub>0</sub>, e duas correspondentes aos produtos finais das reações A e Z.

#### 4.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A identificação dos compostos presentes nas amostras reacionais foi realizada por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, utilizando o sistema GCMS-QP2010 (Shimadzu). O método foi escolhido devido à sua elevada sensibilidade, resolução analítica e capacidade de separar e identificar compostos orgânicos voláteis presentes em misturas complexas, mesmo em baixas concentrações.

O equipamento operou no modo de ionização por impacto eletrônico (Electron Ionization - EI), com temperatura da fonte de íons ajustada para 200 °C e temperatura da interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massas mantida em 300 °C. A análise foi conduzida em uma coluna capilar do tipo RXi-1MS, com comprimento total de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de fase estacionária de 0,25 μm.

O programa de aquecimento do forno cromatográfico foi adaptado a partir de Silva (2021) e passou a ser composto por três rampas sucessivas. Inicialmente, a temperatura foi mantida a 100 °C por três minutos. Em seguida, elevou-se a temperatura à taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até atingir 150 °C, onde permaneceu por mais quatro minutos. A terceira etapa consistiu na elevação da temperatura até 280 °C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, com permanência de onze minutos nessa condição. O tempo total do programa cromatográfico foi de 29,5 min, com tempo de corte do solvente ajustado para 3,5 min. As temperaturas de rampa foram aumentadas em relação ao estudo original de Silva (2021) para favorecer o desprendimento de impurezas ao final da análise e melhorar a separação dos compostos, garantindo picos de maior qualidade. Essas alterações na metodologia base foram testadas a fim de se obter o melhor desempenho cromatográfico.

Como gás de arraste, foi utilizado hélio com pureza adequada para análises cromatográficas, operando em modo de controle de fluxo por pressão, com valor estabilizado em 43,5 kPa. O fluxo total registrado foi de 38,2 mL min<sup>-1</sup>, sendo o fluxo da coluna mantido em 0,69 mL min<sup>-1</sup>. A velocidade linear do gás de arraste na coluna foi de 30,9 cm s<sup>-1</sup>. O sistema de purga operou com fluxo de 3 mL min<sup>-1</sup>, e a razão de divisão da amostra (*split ratio*) foi de 50:1.

As análises foram processadas com o auxílio dos softwares GCMS Real Time

Analysis, GCMS Analysis Editor, GCMS Browser e GCMS Postrun Analysis, todos da plataforma Shimadzu, que permitiram o acompanhamento em tempo real, interpretação espectral e comparação com bibliotecas espectrais para identificação qualitativa dos compostos presentes nas amostras. Os espectros obtidos foram registrados e salvos para posterior discussão e interpretação dos resultados, possibilitando a comparação entre as amostras tratadas com diferentes catalisadores e os respectivos tempos iniciais.

## 4.7 MODELAGEM COMPUTACIONAL

### 4.7.1 Objetivo e justificativa da modelagem

A modelagem computacional teve como objetivo principal simular o processo de conversão do furfural em álcool furfurílico por meio de reações de hidrogenação catalítica por transferência MPV, realizadas em fase líquida e operando sob condições isotérmicas em regime permanente. Além da via principal desejada, o modelo foi desenvolvido para investigar possíveis rotas paralelas de decomposição do furfural e formação de subprodutos, com base nos compostos identificados experimentalmente.

As simulações foram realizadas no *software Aspen Plus* V11.1 (*AspenTech Inc.*, Bedford, MA, EUA), utilizando o método termodinâmico NRTL para cálculo do equilíbrio de fases, apropriado para sistemas com compostos oxigenados e furânicos. O ambiente computacional consistiu em uma estação de trabalho do tipo notebook da marca *ASUS*, linha *Republic of Gamers*, com processador Intel Core i7-4720HQ (2.60 GHz), memória RAM de 16 GB e sistema operacional Windows 10 Pro (versão 22H2, 64 bits).

A construção inicial do modelo baseou-se no estudo de Huang *et al.* (2024), o qual propôs um conjunto de reações para a produção de 2-metilfurano (2-MF) a partir do FUR via hidrogenação catalítica por transferência MPV, utilizando simulações previamente validadas no próprio *Aspen Plus*.

Embora o foco do artigo não tenha sido a obtenção de FuOH, o modelo apresentado pelos autores mostrou-se adequado como ponto de partida neste trabalho, uma vez que disponibiliza uma base cinética completa com valores de constantes de velocidade, ordens de reação e energias de ativação. Além disso, adota condições operacionais semelhantes às deste estudo, como o tipo de solvente e os reagentes envolvidos. Esses fatores favoreceram a adaptação e o redirecionamento do modelo para a seletividade ao álcool furfurílico.

Adicionalmente, a configuração de reator utilizada por Huang *et al.* (2024) incluiu

alimentação de FUR a 10 kmol/h, juntamente com fluxo de 100 kmol/h de isopropanol (IPA), e catalisador baseado em óxidos metálicos. Dessa forma, o modelo foi parcialmente reproduzido conforme o artigo original, com o objetivo de garantir sua consistência e estabelecer uma base sólida para as adaptações posteriores direcionadas à seletividade para álcool furfúlico.

Para avaliar a eficiência do processo sob diferentes condições, foram elaboradas expressões específicas para o cálculo da seletividade, rendimento e conversão. As Equações 4, 5, 6 e 7 correspondem, respectivamente, à seletividade orgânica (com base nos produtos derivados do furfural), seletividade global (com base no reagente alimentado), rendimento (formação do produto em relação ao reagente de entrada) e conversão do furfural. Esses parâmetros foram essenciais para quantificar a performance reacional do sistema simulado.

$$\text{Seletividade orgânica}_i(\%) = \left( \frac{n_i}{\sum n_{\text{produtos orgânicos formados}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde  $n_i$  representa a vazão molar do produto  $i$  (em kmol/h), e  $\sum n_{\text{produtos orgânicos formados}}$  corresponde à soma das vazões molares de todos os produtos orgânicos desejados na corrente de saída.

$$\text{Seletividade}_i(\%) = \left( \frac{n_i}{n_{FUR,\text{entrada}} - n_{FUR,\text{saída}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde  $n_i$  representa a vazão molar do produto  $i$  (em kmol/h), e  $n_{FUR,\text{entrada}} - n_{FUR,\text{saída}}$  corresponde à quantidade de furfural convertido no reator, sendo o resultado multiplicado por 100.

$$\text{Rendimento}_i(\%) = \left( \frac{n_i}{n_{FUR,\text{entrada}}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde  $n_i$  representa a vazão molar do produto  $i$  (em kmol/h), dividida pela vazão molar de furfural na entrada ( $n_{FUR,\text{entrada}}$ ), também em kmol/h.

$$Conversão_{FUR}(\%) = \left( \frac{n_{FUR,entrada} - n_{FUR,saida}}{n_{FUR,entrada}} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde  $n_{FUR,entrada}$  é a vazão molar de furfural na entrada e  $n_{FUR,saida}$  é a vazão molar de furfural na saída do reator, ambos em kmol/h.

#### 4.7.2 Estimativa de propriedades físico-químicas dos componentes

Durante a etapa de construção do modelo termodinâmico, foi necessário incluir no simulador compostos não disponíveis na base de dados padrão do *Aspen Plus*. Esses compostos foram definidos como *User-Defined Components* (componentes definidos pelo usuário), com inserção manual de suas propriedades físico-químicas estimadas, e a correta definição das propriedades foi essencial para a viabilidade das simulações termodinâmicas realizadas no módulo R-GIBBS (reator de equilíbrio de Gibbs).

Para esses componentes, foi necessário estimar propriedades físico-químicas fundamentais, o processo de estimativa das propriedades físico-químicas foi realizado com base em métodos de contribuição de grupos, os quais permitem prever propriedades moleculares a partir da decomposição da estrutura química dos compostos em grupos funcionais. Foram utilizados, em especial, os métodos de Joback e Benson, ambos amplamente aplicados em simulações termoquímicas.

O método de Joback foi empregado para estimar propriedades como ponto de ebulação e densidade, a partir das contribuições tabuladas para cada grupo funcional, conforme apresentado por Joback e Reid (1987). Já o método de Benson foi aplicado para a estimativa da entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) e energia livre padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ), com base nas tabelas desenvolvidas por Benson (1976), que fornecem valores para diversos grupos químicos em diferentes estados de agregação. Quando aplicável, as estimativas foram complementadas com ferramentas internas de predição do próprio *Aspen Plus*, as quais utilizaram heurísticas termodinâmicas baseadas em classes funcionais e analogias estruturais.

Os componentes definidos manualmente foram selecionados com base em sua presença nas análises cromatográficas (GC-MS) dos produtos reacionais ou em sua relevância como possíveis intermediários e subprodutos formados durante a conversão do furfural. As Tabelas 4 e 5 apresentam, respectivamente, as propriedades físico-químicas básicas e os dados termodinâmicos estimados para os três componentes definidos pelo usuário e inseridos nas simulações.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas básicas dos componentes definidos pelo usuário.

ID	Nome do Composto	Fórmula Molecular	MM (g/mol)	P.E. (°C)	Densidade (60 °F)
DIONE	7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194,27	335	0,94
PYRAZOLI	2-Pirazolina	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	70,09	145	0,98
FURFGLYC	(furan-2-yl)metil (oxiran-2-yl)metil éter	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15	248	1,14

Fonte: Joback *et al.* (1987); Benson (1976); AspenTech (2020).

Tabela 5 – Propriedades termodinâmicas estimadas dos componentes.

ID	ΔH <sub>f</sub> ° (cal/mol)	ΔG <sub>f</sub> ° (cal/mol)
DIONE	-11.000	-1.800
PYRAZOLI	-30.500	-13.000
FURFGLYC	-14.700	-1.200

Fonte: Joback *et al.* (1987); Benson (1976); AspenTech (2020).

Essa abordagem de estimativa assegura a compatibilidade entre os dados moleculares e os modelos termodinâmicos utilizados nas simulações subsequentes, especialmente na etapa de avaliação do equilíbrio químico e da formação de subprodutos no reator do tipo R-GIBBS.

#### 4.7.3 Simulação termodinâmica inicial (R-GIBBS)

Antes de prosseguir com a calibragem dos parâmetros cinéticos, torna-se imprescindível confirmar que as condições reacionais utilizadas oferecem respaldo termodinâmico para a geração dos alvos de produto. Para esse propósito, realizou-se uma simulação preliminar no reator de equilíbrio do tipo R-GIBBS, adotando rigorosamente as mesmas variáveis operacionais descritas por Huang *et al.* (2024), temperatura específica, pressão de trabalho e razão molar furfural/isopropanol, de modo a estabelecer um ponto de comparação direto com o modelo-base apresentado no referido estudo.

No referido módulo, a determinação da composição das correntes de saída fundamentou-se no princípio da minimização da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), critério inerente ao algoritmo do R-GIBBS do Aspen Plus, o qual seleciona automaticamente as espécies químicas termodinamicamente mais estáveis sob as condições impostas.

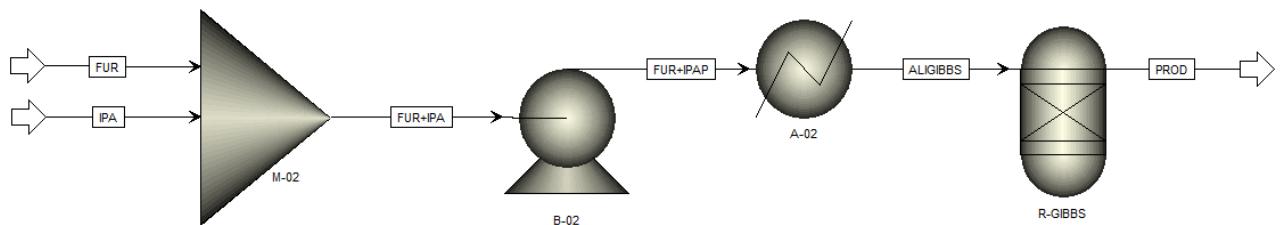
A simulação foi conduzida sob estado de equilíbrio simultâneo de reações químicas e de fases, considerando uma única fase fluida dominante, embora a habilitação do estado de vapor

tenha permanecido ativa para permitir a formação de gases sempre que isso se mostrasse termodinamicamente vantajoso.

A Figura 18 apresenta o fluxograma de simulação desenvolvido no *Aspen Plus* para avaliação termodinâmica do sistema reacional. As correntes de entrada FUR e IPA correspondem, respectivamente, ao furfural e ao isopropanol alimentados em fase líquida e à temperatura ambiente, com vazões molares de 10 kmol/h e 100 kmol/h. Essas correntes são inicialmente misturadas no bloco M-02, gerando a corrente FUR+IPA, contendo os reagentes na proporção desejada.

Em seguida, essa corrente é encaminhada à bomba B-02, responsável por elevar a pressão do sistema para 20 bar, originando a corrente FUR+IPAP. A corrente pressurizada segue para o trocador de calor A-02, onde é aquecida até 180 °C, resultando na corrente ALIGIBBS, que alimenta o reator. O bloco R-GIBBS representa um reator baseado na minimização da energia livre de Gibbs, e a corrente PROD corresponde à saída do sistema, contendo os produtos finais gerados nas condições simuladas.

Figura 18 – Flowsheet da simulação termodinâmica no R-GIBBS.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Com o propósito de assegurar plena correlação entre os resultados obtidos experimentalmente por GC-MS e as projeções computacionais, o rol de compostos analisados foi deliberadamente ampliado para além daqueles originalmente contemplados nas simulações. Dessa forma, incorporaram-se, de maneira sistemática, tanto os subprodutos quanto os intermediários que se revelaram durante as análises ou cuja existência foi antecipada nos modelos teóricos.

A Tabela 6 apresenta o *Component ID* utilizado no *software*, o nome, a fórmula molecular, o número CAS (quando conhecido) e a indicação das simulações que cada espécie foi empregada.

Tabela 6 – Componentes simulados nos blocos R-CSTR e R-GIBBS.

ID	Nome	Fórmula	CAS	Simulações
FURFU-01	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	98-01-1	Ambos
ISOPR-01	Álcool Isopropílico	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	67-63-0	Ambos
FURFU-02	Álcool Furfurílico	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98-00-0	Ambos
ACETO-01	Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	67-64-1	Ambos
WATER	Água	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	Ambos
2-MET-01	2-Metilfurano	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	534-22-5	Ambos
PYRAZOLI	2-Pirazolina	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	109-98-8	RGIBBS
DIONE	7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Desconhecido	RGIBBS
GUAIA-01	Guaiacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	90-05-01	RGIBBS
P-MET-01	p-Metoxifenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	150-76-5	RGIBBS
P-HYD-01	p-Hidroquinona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	123-31-9	RGIBBS
2-MET-02	2-Metilbenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O	4265-25-2	RGIBBS
FURFGLYC	Éter glicidílico furfurílico	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Desconhecido	RGIBBS

Fonte: Próprio Autor (2025).

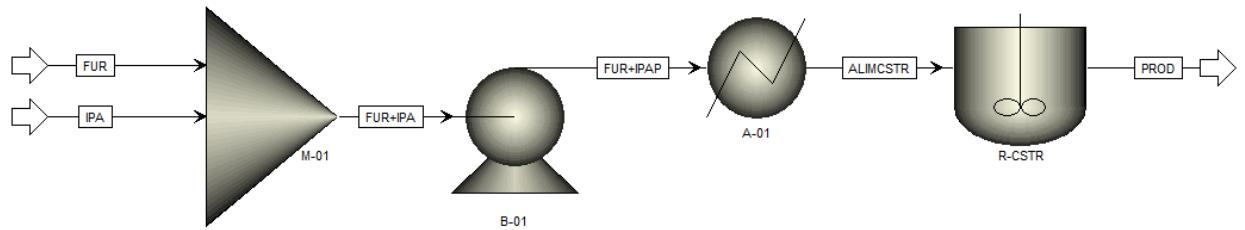
#### 4.7.4 Construção do modelo cinético (Reator CSTR)

A segunda etapa da modelagem computacional consistiu na implementação de um modelo cinético em regime permanente, utilizando um reator contínuo de mistura perfeita (*Continuous Stirred Tank Reactor* – CSTR, reator contínuo de tanque agitado). Embora o artigo base de Huang *et al.* (2024) tenha adotado um reator tubular do tipo PFR (Plug Flow Reactor, reator de fluxo pistão), optou-se neste trabalho pela substituição por um CSTR, a fim de facilitar o acoplamento da cinética heterogênea e permitir análises de sensibilidade mais controladas.

Essa escolha foi motivada por sua ampla aplicabilidade na simulação de reações em fase líquida, especialmente na representação de sistemas homogêneos ou heterogêneos sob condições isotérmicas. Além disso, o CSTR permite o controle preciso das variáveis operacionais e a incorporação direta de leis cinéticas empíricas, o que viabiliza a condução de análises paramétricas de forma robusta.

O *flowsheet* da simulação foi composto por quatro blocos principais: o M-01, misturador responsável pela homogeneização das correntes de reagentes; o B-01, uma bomba de pressurização; o A-01, um trocador de calor ajustado para promover o aquecimento da mistura reacional; e o R-CSTR, reator onde foram implementadas as reações cinéticas do sistema. A representação esquemática dessa configuração pode ser observada na Figura 19.

Figura 19 – Flowsheet da simulação cinética no CSTR.



Fonte: Próprio Autor (2025).

A Tabela 7 apresenta os principais blocos que compõem o *flowsheet* da simulação cinética no Aspen Plus, indicando suas funções, as correntes associadas, vazões molares e os parâmetros operacionais definidos. Observa-se que os nomes das correntes, blocos e suas condições de operação são análogos aos utilizados na simulação termodinâmica, apresentada anteriormente, de modo que a estrutura do modelo cinético mantém coerência com o esquema já descrito para o reator R-GIBBS. Essa correspondência facilita a comparação entre os modelos, permitindo a análise integrada dos resultados sob diferentes abordagens de simulação.

Tabela 7 – Descrição dos blocos e correntes do modelo cinético no Aspen Plus.

Bloco	Corrente de entrada	Corrente de saída	Parâmetros principais
M-01	FUR (10 kmol/h) e IPA (100 kmol/h)	FUR+IPA	Pressão: 1,01 bar Temperatura: 25 °C
B-01	FUR+IPA	FUR+IPAP	Pressão: 20 bar
A-01	FUR+IPAP	ALIMCSTR	Temperatura: 180 °C Volume: 1 m³
R-CSTR	ALIMCSTR	PROD	<sup>1</sup> Vacância: 0,6; pcat: 2,7 kg/m³ <sup>2</sup> Cat: 10 kg; pcat: 1.500 kg/m³

<sup>1</sup>Usado na validação do modelo, segundo Huang *et al.* (2024).

<sup>2</sup>Usado nas demais análises.

Fonte: Adaptado de Huang *et al.* (2024).

O bloco R-CSTR foi inicialmente configurado conforme Huang *et al.* (2024), com volume interno fixo de 1,00 m<sup>3</sup>, operando em regime permanente, de forma isotérmica a 180 °C e sob pressão constante de 20 bar. A fase reacional foi configurada como *Liquid Only*, visto que o processo ocorre integralmente em meio líquido, sem formação significativa de fase vapor. O reator foi preenchido com catalisador heterogêneo, assumindo-se uma vacância de leito de 0,6 com densidade de partícula de 2,7 kg/m<sup>3</sup>, inserido na seção *Catalyst*, esses valores foram assumidos ainda com base no artigo de Huang *et al.* (2024).

Na modelagem cinética, a base da taxa de reação foi definida como massa de catalisador (*Cat wt*), conforme os dados extraídos de Huang *et al.* (2024). Os cálculos de concentração nos denominadores das equações de taxa foram baseados em molaridade (mol/L), com as opções avançadas da aba *Solids* configuradas da seguinte forma: os componentes da fase líquida foram definidos como atuantes em *Reacting phase and solid phase*, enquanto os componentes sólidos foram restringidos à *Solid phase only*. A localização do catalisador foi ajustada para *All solid substreams*, assegurando que a fase sólida estivesse presente e ativa em todas as correntes relevantes. Essa combinação de parâmetros garante a consistência do modelo cinético no *Aspen Plus*, refletindo adequadamente a dinâmica de sistemas catalíticos heterogêneos em meio líquido.

Três reações foram definidas no módulo *Reactions*, configuradas com o tipo *Power Law* e suas estequiometrias inseridas diretamente no ambiente do simulador. A taxa cinética normalizada foi dependente da temperatura segundo a Equação (4), referente à Lei de Arrhenius.

$$k(T) = kt^n e^{(\frac{-E}{RT})} \quad (4)$$

Em que  $kt$  é o fator pré-exponencial,  $n$  é o expoente de temperatura,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

A aplicação da equação de Arrhenius permitiu definir as constantes de velocidade em função da temperatura, conforme as condições experimentais do estudo. Na Tabela 8 são descritas as três reações principais consideradas no modelo cinético.

Tabela 8 – Reações cinéticas implementadas no modelo.

Reação	Estequiometria
R <sub>1</sub>	FURFU-01 + ISOPR-01 → FURFU-02 + ACETO-01
R <sub>2</sub>	FURFU-02 + ISOPR-01 → ACETO-01 + 2-MET-01 + WATER
R <sub>3</sub>	ACETO-01 + 2-MET-01 + WATER → FURFU-02 + ISOPR-01

Fonte: Huang *et al.* (2024).

Apesar de a terceira reação configurar uma via inversa voltada para a regeneração do álcool furfurílico a partir dos subprodutos formados, optou-se por considerá-la como um processo estritamente unidirecional nesta fase de modelagem, conforme originalmente delineado por Huang *et al.* (2024). Tal abordagem tem por escopo segregar de forma precisa a análise da reversibilidade, remetendo-a unicamente à etapa subsequente de avaliação

termodinâmica, de modo a evitar qualquer interferência ou sobreposição de diferentes rotas mecanísticas no cenário cinético inicial.

Os parâmetros cinéticos utilizados para cada uma das reações foram extraídos diretamente do estudo de Huang *et al.* (2024), mantendo-se os valores originais das constantes de velocidade ( $k$ ), energias de ativação ( $E$ ), ordem de reação ( $n$ ) e equações de velocidade referentes a cada reação. Esses dados encontram-se resumidos na Tabela 9, as siglas utilizadas nas expressões representam as concentrações dos reagentes envolvidos em cada etapa reacional. A sigla FUR refere-se ao furfural, enquanto FuOH corresponde ao álcool furfurílico. Já na equação da reação R3, 2-MF representa o composto 2-metilfurano e ACE refere-se à acetona, ambos reagentes dessa etapa, ao lado da água ( $H_2O$ ) como produto. A utilização dessas abreviações visa facilitar a representação das expressões matemáticas no modelo cinético proposto.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos adotados.

Reação	Equação de Velocidade	$k$	$E$ (kJ/mol)	$n$
R1	$k_1 C_{FUR}$	8260000	69,2	0
R2	$k_2 C_{FuOH}$	0,383	5,76	0
R3	$k_3 C_{2-MF} C_{ACE} C_{H2O}$	0,143	10,3	0

Fonte: Huang *et al.* (2024).

A implementação completa dessas reações no bloco CSTR permitiu avaliar não apenas a conversão do furfural, mas também a seletividade do sistema para a formação do álcool furfurílico, frente às rotas paralelas de transformação.

#### 4.7.5 Análise de sensibilidade paramétrica no reator CSTR

Com o modelo cinético devidamente implementado no CSTR, procedeu-se à realização de uma extensa avaliação de sensibilidade paramétrica, valendo-se para tanto do módulo *SENSITIVITY* da versão 11.1 do software *Aspen Plus*. O propósito dessa investigação concentrou-se em quantificar a magnitude da influência exercida por distintas variáveis operacionais, tais como temperatura, pressão, vazão de alimentação e razão molar de reagentes, sobre a eficiência global de conversão do furfural e o grau de seletividade rumo ao álcool furfurílico.

Essa etapa de levantamento paramétrico revelou-se absolutamente imprescindível para o estabelecimento preciso do conjunto de condições operacionais favoráveis à reação

principal, bem como para a identificação dos limites extremos de operação do sistema, fornecendo subsídios robustos para o delineamento de estratégias de otimização e controle em processos de escala industrial.

Foram selecionadas cinco variáveis contínuas para avaliação por simulações automáticas: temperatura, pressão, vazão molar de furfural, vazão molar de isopropanol e tempo de residência. Além disso, a massa de catalisador foi investigada por simulações manuais, visto que o módulo *SENSITIVITY* não permite sua variação direta. Para ampliar a profundidade da análise, foi conduzido um estudo com malha tridimensional cruzando temperatura e razões molares de FUR e IPA (2-propanol), totalizando mais de 30 mil pontos simulados ao todo.

A Tabela 10 apresenta o intervalo de variação de cada variável, bem como o número de simulações conduzidas, garantindo transparência e reproduzibilidade dos procedimentos.

Tabela 10 – Conjuntos de simulações por variável testada no Aspen Plus.

Variável	Intervalo de Variação	Nº de Pontos Simulados
Temperatura (°C)	1 a 500	200
Vazões de entrada de FUR e IPA (kmol/h) <sup>1</sup>	1 a 2000	10.000
Massa de catalisador (kg) <sup>2</sup>	10 a 600	20
Pressão (bar)	0 a 100	100
Tempo de residência (min)	0 a 500	100
Temperatura e vazões de entrada (kmol/h e °C) <sup>3</sup>	1 a 2000 e 100 a 200	20.000

<sup>1</sup>Análise construída de forma bidimensional.

<sup>2</sup>Testes realizados manualmente fora do módulo *SENSITIVITY*.

<sup>3</sup>Análise construída de forma tridimensional.

Fonte: Próprio Autor (2025).

As variáveis de saída consideradas em todas as simulações abrangearam tanto a produção quanto os reagentes remanescentes e subprodutos. Para isso, monitorou-se a vazão molar de álcool furfurílico (FURFU-02), que reflete diretamente o rendimento da reação desejada, bem como a vazão molar de furfural residual (FURFU-01), indicador da conversão alcançada. Adicionalmente, acompanhou-se a vazão molar dos subprodutos como a acetona (ACETO-01), principal subproduto, e também água e 2-metilfurano (2-MET-01), permitindo avaliar o equilíbrio entre rotas paralelas de reação.

Com o intuito de quantificar a eficácia do processo, calculou-se também a fração molar de FuOH na corrente de saída e a razão molar entre produto formado e reagente consumido, esta última servindo como métrica de seletividade. Todos os dados foram

exportados diretamente do Aspen Plus e organizados em planilhas no Microsoft Excel, o que viabilizou a geração de gráficos de tendência e superfícies de resposta cruzada.

Os gráficos tridimensionais foram elaborados a partir dos resultados das análises de sensibilidade realizadas. Para tanto, os dados brutos dessas variações foram exportados para uma planilha Excel, estruturando as colunas correspondentes às coordenadas X (vazão molar de FUR), Y (vazão molar de isopropanol) e Z (vazão molar de FuOH na saída). Em seguida, com auxílio da linguagem de programação Python, foram utilizadas bibliotecas específicas para o tratamento e organização dos dados. A biblioteca pandas foi aplicada na leitura e manipulação dos dados em formato tabular, oferecendo estruturas eficientes para filtragem e reorganização. A *scipy*, por meio da função *griddata*, foi utilizada para interpolar os valores em uma malha regular, permitindo representar a superfície com maior continuidade e precisão.

A geração dos gráficos tridimensionais foi realizada com a biblioteca matplotlib, amplamente empregada para visualizações científicas. Dentro dela, a função *plot\_surface* foi utilizada para criar uma superfície 3D contínua e suave. Essa superfície foi complementada por curvas de nível (*contour lines*), que destacam visualmente as regiões de maior e menor rendimento do processo, facilitando a interpretação das interações entre as variáveis de entrada e a variável de resposta. Esse recurso gráfico é particularmente útil para análises comparativas e tomada de decisão baseada em múltiplos parâmetros. Essa sistemática de tratamento e visualização dos resultados fornece a base metodológica para as etapas subsequentes de modelagem termodinâmica e para os ajustes finais no projeto do reator, assim como permitiu uma análise mais clara e comparativa da influência de cada variável de entrada sobre a performance do reator, sendo possível identificar com precisão os pontos operacionais mais favoráveis à conversão seletiva do furfural em álcool furfurílico.

#### **4.7.6 Simulação termodinâmica com otimização (R-GIBBS)**

Assim como a simulação inicial, essas simulações no bloco R-GIBBS foram conduzidas em regime estacionário, calculando simultaneamente o equilíbrio químico e de fases. Em contrapartida, dessa vez, o teste ocorreu nas condições ótimas obtidas no CSTR (133,33 °C e 20 bar). As expressões em inglês a seguir referem-se às nomenclaturas utilizadas na interface do Aspen Plus, correspondendo às opções selecionadas nas abas do próprio simulador. Na aba *Specifications*, definiu-se um único fluido (*Maximum number of fluid phases* = 1) e nenhum sólido em solução (*Maximum number of solid solution phases* = 0), com a opção de vaporização habilitada (*Include vapor phase*) e consolidação de todas as espécies sólidas no

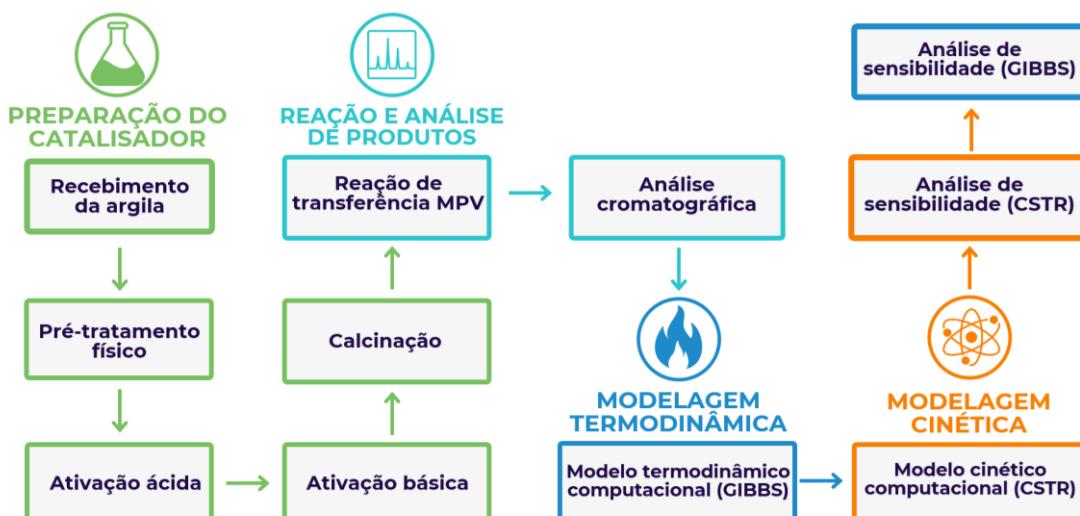
mesmo subfluxo (*Merge all CISOLID species into the first CISOLID substream*). Em *Products*, selecionou-se *Identify possible products* e confirmou-se a inclusão de todas as substâncias de interesse, reagentes convencionais e *User-Defined Components*, marcadas como *Mixed*, garantindo que cada uma fosse considerada na minimização da energia livre de Gibbs.

#### 4.7.7 Análise de sensibilidade paramétrica no RGIBBS

Para estender a avaliação do comportamento do sistema em equilíbrio, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica no bloco RGIBBS, variando simultaneamente as vazões molares de alimentação de furfural e isopropanol de 1 a 2000 kmol/h e a temperatura de 100 a 200 °C, seguindo a mesma lógica aplicada ao modelo CSTR. A cada combinação de condições, definida por passos regulares em ambos os eixos de vazão e temperatura, executou-se a simulação estacionária de minimização da energia livre de Gibbs, extraindo em seguida as vazões molares de todas as espécies listadas na Tabela 6.

Em cada ponto desta malha tridimensional foram calculados, de forma análoga ao CSTR, a conversão do furfural e a seletividade ao álcool furfurílico. Os dados brutos foram exportados para planilhas no Microsoft Excel. Dessa forma, todas as etapas, desde o preparo e a análise do catalisador, reação de conversão até a modelagem cinética no CSTR e simulação termodinâmica no RGIBBS formam um fluxo metodológico completo e reproduzível. A Figura 20 apresenta o fluxograma geral do estudo, ilustrando cada fase do processo, desde a preparação experimental até a modelagem computacional integrada.

Figura 20 – Fluxograma metodológico geral do estudo.



Fonte: Próprio Autor (2025).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para organizar de forma clara e lógica os achados deste trabalho, os resultados foram estruturados em blocos temáticos que acompanham a sequência do desenvolvimento, primeiramente, discute-se a síntese do catalisador, detalhando rendimento, mudanças visuais e comprovação mineralógica. Em seguida, descreve-se o sistema experimental e o protocolo de amostragem, enfatizando controle térmico, agitação e paradas de reação, depois, apresentam-se e interpretam-se os perfis de produtos obtidos por cromatografia, relacionando conversão e seletividade. Por fim, expõem-se as simulações computacionais, desde a validação inicial do modelo até a análise termodinâmica e estudos de sensibilidade às variáveis operacionais, com o objetivo de identificar as condições que maximizam a produção de álcool furfurílico e orientar futuros ajustes do processo.

### 5.1 ELABORAÇÃO DO CATALISADOR

#### 5.1.1 Quantidade e rendimento

O balanço de massa ao longo das etapas de preparo do catalisador fornece informações fundamentais sobre as perdas ocorridas em cada tratamento e permite avaliar a eficiência dos processos físico-químicos. Na Tabela 11 são apresentados os valores medidos e estimados de massa em cada etapa, bem como os rendimentos correspondentes.

Tabela 11 – Massas e rendimentos nas etapas de tratamento da argila.

Etapa	Massa (g)	Rendimento (%)
Argila bruta inicial	150	–
Argila bruta após pré-tratamento	150	100,0
Argila após tratamento ácido e secagem	127	84,7
Argila inicial para tratamento básico	10	–
Argila após tratamento básico e secagem	8	80,0

Fonte: Próprio Autor (2025).

No pré-tratamento físico, a massa permaneceu inalterada (150 g), demonstrando que a maceração e a peneiração não acarretaram perdas significativas de material, apenas remoção de partículas muito grossas ou muito finas. Já no tratamento ácido, observou-se uma redução de massa de 150 g para 127 g, correspondendo a um rendimento de 84,7 %. Essa perda de aproximadamente 15 % pode ser atribuída principalmente à dissolução de impurezas solúveis

(óxidos de cálcio, potássio, titânio em pequena fração), fragmentos amorfos que se dispersaram na fase líquida durante a digestão com HCl, bem como a perdas experimentais, por aderência de finos às paredes dos recipientes, pequenas quantidades descartadas junto ao sobrenadante e transferências entre bêqueres, tubos e cadinhos.

O tratamento básico sobre a fração de 10 g de argila ácida resultou em cerca de 8 g de material seco (rendimento de 80 %). Essa perda de 20 % geralmente reflete a dessilicalização controlada e a lixiviação de alumínio em condições alcalinas, que expande a porosidade, mas consome parte da massa original. Estes resultados destacam um compromisso clássico em catálise heterogênea, no qual o aumento da acidez e da porosidade frequentemente implica redução substancial de massa total.

### **5.1.2 Aspecto visual**

A caracterização visual das amostras em cada etapa do tratamento fornece indícios importantes sobre mudanças estruturais e de composição superficial que complementam as análises instrumentais. Na Figura 13(i) (Tópico 4.4), foi apresentada a argila bruta antes de qualquer tratamento ou calcinação. Ela exibe uma coloração marrom-acastanhada, típica de argilas naturais não lavadas, e uma textura heterogênea irregular, com grãos que variam de pó fino a aglomerados de até 3 cm de diâmetro. Essa granulometria variada reflete a composição mineralógica original e sugere a presença de minerais de diferentes durezas e composições, além de indicar a necessidade de homogeneização, por maceração e peneiração, para garantir reproduzibilidade nos tratamentos subsequentes.

Após a calcinação a 500 °C, a argila bruta apresenta coloração vermelho-alaranjada intensa (Figura 21), evidenciando a oxidação de ferro para hematita. Esse tom não só sinaliza formação de hematita, mas reforça a presença de sítios de acidez de Lewis ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na superfície, que tendem a ativar ligações C=O do furfural. A textura torna-se um pó fino e friável, com poucas escamas de tamanhos menores que 1 mm, sugerindo que o tratamento térmico induziu reorganizações cristalinas sem gerar aglomerações indesejadas.

A transição de aglomerados grosseiros para pó fluido sugere aumento da área superficial externa, responsável por maximizar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos e mitigar eventuais restrições difusivas em ambiente líquido, propiciando um ambiente reacional mais eficiente e homogêneo.

Figura 21 – Argila bruta após calcinação a 500°C.



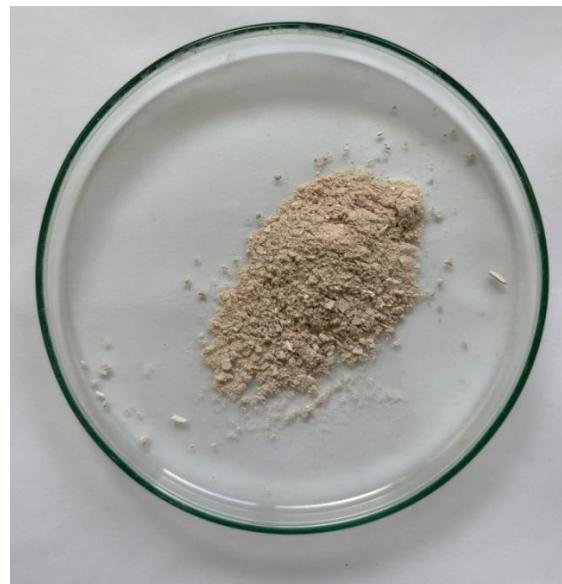
Fonte: Próprio Autor (2025).

A argila submetida exclusivamente ao tratamento ácido aparece na Figura 13(ii) com tonalidade bege-acinzentada e textura predominantemente de pó fino, embora ainda contenha pequenas placas aglomeradas resultantes da secagem. O clareamento em relação à amostra bruta indica remoção seletiva de fases amorfas, matéria orgânica e óxidos escuros, enquanto o grânulo fino sugere abertura de poros e exposição de sítios de acidez de Lewis associados ao alumínio exposto.

Quando essa argila ácida é então submetida ao tratamento básico, o material (Figura 13(iii)) torna-se ainda mais uniforme, cor bege claro lavado, textura de pó homogêneo e fluido, quase sem aglomerações. A etapa de dessilicalização alcalina dispersa as partículas, aumenta a porosidade meso e microporosa e reforça a presença de sítios de acidez de Lewis, uma vez que alguns alumínios expostos formam complexos alcalinos que, após lavagem e secagem, se reorganizam na superfície.

Por fim, o catalisador final (argila após passar pelo tratamento ácido e básico e subsequente calcinação a 500 °C) é mostrado na Figura 22. Sua coloração volta a um tom bege-esbranquiçado, resultado da combinação de remoção de voláteis e reorganização de fases no forno mufla. Visualmente, observa-se um pó friável, indicando tensão térmica e microfissuras que podem criar canais de transporte de moléculas, aumentando ainda mais a área superficial acessível.

Figura 22 - Catalisador final usado nas reações de hidrogenação.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Os sinais de caráter visual, abrangendo a variação de coloração, as alterações na morfologia superficial e a diminuição das dimensões das partículas, evidenciam de forma inequívoca um acréscimo substancial na área de superfície disponível, aspectos estes que podem ser sintetizados de maneira concisa na Tabela 12. A estreita correlação entre cor e composição química, bem como entre textura e difusividade, reforça a premissa de que a aplicação sequencial de tratamentos ácido e básico, seguida por calcinação, resulta na revelação de sítios de acidez de Lewis e no incremento da acessibilidade às superfícies catalíticas, as quais são condições indispensáveis para o desempenho eficiente de processos de hidrogenação por transferência.

Tabela 12 – Resumo das características visuais de cor e textura.

<b>Etapa</b>	<b>Cor</b>	<b>Textura</b>
Argila bruta <sup>1</sup>	Marrom-acastanhada	Pó fino com aglomerados
Argila bruta <sup>2</sup>	Vermelho-alaranjada	Pó fino e friável
Argila após tratamento ácido <sup>1</sup>	Bege-acinzentada	Pó fino com pequenas placas
Argila após ácido + básico <sup>1</sup>	Bege claro lavado	Pó homogêneo e fluido
Catalisador final <sup>2</sup>	Bege-esbranquiçado	Pó friável com escamas irregulares

<sup>1</sup>Pré-calcinação.

<sup>2</sup>Pós-calcinação.

Fonte: Próprio Autor (2025).

## 5.2 APARATO EXPERIMENTAL DA REAÇÃO

### 5.2.1 Materiais e montagem

O uso de tubos de ensaio de vidro (10 mL) com septo interno de PTFE mostrou-se plenamente funcional para a etapa exploratória de conversão de furfural em álcool furfurílico. O vidro oferece inércia química e resistência térmica até além dos 120 °C operacionais, impedindo contaminações metálicas ou interações indesejadas com o meio reacional. A transparência do material também permitiu monitorar visualmente a dispersão do catalisador e a homogeneidade da fase líquida.

Entretanto, a pequena escala intensifica limitações de transferência de massa, sobretudo antes da inserção da barra magnética de 3 × 5 mm. Esse regime de agitação, ajustado para evitar turbulência excessiva, foi suficiente para manter o sistema homogêneo, mas não simula o cisalhamento de reatores maiores, podendo subestimar taxas de reação quando comparado a escalas industriais. O banho de óleo de soja estabilizado a 120 °C ofereceu excelente controle térmico ( $\pm 0,5$  °C), viabilizando reações acima do ponto de ebulição da água sem pressurização externa.

### 5.2.2 Procedimento de amostragem e aspectos críticos

A coleta de alíquotas da mistura reacional em  $t = 0$  e  $t = 60$  min, realizada com micropipeta automática, mostrou-se fundamental para capturar com fidelidade o perfil cinético da reação. A precisão volumétrica da micropipeta minimizou variações na proporção reagente/solvente e diminuiu o tempo de exposição dos reagentes voláteis ao ambiente.

Imediatamente após a coleta, as amostras foram submetidas a “choque térmico” em água corrente para cessar instantaneamente a reação. Essa estratégia teve como principal objetivo interromper a cinética sem recorrer a equipamentos especializados de refrigeração. No entanto, o banho em água corrente possibilita que o jato de água contínuo desloque resíduos do catalisador que ainda não se depositaram, atrapalhando o processo de decantação natural e potencialmente arrastando partículas finas para o sobrenadante.

A decantação, realizada sem agitação adicional, permitiu a sedimentação espontânea do catalisador. Embora simples, esse método depende de tempos de repouso relativamente longos e é sensível à viscosidade do meio e ao tamanho das partículas, gerando variações na fração de sólido residual entre ensaios. Para contornar essas limitações, a filtração subsequente

em filtro de seringa PVDF ( $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ) assegurou a clarificação do líquido e a remoção de microresíduos, produzindo amostras adequadas para análise cromatográfica.

Em síntese, o procedimento de amostragem foi funcional para fornecer amostras de boa qualidade analítica, mas apresenta vieses inerentes à retirada de alíquotas em pequena escala. Para ampliar a reproduibilidade, recomenda-se, em estudos futuros, a adoção de um banho de gelo estático (diminuindo o impacto sobre a decantação) ou de um sistema de refrigeração controlada, bem como a utilização de centrífuga para uniformizar a separação sólido-líquido antes da filtração.

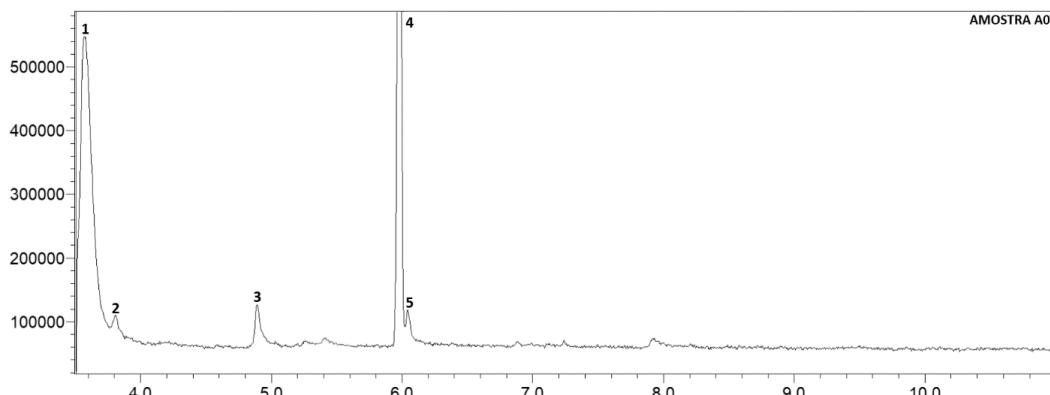
### 5.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

#### 5.3.1 Resultados da cromatografia para o catalisador A (argila)

Os cromatogramas da amostra  $A_0$  ( $t = 0\text{ min}$ ) e da amostra A ( $t = 60\text{ min}$ ) para o sistema catalisado por argila encontram-se nas Figuras 23 e 24, e os compostos identificados estão resumidos nas Tabelas 13 e 14.

No ponto inicial (Figura 23, Tabela 13), o primeiro sinal de grande intensidade, em 3,7 min, corresponde ao furfural, com área de 3.626.362 u.a. Traços de impurezas, 5-metil-3-nitrohexano-2,4-diol e o-Guaiaçol, apresentam sinais muito menores, revelando uma linha de base quase isenta de produtos. Picos adicionais atribuídos a 2-pyrazolina e 7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona sugerem apenas contaminantes ou leve degradação do reagente em armazenamento.

Figura 23 – Cromatograma da amostra  $A_0$  ( $t = 0\text{ min}$ ).



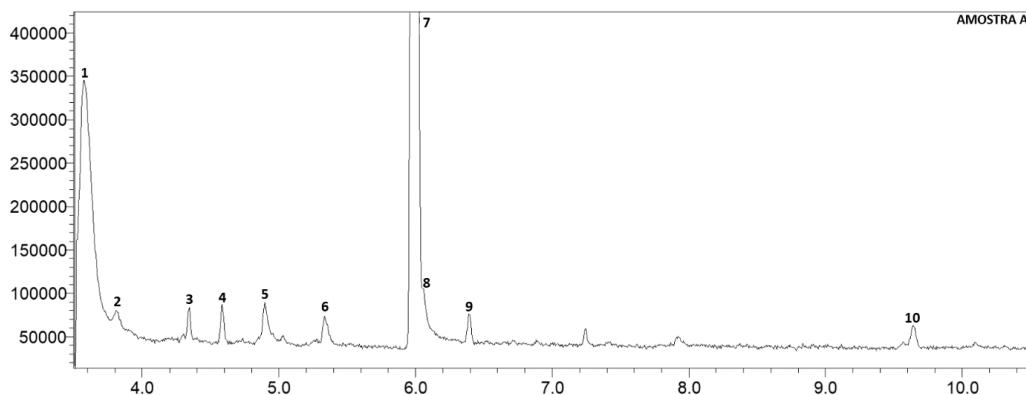
Fonte: Próprio Autor (2025).

Tabela 13 – Compostos identificados em A0 ( $t = 0$  min).

Pico	Compostos
1	Furfural
2	5-metil-3-nitrohexano-2,4-diol
3	o-Guaiacol (2-metoxifenol)
4	2-Pirazolina
5	7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona

Fonte: Próprio Autor (2025).

Após 60 min de reação, o perfil cromatográfico sofre modificações marcantes (Figura 24 e Tabela 14). O pico de furfural mantém o mesmo tempo de retenção, mas sua área cai para 1.989.367 u.a. (unidades arbitrárias), indicando conversão aparente de 45,1 % sob a ação da argila. Esta redução substancial confirma que a superfície lamelar do material catalítico disponibiliza sítios ácidos suficientes para promover transferência de hidreto, característica essencial da rota MPV. No entanto, a expectativa de formação de álcool furfúlico não se concretizou a um nível detectável. Essa ausência sugere que, embora haja consumo de furfural, sua transformação não se direcionou preferencialmente à via de redução ao álcool, mas se distribuiu por múltiplas rotas secundárias.

Figura 24 – Cromatograma da amostra A ( $t = 60$  min).

Fonte: Próprio Autor (2025).

Tabela 14 – Compostos identificados em A ( $t = 60$  min).

Pico	Compostos
1	Furfural
2	5-metil-3-nitrohexano-2,4-diol
3	Ácido 3-hidroxidecanoato
4	4-(propan-2-il)-5,5-dimetil-5H-furan-2-ona
5	o-Guaiacol (2-metoxifenol)
6	2-metilbenzofurano
7	2-Pirazolina

8	7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona
9	Decil 2-metilpropanoato
10	1,1-Dipropoxiheptano

Fonte: Próprio Autor (2025).

O surgimento de novos picos entre 5,0 e 10,5 min, atribuídos a produtos como ácido 3-hidroxidecanoato, 4-(propan-2-il)-5,5-dimetil-5H-furan-2-ona, 2-metilbenzofurano, Decil 2-metilpropanoato e 1,1-dipropoxiheptano, revela intensa participação de reações de oligomerização, ciclização e transesterificação com o solvente. Tais transformações indicam que o isopropanol não atuou apenas como doador de hidrogênio, doando hidreto no mecanismo MPV, mas também participa de reações de esterificação/transesterificação, atuando como nucleófilo sobre grupos ácidos ou intermediários oxigenados, o que consome frações reativas do sistema e desvia parte do furfural da rota de redução ao álcool desejado. Adicionalmente, a formação de compostos de maior massa e estrutura cíclica aponta para polimerização parcial do furfural ou condensação de fragmentos oxigenados, processos favorecidos pela acidez moderada da argila.

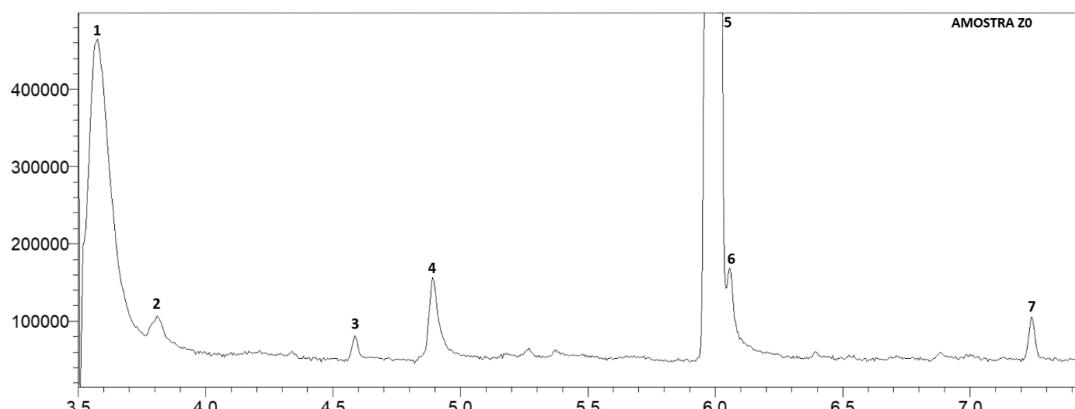
Em termos de seletividade, o perfil cromatográfico final demonstra que a argila, apesar de converter quase metade do furfural em 60 min, não atinge especificidade suficiente para a produção isolada de álcool furfurílico. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa densidade de sítios de Lewis ou Brønsted adequados ao mecanismo MPV, favorecendo reações paralelas. Além disso, a possível adsorção de subprodutos na superfície catalítica contribui para o envenenamento dos sítios e redução do rendimento ao produto desejado. Esses resultados sugerem que otimizações na natureza ácida da argila, seja por impregnação de metais ou ajuste do pH superficial, e no controle de condições reacionais (temperatura, tempo e relação solvente/substrato) são caminhos promissores para melhorar a seletividade e minimizar a formação de subprodutos indesejados.

### 5.3.2 Resultados da cromatografia para o catalisador Z (óxido de zircônio)

Os perfis cromatográficos iniciais e finais para o sistema com óxido de zircônio encontram-se nas Figuras 25 e 26, e os compostos correspondentes a cada pico estão listados nas Tabelas 15 e 16. No estado inicial (amostra  $Z_0$ ,  $t = 0$  min), o furfural predomina como um pico nítido em 3,6 min, com área de 3.065.540 u.a., servindo como referência para cálculo de conversão. Traços de benzofurano e compostos nitrogenados, como lumazina e 2-pyrazolina, aparecem em intensidades muito baixas, assim como o p-guaiaçol, revelando um grau de pureza

razoável da mistura inicial. A presença do 7-isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona e da amida N-(1,3-dimetil-1H-pirazol-5-il)etanamida indica impurezas secundárias, possivelmente oriundas de pequenas reações de condensação ocorridas durante o armazenamento do furfural.

Figura 25 – Cromatograma da amostra Z<sub>0</sub> (t = 0 min).



Fonte: Próprio Autor (2025).

Tabela 15 – Compostos identificados em Z<sub>0</sub> (t = 0 min).

Pico	Compostos
1	Furfural
2	Benzofurano
3	Pirimido[4,5-d]pirimidine-2,7(1H,3H)-diona (lumazina)
4	p-Guaiacol (4-metoxifenol)
5	2-Pirazolina
6	7-Isopropil-7-metil-nona-3,5-dieno-2,8-diona
7	N-(1,3-dimetil-1H-pirazol-5-il)etanamida

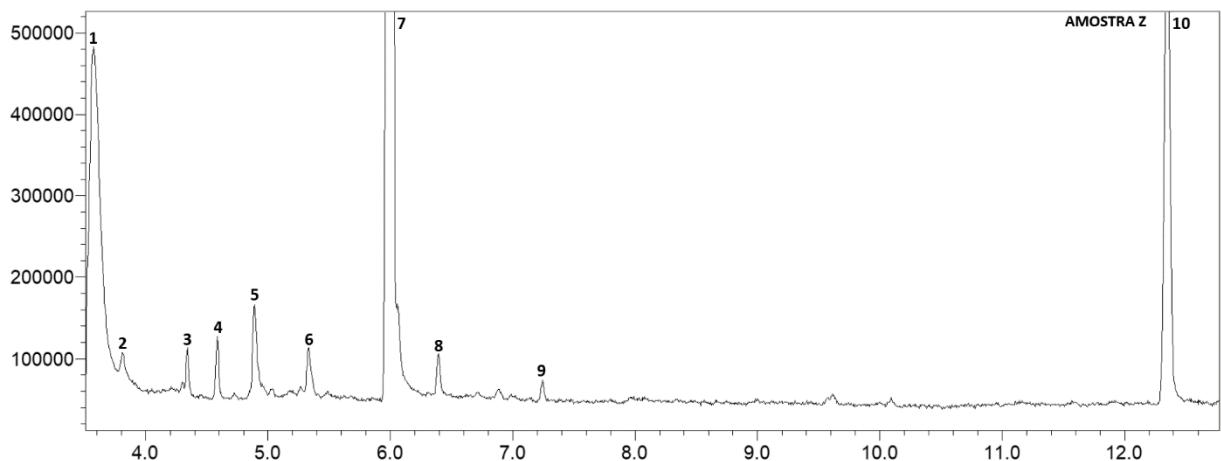
Fonte: Próprio Autor (2025).

Decorridos sessenta minutos de reação empregando-se o óxido de zircônio como catalisador (amostra Z, t = 60 min), o cromatograma obtido (Figura 26) evidencia que o composto furfural permaneceu com o mesmo tempo de retenção observado na condição inicial, embora tenha sofrido uma acentuada redução em sua área de pico, agora quantificada em 2.813.093 unidades de área (u.a.). Este decréscimo refere-se a uma conversão de 8,2 %, denotando a precária eficiência do sistema sob tais condições catalíticas.

Em contraste com o comportamento verificado no ensaio realizado com argila, o óxido de zircônio apresenta uma performance marcadamente limitada na via de reação MPV. Tal constatação sugere, de forma plausível, que este material possui uma densidade ou disponibilidade significativamente inferior de sítios ácidos de Lewis, íons Fe<sup>3+</sup> ou Zr<sup>4+</sup> capazes

de interagir e ativar a dupla ligação carbonila do furfural, o que resulta em menor propensão para a transferência de hidreto e, consequentemente, em conversões substancialmente menores.

Figura 26 – Cromatograma da amostra Z ( $t = 60$  min).



Fonte: Próprio Autor (2025).

Tabela 16 – Compostos identificados em Z ( $t = 60$  min).

Pico	Compostos
1	Furfural
2	Benzofurano
3	Pentano, 1,1-bis(propan-1-yloxi)
4	2-(2-etoxi-1-metoxietil)furan
5	p-Guaiacol (4-metoxifenol)
6	2-metilbenzofurano
7	2-Pirazolina
8	Ácido 2-hidroxitetradecanoico
9	N-(1,3-dimetil-1H-pirazol-5-il)etanamida
10	Éter glicidílico furfurílico

Fonte: Próprio Autor (2025).

Embora o pico esperado para o álcool furfurílico não tenha sido observado, o óxido de zircônio promoveu uma formação mais nítida de produtos que resultam de reações de abertura de cadeia, como o pentano-bis(propan-1-yloxi) e o éter glicidílico Furfurílico (Petrova *et al.*, 2019; Ye *et al.*, 2021). Essas transformações indicam que o material catalítico oferece sítios que favorecem ligações C–O adicionais, possivelmente por meio de acidez de Brønsted mais fraca, suficiente para catalisar reações de etoxilação e ciclização de furanos, mas não para efetuar a transferência de hidreto de forma eficiente (Morterra *et al.*, 1993).

A persistência do benzofurano e do 2-metilbenzofurano corrobora a ocorrência de oligomerização parcial, ainda que em menor extensão do que na argila (Sánchez *et al.*, 1994).

Já o ácido 2-hidroxitetradecanoico e o 2-(2-etoxy-1-metoxietil)furan apontam para rotas de hidroximetilação, evidenciando a dualidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted no óxido de zircônio (Morterra *et al.*, 1993).

Em comparação direta com a argila, o óxido de zircônio entrega conversão bem mais baixa e um espectro de produtos distinto, com maior ênfase em reações de etoxilação e ciclização suave em vez de oligomerização severa. A seletividade reduzida para o álcool furfúlico confirma que, embora o óxido disponha de sítios ativos capazes de ativar parcialmente o furfural, sua natureza química favorece caminhos alternativos, resultando num perfil de subprodutos que reflete tanto a acidez de superfície quanto a acessibilidade dos sítios. Esses resultados destacam a importância de se calibrar a força ácida e o ambiente molecular do catalisador para otimizar a via MPV.

### **5.3.3 Comparação entre os catalisadores**

A confrontação dos resultados obtidos com argila e com óxido de zircônio revela um perfil de atividade e seletividade marcadamente distinto, permitindo identificar não apenas qual material converteu mais eficientemente o furfural, mas também os caminhos reacionais que cada catalisador privilegia. Enquanto a argila alcançou aproximadamente 45 % de conversão em 60 min, demonstrando ampla capacidade de ativar a carbonila e promover transferência de hidreto, o óxido de zircônio apresentou conversão inferior a 10 % no mesmo intervalo, apontando uma densidade de sítios de Lewis menos favorável ao mecanismo MPV.

Entretanto, a simples comparação numérica de conversões não captura a essência das transformações moleculares ocorridas em cada sistema. A argila gerou um leque diversificado de oligômeros, ciclizações e produtos de transesterificação, evidenciando uma acidez moderada que, embora potente o suficiente para iniciar a redução do furfural, tende a desviar intermediários reativos para rotas de condensação e oligomerização (Zavaglia *et al.*, 2012). Isso explica a ausência de álcool furfúlico e a proliferação de subprodutos de maior massa. Em contrapartida, o óxido de zircônio, com sítios ácidos mais dispersos e possivelmente mais fracos, favoreceu reações de etoxilação e ciclização suave, como demonstram os picos de éter glicidílico e de furanos etoxilados, mas não sustentou a transferência de hidreto necessária para a via MPV (Maderuelo-Solera *et al.*, 2021).

Do ponto de vista estrutural, a superfície lamelar da argila aparenta oferecer grande número de sítios de Brønsted e Lewis em proximidade, o que facilita o complexo ternário furfural–solvente–catalisador. Em contrapartida, o óxido de zircônio, com possível área

superficial mais elevada, distribui esses sítios de forma mais espaçada, limitando a formação do estado de transição para transferência de hidreto, mas criando centros oportunos para reações de abertura de cadeia. Em termos de estabilidade, ambos os materiais mostraram indícios de envenenamento por adsorção de subprodutos, mas a argila parece sofrer bloqueio mais rápido, enquanto o ZrO<sub>2</sub> manteve mais sítios acessíveis ao longo do tempo, ainda que pouco reativos sob rota MPV.

Em síntese, a argila destaca-se pela maior conversão, mas ao custo de seletividade, o óxido de zircônio, por sua vez, oferece um perfil de subprodutos mais limpo, mas não converte de forma significativa o reagente principal. Esta complementaridade sugere que estratégias de processamento, como impregnação de metais em argila para equilibrar força ácida, ou modulação da porosidade do ZrO<sub>2</sub> para concentrar sítios de Lewis, podem ser exploradas para combinar a alta conversão da argila com a seletividade mais controlada do óxido de zircônio, abrindo caminho para um catalisador híbrido que maximize rendimento ao álcool furfurílico.

#### 5.4 MODELAGEM COMPUTACIONAL

Após a realização dos testes de bancada, iniciou-se uma etapa complementar baseada em modelagem computacional, envolvendo análises cinéticas e termodinâmicas. Essa abordagem teve como principal objetivo ampliar a compreensão do sistema reacional e explorar, de forma mais sistemática e controlada, os limites operacionais e o comportamento da reação de hidrogenação do furfural. A utilização de simulações permitiu investigar diferentes condições de operação, mecanismos concorrentes e alternativas de otimização do processo, com base nos dados experimentais obtidos.

O uso da modelagem computacional se destaca por possibilitar variações paramétricas amplas, de maneira rápida e segura, incluindo cenários que seriam de difícil execução ou economicamente inviáveis em laboratório. Além da significativa redução de tempo e custos associados ao desenvolvimento experimental, a simulação favorece a identificação de gargalos cinéticos e barreiras termodinâmicas, contribuindo para o aprofundamento da compreensão sobre as etapas elementares da reação e para a proposta de estratégias mais eficientes e sustentáveis de conversão do furfural.

Como ponto de partida, foi escolhido o modelo cinético desenvolvido por Huang *et al.* (2024), dada a riqueza de detalhes sobre constantes de velocidade e estequiometrias. A validação inicial do modelo foi realizada utilizando um reator CSTR, escolhido por ser o mais parecido com o PFR usado no artigo de base, uma vez que também utiliza fatores cinéticos e

permite comparação direta dos resultados, pois este reator incorpora explicitamente o balanço cinético e a homogeneização instantânea do sistema, ao passo que o bloco R-GIBBS fornece apenas previsões termodinâmicas em equilíbrio, sem considerar as barreiras de ativação e os efeitos de transporte de massa presentes nos experimentos.

#### **5.4.1 Validação e consistência do modelo base**

Nesta etapa inicial, busca-se demonstrar que o modelo CSTR desenvolvido a partir da modelagem cinética de Huang *et al.* (2024) (Seção 4.7.1) reproduz de modo satisfatório os comportamentos observados no PFR original, ajustando-se apenas o necessário para as condições deste trabalho. Assim, foram mantidas as mesmas constantes de velocidade e estequiometrias do trabalho feito por Huang *et al.* (2024), alterando exclusivamente (i) o reator utilizado, migrando de PFR para um CSTR de 1 m<sup>3</sup> e (ii) o número e o tipo de compostos de alimentação, restringindo-os aos reagentes efetivamente utilizados em bancada.

O modelo CSTR adaptado de Huang *et al.* (2024) foi testado sob as mesmas condições operacionais de referência (180 °C, 20 bar, vazões de 10 kmol/h de furfural e 100 kmol/h de isopropanol, vacância de 0,6 e densidade de catalisador de 2,7 kg/m<sup>3</sup>), com o objetivo de avaliar não apenas a conversão de furfural, mas também a distribuição do carbono reacional entre os principais produtos orgânicos. Como esperado, a conversão de furfural atinge 100 %, confirmando a robustez do modelo em reproduzir o consumo completo do reagente principal. Todavia, ao calcularmos a seletividade em razão ao fluxo molar total de produtos orgânicos (excluindo o solvente e a água), observa-se que apenas 7,14 % segue para o álcool furfurílico (FuOH) e 28,57 % para o 2-metilfurano (2-MF), valor muito inferior aos 91,6 % de seletividade ao 2-MF reportados experimentalmente em PFR (seletividade obtida por Gong *et al.* (2018) em 200 °C e 5 h, citada em Huang *et al.*, 2024).

A Tabela 17 apresenta as vazões molares de cada espécie na corrente “PROD” e os correspondentes rendimentos, definidos como a razão entre o fluxo molar de cada produto e o fluxo molar de furfural alimentado, bem como as seletividades em porcentagem do total de produtos orgânicos. Valores de rendimento superiores a 100% podem ocorrer porque o cálculo considera apenas a base de furfural alimentado (10 kmol/h), permitindo que produtos gerados por reações paralelas ou presentes em excesso, como o isopropanol, apresentem razão elevada. A seletividade, por sua vez, foi calculada com base apenas nos compostos orgânicos derivados do furfural, desconsiderando espécies como água e o próprio isopropanol, a fim de refletir com mais precisão a eficiência das rotas de conversão do substrato principal.

Tabela 17 – Composição molar da corrente “PROD” no CSTR inicial.

<b>Componente</b>	<b>Vazão (kmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Seletividade (%)</b>
FURFU-01	$1,05 \times 10^{-13}$	0,0000	0,00	0,00
FURFU-02	3,147	0,0245	31,47	7,14
ACETO-01	28,324	0,2207	283,24	64,29
WATER	12,589	0,0980	125,89	–
2-MET-01	12,589	0,0980	125,89	28,57
Isopropanol	71,676	0,5586	716,76	–
Total	128,324	1,0000	–	100,00

Fonte: Próprio Autor (2025).

A exclusão de água e isopropanol do cálculo de seletividade justifica-se pelo fato de que a água não contém carbono proveniente do furfural e o isopropanol atua apenas como solvente em grande excesso, de modo que incluir essas espécies mascararia a real eficiência das vias orgânicas concorrentes.

O consumo preferencial de FuOH em regime permanente pode ser explicado pela hierarquia das constantes cinéticas: a reação R<sub>1</sub> ( $k_1 = 8,26 \times 10^6$ ) gera FuOH quase instantaneamente a partir do furfural, enquanto a reação de reversão R<sub>3</sub> ( $k_3 = 0,143$ ) reconverte subprodutos em FuOH a uma taxa muito inferior àquela com que R<sub>2</sub> ( $k_2 = 0,383$ ) consome FuOH para formar 2-metilfurano (2-MF).

Esse descompasso faz com que o FuOH formado seja drenado continuamente para 2-MF mais rapidamente do que é regenerado, resultando em uma seletividade estacionária de aproximadamente 7 %. Adicionalmente, reações paralelas de oligomerização e transesterificação, bem como a forte adsorção de FuOH na superfície catalítica, não contempladas no modelo simplificado, contribuem para desviar o carbono para subprodutos em vez de acumular FuOH.

#### 5.4.2 Resultados da simulação termodinâmica (RGIBBS)

Dado que nos cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa após os testes de bancada não foram identificadas frações mensuráveis de álcool furfurílico, o prosseguimento do trabalho dá-se com a aplicação do reator de equilíbrio R-GIBBS para avaliar a viabilidade termodinâmica de formação desse composto. Ao isolar a análise do balanço termodinâmico em condições de equilíbrio, o reator R-GIBBS permite estimar as limitações intrínsecas da reação,

independentemente de fatores cinéticos e de transporte de massa que podem mascarar a formação real do álcool furfurílico nos experimentos práticos.

Sendo assim, essa abordagem é fundamental para determinar se, mesmo nas condições mais favoráveis, o perfil energético e de equilíbrio químico da reação sustenta a geração de FuOH. Apenas após confirmar essa possibilidade termodinâmica é que se justifica avançar para modelos reacionais mais complexos, como o CSTR e outros reatores cinéticos, visando otimizar parâmetros operacionais e catalisadores.

#### 5.4.2.1 Composição de saída e distribuição de espécies no R-GIBBS inicial

A simulação termodinâmica em equilíbrio químico e de fases no bloco R-GIBBS foi executada a 180 °C e 20 bar, alimentando-se o modelo com as condições originais de Huang *et al.* (2024): 10 kmol/h de furfural e 100 kmol/h de isopropanol. O propósito era revelar, sem imposições cinéticas, as espécies que estariam termodinamicamente favorecidas sob essas condições de referência.

Na Tabela 18 são apresentadas as vazões molares e as frações molares das principais substâncias na corrente de produto, obtidas pelo modo *Identify possible products*.

Tabela 18 – Vazões molares e frações molares das espécies no R-GIBBS inicial.

Componente	Vazão (kmol/h)	Fração molar
Isopropanol (ISOPR-01)	74,729	0,664832
Água (WATER)	18,8379	0,167593
Acetona (ACETO-01)	11,0836	0,0986061
DIONE	7,59728	0,0675898
2-Metilbenzofurano (2-MET-02)	0,154999	0,00137896
2-Metilfurano (2-MET-01)	$3,25 \times 10^{-7}$	$4,09 \times 10^{-9}$
Álcool furfurílico (FURFU-02)	$3,01 \times 10^{-18}$	$2,40 \times 10^{-20}$
Furfural (FURFU-01)	$2,41 \times 10^{-19}$	$3,96 \times 10^{-21}$

Fonte: Próprio Autor (2025).

Observa-se que o equilíbrio termodinâmico favorece de forma esmagadora a formação de água e de compostos de maior estabilidade entálpica e menor energia de Gibbs de formação, em detrimento do álcool furfurílico. A água alcança uma fração molar de 16,8 %, o que corresponde a 18,8 kmol/h, refletindo o fato de que a reação R<sub>2</sub> gera obrigatoriamente um mol de água para cada mol de furfural convertido.

A presença substancial de acetona (9,9 %, 11,1 kmol/h) e, em especial, de DIONE (6,8 %, 7,6 kmol/h) indica que reações de condensação e rearranjo favorecem a produção de cetonas

e di-cetonas, cujas energias livres padrão de formação são inferiores às do álcool furfurílico. O 2-metilbenzofurano, com 0,15 % (0,15 kmol/h), surge como um intermediário aromático termodinamicamente estável, confirmando a tendência de ciclização e desidratação que minimiza a energia livre total do sistema.

Em contraste, FuOH e furfural residual apresentam vazões efetivas nulas, o que assinala que, sem resistência cinética, qualquer quantidade inicial de álcool furfurílico migraria rapidamente para compostos de menor energia livre. Esse perfil de distribuição é típico de sistemas de equilíbrio em que a formação de água e de estruturas aromáticas oferece ganho entálpico e entálpico livre suficientemente alto para torná-las preponderantes.

Em suma, a composição de saída do R-GIBBS inicial ilustra de maneira clara as limitações termodinâmicas impostas à obtenção de FuOH, e apenas por meio de controle rigoroso das rotas de reação, pela elevação de barreiras de energia de ativação ou pela modificação seletiva do ambiente catalítico seria possível contrariar essa inclinação natural do equilíbrio químico.

#### 5.4.2.2 Correlação entre GC-MS e simulação termodinâmica no R-GIBBS

Ao comparar os dados de GC-MS com as previsões do R-GIBBS (Tabela 18), fica evidente o papel combinado dos controles cinético e termodinâmico na reação MPV de furfural. No bloco R-GIBBS, a corrente de produto é composta majoritariamente por água, 2-metilbenzofurano e cetonas. Em contraste, o álcool furfurílico aparece em frações mínimas.

No experimento com argila, observou-se uma conversão de 45,1 % do furfural, juntamente com formação intensa do 2-metilbenzofurano. Essa concordância qualitativa reforça que o oligômero aromático preponderante no GC-MS corresponde à espécie estabilizada termodinamicamente no modelo. Por outro lado, nenhum sinal de álcool furfurílico foi detectado nos cromatogramas de argila ou de ZrO<sub>2</sub>, o que coincide com as concentrações previstas pelo R-GIBBS. Essa convergência demonstra novamente que, sem barreiras cinéticas adequadas, a via MPV é termodinamicamente desfavorável para produzir FuOH em quantidade significativa.

Quando usamos óxido de zircônio, a conversão caiu para 8,2 % e emergiram produtos de etoxilação, como o éter glicidílico furfurílico e o pentano-bis(propan-1-yloxi). Essas espécies não aparecem no R-GIBBS porque o modelo assume equilíbrio completo sem barreiras de ativação. Portanto, o ZrO<sub>2</sub> catalisa rotas paralelas com menores barreiras, mas não alcança o equilíbrio termodinâmico que favorece o 2-MET-02 e a água.

Em suma, os resultados de GC-MS validam o panorama termodinâmico do R-GIBBS, onde a reação tende a formar água e 2-MET-02 em equilíbrio, enquanto o álcool furfurílico é estável apenas sob controle cinético. Contudo, cada catalisador impõe seu próprio mapa de energia de ativação, desviando intermediários para rotas de oligomerização no caso da argila ou de etoxilação no caso do ZrO<sub>2</sub>.

### **5.4.3 Análise de sensibilidade paramétrica no CSTR**

Como evidenciado na seção 5.4.2.1 com o reator R-GIBBS, a termodinâmica em equilíbrio por si só não favorece a formação de álcool furfurílico, tornando imprescindível considerar os aspectos cinéticos da reação. Além disso, conforme demonstrado em 5.4.1 (Validação e Consistência do Modelo Base), o CSTR adaptado com os parâmetros originais de Huang *et al.* (2024) apresentou seletividade inferior a 8 % para o FuOH, confirmando que ajustes operacionais e catalíticos são necessários para direcionar o carbono ao produto desejado.

Dessa forma, a seguir são apresentados os estudos das variáveis operacionais que influenciam diretamente o desempenho do reator CSTR na conversão de furfural e na seletividade para álcool furfurílico. Utilizando o módulo *SENSITIVITY* do *Aspen Plus*, foram avaliadas faixas amplas de temperatura, pressão, vazões de reagentes e tempo de residência, além de massa de catalisador em simulações específicas. Esta etapa permite identificar regiões operacionais otimizadas, oferecendo subsídios fundamentais para o ajuste fino das condições de reação.

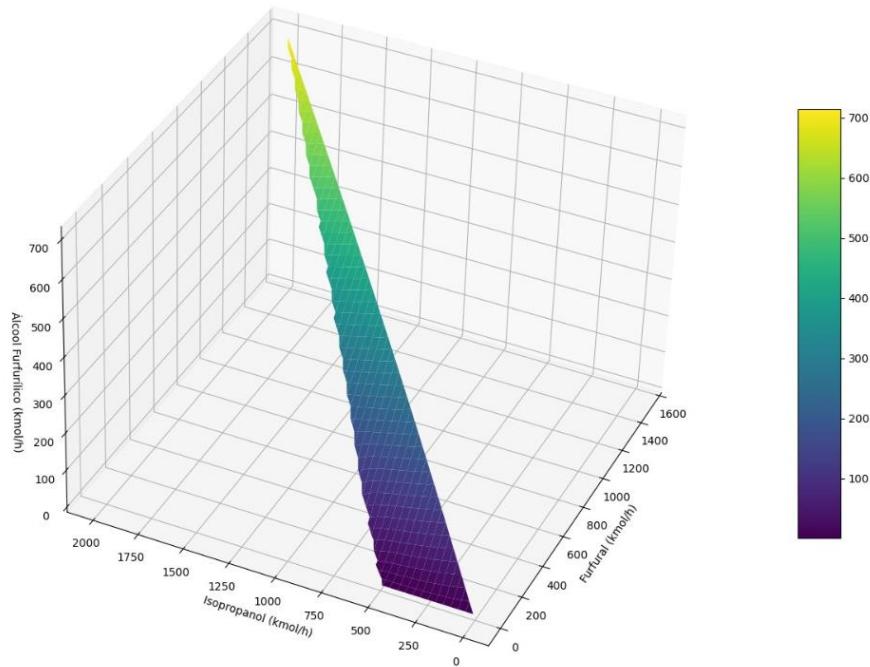
#### **5.4.3.1 Efeito da variação nas vazões de entrada de furfural e isopropanol**

A análise paramétrica das vazões de alimentação de furfural e isopropanol foi conduzida em um reator CSTR operando sob condições isotérmicas a 180 °C e 20 bar, com 10 kg de catalisador heterogêneo de densidade aparente de 1500 kg/m<sup>3</sup> e tempo de residência fixado em 30 minutos. Nesta fase simulou-se uma análise bidimensional de 10.000 pontos, cobrindo vazões de 1 a 2.000 kmol/h para cada reagente. Dos resultados iniciais, 8.705 casos foram descartados por apresentarem divergências no balanço de massa, evidenciadas por vazões de produto superiores às correntes alimentadas, e somente os 1.295 pontos sem erros e com seletividades entre 0 e 100 % foram considerados para garantir a consistência física dos dados.

O ponto de máximo rendimento de álcool furfurílico ocorreu para vazões de 1.521,37 kmol/h de furfural e 2.000 kmol/h de isopropanol, quando a vazão molar de FuOH na corrente

de saída atingiu 723,02 kmol/h (Figura 27). Nesta condição observou-se conversão de 89,33 % e seletividade de 53,20 %. A conversão média na malha válida foi de 97,18 %, indicando que praticamente todo o furfural foi consumido, embora grande parcela desvie para reações paralelas.

Figura 27 – Produção de álcool furfurílico em função das vazões de entrada.



Fonte: Próprio Autor (2025).

As rotas secundárias ficaram evidenciadas pela análise dos subprodutos. A produção de acetona variou entre 1,90 e 1.995,13 kmol/h, atingindo seus maiores valores justamente em regiões de seletividade reduzida para FuOH, o que confirma a fortíssima competição entre ambos.

De modo semelhante, 2-metilfurano e água apresentaram distribuição paralela, com vazões entre 0,90 e 636,06 kmol/h, sugerindo um acoplamento estequiométrico nessas reações secundárias. O furfural residual oscilou de 0,0004 a 162,30 kmol/h, com maior acúmulo em pontos de desequilíbrio na razão FUR/IPA, reflexo de limitações de transferência de massa ou de saturação dos sítios ativos do catalisador.

Embora o modelo CSTR assuma mistura completa e homogeneização instantânea no meio reacional, essa idealização pode ocultar efeitos importantes de gradientes locais de concentração e temperatura, que influenciam diretamente a cinética real do sistema. Na prática, tais heterogeneidades podem afetar a taxa de reação, a formação de intermediários instáveis e

a distribuição dos produtos finais, especialmente em sistemas líquido-sólido envolvendo catalisadores heterogêneos. Essa simplificação, embora útil para fins de simulação e análise de tendências, deve ser interpretada com cautela quando se busca representatividade experimental ou extração para escala industrial.

Para mitigar essas limitações e explorar melhor o desempenho do sistema, sugere-se o aumento da carga catalítica para valores superiores aos 10 kg utilizados nas simulações de referência. Isso permitiria elevar a densidade de sítios ativos disponíveis, favorecendo a seletividade para FuOH, desde que sejam mantidas condições adequadas de dispersão do catalisador e regime de escoamento compatível com a operação do reator. Além disso, incrementos graduais na razão molar furfural/isopropanol (FUR/IPA) podem contribuir para deslocar o equilíbrio entre conversão e formação de subprodutos, otimizando as condições operacionais para faixas mais seletivas e ambientalmente sustentáveis.

Finalmente, faz-se imprescindível a calibração experimental das constantes de velocidade e ordens de reação extraídas de Huang *et al.* (2024). Essa etapa reduziu os artefatos numéricos remanescentes e aproximou o modelo computacional da realidade operacional, permitindo explorar plenamente o potencial da hidrogenação MPV para a produção seletiva de álcool furfúlico em escala piloto ou industrial.

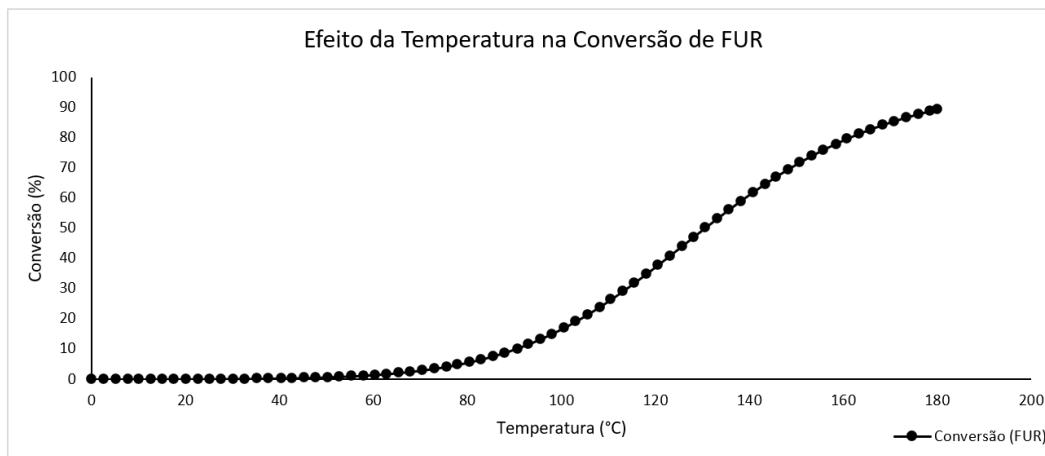
#### 5.4.3.2 Efeito da temperatura

A análise de sensibilidade ao efeito da temperatura no reator CSTR foi conduzida variando-se isotermicamente a faixa de 1 a 500 °C em 200 pontos, mantendo fixas as vazões ótimas de 1.521,37 kmol/h de furfural e 2.000 kmol/h de isopropanol. Para garantir a confiabilidade dos resultados, dos 200 pontos simulados, todos os 127 pontos com *status* “Erro” foram excluídos. Adicionalmente, filtrou-se o conjunto restante para manter apenas valores de seletividade entre 0 e 100 %, resultando em 73 simulações válidas com convergência até 180 °C (devido ao limite de vaporização do isopropanol e à estabilidade térmica do catalisador em meio líquido).

A conversão de furfural apresentou um comportamento classicamente regido pela Lei de Arrhenius, crescendo de modo quase exponencial com o aumento da temperatura até estabilizar em torno de 89,3 % na condição de 180 °C (Figura 28). Essa tendência reflete o aumento da energia cinética média das moléculas e a superação das barreiras de ativação ( $E_a$ ) para as reações de hidrogenação MPV e secundárias. Em temperaturas abaixo de 60 °C, a

conversão foi insignificante (aproximadamente 0,0064 %), evidenciando que as moléculas de furfural não dispunham de energia suficiente para interagir eficazmente com o catalisador.

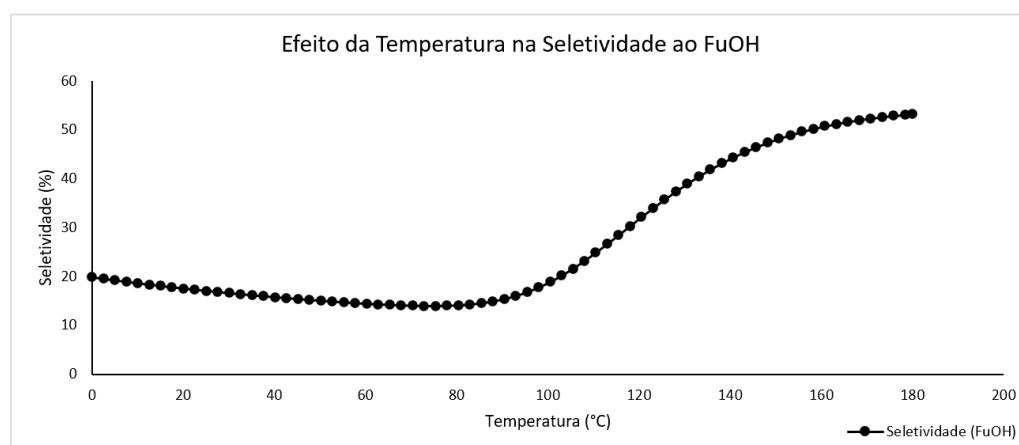
Figura 28 – Curva de conversão de furfural vs. temperatura de reação.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Em temperaturas muito baixas, a reação de hidrogenação via MPV é praticamente inativa, devido à insuficiência de energia cinética do furfural para ativar os sítios catalíticos. Pequenos aumentos de temperatura favorecem inicialmente rotas paralelas, de menor energia de ativação (Tabela 9), o que causa uma queda inicial na seletividade ao FuOH. A partir de aproximadamente 100 °C, a constante da reação de hidrogenação cresce exponencialmente e passa a superar as vias concorrentes, elevando a seletividade ao FuOH para 53,2 % a 180 °C (Figura 29), evidenciando que o aumento térmico não apenas acelera a reação principal, como também a favorece frente às rotas secundárias.

Figura 29 – Curva de seletividade ao álcool furfurílico vs. temperatura de reação.



Fonte: Próprio Autor (2025).

No entanto, o aumento de temperatura também intensificou a formação de subprodutos. A acetona alcançou até 1.995,1 kmol/h em 180 °C, enquanto 2-metilfurano e água atingiram 636,1 kmol/h cada uma. Valores estes que contrastam fortemente com as concentrações quase nulas em temperaturas inferiores a 50 °C. Tais resultados confirmam que reações secundárias ganham proeminência em regime térmico mais agressivo, um fenômeno previsto pela teoria de competição de vias reacionais em sistemas heterogêneo. Fato que eleva custos de purificação e reduz o rendimento global do processo, exigindo etapas adicionais de separação e reciclo de solvente.

O fluxo residual de furfural apresentou uma redução acentuada, passando de aproximadamente 1.521,3 kmol/h em regime de baixas faixas térmicas para apenas 162,3 kmol/h ao se operar a 180 °C, o que evidencia o ganho progressivo de eficiência na conversão. Entretanto, esse comportamento também sinaliza a existência de um limiar crítico: ao se ultrapassar a marca de 180 °C, todas as simulações subsequentes falharam em convergir, exibindo repetidamente uma mensagem de “Erro”. Tal fenômeno sugere a presença de restrições intrínsecas ao modelo numérico adotado ou às suposições inerentes ao balanço *Liquid Only* do *Aspen Plus* quando submetido a condições de energia elevada. Esses artefatos computacionais podem decorrer de inadequações no tratamento do calor latente, deficiências na representação dos efeitos de vaporização ou até mesmo de instabilidades no algoritmo de solução (*solver*), indicando a necessidade de revisão das rotinas termodinâmicas e numéricas para garantir resultados confiáveis em altas temperaturas.

Em suma, a janela térmica ótima situa-se em 100–180 °C, equilibrando alta conversão ( $\geq 80\%$ ) e seletividade ( $> 50\%$ ), mas evitando a zona em que subprodutos dominam e o modelo se torna instável. A aplicação de princípios cinéticos consolida a escolha de 180 °C como condição de operação para maximizar FuOH, ao passo que destaca a necessidade de futuras melhorias no tratamento de fase e na calibração de parâmetros de ativação para ampliar a robustez do modelo.

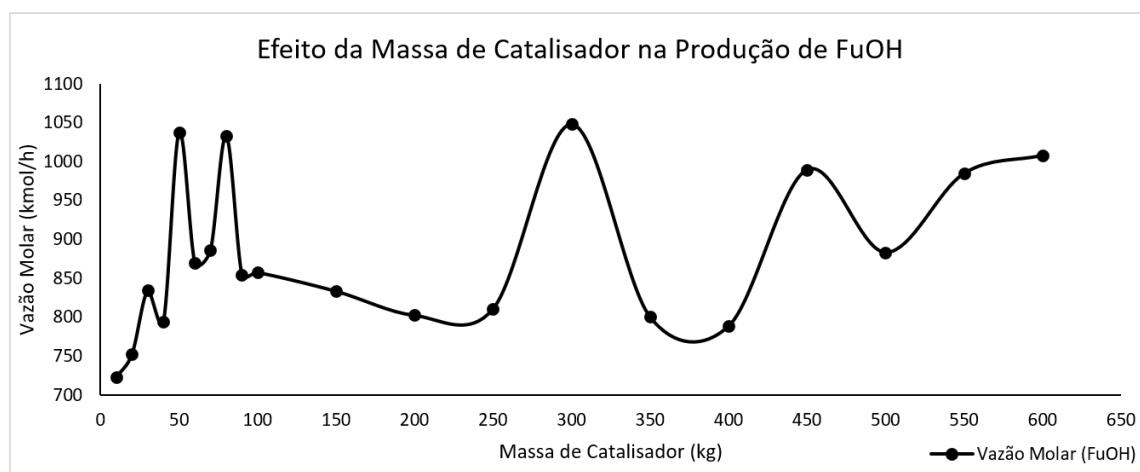
#### 5.4.3.3 Efeito da massa de catalisador

Para investigar de forma aprofundada a influência da quantidade de catalisador sobre a eficiência de um CSTR, foram efetuadas simulações manuais sistemáticas, nas quais o parâmetro “massa de catalisador” foi gradualmente ajustado em um intervalo que variou de 10 até 600 kg. Durante todo esse conjunto de análises, preservaram-se inalterados tanto o fluxo de alimentação de furfural, fixado em 1.521,37 kmol/h, quanto o de isopropanol, mantido em

2.000 kmol/h, bem como o ponto térmico operacional de 180 °C. Essas condições de alimentação e temperatura, previamente estabelecidas como ideais para o processo, permitiram isolar exclusivamente o efeito da variação da massa de catalisador sobre o desempenho global do sistema reacional.

Os resultados indicam que a produção de álcool furfúlico (Figura 30) aumenta de forma expressiva ao se elevar a massa de catalisador desde valores iniciais de 10 kg, passando de aproximadamente 89,33 % de conversão de furfural e 53,2 % de seletividade para FuOH, até alcançar patamares de 99,6 % de conversão e 68,5 % de seletividade com apenas 50 kg de catalisador. Nesse ponto, a vazão molar de FuOH na corrente de produto atingiu 1.037,8 kmol/h, valor que difere em menos de 1 % do máximo observado com 300 kg de catalisador (1.047,8 kmol/h, 99,8 % de conversão e 68,9 % de seletividade).

Figura 30 – Vazão molar de álcool furfúlico vs. massa de catalisador no CSTR.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Vale notar que, em um CSTR homogêneo simulado no *Aspen Plus*, não existem mecanismos físicos de difusão interna ou filme de gás-líquido que justifiquem oscilações tão marcantes para variações de apenas 10–50 kg de catalisador. Mais provavelmente, esses picos são artefatos numéricos do modelo. Ao alterar a massa de catalisador, o *software* realiza sucessivos ajustes de propriedades físicas (como densidade e viscosidade), ativa diferentes faixas de parâmetros cinéticos e modifica suas estratégias de convergência, o que pode gerar pequenas cristas na curva.

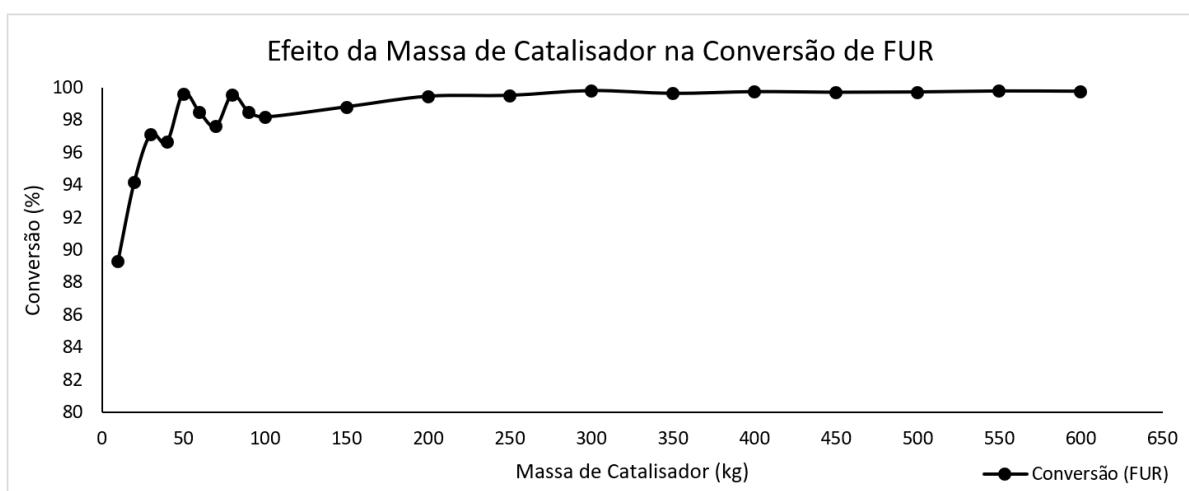
Além disso, observou-se que a simulação apresentou lentidão acentuada e instabilidade gráfica nessas faixas de variação, indicando que o processo também foi influenciado por limitações de memória e capacidade de processamento do equipamento

utilizado, o que pode comprometer a resolução numérica e contribuir para flutuações não físicas nos resultados. Essas instabilidades reforçam a necessidade de interpretação crítica dos dados gerados, especialmente quando próximos aos limites computacionais do sistema.

A observação de um platô na taxa de formação do FuOH, mesmo diante de incrementos substanciais na carga de catalisador, sugere que o regime cinético do processo pode deixar de ser limitado por eventos de superfície, como adsorção, reação e dessorção, e passar a ser influenciado por fenômenos de transporte difusional, especialmente difusão intrapartícula em materiais porosos operando em fase líquida. Esse comportamento é coerente com resultados descritos na literatura, que indicam transições entre regimes governados por cinética superficial e por limitações de transporte, a depender das condições operacionais e da estrutura do meio poroso (Rzehak, 2016).

Ultrapassado determinado limiar de massa catalítica, é plausível que o transporte de reagentes até os sítios ativos internos do sólido e a remoção dos produtos formados tornem-se progressivamente mais relevantes, caracterizando um possível controle difusional da etapa global da reação. Nessa situação, a velocidade observada deixa de crescer proporcionalmente à quantidade de catalisador (Figura 31), comportamento compatível com o que é descrito na literatura para sistemas porosos operando em fase líquida, onde a difusão intrapartícula pode se tornar o fator limitante da taxa global, sobretudo em materiais com poros pequenos e estruturas altamente tortuosas (Mayorga, 2023).

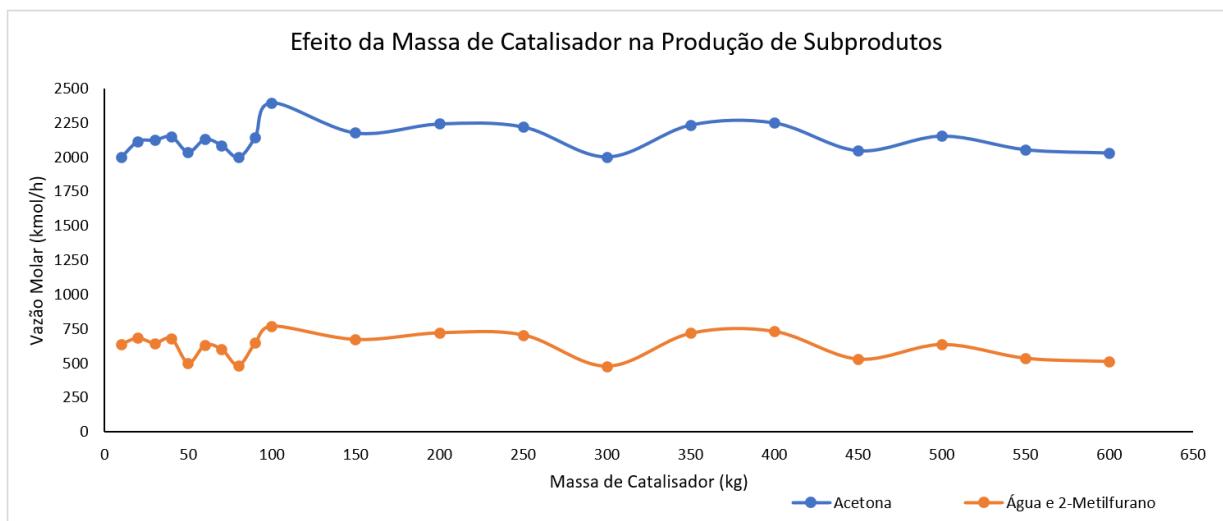
Figura 31 – Conversão de furfural vs. massa de catalisador no reator CSTR.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Em paralelo, a vazão molar de acetona mostrou rápido aumento desde 1.995 kmol/h aos 10 kg até 2.035 kmol/h aos 50 kg de catalisador, declinando suavemente para cerca de 2.000 kmol/h aos 300 kg, variação de apenas 1,8 % entre os extremos (Figura 32). De modo análogo, a vazão combinada de água e 2-metilfurano saltou de 636 kmol/h aos 10 kg para 499 kmol/h aos 50 kg e reduziu-se ainda mais para 476 kmol/h em 300 kg. Esse duplo platô operacional indica que, uma vez atingida massa crítica de sítios ativos (aproximadamente 50 kg), a adição de catalisador gera ganhos marginais, pois a resistência interna de transporte de massa no material passa a controlar o aporte de reagentes aos pontos de reação.

Figura 32 – Produção de subprodutos vs. massa de catalisador no CSTR.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Tal comportamento evidencia que a via de desidrogenação, responsável pela formação de acetona, requer apenas uma etapa de transferência de hidreto e, portanto, tolera melhor o aumento de massa catalítica. Já as rotas que produzem simultaneamente água e 2-metilfurano, envolvendo múltiplas clivagens e rearranjos moleculares, são imediatamente impactadas pela resistência de difusão interna nos poros de cada grânulo de catalisador.

Mesmo em um CSTR bem agitado, esses grânulos atuam como pequenos leitos heterogêneos, nos quais a difusão interna dos reagentes limita o acesso aos sítios ativos internos. Esse efeito pode ser formalizado pelo conceito de módulo de Thiele, que prevê queda no retorno de acréscimos de catalisador sempre que a reação interna se torna mais rápida que o transporte de massa dentro dos poros. Desse modo, acima de certa densidade de catalisador, a difusão interna, e não a cinética de superfície, passa a controlar o regime global de formação de subprodutos.

Do ponto de vista econômico e de engenharia de processo, a escolha de 50 kg de catalisador como condição ideal é justificada, pois representa uma redução de 83 % em relação aos 300 kg necessários para rendimento máximo, com impacto mínimo na conversão (99,6 % vs. 99,8 %) e na seletividade (68,5 % vs. 69,0 %). Esse equilíbrio entre desempenho e economia está alinhado às recomendações de Levenspiel (1999), que destacam a importância do fator de efetividade e da otimização custo-benefício em reatores heterogêneos.

Em síntese, a análise de sensibilidade demonstrou que, embora a massa de 300 kg maximize numericamente a produção de álcool furfúlico, a massa de 50 kg fornece desempenho equivalente dentro da margem de incerteza do modelo, corroborado por fundamentos cinéticos e termodinâmicos e por princípios de engenharia de reatores que valorizam a eficiência econômica e operacional.

#### 5.4.3.4 Efeito da pressão e do tempo de residência

Diferentemente das demais variáveis analisadas, nem a pressão nem o tempo de residência influenciaram o desempenho do CSTR em regime permanente, quando mantidas as demais condições nos pontos ótimos. A variação da pressão de 0 a 100 bar, em 100 simulações, não alterou a conversão de furfural, a formação de álcool furfúlico ou as vazões molares de subprodutos como acetona, 2-metilfurano, água e furfural residual. De forma semelhante, o tempo de residência, testado entre 0 e 500 minutos, também não apresentou efeito, mantendo constantes as curvas de conversão e seletividade em toda a faixa analisada.

Esse comportamento é coerente com a natureza do processo MPV em fase líquida, em que não há formação significativa de fases vapor ou evolução de compostos gasosos que dependam da pressão total do sistema. A reação de hidrogenação por transferência de hidreto ocorre exclusivamente em meio homogêneo líquido, de modo que a pressão não afeta a solubilidade dos reagentes ou a densidade de sítios ativos do catalisador, ficando restrita às variações termodinâmicas internas do líquido, as quais são desprezíveis na faixa estudada.

De forma análoga, a operação em regime permanente, aliada ao elevado número de ciclos de recirculação do fluido através do leito catalítico, assegura que o tempo de residência aparente ultrapasse significativamente o intervalo mínimo requerido para o estabelecimento do balanço cinético de reação. Como consequência, observa-se uma conversão quase estacionária, praticamente invariável, que não se beneficia de quaisquer prolongamentos adicionais no tempo de permanência dentro do reator.

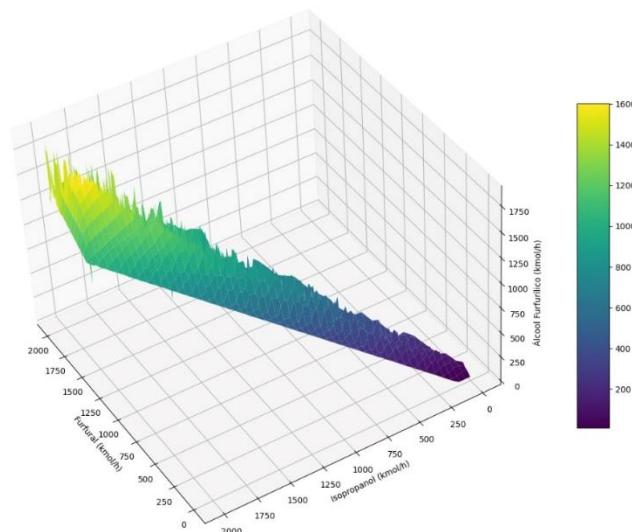
A ausência de dependência em relação a pressão e tempo de residência confirma que, sob as condições ótimas de vazões, temperatura e massa de catalisador, o sistema opera em um regime de transferência de massa e cinética de superfície já saturados. Em outras palavras, a cinética de superfície e a difusão interna no grânulo catalítico aparecem ser as etapas limitantes, e nem a pressão ou a extensão do tempo de contato conseguem deslocar o balanço de velocidades das reações que formam FuOH ou de suas vias paralelas.

#### 5.4.3.5 Efeito conjunto de vazões de furfural/isopropanol e temperatura

A análise tridimensional de sensibilidade cruzou simultaneamente as vazões de entrada, no misturador, dos componentes furfural e isopropanol (1–2.000 kmol/h) com a temperatura (100–200 °C), totalizando mais de 20.000 pontos simulados. Destes, cerca de 1.890 retornaram resultados com seletividade fora de 0–100 % ou inconsistências numéricas e foram excluídos, restando 18.110 casos válidos ordenados pela vazão molar de álcool furfurílico na corrente de produto (PROD).

O ponto ótimo identificado situou-se próximo a uma razão FUR/IPA de 1:1 (1.978 kmol/h de cada) e temperatura de 133,3 °C, condição em que se obteve conversão de 99,86 % e seletividade de 99,82 %, com vazão de FuOH de 1.971,7 kmol/h (Figura 33). Além disso, o furfural residual nessa condição foi extremamente baixo (< 5 kmol/h), confirmando o fechamento de balanço e a quase total utilização do reagente principal.

Figura 33 – Produção de FuOH em função das vazões de entrada (com variação de temperatura).

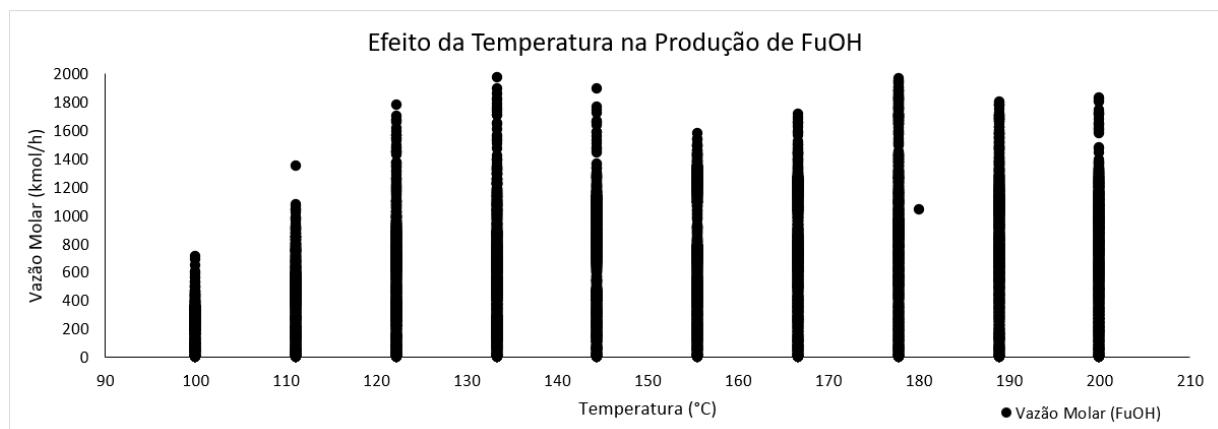


Fonte: Próprio Autor (2025).

Ao longo da malha, observou-se que manter as vazões de reagentes em proporções equimolares maximiza simultaneamente a disponibilidade de hidreto do isopropanol e a concentração de furfural, favorecendo cineticamente a via de hidrogenação MPV em relação às rotas paralelas. Conforme previsto pela teoria de competição de rotas reacionais em sistemas heterogêneos, desvios desta razão ideal (excesso de solvente ou de substrato) resultam em queda tanto de conversão quanto de seletividade, na região de  $\text{FUR/IPA} < 1$ , a diluição do reagente ativo reduz a frequência de colisões eficazes, enquanto em  $\text{FUR/IPA} > 1$ , um excesso de furfural provoca inibição por adsorção competitiva no catalisador.

Em relação à temperatura (Figura 34), a malha revela uma “janela” ótima bastante tolerante, que se estende de 120 a 160 °C. Abaixo de 120 °C, a energia cinética média é insuficiente para superar as barreiras de ativação da hidrogenação, resultando em conversões inferiores a 90 % e seletividades abaixo de 95 %. Acima de 160 °C, embora a conversão permaneça elevada (> 98 %), a seletividade declina levemente (< 98 %) devido ao início do favorecimento termodinâmico das rotas de desidrogenação, comportamento consistente com o controle de energia livre de Gibbs em reações competitivas. Essa amplitude de operação confere robustez ao processo, permitindo flutuações moderadas de temperatura sem perda significativa de rendimento ou qualidade do produto.

Figura 34 – Produção de FuOH em função da temperatura.



Fonte: Próprio Autor (2025).

Os subprodutos mantiveram vazões muito baixas no ponto ótimo, a acetona, o 2-metilfurano e a água não ultrapassaram 5 kmol/h cada, confirmando que, sob condições ideais, o reator opera quase exclusivamente na via desejada de FuOH. Fora dessa região, sobretudo em

temperaturas extremas ou em razões de reagentes muito desequilibradas, essas correntes aumentam até dezenas de kmol/h.

Em síntese, a análise 3D demonstra que a combinação de vazões equimolares de FUR e IPA com temperatura moderada maximiza tanto a conversão quanto a seletividade, reduzindo quase a zero a geração de subprodutos. Esse resultado reforça o princípio de “janela operacional” em reatores heterogêneos, onde um conjunto estreito de variáveis garante alta performance e estabilidade numérica, simplificando o controle industrial do processo.

#### **5.4.4 Comparação entre o CSTR inicial e o CSTR otimizado**

Antes de compararmos o desempenho do CSTR antes e após a otimização, convém destacar que o reator foi reconfigurado para operar sob regime isotérmico a 180 °C e 20 bar, com 10 kg de catalisador (densidade aparente de 1.500 kg/m<sup>3</sup>, similar à areia fina seca) e tempo de residência fixo em 30 min. Essa base, que substituiu a vacância de 0,6, densidade de 2,7 kg/m<sup>3</sup> e volume de reator fixo em 1 m<sup>3</sup>, assegura representatividade experimental, realismo na transferência de massa em meio líquido e regime permanente consolidado.

A comparação entre o desempenho do CSTR antes e após a otimização revela o impacto profundo de um refinamento paramétrico sistemático. No cenário inicial de validação do modelo (Seção 5.4.1), o reator converteu integralmente o furfural, mas direcionou apenas 7,14 % do carbono orgânico para o álcool furfurílico (FuOH), com vazão de FuOH de 3,147 kmol/h. A maior parte do reagente seguiu para a formação de acetona (64,29 %) e 2-metilfurano (28,57 %), refletindo a desproporção entre as constantes cinéticas das reações principais ( $R_1$  e  $R_2$ ).

Para reverter esse comportamento, o CSTR foi reenquadrado com condições de regime permanente bem definidas e, em seguida, realizado um estudo de sensibilidade que indicou as condições ótimas de vazões (1.978 kmol/h de furfural e 1.978 kmol/h de isopropanol), temperatura (133,3 °C) e massa de catalisador (50 kg). Sob esse novo patamar operacional, as simulações do *Aspen Plus* mostraram que a vazão de FuOH saltou para 1.980,38 kmol/h, próximo ao limite de 1.971,7 kmol/h previsto pela malha de sensibilidade, e a conversão de furfural permaneceu elevada em 99,79 %.

Quando a seletividade é calculada exclusivamente sobre os produtos orgânicos (FuOH, acetona e 2-metilfurano), o FuOH passa a representar 49,96 % do total, enquanto a acetona cai para 49,92 % e o 2-metilfurano praticamente desaparece (0,11 %). Esse redirecionamento corresponde a um aumento de mais de sete vezes na seletividade orgânica ao FuOH, condição

inatingível antes das otimizações. O furfural residual no produto foi extremamente baixo (< 5 kmol/h), e o desvio de massa do bloco R-CSTR ficou em apenas 0,44 %, demonstrando um ótimo fechamento de balanço.

A Tabela 19 apresenta, de forma consolidada, o conjunto desses resultados e evidencia, com ainda maior clareza, que o ajuste coordenado das variáveis operacionais foi elemento absolutamente determinante para promover a conversão de praticamente todo o furfural ao longo da rota de hidrogenação MPV considerada desejável. Vale destacar que, no CSTR inicial, a fração molar de álcool furfurílico na corrente de saída era de apenas 0,0245, enquanto no cenário otimizado essa fração subiu para aproximadamente 0,50, correspondendo efetivamente à metade do total alimentado. Esse refinamento conjunto dos parâmetros de operação reduziu ao mínimo as rotas paralelas indesejadas e, por consequência direta, elevou o rendimento global do processo.

Tabela 19 – Principais indicadores de desempenho do CSTR antes e depois da otimização.

<b>Indicador</b>	<b>Estado Inicial</b>	<b>Estado Otimizado</b>
FuOH (kmol/h)	3,147	1.980,38
Acetona (kmol/h)	28,324	1.978,59
2-Metilfurano (kmol/h)	12,589	4,232
Conversão de FUR (%)	100,00	99,79
Seletividade orgânica FuOH (%)	7,14	49,96
Seletividade orgânica Acetona (%)	64,29	49,92
Seletividade orgânica 2-MF (%)	28,57	0,11
Seletividade total FuOH (%)	–	99,82
Furfural residual (kmol/h)	$1,05 \times 10^{-13}$	4,232
Desvio de massa (%)	–	0,44

Fonte: Próprio Autor (2025).

Importa salientar, entretanto, que os valores absolutos de vazão molar ali exibidos devem ser interpretados exclusivamente como indicadores de tendência evolutiva. Eles não se prestam a uma comparação direta entre os dois cenários analisados, pois as condições de alimentação, isto é, as vazões de entrada consideradas para o estado inicial e para o estado otimizado, não são idênticas e, portanto, inviabilizam uma confrontação linear dos números.

O ponto central de análise reside, assim, na progressão da seletividade, com destaque particular para a seletividade orgânica ao FuOH. Essa métrica específica experimenta um salto expressivo de 7,14 para 49,96 %, evidenciando de maneira inequívoca a eficácia do refinamento cinético-operacional adotado na priorização dos produtos de interesse e materializando, em termos quantitativos, a melhoria alcançada ao longo da otimização.

### 5.4.5 Aprimoramento do R-GIBBS

Para testar em que medida os ajustes operacionais identificados como ótimos no CSTR podem impactar o equilíbrio químico, aplicam-se ao reator de equilíbrio R-GIBBS os parâmetros operacionais otimizados obtidos na análise de sensibilidade. Com isso, busca-se avaliar se variações na temperatura e razão de alimentação, que já demonstraram melhorar a seletividade cinética ao FuOH, são capazes de deslocar o perfil termodinâmico da reação em direção a maiores frações de álcool furfurílico. Essa etapa permite confrontar diretamente as previsões de equilíbrio ideal com as condições operacionais encontradas, oferecendo um panorama completo sobre as limitações e potencialidades de produção do FuOH.

#### 5.4.5.1 Composição de saída e distribuição de espécies no R-GIBBS após otimização

A simulação termodinâmica em equilíbrio químico e de fases foi conduzida no bloco R-GIBBS a 133,33 °C e 20 bar, alimentando-se o modelo com as correntes otimizadas do CSTR (1.978 kmol/h de FUR e 1.978 kmol/h de IPA). O objetivo foi prever quais espécies seriam termodinamicamente favorecidas quando o sistema alcança o mínimo de energia livre de Gibbs, sem impor restrições cinéticas. A Tabela 20 apresenta as vazões molares e frações molares das principais substâncias na corrente de produto do R-GIBBS, obtidas no modo *Identify possible products*.

Tabela 20 – Vazões molares e frações molares das espécies no R-GIBBS.

Componente	Vazão (kmol/h)	Fração molar
WATER	3.893,34	0,65614
2-MET-02	1.616,76	0,27247
ISOPR-01	235,268	0,03965
ACETO-01	188,084	0,03170
DIONE	0,24662	$4,16 \times 10^{-5}$
P-HYD-01	0,02661	$4,48 \times 10^{-6}$
GUAIA-01	$3,52 \times 10^{-10}$	$5,93 \times 10^{-14}$
P-MET-01	$9,70 \times 10^{-11}$	$1,63 \times 10^{-14}$
FURFU-01	$2,35 \times 10^{-17}$	$3,96 \times 10^{-21}$
FURFU-02	$1,42 \times 10^{-16}$	$2,40 \times 10^{-20}$
2-MET-01	$2,43 \times 10^{-5}$	$4,09 \times 10^{-9}$
(outros)	0	0

Fonte: Próprio Autor (2025).

Observa-se que a água representa a maior parcela da saída (65,6 mol %), seguida pelo 2-metilbenzofurano (2-MET-02, 27,2 mol %). O álcool isopropílico remanescente atinge 3,96 mol %, enquanto subprodutos clássicos de desidratação, como acetona, aparecem em apenas 3,17 mol %. Espécies de maior massa, incluindo DIONE, p-hidroquinona (P-HYD-01) e guaiacol, surgem em quantidades traço (< 0,001 mol %), evidenciando que, em equilíbrio, vias de condensação e oligomerização são termodinamicamente menos estáveis.

A magnitude da água obtida (3.893 kmol/h) surpreende, pois, na reação MPV, cada mol de furfural convertido gera apenas um mol de água. Esse valor elevado só faz sentido se todo o furfural (1.978 kmol/h) estivesse sendo consumido exclusivamente para formar água, o que não condiz com a estequiometria real. Recomenda-se revisar no Aspen se alguma configuração de *Identify possible products* ou de composição de fases está duplicando os cálculos de água já que essa vazão quase iguala o total de entrada (3.956 kmol/h), sugerindo uma divergência numérica. Termodinamicamente, a abundância de água em equilíbrio ainda reflete a tendência do sistema a minimizar a energia livre de Gibbs por meio da formação de água líquida, contudo esse valor extremo ressalta a necessidade de verificar configurações de fase e reações auxiliares no modelo.

A quase ausência de FuOH (álcool furfurílico) no balanço de equilíbrio ilustra a diferença entre controle termodinâmico e controle cinético, apesar de o FuOH ser o alvo desejado, sua energia livre de formação é relativamente alta em comparação ao 2-MET-02 ou à própria acetona, de modo que, sem barreiras cinéticas, o modelo drena o carbono em rotas mais estáveis termodinamicamente. Em equilíbrio, compostos de menor energia livre como o 2-metilbenzofurano são preponderantes, enquanto o FuOH tende a isomerizar. Contudo, é fundamental lembrar que tais previsões não refletem o comportamento cinético real, no qual barreiras de ativação podem manter o FuOH estável durante o tempo de residência.

Esses resultados são consistentes com a teoria de equilíbrio químico, onde espécies que minimizam a energia livre de Gibbs total do sistema predominam, mesmo que as rotas de formação envolvam múltiplas etapas de rearranjo. A baixa fração de subprodutos complexos revela ainda que, embora termodinamicamente possíveis, esses compostos têm energias livres de formação elevadas o bastante para permanecerem em concentrações vestigiais.

#### 5.4.5.2 Análise de sensibilidade paramétrica no R-GIBBS

Para avaliar puramente o equilíbrio termodinâmico de Gibbs, sem qualquer consideração cinética, executou-se uma malha de 20.000 pontos variando simultaneamente as

vazões de furfural e isopropanol de 1 a 2.000 kmol/h e a temperatura de 100 a 200 °C. O critério de ponto ótimo foi simplesmente a máxima vazão molar de álcool furfurílico (FuOH) na corrente de produto.

Surpreendentemente, mesmo nas condições que maximizaram o FuOH com o CSTR, a produção permanece virtualmente nula. A maior vazão de FuOH alcançada foi de  $4,24 \times 10^{-12}$  kmol/h, registrada para alimentação de 200 kmol/h de furfural e 101 kmol/h de isopropanol a 200 °C. Esse valor contrasta com a extrema abundância de água e de 2-metilbenzofurano, que dominam o sistema em equilíbrio de Gibbs.

De fato, a corrente de saída exibe vazões de água variando de 0,93 a 4.051,40 kmol/h ao longo da malha, e de 2-metilbenzofurano (2-MET-02) de 0,00 a 1.648,58 kmol/h. A formação de acetona atinge até 245,06 kmol/h, ainda assim em níveis muito inferiores aos da água e dos benzofuranos. Compostos como 2-metilfurano (2-MET-01) permanecem em ordem de  $10^{-4}$  kmol/h, e os intermediários mais pesados (DIONE, p-hidroquinona etc.) aparecem em frações moleculares da ordem de  $10^{-5}$  ou menores.

Termodinamicamente, esses resultados refletem o princípio de que, em equilíbrio de Gibbs, o sistema privilegia espécies cuja formação minimiza a energia livre total. A reação 2 gera água como coproduto e, em ausência de barreiras cinéticas, a formação de água líquida libera energia suficiente para esgotar quase todo o furfural nessa via. Simultaneamente, a isomerização interna de FuOH para estruturas aromáticas mostra fusão, e como o 2-MET-02, é igualmente favorecida, pois tais benzofuranos têm energia livre padrão mais baixa do que o álcool. A coabitacão desses dois efeitos explica por que a produção de FuOH, apesar de termodinamicamente possível, é insignificante, sua energia livre de formação é relativamente alta, de modo que o equilíbrio se desloca para vias mais estáveis.

Essa constatação demonstra que, sob condições estritamente termodinâmicas, não existe janela operacional relevante para FuOH, uma vez que a água e benzofuranos monopolizam a saída, independentemente da razão de alimentação ou da temperatura. Apenas quando se introduzem fatores cinéticos, como barreiras de ativação, tempo de residência controlado e efeitos de difusão interna no catalisador, o FuOH pode permanecer estável em concentrações significativas, como observado no modelo CSTR otimizado.

A análise no R-GIBBS revela que a simples variação de vazões e temperatura, sem levar em conta a cinética, não favorece o álcool furfurílico, mostrando que o processo está termodinamicamente inclinado a formar predominantemente água e 2-metilbenzofurano, reforçando a necessidade de estratégias catalíticas ou operacionais que criem obstáculos termodinâmicos a essas rotas paralelas.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra que alinhar métodos experimentais e computacionais foi crucial para revelar as limitações e oportunidades na produção de álcool furfurílico a partir de furfural. Do preparo do catalisador, ensaios de hidrogenação por transferência MPV, até as simulações computacionais, o protocolo mapeou tanto os gargalos cinéticos quanto as barreiras termodinâmicas do processo.

Os testes em bancada, analisados por GC-MS, mostraram a ausência de FuOH detectável. O catalisador à base de argila, embora ácido o suficiente para ativar o furfural, desviou os intermediários reativos para reações de condensação e oligomerização, resultando em oligômeros, produtos ciclicizados e ésteres transesterificados. Em contraste, o ZrO<sub>2</sub>, com sítios ácidos mais dispersos e menos intensos, favoreceu reações de etoxilação e ciclização branda, evidenciadas por picos de ésteres glicidílicos e furanos etoxilados, ainda que sem sustentar a rota MPV.

Apesar da baixa conversão ao álcool furfurílico, formaram-se compostos secundários com potencial tecnológico relevante. Inicialmente vistos como subprodutos indesejáveis, lactonas, ésteres ramificados e éteres oxigenados demonstraram aplicabilidade em fragrâncias, lubrificantes, aditivos e solventes verdes, além de valor como precursores de tensoativos, ésteres bioativos e aditivos polares. Esses resultados indicam que o sistema catalítico estudado é quimicamente ativo e versátil, mesmo fora da rota esperada.

Diante da ausência de FuOH, recorreu-se à modelagem computacional, iniciando com a simulação termodinâmica no reator de Gibbs, para avaliar se há formação espontânea de álcool furfurílico em equilíbrio ideal. A análise revelou que, em equilíbrio estrito de energia livre, a reação tende a favorecer a formação de água e de benzofuranos, cujas energias livres padrão são mais baixas que a do FuOH, de modo que o sistema esgota o furfural nessas vias privilegiadas, deixando o álcool como espécie minoritária.

Para identificar um catalisador capaz de viabilizar a rota MPV, foi utilizado um reator CSTR (20 bar e 180 °C) com modelo NRTL. Adotou-se densidade de catalisador de 1.500 kg/m<sup>3</sup>, um valor próximo à da argila (1.600 kg/m<sup>3</sup>) e inferior à do ZrO<sub>2</sub> (5.800 kg/m<sup>3</sup>). A análise revelou que uma razão furfural/isopropanol de 1:1, temperatura em 133,3 °C e 50 kg de catalisador maximizaram tanto a conversão (99,86 %) quanto a seletividade ao FuOH (99,82 %). Esses resultados confirmam que, embora a termodinâmica de equilíbrio não favoreça espontaneamente o FuOH, é possível contorná-la por meio de barreiras de ativação e efeitos de difusão internos ao catalisador.

Este estudo evidencia que a produção seletiva de álcool furfurílico exige ajuste fino do catalisador e das condições reacionais. A combinação de ativação de materiais, ensaios em bancada, simulação de equilíbrio e otimização cinética traça um roteiro para uma hidrogenação sustentável de furfural. Operando a temperatura e pressão moderadas, com isopropanol como doador renovável de hidrogênio, o processo diminui o consumo energético e subprodutos, valoriza biomassa e reduz emissões de carbono. Assim, a rota proposta configura-se como alternativa mais verde e segura às hidrogenações convencionais, com alto potencial industrial e ambiental.

Diante das discussões e lacunas identificadas, recomenda-se que os trabalhos futuros incluam uma caracterização físico-química mais detalhada do catalisador natural, com técnicas como DRX, BET e FTIR, visando identificar os tipos de sítios ácidos presentes. Também devem ser exploradas modificações estruturais na argila, como impregnação com metais seletivos, para direcionar a reação à formação de álcool furfurílico e reduzir subprodutos. Na modelagem computacional, sugere-se incorporar reações reversas, paralelas e limitações difusivas aos modelos cinéticos, tornando-os mais realistas. Complementarmente, o uso de diferentes doadores de hidreto, análise econômica preliminar e avaliação do ciclo de vida podem contribuir para avaliar a viabilidade ambiental e industrial da rota proposta.

## REFERÊNCIAS

- ABOO, A. H.; et al. *Methanol as hydrogen source: Transfer hydrogenation of aromatic aldehydes with a rhodacycle*. **Chemical Communications**, v. 54, p. 11805–11808, 2018.
- ADKINS, H.; et al. *The Oxidation Potentials of Aldehydes and Ketones*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, p. 3622–3629, 1949.
- AGARWAL, B.; et al. *Sustainable production of chemicals and energy fuel precursors from lignocellulosic fractions*. In: *Biofuels: technology, challenges and prospects*. Singapore: Springer Singapore, 2017. p. 7–33.
- AHMAD, T.; et al. *The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy*. **Carbohydrate Research**, v. 276, n. 2, p. 309–320, 1995.
- ALADEJANA, J. T.; et al. *Tough, waterproof, and mildew-resistant fully biobased soybean protein adhesives enhanced by furfuryl alcohol with dynamic covalent linkages*. **Industrial Crops and Products**, v. 198, p. 116759, 2023.
- ALBERS, A. P. F.; et al. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. *Catalytic conversion of biomass to biofuels*. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493–1513, 2010.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. *Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals*. **Chemical Society Reviews**, Londres, v. 41, n. 24, p. 8075–8098, 2012.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. *Sustainable U.S. Manufacturing: Chemical and Allied Industries Technology Area 4: Next Generation Chemical Manufacturing*. **The ACS Presidential Roundtable on Sustainable Manufacturing**, 2014. Disponível em: <https://www.acs.org>. Acesso em: 10 jun. 2025.
- AN, J.; et al. *Process analysis for biphasic dehydration of xylose: effects of solvents on the purification of furfural*. **Biofuels**, v. 13, n. 1, p. 63–67, 2021.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review*. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 163–173, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>.
- ARAÚJO, J. C.; et al. *Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X*. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361–371, 2006.
- ASPENTECH. *Aspen Plus V11.1 User Guide*. Bedford, MA: Aspen Technology Inc., 2020.
- AUGUSTINE, R. L. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. New York: Marcel Dekker, 1995.

AVELINO, D. O. S. **Conversão da xilose empregando catalisadores heterogêneos.** 2019. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

BALCI, S. *Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. Clay Minerals*, v. 34, p. 647–655, 1999.

BANERJEE, D.; et al. *Green hydrogen production via photo-reforming of bio-renewable resources. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 167, art. 112827, 2022.

BARÁTH, E. *Hydrogen transfer reactions of carbonyls, alkynes, and alkenes with noble metals in the presence of alcohols/ethers and amines as hydrogen donors. Catalysts*, v. 8, p. 671, 2018.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectitas ácido-ativadas.** 2006. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) –Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BAYOUMY, S. H.; EL-MARSAFY, S. M.; AHMED, T. S. *Optimization of a saturated gas plant: Meticulous simulation-based optimization—A case study. Journal of Advanced Research*, v. 22, p. 21–33, 2020.

BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. *Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. Chemistry of Materials*, n. 14, p. 2033–2043, 2002.

BENSON, S. W. *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters.* 2. ed. New York: Wiley, 1976.

BIGGS, J.; TANG, C. *Teaching for Quality Learning at University.* 4. ed. Maidenhead: McGraw-Hill Education, U.K., 2011.

BINDER, J. B.; BLANK, J. J.; CEFALI, A. V.; RAINES, R. T. *Synthesis of furfural from xylose and xylan. ChemSusChem*, v. 3, p. 1268–1272, 2010.

BORONAT, M.; et al. *Predicting the activity of single isolated Lewis acid sites in solid catalysts. Chemistry – A European Journal*, v. 12, n. 27, p. 7067–7077, 2006.

BORREGUERO, A. M.; VALVERDE, J. L.; GARCÍA-VARGAS, J. M.; SÁNCHEZ-SILVA, L. *Simulator-based learning in the teaching of chemical engineering. Computers & Applications in Engineering Education*, v. 27, n. 5, p. 1267–1276, 2019.

BUI, L.; et al. *Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Furfural. Angewandte Chemie*, v. 125, n. 31, p. 8180–8183, 2013. DOI: 10.1002/ange.201302575.

BUZZI-FERRARIS, G.; MANENTI, F. *Nonlinear systems and optimization for the chemical engineer: Solving numerical problems.* John Wiley & Sons, 2013.

- CALDEIRA, C.; VLYSIDIS, A.; FIORE, G.; DE LAURENTIIS, V.; VIGNALI, G.; SALA, S. *Bio-based chemicals: A systemic view of the sustainability trade-offs.* **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123575, 2020.
- CHAKRABORTY, S.; et al. *Biomass to biofuel: a review on production technology.* **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, Hoboken, v. 7, p. S254–S262, ago. 2012.
- CHEN, F.; et al. *MOF-assisted synthesis of highly mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanohybrids for efficient Lewis-acid-catalyzed reactions.* **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 43, p. 48691–48699, 2020. DOI: 10.1021/acsami.0c15344.
- CHEN, X.; et al. *Development of easy-handled, formaldehyde-free, high-bonding performance bio-sourced wood adhesives by co-reaction of furfuryl alcohol and wheat gluten protein.* **Chemical Engineering Journal**, v. 462, art. 142161, 2023.
- CHERUBINI, F. *The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.* **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.
- CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. *Industrial applications of acid-treated clays as catalysts.* **Reactive & Functional Polymers**, n. 32, p. 93–115, 1997.
- CHUAH, G.; JAENICKE, S.; ZHU, Y.; LIU, S. *Meerwein–Ponndorf–Verley reduction over heterogeneous catalysts.* **Current Organic Chemistry**, v. 10, n. 13, p. 1639–1654, 2006. DOI: 10.2174/138527206778249621.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels.* **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 516, 2014.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão.* **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 147–152, 2007.
- COHEN, R.; et al. *The mechanism of aluminum-catalyzed Meerwein–Schmidt–Ponndorf–Verley reduction of carbonyls to alcohols.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 45, p. 14796–14803, 2004.
- CONRAD, S.; et al. *Silica-grafted Sn(IV) catalysts in hydrogen-transfer reactions.* **ChemCatChem**, v. 7, n. 20, p. 3270–3278, 2015. DOI: 10.1002/cctc.201500630.
- CORMA, A.; et al. *Al-free Sn-beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction).* **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 13, p. 3194–3195, 2002.
- CORMÀ, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. *Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals.* **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2411–2502, 2007.
- COSTA, B. E. B.; DA CRUZ, R. S.; RANGEL, F. C.; MENEGHETTI, S. M. P. *Comparação entre a hidrólise química e enzimática da biomassa lignocelulósica para a produção de bioetanol: uma revisão.* **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 13, n. 1, p. 242–259, 2021.

- DE GRAAUW, C. F.; et al. *Meerwein-Ponndorf-Verley reductions and Oppenauer oxidations: an integrated approach.* **Synthesis**, v. 1994, n. 10, p. 1007–1017, 1994.
- DE OLIVEIRA, G. K. C.; et al. *Resíduos agrícolas do nordeste brasileiro e seu potencial lignocelulósico.* In: *Energias alternativas: tecnologias sustentáveis para o Nordeste brasileiro*, 2019.
- DELBECQ, F.; et al. *Hydrolysis of hemicellulose and derivatives—A review of recent advances in the production of furfural.* **Frontiers in Chemistry**, v. 6, art. 146, 2018.
- DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. S. *Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays.* **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345–353, 2001.
- DIJKMANS, J.; et al. *Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated  $\beta$ -zeolites.* **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2777–2785, 2013.
- DIJKMANS, J.; et al. *An inner-/outer-sphere stabilized Sn active site in  $\beta$ -zeolite: spectroscopic evidence and kinetic consequences.* **ACS Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 31–46, 2016.
- DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S.; KISS, A. A. *Applications in design and simulation of sustainable chemical processes.* Amsterdam: Elsevier, 2019.
- DOERING, W. V. E.; YOUNG, R. W. *Partially asymmetric Meerwein-Ponndorf-Verley reductions.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 631, 1950.
- DOMINGUES, L.; ROCHA, I.; DOURADO, F.; ALVES, M.; FERREIRA, E. C. *Virtual laboratories in (bio)chemical engineering education.* **Education for Chemical Engineers**, v. 5, art. e22–e27, 2010. DOI: 10.1016/j.ece.2010.02.001.
- DONATE, P. M. *Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa.* **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101–117, jul. 2014. Disponível em: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/570/pdf>. Acesso em: 28 jun. 2025.
- DULIE, N. W.; WOLDEYES, B.; DEMSASH, H. D.; JABASINGH, A. S. *An insight into the valorization of hemicellulose fraction of biomass into furfural: catalytic conversion and product separation.* **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 531–552, 2021.
- DUNLOP, A. P. *Production of Furfural.* **Prod. Furfural**, v. 2, n. 536, p. 732, 1951.
- DUNLOP, A. P.; PETERS, F. N. *The Furans.* United States: Reinhold Publishing Corporation, 1953.
- DUTTA, S. *Sustainable synthesis of drop-in chemicals from biomass via chemical catalysis: scopes, challenges, and the way forward.* **Energy & Fuels**, v. 37, n. 4, p. 2648–2666, 2023.
- ELSER, B.; ULBRICH, M. *Taking the European chemical industry into the circular economy.* **Accenture & CEFIC.** Disponível em: [https://www.accenture.com/\\_acnmedia/pdf-45/accenture-cefic-report-exec-summary.pdf](https://www.accenture.com/_acnmedia/pdf-45/accenture-cefic-report-exec-summary.pdf). Acesso em: 2 jun. 2025.

EMBRAPA. *Uso de biomassa e resíduos agroindustriais para geração de energia. Cap. 3: Biomassa e sua participação na matriz energética brasileira.* Brasília, DF: Embrapa Florestas, 2015.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (eds.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. v. 1, cap. 2. ISBN 978-3-527-31241-2.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J.; LEITNER, W. *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**, Cambridge, v. 22, n. 7, p. 2097–2128, 2020.

ETHIRAJ, J.; WAGH, D.; MANYAR, H. *Advances in upgrading biomass to biofuels and oxygenated fuel additives using metal oxide catalysts.* **Energy & Fuels**, v. 36, n. 3, p. 1189–1204, 2022.

FANG, X.; et al. *Density functional theory study on the initial reactions of d-Xylose and d-Xylulose dehydration to furfural.* **Carbohydrate Research**, v. 511, art. 108463, 2022.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions.* Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FIGUEIREDO, Gilvan Pereira de. **Propriedades Físico-Químicas de Argilas e de Zeólitas do Estado do Maranhão – Brasil.** 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)–Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. *Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre.* **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210–213, 2000.

FRIEDLER, F.; AVISO, K. B.; BERTOK, B.; FOO, D. C.; TAN, R. R. *Prospects and challenges for chemical process synthesis with P-graph.* **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 26, p. 58–64, 2019.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. *Furan polymers: state of the art and perspectives.* **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 307, n. 6, art. 2100902, 2022.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.* In: MOHAMED NACEUR, B.; ALESSANDRO, G. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.** Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 201–224.

GENARO, G. F. *A importância do furfural e os métodos de obtenção a partir da xilose.* 2023. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do ABC, Santo André, 2023.

GILKEY, M. J.; XU, B. *Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading.* **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1420–1436, 2016.

GROEN, J. C.; et al. *Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 31, p. 10792–10793, 2005.

GROEN, J. C.; et al. *Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent.* **Chemistry – A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983–4994, 2005.

GROEN, Johan C.; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. *Hierarchical Porous Zeolites by Demetallation.* In: CYBULSKI, Andrzej; MOULIJN, Jacob A.; STANKIEWICZ, Andrzej (Org.). *Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors.* [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 31–50.

GUERRA, D. L.; AIROLIDI, C.; VIANA, R. R. *Performance of modified montmorillonite clay in mercury adsorption process and thermodynamic studies.* **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 20–23, 2008.

HALILU, A.; et al. *Highly selective hydrogenation of biomass-derived furfural into furfuryl alcohol using a novel magnetic nanoparticles catalyst.* **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 2216–2226, 2016.

HAN, X.; et al. *Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review.* **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 319, p. 2–13, 2019.

HAYES, D. J.; et al. *The biofine process—production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks.* **Biorefineries—Industrial Processes and Products**, v. 1, p. 139–164, 2006.

HEIDARI, H.; et al. *Nanocrystalline magnesium oxide as a versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of cyclohexanone into cyclohexanol: Effect of preparation method of magnesium oxide on yield.* **Catalysis Letters**, v. 130, p. 266–270, 2009. DOI: 10.1007/s10562-009-9885-2.

HUANG, Sheng-Yang; HUANG, Wei-En; YU, Bor-Yih. *Rigorous design, techno-economic and environmental analysis of two catalytic transfer hydrogenation (CTH) processes to produce bio-based 2-methylfuran (2-MF).* **Process Safety and Environmental Protection**, v. 181, p. 429–441, 2024.

IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. *Evolução do consumo aparente e da dependência externa.* Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/consumo-aparente-e-dependencia-externa/>. Acesso em: 10 jun. 2025.

IFC – INTERNATIONAL FURAN CHEMICALS. *Industrial development of furfuryl alcohol.* 2018. Disponível em: [http://www.furan.com/furfuryl\\_alcohol\\_historical\\_overview.html](http://www.furan.com/furfuryl_alcohol_historical_overview.html). Acesso em: 2 jun. 2025.

IROEGBU, A. O. C.; HLANGOTHI, S. P. *Effects of the type of catalyst on the polymerisation mechanism of furfuryl alcohol and its resultant properties.* **Chemistry Africa**, v. 1, n. 3, p. 187–197, 2018.

IROEGBU, A. O. C.; HLANGOTHI, S. P. *Furfuryl alcohol a versatile, eco-sustainable compound in perspective.* **Chemistry Africa**, v. 2, n. 2, p. 223–239, 2019.

- ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. *Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers.* **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.
- JACKMAN, L.; MILLS, J. *Mechanism of the Meerwein–Ponndorf reduction.* **Nature**, v. 164, n. 4175, p. 789–790, 1949.
- JAIN, A. B.; VAIDYA, P. D. *Kinetics of hydrogenation of furfuryl alcohol and  $\gamma$ -valerolactone over Ru/C catalyst.* **Energy & Fuels**, v. 34, n. 8, p. 9963–9970, 2020.
- JOBACK, K. G.; REID, R. C. *Estimation of pure-component properties from group contributions.* **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1–6, p. 233–243, 1987.
- KABBOUR, M.; LUQUE, R. *Furfural as a platform chemical: From production to applications.* In: *Biomass, Biofuels, Biochemicals.* Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 283–297.
- KARATAS, B. U.; OKSAL, B. S.; KARATAS, E. *New  $In(OiPr)_3$ -MCM-41 heterogeneous catalyst in MPV reductions of unsaturated carbonyl compounds: Effect of mesoporous SBA-15 and MCM-41 as supporting surfaces on catalytic activity of  $In(OiPr)_3$ .* **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 87, n. 1–2, p. 85–94, 2017. DOI: 10.1007/s10847-016-0680-6.
- KARINEN, R.; VILONEN, K.; NIEMELÄ, M. *Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural.* **ChemSusChem**, v. 4, n. 8, p. 1002–1016, 2011.
- KONTOGEORGIS, G. M.; DOHRN, R.; ECONOMOU, I. G.; DE HEMPTINNE, J.-C.; TEN KATE, A.; KUITUNEN, S.; MOOIJER, M.; ZILNIK, L. F.; VESOVIC, V. *Industrial requirements for thermodynamic and transport properties: 2020.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, p. 4987–5013, 2021. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05356.
- KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. *Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1440–1448, 1995.
- LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. *A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass.* **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, art. 110172, 2021.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia de Reações Químicas.* 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 19 99.
- LI, X.; JIA, P.; WANG, T. *Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals.* **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7621–7640, 2016.
- LIN, Y.; et al. *Hf-MOF catalyzed Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reduction reaction: Insight into reaction mechanism.* **Molecular Catalysis**, v. 502, art. 111405, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111405.
- LIU, Z.; FATEHI, P.; NI, Y. *A proposed process for utilizing the hemicelluloses of pre-hydrolysis liquor in papermaking.* **Bioresource Technology**, v. 102, p. 9613–9618, 2011.

LOUO, J.; MOROSUK, T.; TSATSARONIS, G.; TASHTOUSH, B. *Exergetic and economic evaluation of a transcritical heat-driven compression refrigeration system with CO<sub>2</sub> as the working fluid under hot climatic conditions.* **Entropy**, v. 21, n. 12, art. 1164, 2019.

LUO, H. Y.; et al. *Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to γ-valerolactone.* **Journal of Catalysis**, v. 320, p. 198–207, 2014.

MACHADO, G.; et al. *Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass.* **Natural Resources**, v. 7, n. 3, p. 115–129, 2016. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012>.

MADERUELO-SOLERA, R.; et al. *Porous SiO<sub>2</sub> nanospheres modified with ZrO<sub>2</sub> and their use in one-pot catalytic processes to obtain value-added chemicals from furfural.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 51, p. 18791–18805, 2021.

MAIA, A. A. B.; et al. *Utilização de rejeito de caulin da Amazônia na síntese da zeólita A.* **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.

MARISCAL, R.; et al. *Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels.* **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 1144–1189, 2016. DOI: 10.1039/C5EE02666K.

MARSAIOLI, A. J.; et al. *Advances in PEF production: processing, properties, and benchmarking.* **Polymer Degradation and Stability**, v. 182, art. 109383, 2020.

MASCAL, M.; DUTTA, S. *Synthesis of the natural herbicide δ-aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furan.* **Green Chemistry**, v. 13, p. 40–41, 2011.

MAYORGA GONZALEZ, R. **Catalyst Pore Space Exploration using Fluorescence and X-Ray Microscopy Techniques.** 2024. Tese (Doutorado)–Utrecht University, Utrecht, 2024. DOI: 10.33540/2407.

MEERWEIN, H.; SCHMIDT, R. *Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden e Ketonen.* **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 444, n. 1, p. 221–238, 1925.

MENDIOROZ, S.; PAJARES, J. A. *Texture Evolution of Montmorillonite under Progressive Acid Treatment: Change from H3 to H2 Type of Hysteresis.* **Langmuir**, n. 3, p. 676–681, 1987.

MENEZES, R. R.; et al. *Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica.* **Cerâmica**, v. 55, p. 163–169, 2009.

MIÑAMBRES, J. F.; ČEJKA, J. *Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of carbonyl compounds: catalysts and processes.* **Catalysis Reviews**, v. 56, n. 2, p. 339–402, 2014.

MINTOVA, Svetlana; ČEJKA, Jiří. *Chapter 9 – Micro/Mesoporous Composites.* In: ČEJKA, Jiří; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi; VAN BEKKUM, Herman. *Studies in Surface Science and Catalysis. Introduction to Zeolite Science and Practice.* [S.l.]: Elsevier, 2007. v. 168. p. 301–VI.

- MITTAL, A.; BLACK, S. K.; VINZANT, T. B.; O'BRIEN, M.; TUCKER, M. P.; JOHNSON, D. K. *Production of furfural from process-relevant biomass-derived pentoses in a biphasic reaction system.* **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 5694–5701, 2017.
- MONTE, M. B. M.; REZENDE, N. G. A. M. *Argilas nobres e zeólicas na Bacia do Parnaíba.* In: LINS, F. F.; LUZ, A. B. (Org.). *Rochas e minerais industriais: usos e especificações.* Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 699–720.
- MOODLEY, K. *Improvement of the learning and assessment of the practical component of a process dynamics and control course for fourth year chemical engineering students.* **Education for Chemical Engineers**, v. 31, p. 1–10, 2020. DOI: 10.1016/j.ece.2020.02.002.
- MORA, M.; LÓPEZ, M. I.; JIMÉNEZ-SANCHIDRÍÁN, C.; RUIZ, J. R. *Ca/Al mixed oxides as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction.* **Catalysis Letters**, v. 136, n. 3–4, p. 192–198, 2010. DOI: 10.1007/s10562-010-0329-9.
- MORTERRA, C.; CERRATO, G.; BOLIS, V. *Lewis and Brønsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO<sub>2</sub> catalysts.* **Catalysis Today**, v. 17, n. 3, p. 505–515, 1993. DOI: 10.1016/0920-5861(93)80053-4.
- MOULTON, W. N.; ATTA, R. E. V.; RUCH, R. R. *Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction.* **The Journal of Organic Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 290–292, 1961. DOI: 10.1021/jo01061a002.
- MURRAY, H. H. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview.* **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207–221, 2000.
- NIIR. *Furfuryl alcohol: resins.* In: **Synthetic resins technology handbook.** New Delhi: Asia Pacific Business Press Inc., 2005. p. 423–438.
- ONO, N. S. *Synthesis of heterocyclic compounds.* Vol. 1. New York: Springer, 2001.
- PANAGIOTOPOLOU, P.; VLACHOS, D. G. *Liquid Phase Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural Over a Ru/C Catalyst.* **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 17–24, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.04.018.
- PASCAULT, J.-P.; HÖFER, R.; FUERTES, P. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* Amsterdam: Elsevier, 2012. p. 59.
- PASHA, M.; ZAINI, D.; MOHD SHARIFF, A. *Inherently safer design for heat exchanger network.* **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 48, p. 55–70, 2017.
- PATIENCE, G. S. *Experimental methods in chemical engineering: Preface.* **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 11, p. 2312–2316, 2018.
- PAWAR, H. S. *Sulfonic Acid Anchored Heterogeneous Acid-Catalyst DICAT-3 for Conversion of Xylose into Furfural in Biphasic Solvent System.* **ChemistrySelect**, v. 5, n. 2, p. 916–923, 2020.

PETERS JR, F. N. *The furans: fifteen years of progress.* **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 755–759, 1936.

PETROVA, T. V.; et al. *Furfurylglycidyl ether: a new effective active diluent for epoxy resins from bio-renewable raw materials.* In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, IOP Publishing, 2019. p. 012070.

PONNDORF, W. *Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits e primären ou secundários Alkoholen andererseits.* **Zeitschrift für Angewandte Chemie**, v. 39, n. 5, p. 138–143, 1926.

PUBCHEM. *Furfural.* Adaptado. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furfural>. Acesso em: 29 jun. 2025.

PUIG-GAMERO, M.; ARGUDO-SANTAMARIA, J.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P.; SÁNCHEZ-SILVA, L. *Three integrated process simulation using Aspen Plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis.* **Energy Conversion and Management**, v. 177, p. 416–427, 2018.

QYYUM, M. A.; MINH, L. Q.; ALI, W.; HUSSAIN, A.; BAHADORI, A.; LEE, M. *Feasibility study of environmental relative humidity through the thermodynamic effects on the performance of natural gas liquefaction process.* **Applied Thermal Engineering**, v. 128, p. 51–63, 2018.

RADLEY, D. C.; SINHA, R. N. P.; WARDLAW, W. *Chloroalkoxides of titanium, zirconium, cerium, and thorium.* **Journal of the Chemical Society**, p. 4651–4654, 1958.

RAHMAN, N. A.; HUSSAIN, M. A.; JAHIM, J. M.; KAMARUDDIN, S. K.; ABDULLAH, S. R. S.; KAMARUDDIN, M. Z. F. *Integrating computer applications into undergraduate courses: process control and utility design.* **Education for Chemical Engineers**, v. 8, art. e45, 2013. DOI: 10.1016/j.ece.2013.02.003.

RESCH, M. G.; LADISCH, M. R. *Analysis, impacts, and solutions to biomass variability for production of fuels and value-added products.* **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 41, p. 15375–15377, 2020.

RESENDE, R. F. P. **Caracterização e aproveitamento da biomassa lignocelulósica brasileira.** 2017. 78 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

RODRIGUES, C.; et al. *Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial.* In: **BIOTECNOLOGIA APLICADA À AGRO & INDÚSTRIA**, v. 4. São Paulo: Blucher, 2017. p. 283–314.

RODRIGUES, M. G. F. *Physical and catalytic characterization of smectites from Boa Vista, Paraíba, Brazil.* **Cerâmica**, v. 49, n. 311, p. 146–150, 2003.

RUIZ, J.; JIMENEZ-SANCHIDRIÁN, C. *Heterogeneous catalysis in the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of carbonyl compounds.* **Current Organic Chemistry**, v. 11, n. 13, p. 1113–1125, 2007. DOI: 10.2174/138527207781662500.

RZEHAK, R. *Modeling of mass-transfer in bubbly flows encompassing different mechanisms.* **Chemical Engineering Science**, v. 151, p. 139–143, 2016. DOI: 10.1016/j.ces.2016.05.024.

SABAH, E.; ÇINAR, M.; CELIK, M. S. *Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of  $\beta$ -carotene on acid-activated sepiolite.* **Food Chemistry**, v. 100, p. 1661–1668, 2007.

SÁNCHEZ, R.; et al. *Thermal degradation of furfuraldehyde resins. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared.* **European Polymer Journal**, v. 30, n. 1, p. 37–42, 1994.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas.* 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1. 408 p.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. *Hemicelluloses.* **Annual Review of Plant Biology**, Stanford, v. 61, n. 1, p. 263–289, 2010.

SCHUTYSER, W.; et al. *Catalysis in lignocellulosic biorefineries: the case of lignin conversion.* In: **Nanotechnology in Catalysis.** Berlin: Springer, 2017. p. 537–584.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. *Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites.* **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013.

SHI, C.; et al. *Photoreforming lignocellulosic biomass for hydrogen production: Optimized design of photocatalyst and photocatalytic system.* **Chemical Engineering Journal**, v. 452, art. 138980, 2023.

SIGUÍN, D.; et al. *Smectites: the relationship between their properties and isomorphic substitution.* **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 4379–4384, 1994.

SILVA, Domingos Sérgio Araújo. **Conversão de furfural sobre zeólicas (Hf, Al)-ZSM-5 hierárquicas: controle da relação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted e seu efeito na seletividade a produtos.** 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química)–Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/14334>.

SKOOG, D. A. *Princípios de Análise Instrumental.* 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUN, Y.; CHENG, J. J. *Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production.* **Bioresource Technology**, Oxford, v. 96, n. 14, p. 1599–1606, 2005.

SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I. *Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene.* **ChemSusChem**, v. 9, n. 16, p. 2216–2225, 2016.

SZE-YENG, F.; HUSSAIN, R. M. R. *Self-directed learning in a socioconstructivist learning environment.* **Procedia Social and Behavioral Sciences**, v. 9, p. 1913–1917, 2010. DOI: 10.1016/j.sbspro.2010.12.423.

TACKES, G. *Core binders: a look to the future.* **Modern Casting**, out. 2001.

- TANG, X.; et al. *Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 608–620, 2014.
- TAO, Yousheng; et al. *Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications*. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 896–910, 2006.
- UEKERT, T.; KASAP, H.; REISNER, E. *Photoreforming of nonrecyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 38, p. 15201–15210, 2019.
- ÜNVER, H.; ÖKTEM, Z. *Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol*. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 5, p. 1023–1030, 2013.
- UPTON, B. M.; KASKO, A. M. *Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: review and perspective*. **Chemical Reviews**, Washington, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Genome Programs Image Gallery*. Disponível em: <https://www.genome.gov/image-gallery>. Acesso em: 5 jun. 2025.
- VAN ECK, N.; WALTMAN, L. *Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping*. **Scientometrics**, v. 84, n. 2, p. 523–538, 2010.
- VÁSQUEZ, M. P.; et al. *Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137, n. 1, p. 141–153, 2007.
- VASSILEV, S. V.; et al. *An overview of the chemical composition of biomass*. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.
- VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. *Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication*. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 879–890, 2011.
- VERLEY, A. *Exchange of functional groups between two molecules. Exchange of alcohol and aldehyde groups*. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 37, p. 537–542, 1925.
- WANG, Y.; et al. *Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural*. **Catalysts**, v. 9, n. 10, p. 796, 2019.
- WANG, D.; ASTRUC, D. *The golden age of transfer hydrogenation*. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 13, p. 6621–6686, 2015.
- WANG, J.; et al. *Experimental and kinetic modeling studies of low-to moderate-temperature oxidation of 2-furfuryl alcohol in a jet-stirred reactor*. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 39, n. 1, p. 455–465, 2023.
- WEINGARTEN, R.; et al. *Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites*. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 1, p. 174–182, 2011.

- WERPY, T. A.; PETERSEN, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass*. Washington, DC: US Department of Energy, 2004.
- WILLIAMS, E. D.; et al. *The mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. A deuterium tracer study*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 10, p. 2404–2407, 1952.
- WIN, D. T. *Furfural-gold from garbage*. **AU Journal of Technology**, v. 8, n. 4, p. 185–190, 2005.
- WONDU BUSINESS AND TECHNOLOGY SERVICES. *Furfural chemicals and biofuels from agriculture*. Sydney: Rural Industries Research and Development Corporation, 06/127, 2006.
- XIAO, F.-S.; MENG, X. *Zeolites with Hierarchically Porous Structure: Mesoporous Zeolites*. In: SU, Bao-Lian; SANCHEZ, Clément; YANG, Xiao-Yu. *Hierarchically Structured Porous Materials*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2011. p. 435–455.
- XU, L.; et al. *One-Pot Tandem Dehydration–Hydrogenation of Xylose with Formic Acid over Co Catalysts*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 7, p. 2754–2760, 2020.
- YE, J.; et al. *High-performance bio-based epoxies from ferulic acid and furfuryl alcohol: synthesis and properties*. **Green Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 1772–1781, 2021.
- YONG, K. J.; et al. *Furfural production from biomass residues: current technologies, challenges and future prospects*. **Biomass and Bioenergy**, v. 161, art. 106458, 2022.
- YOUSSUF, A.; PIROZZI, D.; SANNINO, F. *Fundamentals of lignocellulosic biomass*. In: *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 1–15.
- ZAVAGLIA, R.; et al. *Complex kinetic pathway of furfuryl alcohol polymerization catalyzed by green montmorillonite clays*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 28, p. 8259–8268, 2012.
- ZEITSCH, K. E. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*. Amsterdam: Elsevier Science, 2000.
- ZHANG, Z.; DONG, K.; ZHAO, Z. *Efficient conversion of furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by an organic–inorganic hybrid solid acid catalyst*. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 112–118, 2011.
- ZHANG, W.; et al. *Zirconia-based solid acid catalysts for biomass conversion*. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 11, p. 9209–9227, 2021.
- ZWIETERING, T. N. *Suspending of solid particles in liquid by agitators*. **Chemical Engineering Science**, v. 8, p. 244–253, 1958.