

Síntese do furfural e do 5-hidroximetilfurfural a partir da biomassa de sabugo de milho empregando pentacloreto de nióbio em sistema bifásico

Juliana R. Paes (G)^{*1}, Gabriel A. D. Castro (PQ)¹ e Sergio A. Fernandes (PQ)¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. *juliana.r.paes@ufv.br

RESUMO

Este trabalho aborda a conversão da biomassa de sabugo de milho em compostos de alto valor agregado utilizando o pentacloreto de nióbio (NbCl₅) como catalisador em sistema bifásico (acetato de etila/solução saturada de NaCl). As reações foram conduzidas em autoclave a 200 °C por 180 min, com 12,5% m/m de NbCl₅. Nessas condições, foram obtidos furfural e 5-hidroximetilfurfural com 26% de rendimento cada, além de subprodutos como 5-etoximetilfurfural (EMF) (12%), 5-acetoximetilfurfural (AMF) (4%), ácido levulínico (LA) (3%) e levulinato de etila (LE) (2%). A formação de subprodutos foi atribuída à hidrólise do solvente. O método também foi aplicado a outros substratos (bambu, celulose e inulina), demonstrando a versatilidade do sistema. Os resultados evidenciam o potencial do NbCl₅ como catalisador eficiente, valorizando o uso de recursos renováveis em rotas sustentáveis para produção de insumos químicos.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, compostos furânicos, biorrefinaria.

Introdução

A crescente preocupação ambiental decorrente da exploração intensiva de recursos fósseis tem impulsionado o desenvolvimento de rotas mais limpas e sustentáveis para a produção de insumos químicos (1). Nesse contexto, a valorização de biomassas lignocelulósicas tem ganhado destaque como uma estratégia viável, especialmente quando se utilizam resíduos agrícolas abundantes e de baixo custo, como o sabugo de milho (2). Essa biomassa é rica em polissacarídeos estruturais, como celulose e hemicelulose, os quais podem ser hidrolisados e desidratados para gerar compostos plataforma, como o furfural (FF) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), moléculas altamente versáteis com aplicações na produção de biocombustíveis, solventes, polímeros e fármacos (3).

A conversão eficiente desses carboidratos requer o uso de catalisadores ácidos adequados, e nesse cenário, materiais à base de nióbio têm se mostrado altamente promissores devido à sua elevada acidez de Lewis, estabilidade térmica e química, além da abundância natural do elemento no Brasil, que detém cerca de 95% das reservas mundiais (4). Embora diversos materiais contendo nióbio já tenham sido investigados, o pentacloreto de nióbio (NbCl₅) permanece pouco explorado como catalisador em reações de biorrefinaria (5). Este estudo propõe, o uso do NbCl₅ na conversão do sabugo de milho em FF, HMF e subprodutos de valor agregado, empregando um sistema bifásico composto por acetato de etila e solução aquosa saturada de NaCl, com o objetivo de contribuir para o avanço de rotas mais eficientes e ambientalmente responsáveis no aproveitamento de resíduos lignocelulósicos.

Experimental

Conversão da biomassa de sabugo de milho em compostos furânicos

Nos experimentos, foram adicionados 100 mg de biomassa seca e triturada de sabugo de milho em um reator tipo autoclave de 25 mL, contendo 2,0 mL de solução aquosa saturada de NaCl e 6,0 mL de

acetato de etila. Em seguida, foi adicionado NbCl₅ na proporção de 12,5% m/m em relação à biomassa. A mistura foi aquecida a 200 °C por 180 minutos, sem agitação. Após o resfriamento, a mistura foi transferida para um funil de separação e as fases separadas, a fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio anidro para remoção da água residual e filtrada. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida em rotaevaporador. Os produtos foram redissolvidos em DMSO-*d*₆ contendo 1,3,5-trimetoxibenzeno como padrão interno (1,0 mg mL⁻¹) e analisados por RMN de ¹H (equipamento AvanceCore Bruker, 400 MHz). A quantificação foi feita por integração das áreas dos sinais. O NbCl₅ é corrosivo e deve ser manipulado em capela com equipamentos de proteção individual adequados.

Resultados e Discussão

A aplicação do NbCl₅ como catalisador em um sistema bifásico foi avaliada para a conversão de biomassa lignocelulósica de sabugo de milho em compostos plataforma como FF e HMF. Inicialmente, diferentes cloretos metálicos foram comparados (**Figura 1**), sendo o NbCl₅ o que apresentou o melhor desempenho catalítico, com rendimento de 23% em FF e 6% em HMF.

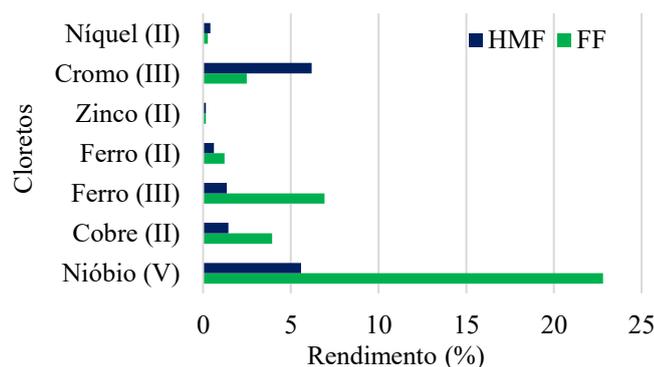
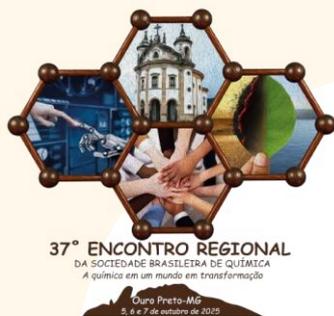


Figura 1. Comparação dos rendimentos de FF e HMF para diferentes cloretos metálicos



Tal comportamento é atribuído à elevada acidez de Lewis do nióbio, conforme discutido pela teoria ácido-base dura e mole de Pearson.

Em seguida, avaliou-se o impacto da carga catalítica de NbCl_5 (Figura 2). Observou-se que 12,5% em massa foi a condição ótima, proporcionando o rendimento máximo para ambos os produtos (FF e HMF). Cargas superiores levaram à diminuição do rendimento, possivelmente devido à formação de subprodutos ou degradação dos compostos alvo.

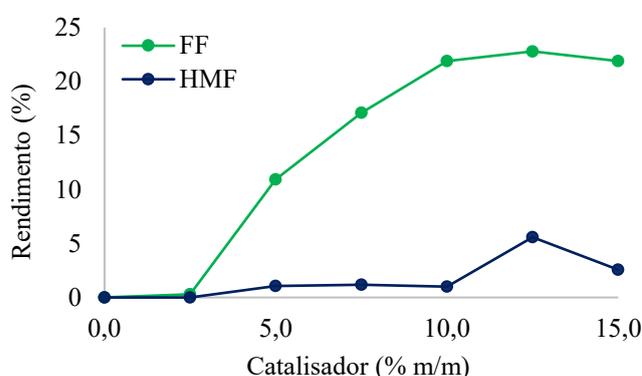


Figura 2. Influência da carga de NbCl_5 no rendimento de FF e HMF

Também foi investigada a influência da temperatura (Figura 3). Os rendimentos aumentaram com a temperatura, atingindo 24% de FF a 200°C e 20% de HMF a 220°C. Contudo, temperaturas acima de 200°C promoveram a formação de subprodutos como EMF, AMF, LA e LE, cuja presença foi confirmada por CG-EM (equipamento Shimadzu, GCMS-QP2010C Ultra).

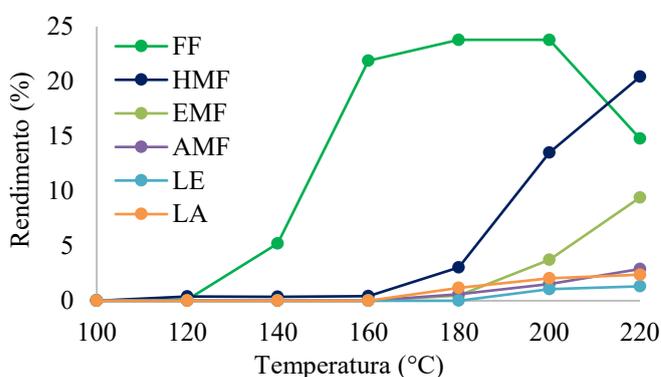


Figura 3. Variação dos rendimentos com a temperatura

Na avaliação do tempo de reação (Figura 4), 180 min foi o ponto ideal para a obtenção simultânea de FF e HMF (ambos com 26%). Tempos maiores favoreceram a formação de EMF (até 16%), AMF, LA e LE, indicando transformações secundárias catalisadas pelo próprio sistema ácido.

A reação também foi testada com diferentes substratos (Figura 5), como bambu, celulose e inulina. A composição do substrato influenciou diretamente na distribuição dos produtos. O sabugo de milho foi o que apresentou o melhor desempenho global.

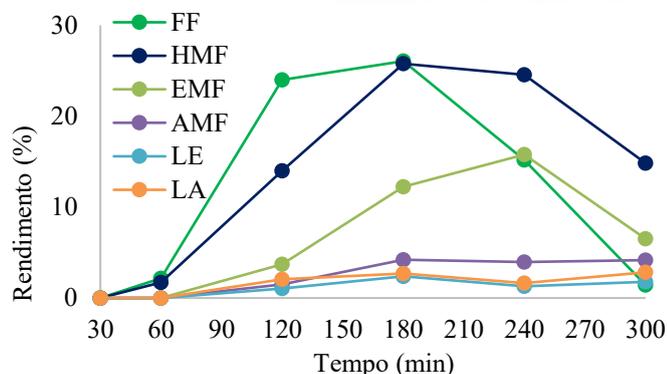


Figura 4. Variação do rendimento ao longo do tempo

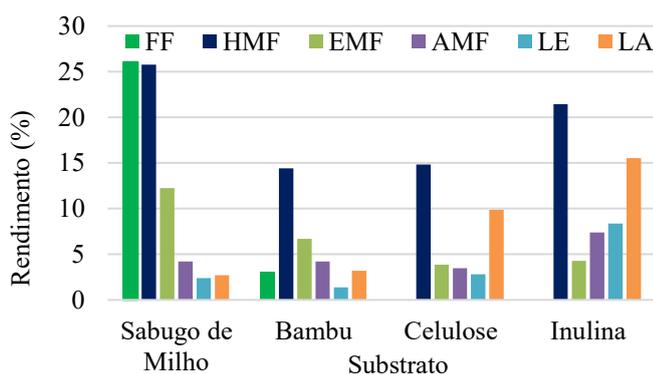


Figura 5. Rendimento dos produtos com diferentes substratos

Conclusões

A aplicação do NbCl_5 em sistema bifásico permitiu a conversão eficiente da biomassa de sabugo de milho em FF e HMF, com rendimento de 26% para ambos, além de subprodutos como EMF, AMF, LA e LE. Os resultados demonstram a viabilidade do uso de NbCl_5 como catalisador nesse tipo de processo, reforçando seu potencial como alternativa nacional para rotas verdes de obtenção de insumos químicos a partir de resíduos agroindustriais.

Agradecimentos

Agradeço ao GQSB, CNPq, CAPES, FAPEMIG, Finep e Departamento de Química – UFV.

Referências

- Mujtaba, M. et al. Green technologies for biomass valorization: recent advances and perspectives. *J. Clean. Prod.*, **2023**, *402*, 136815.
- Singh, N. et al. Valorization of agricultural residues: a review on sustainable bio-based products. *Bioresour. Technol.*, **2022**, *344*, 126415.
- Qiu, B. et al. Advances in furfural and HMF production from lignocellulosic biomass. *Fuel*, **2024**, *375*, 132568.
- David, G. F. et al. Niobium-based catalysts in biorefinery applications. *Catalysts*, **2023**, *13*, 574.
- Castro, G. et al. Niobium pentachloride in a biphasic catalytic system for valorization of corn cob biomass. *React. Chem. Eng.*, **2025**. DOI: 10.1039/D5RE00143A.