

^a Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Grupo de Catálise e Valorização da Biomassa, Outeiro de São João Batista, Campus do Valonguinho, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

*E-mail: tmlima@id.uff.br

Recebido em: 4 de Novembro de 2022

Aceito em: 2 de Março de 2023

Publicado online: 20 de Março de 2023

Reações de Hidrogenação Catalítica de Compostos Oriundos da Biomassa Lignocelulósica Como Estratégia para Obtenção de Produtos de Valor Agregado

Catalytic Hydrogenation Reactions of Lignocellulosic Biomass-derived Compounds as a Strategy to Obtain Value-added Products

Daniel G. S. Quattrociochi,^a  Thiago de M. Lima^{a,*} 

Biomass feedstocks are promising alternatives to fossil fuels that are associated to global warming. In this context, thinking about sustainable development, is necessary new technologies and raw materials to produce biofuels and chemicals. Lignocellulosic biomasses have a great natural disponibility and represent an important carbon source. The high oxygen amount is a current problem and part of it may be remove through efficient strategies. Considering this, the present review focuses on hydrogenation reactions from heterogeneous catalysis to furfural and 5-hidroxymethylfurfural upgrading. Both noble and non-noble metals such as Cu, Ti, Hf, Zr, Rh, Mo, Ru, Sn, Ni, Co, Fe, Pd, Au, Ir, Pt, are actives and promote selectivity, high conversion rates and yields of these reactions. These metals are generally deposited on supports including aluminosilicates, zeolites, alumina, carbon, metals oxides and porous silicate that increase the metal disponibility and improve the catalytic activities. Recent studies demonstrated that some organic molecules, as secondary alcohols, are alternatives to molecular hydrogen and generate hydrogen in situ via MPV mechanism. These routes are important because represent an alternative inexpensive, efficient and safety to reduce functional groups required in biomass upgrading.

Keywords: Biomass; green chemistry; heterogeneous catalysis; hydrogenation.

1. Introdução

O aquecimento global, a necessidade da diminuição da emissão de gases do efeito estufa visando um crescimento sustentável e o rápido esgotamento das reservas de petróleo, tem promovido a busca por fontes renováveis capazes de suprir a crescente demanda por combustíveis e produtos químicos.¹⁻³ Além disso, a alta dependência do petróleo e de seus derivados é um fator de crescente preocupação devido à grande flutuação econômica e imprevisibilidade do mercado desta matéria-prima. Neste contexto, o uso de biomassas de diferentes origens tem sido extensivamente investigado e avaliado como uma alternativa economicamente viável. Cortez *et al.*,⁴ reportaram algumas fontes amplamente disponíveis no Brasil que podem ser utilizadas como fontes alternativas para produção de biocombustíveis de aviação. O custo de processamento depende do tipo de biomassa conforme ilustrado na Figura 1. A utilização destes materiais é de suma importância visto que os combustíveis contribuem com 40% do custo operacional das companhias aéreas. Além disso, elas têm potenciais para serem utilizadas como matéria-prima para obtenção de outros biocombustíveis, polímeros verdes, aditivos de combustíveis, entre outras, contribuindo para atuarem como fontes complementares ao petróleo.^{2,4}

O marco da produção em larga escala de biocombustíveis no Brasil se deu a partir da conversão dos açúcares obtidos da cana-de-açúcar em etanol. Anos mais tarde a produção de biodiesel visou à inclusão em pequenas frações ao diesel de origem fóssil. Outra iniciativa foi o uso de biocombustíveis obtidos a partir de óleo de cozinha e oleaginosas em diversas companhias aéreas brasileiras. Entretanto, o cultivo de tais matérias-primas coloca em risco áreas agrícolas destinadas à produção de alimentos, áreas de proteção ambiental, áreas particulares, além de causar danos ao solo.^{4,5}

Neste contexto, biomassas lignocelulósicas representam uma alternativa promissora, pois estão presentes em grande abundância na natureza, não competem com o setor alimentício e diferentes rotas de conversão em produtos químicos de valor agregado e biocombustíveis estão bem descritas na literatura.^{1,6} Além das fontes naturais, este tipo de biomassa também

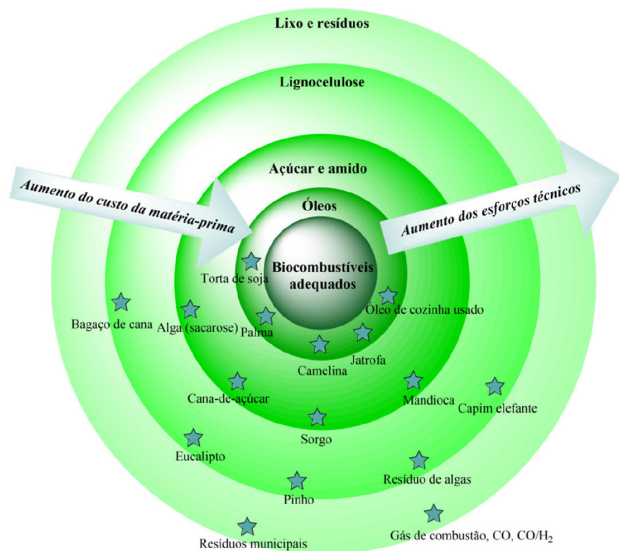


Figura 1. Matérias-primas e sua posição relativa de acordo com os custos e esforço técnico para ser convertido em biocombustível de aviação. (Adaptado da referência 4)

pode ser obtido a partir de rejeitos agrícolas, industriais e urbanos. Elas têm sido avaliadas por minimizarem os efeitos, em escala global, causados pela emissão de gases do efeito estufa, principalmente, de grandes quantidades do dióxido de carbono.^{7,8} Ao longo dos anos, diferentes estratégias para obtenção de produtos de interesse a partir de biomassas têm sido implementadas, como: pirólise⁹, gaseificação^{10,11}, conversão catalítica^{12,13} e fermentação¹⁴ (Figura 2).

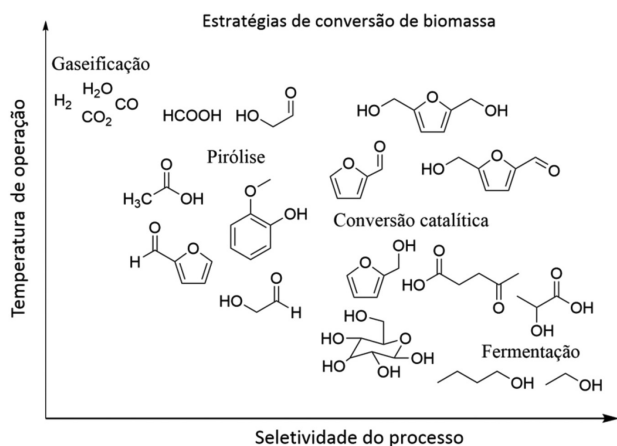


Figura 2. Abordagens para obtenção de produtos a partir da biomassa. (Adaptado da referência 14)

As biomassas lignocelulósicas são constituídas basicamente por lignina (15-30%), celulose (30-50%) e a hemicelulose (15-25%).¹⁵ A extração, separação e processamento destas frações resultam na geração de intermediários sintéticos para diversos produtos químicos e na produção biocombustíveis. Além disso, há também a possibilidade de gaseificação destas matérias-primas, gerando gás de síntese. Entre as diversas moléculas obtidas,

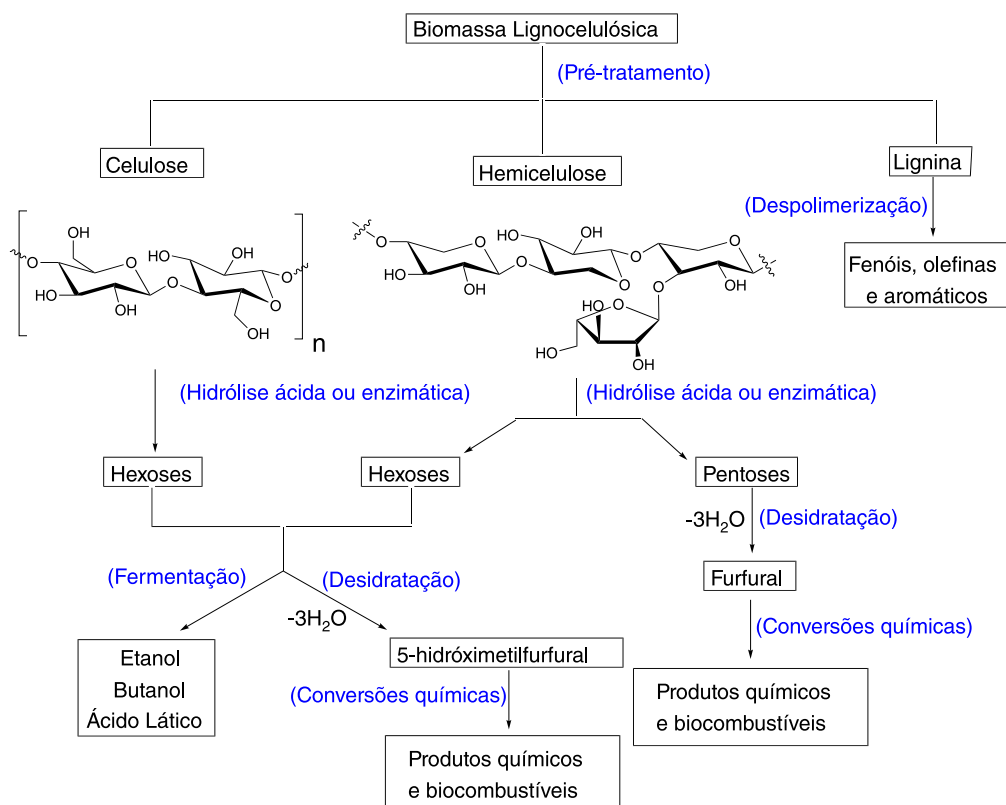
os compostos furânicos merecem especial atenção por apresentarem grande versatilidade sintética associada às ligações insaturadas, que são os pontos reativos destas moléculas.¹⁶

Para que a valorização destes materiais tenha bom rendimento é fundamental a escolha adequada do pré-tratamento, visto que é nesta etapa que ocorre a extração de açúcares a partir dos biopolímeros.¹⁵ Sendo assim, diferentes solventes orgânicos com ou sem a adição de catalisadores, ácidos orgânicos e inorgânicos, têm sido avaliados.¹⁷⁻¹⁹ Entre os ácidos inorgânicos e os solventes orgânicos utilizados destacam-se o ácido sulfúrico e o etanol, respectivamente. Ambos têm apresentado bons resultados para a obtenção das hexoses e pentoses a partir da matéria-prima bruta. O tipo de biomassa lignocelulósica, a quantidade de biomassa utilizada no pré-tratamento, o solvente, a concentração do ácido, a temperatura, a base utilizada e o tempo do processo influenciam no rendimento da extração das diferentes frações.¹⁷⁻²¹

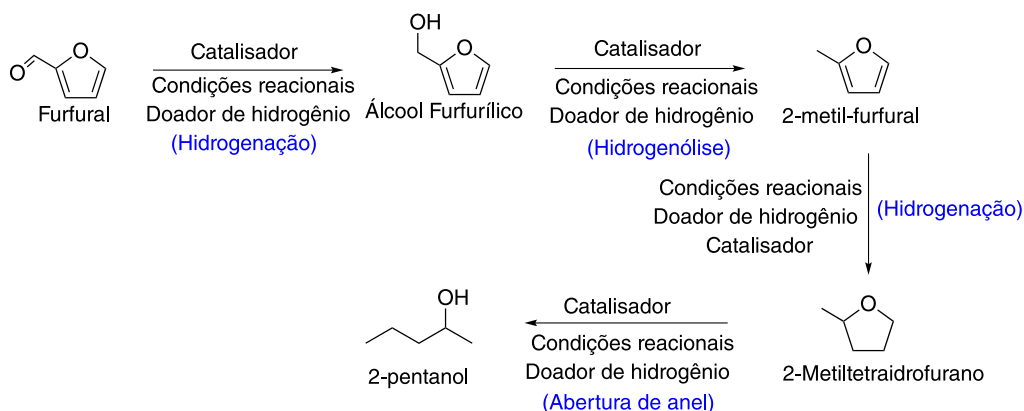
A celulose e a hemicelulose podem ser hidrolisadas juntas (como nos processos de gaseificação ou na pirólise) ou separadamente (com a fragmentação destas frações por hidrólise ácida ou enzimática) para obtenção de açúcares de 5 (pentoses) ou 6 (hexoses) átomos de carbono.¹⁹ A partir destes açúcares são obtidas, entre outras moléculas plataformas, o furfural (FF) e o 5-hidróximetilfurfural (HMF) que apresentam grande versatilidade sintética devido às porções reativas (C=O, C=C e C-O). No Esquema 1 está representado de forma mais geral as etapas/reações desde a biomassa lignocelulósica até a obtenção de alguns produtos químicos de valor agregado.^{14,16,20,22}

As reações mais comuns empregadas na transformação tanto de FF quanto de HMF para a geração de novas moléculas com alto valor agregado são: hidrogenação, hidrogenólise, descarbonilação e oxidação.¹⁴ A hidrogenação pode ocorrer tanto nas ligações C=C quanto C=O do FF e do HMF, gerando álcoois ou sistemas carbonílicos com cadeia carbônica saturada ou mista. A hidrogenólise implica na quebra de uma ligação a partir da introdução de hidrogênio. Estas etapas são importantes tanto para interconversão de funções orgânicas quanto para a abertura de anel e transformação dos anéis furânicos em estruturas de cadeia alifática. Já na oxidação, os grupos carbonila são oxidados a carboxila e a descarbonilação ocorre pela eliminação de um grupo CO.^{22,23} Alguns dos principais produtos obtidos destas reações a partir do FF são mostrados nos esquemas 2 e 3. Vale ressaltar que as mesmas reações podem ser conduzidas partindo-se do HMF como substrato.²⁴⁻²⁶

Além das reações mencionadas anteriormente, os intermediários sintéticos gerados na valorização da biomassa lignocelulósica podem sofrer reações de condensação, o que conduz ao aumento da cadeia carbônica. Os produtos obtidos podem ser utilizados para gerar alcanos ou dióis a partir das reações de hidrogenação e hidrogenólise representados nos esquemas 4 e 5.²⁶⁻²⁹



Esquema 1. Obtenção de biocombustíveis e produtos químicos a partir de biomassa lignocelulósica. (Adaptado das referências 14, 16, 20 e 22)

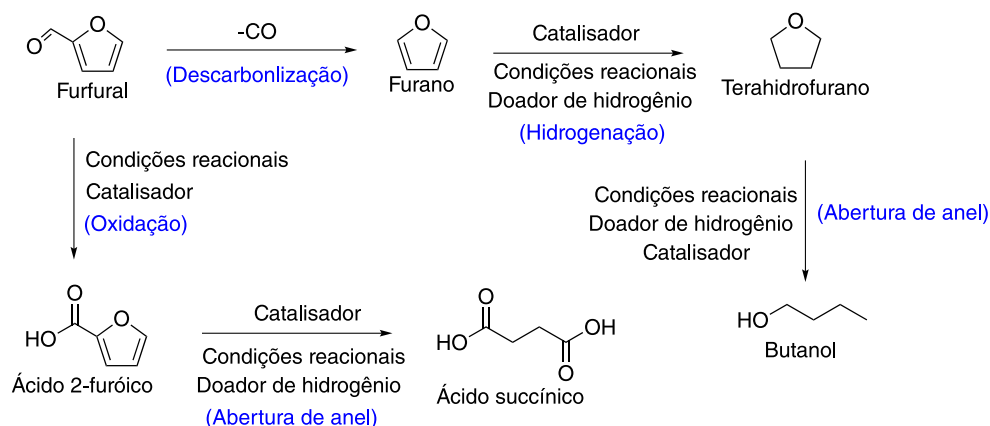


Esquema 2. Produtos formados a partir da hidrogenação do furfural. (Adaptado da referência 24)

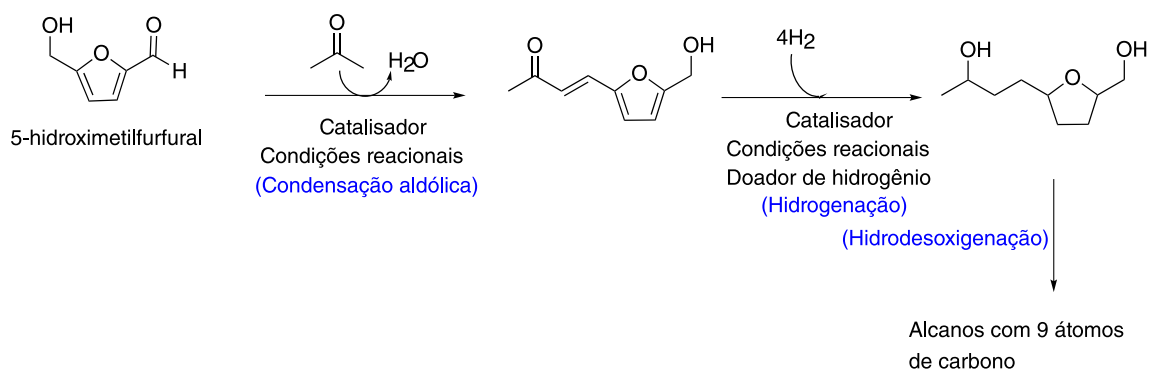
A obtenção de açúcares oriundos da celulose e da hemicelulose e seus derivados furânicos são mais comumente reportados na literatura. Porém, a lignina, com origem em biomassa lignocelulósica, também pode ser aproveitada. Ela é um polímero amorfo e de difícil elucidação sendo composta por diferentes fragmentos fenólicos.^{14,30} Apesar da dificuldade em se trabalhar com a lignina devido a sua complexidade, alguns trabalhos tem reportado um grande número de produtos que podem ser obtidos mediante diferentes tratamentos para este sistema como pode ser visualizado no esquema 6.³⁰⁻³²

Conforme mencionado anteriormente, as três frações que compõem a biomassa lignocelulósica podem dar

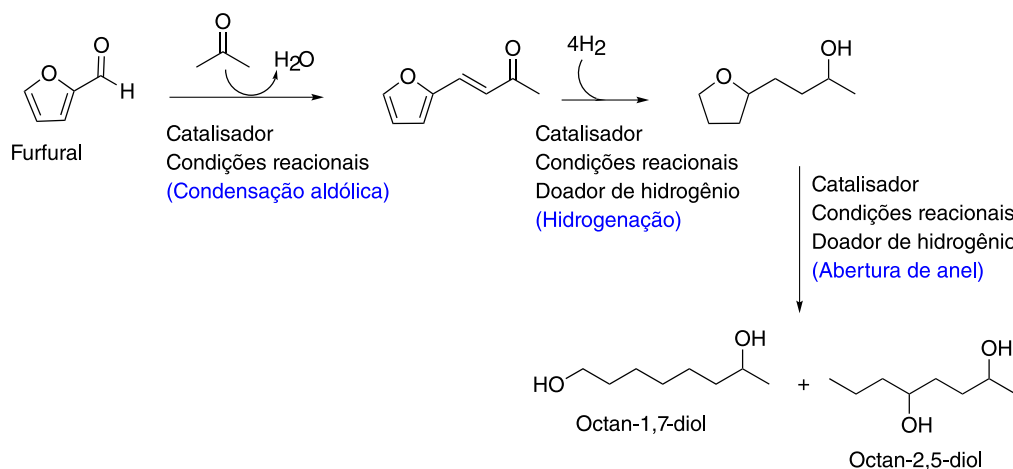
origem a diferentes produtos químicos. Tanto a lignina quanto a celulose e hemicelulose são sistemas ricos em oxigênio e seus monômeros possuem, em massa, de 30 a 50% de oxigênio. Mesmo após a despolimerização e desidratação, os produtos obtidos ainda possuem um conteúdo de oxigênio maior que a maioria dos produtos utilizados como combustível atualmente. Por exemplo, o FF e o HMF, moléculas plataforma de grande versatilidade sintética, apresentam porcentagem em massa de oxigênio acima de 33%. Desta forma, para que sejam utilizadas como combustíveis ou aditivos de combustíveis precisam passar pelo processo de hidrodeoxigenação (HDO) visando à diminuição deste alto teor de oxigênio, para que as



Esquema 3. Produtos formados a partir da oxidação e descarbonilação seguida de hidrogenação do furfural. (Adaptado das referências 24 e 25)



Esquema 4. Reação de condensação aldólica do HMF e obtenção de alcanos a partir de reações de hidrogenação/hidrogenólise. (Adaptado da referência 28)

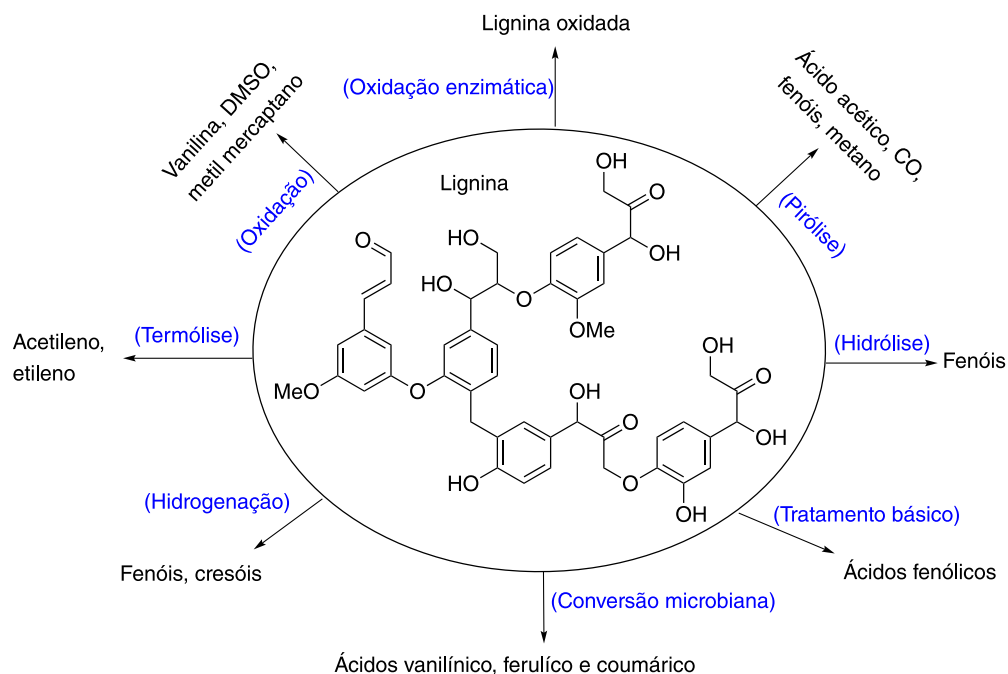


Esquema 5. Caminho de reação para a transformação de furfural em dióis com oito átomos de carbono. (Adaptado das referências 26 e 29)

propriedades físico-químicas destes produtos se aproximem dos compostos obtidos a partir do petróleo.^{2,14,32,33} Na Tabela 1 são listadas propriedades de combustíveis muito utilizados em meios de transporte como referência e alguns compostos derivados da biomassa com desoxigenação parcial.

Dentre as propriedades que são requeridas para que um composto orgânico atue como combustível estão: alta densidade energética, ponto de ebulição, octanagem

e baixa volatilidade. Os dois compostos escolhidos para comparação (2,5-dimetilfurano e 1-butanol) apresentam um átomo de oxigênio em suas cadeias, porém pertencem a diferentes funções orgânicas. Desta forma, pode-se diretamente relacionar com o tipo e a força de interação que estas moléculas realizam entre elas e com moléculas diferentes (como solventes). Estas interações também influenciam nas propriedades físico-químicas, como descrito por Martins *et al.*³⁷ como na solubilidade/miscibilidade e



Esquema 6. Transformações químicas da lignina com seus respectivos produtos. (Adaptado da referência 30)

Tabela 1. Comparação das propriedades físico-químicas do 2,5-dimetilfurano, 1-butanol, etanol e gasolina^{2,32,33}

Propriedade	2,5-Dimetilfurano	1-Butanol	Etanol	Gasolina
Fórmula molecular	C_6H_8O	$C_4H_{10}O$	C_2H_6O	C_6-C_{12}
O/C	0,16	0,25	0,5	0
Conteúdo de oxigênio gravimétrico (%)	16,7	21,6	34,8	0
Densidade a 25° C ($Kg.M^{-3}$)	889,7	806	790,9	744,6
Miscibilidade em água a 25 °C ($g L^{-1}$)	2,3	77	Miscível	Imiscível
Ponto de ebulição (°C)	93	118	78	32-200
Densidade de energia ($MJ L^{-1}$)	30	29,6	23,4	31,9
Número de Octano Pesquisa	119	96	110	95,8
Temperatura de auto-ignição (°C)	286	340	423	257

ponto de ebulição.³⁷ O 2,5-dimetilfurano (DMF) é imiscível em água e deve formar uma mistura mais eficiente com a gasolina do que a usada comercialmente com etanol e com o butanol que também é reportado como um possível combustível.³³ Além do DMF e do 1-butanol, o 5-etóximetilfurfural (EMF) e a γ -valerolactona (GVL) e hidrocarbonetos de cadeia na faixa do querosene de aviação são combustíveis promissores que podem ser amplamente produzidos a partir da biomassa lignocelulósica.³⁸

Os derivados furânicos também podem ser utilizados como solventes, aditivos, intermediários para a química fina, produção de energia, resinas, fabricação de polímeros, entre outras.³⁹⁻⁴¹ Independente da aplicação destes compostos é necessário ressaltar que para obtê-los de forma eficiente a partir das diversas fontes de biomassa lignocelulósica se faz necessário o uso de catalisadores, solventes e temperatura específicos para otimizar o processo de catálise heterogênea.³⁹

2. Uso de Catalisadores na Valorização de Biomassa Lignocelulósica

O uso de catalisadores tem sido constantemente reportado na literatura por criarem caminhos alternativos com menores energias de ativação para diversas reações.⁴² Assim, para as reações de valorização de compostos oriundos da biomassa lignocelulósica, muitos trabalhos têm dado ênfase no cálculo da energia de ativação para reações como hidrogenação/hidrogenólise. Para isso utilizam a teoria do estado de transição e para os cálculos são adotados diferentes funcionais da teoria do funcional da densidade e conjuntos-base.⁴²⁻⁴⁵

Entretanto, no contexto da valorização de biomassa lignocelulósica, a utilização de catalisadores vai além da diminuição da energia de ativação nas etapas de conversão. Os catalisadores são essenciais para aumentar a seletividade, a taxa de conversão e rendimento reacional desde a etapa

de despolimerização da celulose e hemicelulose, seguida de desidratação (formação do FF e HMF) até a obtenção de diversos derivados furânicos.^{45,46} Por exemplo, na presença de sítios ácidos e básicos a glicose se converte em frutose (isomerização) que é fundamental para a etapa de formação do HMF. Neste contexto, catalisadores baseados em Sn substituindo átomos de Al na estrutura de zeólitas, como a zeólita beta, são eficientes para a criação de sítios ácidos de Lewis, onde os átomos de oxigênio da carbonila e de uma das hidroxilas da glicose se coordenam facilitando a transferência de intramolecular de hidrogênio como mostrado no Esquema 7.²²

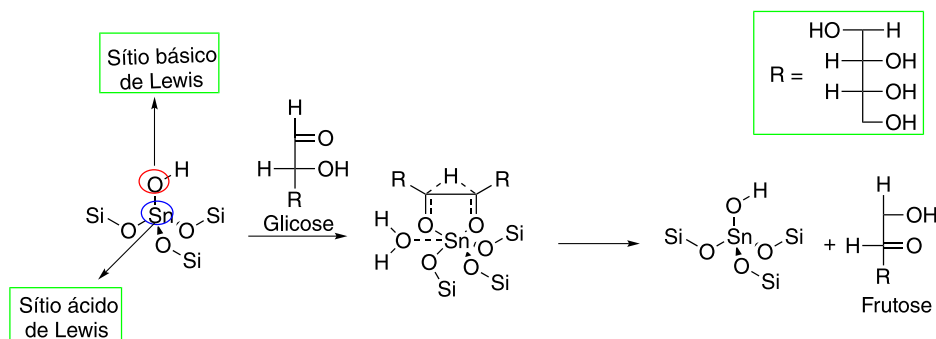
Esta etapa de isomerização é determinante para a eficiência da etapa subsequente de desidratação, uma vez que a frutose apresenta um maior grau de enolização - determinante para a cinética de formação do HMF. Além disso, a glicose pode condensar para formar oligossacarídeos, que podem reagir com HMF, resultando em materiais de polimerização cruzada. No Esquema 8 é apresentado a formação de HMF a partir de sistemas de cadeia aberta e pela via envolvendo a formação de uma estrutura cíclica.³³ A mudança do metal utilizado na catálise com o mesmo suporte interfere na seletividade e na regioseletividade da reação (Esquema 8).

Da mesma maneira a obtenção de furfural a partir de xilose ocorre eficientemente via mecanismo de desidratação cíclica com eliminação de três moléculas de água da pentose. A xilose é isomerizada, na presença de sítios ácidos e

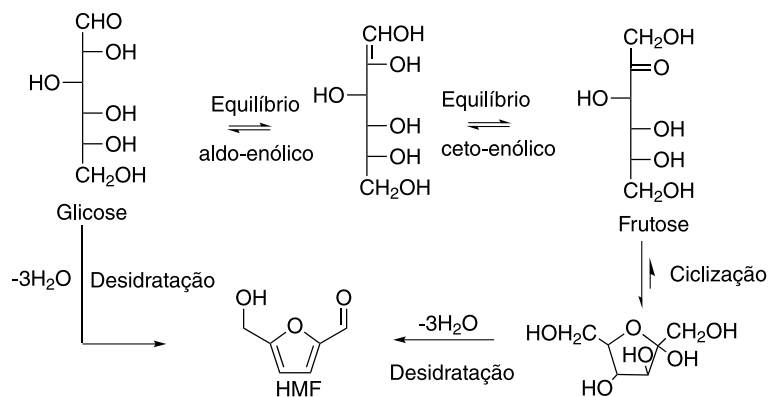
básicos, em xilulose que sofre posterior desidratação.²⁴

Outra reação que pode ocorrer via catálise heterogênea é a condensação aldólica. Ela é relevante para a geração de biocombustíveis, pois permite o aumento da cadeia carbônica, sendo bastante útil para futuras aplicações como combustíveis na faixa do diesel e querosene de aviação. Em sistemas cujo álcoois secundários são doadores de hidrogênio ocorre a formação de cetona que pode, em seguida, reagir com FF ou HMF para formação de moléculas com maior número de átomos de carbono. O mecanismo de reação proposto por Faba, Diaz e Ordóñez²⁹ indica, com auxílio de sítios ácidos e básicos presentes na superfície do catalisador, a formação de um intermediário carbânion seguido de um ataque nucleofílico em uma molécula de furfural (Esquema 9). Neste processo são formadas moléculas de 8 a 13 átomos de carbono, que podem sofrer reações de hidrogenação e/ou hidrogenólise para formarem álcoois ou hidrocarbonetos.^{26,29,47}

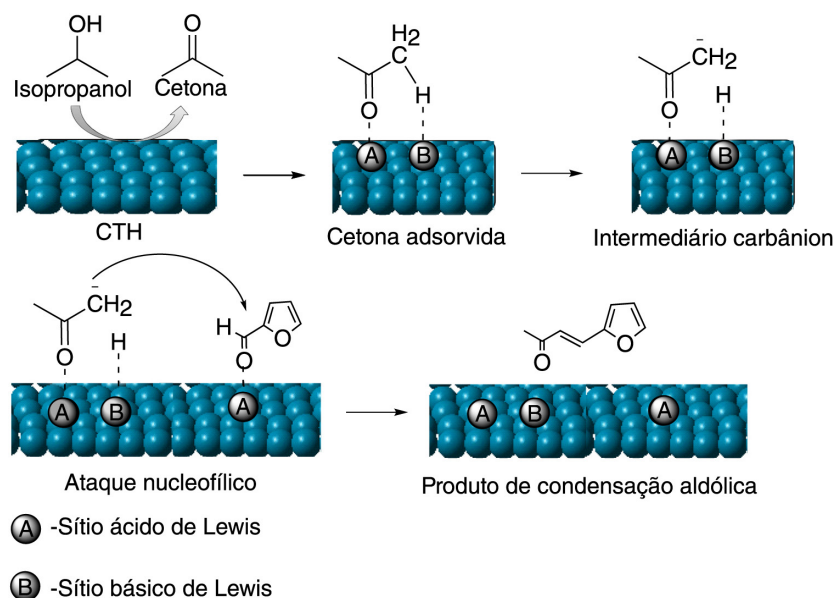
Apesar da utilização de catalisadores ser importante em diferentes etapas da transformação química da biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor agregado, neste trabalho daremos ênfase nas reações de hidrogenação de HMF e FF a partir do hidrogênio molecular e de moléculas orgânicas doadoras de hidrogênio. Visto que é a categoria de reação com importância central no campo de valorização de biomassa e está associada a mudanças das propriedades físico-químicas pela redução de grupos funcionais.^{14,34,36,38-41} As duas rotas exigem o uso de um sistema catalítico com



Esquema 7. Caminhos para a formação de HMF a partir da desidratação de hexoses. (Adaptado da referência 22)



Esquema 8. Caminhos para a formação de HMF a partir da desidratação de hexoses. (Adaptado da referência 33)



Esquema 9. Mecanismo de condensação aldólica de furfural e acetona na superfície de um catalisador óxido metálico. (Adaptado da referência 29)

um ou dois metais com ou sem um suporte. Os principais sistemas catalíticos utilizados e os mecanismos para hidrogenação descritos na literatura serão destacados neste trabalho.

3. Hidrogenação de Derivados de Biomassa Lignocelulósica a partir do Hidrogênio Molecular

A redução de compostos orgânicos pela adição de hidrogênio tem sido investigada há muito tempo devido a importância sintética. Neste processo, funções orgânicas são convertidas em outras pela adição de hidrogênio em grupos funcionais com ligações insaturadas (duplas ou triplas) ou pela clivagem de uma ligação com eliminação de um grupo da molécula (hidrogenólise).^{48,49}

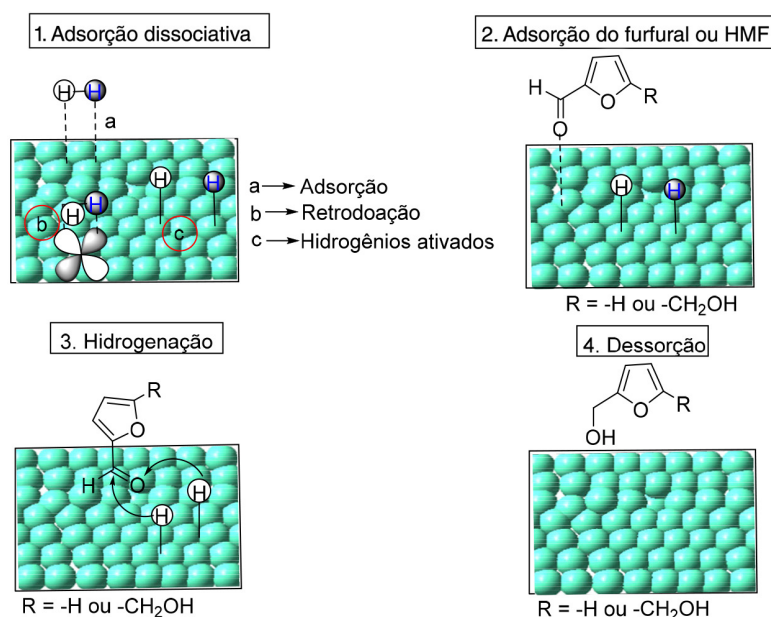
As principais moléculas plataforma oriundas da biomassa lignocelulósica, HMF e FF, são compostos α,β -insaturados. Possuem as ligações do tipo $C=C$ e $C=O$, que podem ser hidrogenadas, sendo, portanto, as porções mais reativas em reações de hidrogenação/hidrogenólise.^{14,50} A insaturação $C=C$ é mais favorável cinética e termodinamicamente em relação a $C=O$ levando a formação preferencial de produtos de hidrogenação do anel furânico. No entanto, muitos trabalhos têm sido realizados para aumentar a seletividade pela hidrogenação da carbonila para a formação do álcool furfurílico (AFF) que é um importante intermediário para fabricação de produtos de química fina como fármacos, produção de resinas termoplásticas, fibras sintéticas, lisina, vitamina C, lubrificantes e aditivos alimentares.^{42,50-52} Assim como o 2,5-bis(hidróximetil)furano (BHMF), um importante diol para a produção de polímeros e o 2,5-dimetilfurano como um promissor biocombustível que tem origem na hidrogenação/hidrogenólise do grupo carbonila.⁴¹ O

mecanismo para a hidrogenação do FF e do HMF a partir do hidrogênio molecular é dado fundamentalmente por quatro etapas. Em um primeiro momento, o gás H_2 é adsorvido na superfície metálica e então dissociado em dois átomos de hidrogênio ativados para a hidrogenação catalítica. A clivagem da ligação $H-H$ é facilitada pela doação de elétrons do orbital d do metal para o orbital sigma antiligante (σ^*_{H-H}). A segunda etapa é a adsorção do composto α,β -insaturado (FF ou HMF) que também interage com a superfície metálica. A terceira etapa consiste na conversão de FF ou HMF nos respectivos produtos de hidrogenação. Na última etapa os produtos são liberados da superfície metálica que é facilitada por uma fraca interação destas moléculas com o catalisador (Esquema 10).⁵²

Os modos de interação do FF e HMF dependem do tipo do catalisador e do substrato. De acordo com cálculos computacionais é possível identificar diferentes tipos de configurações em que as moléculas podem ser adsorvidas em diferentes superfícies metálicas (Figuras 3 e 4).^{53,54}

Para catalisadores bimetalícos a adição de uma segunda fase ativa ao catalisador fornece sítios de interação adicionais que influenciam na seletividade do produto de reação. Um mecanismo proposto para a reação de HMF pode ser observada no Esquema 11.⁵⁶ Um mecanismo similar foi proposto por Solanki e Rode onde a conversão competitiva para formação de DMF e BHMF a partir do HMF é abordada em um mecanismo mais complexo.⁵⁷ A mesma ideia é reportada por Nakagawa *et al.*⁵⁸ para o FF na superfície de um catalisador bimetalílico de Pd e Ir.⁵⁸

De acordo com os modos de interação e intensidade destes, a reação de hidrogenação pode ser direcionada para formação de produtos de abertura de anel, hidrogenólise da ligação $C-O$, hidrogenação do grupo carbonila ou da ligação $C=C$, ou ainda de ambas ($C=C$ e $C=O$).⁴¹ A interação do FF com a superfície metálica de cobre



Esquema 10. Diagrama esquemático da hidrogenação catalítica dos compostos furânicos FF e HMF. (Adaptado da referência 52)

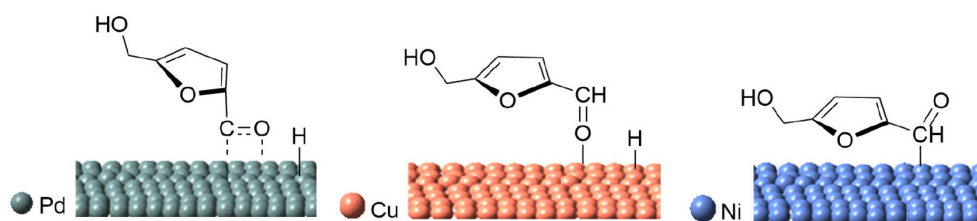


Figura 3. Modos de adsorção propostos para o HMF em diferentes superfícies metálicas. (Adaptado da referência 54)

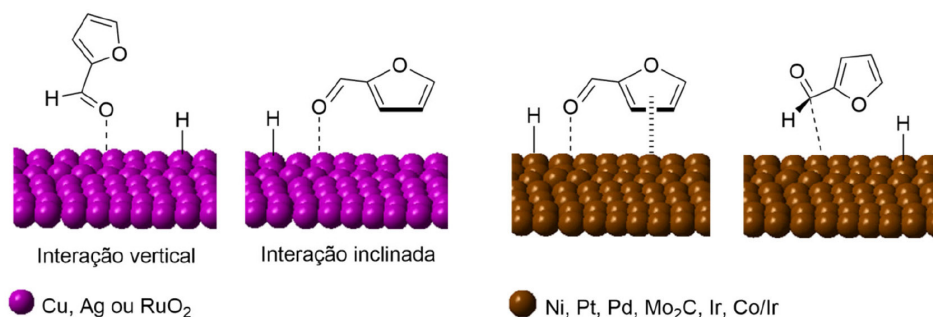
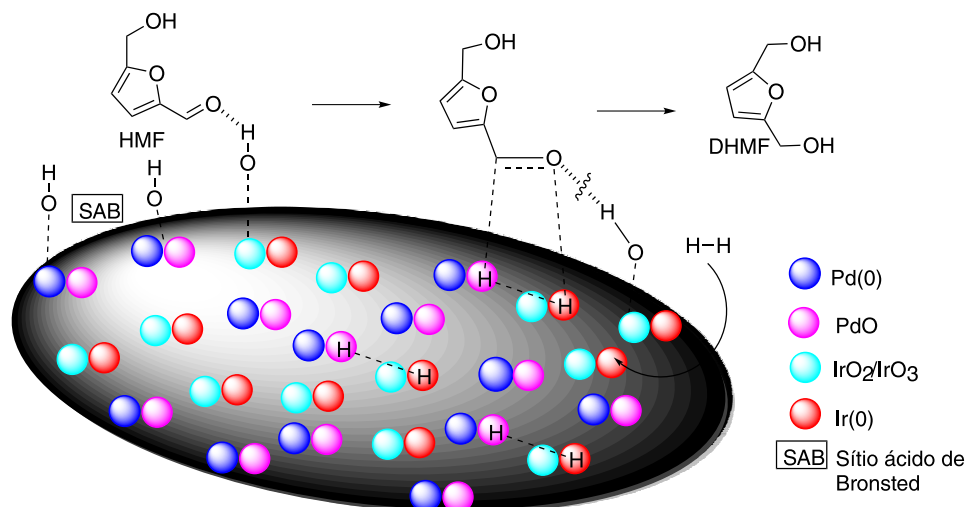


Figura 4. Configurações de adsorção preferenciais para o furfural em diferentes superfícies metálicas baseadas em cálculos DFT. (Adaptado da referência 40)

favorece a formação do AFF como produto principal. A forte repulsão entre os orbitais $3d$ preenchidos dos átomos de cobre com o anel furânico no plano Cu(1 1 1) faz com que apenas o grupo carbonila da função aldeído reaja com o hidrogênio ativado na superfície e o modo de adsorção limita a conversão do anel furânico.⁵³ Já no caso da platina, existem alguns modos de interação preferenciais de acordo com o plano analisado. Por exemplo, a interação dos elétrons $\pi_{C=C}$ ocorre preferencialmente com o plano Pt(1 1 0).¹⁴ A forte interação entre o anel furânico e a superfície metálica de Ni, resulta na fácil abertura de anel que reduz a seletividade da hidrogenação dos principais produtos de

hidrogenação para FF e para o HMF, respectivamente, AFF e BHMF.¹⁴ Em contrapartida, Nakagawa *et al.*,⁶⁰ reportaram a conversão eficiente de FF a AFF usando catalisador de níquel suportado em sílica.⁶⁰ Cabe aqui ressaltar que para aumentar a seletividade aos produtos de hidrogenação de grupos carbonílicos pode-se introduzir promotores, regular o tamanho das nanopartículas metálicas e usar suportes ativos.^{58,49}

Além dos modos e força de interação, característicos para cada metal, outras condições estão diretamente relacionadas com a seletividade e rendimento destas reações. Nesse contexto, pode-se citar: temperatura, tempo de reação,



Esquema 11. Possível mecanismo para hidrogenação de BHMf a partir de HMF no composto bimetalico baseado em Pd e Ir. (Adaptado da referência 58)

solvente, pressão de H_2 , fonte de hidrogênio, uso e tipo do catalisador (monometálico, bimetalico, suportado ou não, com sítios ácidos, básicos ou ambos). Assim, como a morfologia e o tamanho de partícula, além do material precursor (substrato) utilizado.^{14,22,24,36,50,51} Os catalisadores baseados em metais nobres, principalmente Pt, Pd e Ru, são mais comumente utilizados, tanto na valorização do FF quanto do HMF, levando à formação de forma eficiente de produtos de hidrogenação e hidrogenólise. Já os catalisadores baseados em metais não nobres destacam-se o uso de Fe, Ni, Zn, Co, Cu e Sn. Alguns dos suportes que são frequentemente citados encontram-se óxidos metálicos, sílica com mesoporos ordenados, alumina, aluminosilicatos, silicatos porosos e zeólitas.^{14,39,56,57}

A busca por novos sistemas baseados em metais não nobres tanto monometálicos quanto bimetalicos tem sido a alvo de constantes pesquisas.^{22,24,35,48,49} Para avaliação catalítica destes sistemas são quantificadas as taxas de conversão, seletividade e rendimento tanto para a hidrogenação de HMF quanto de FF. Elas podem ser calculadas⁶⁰⁻⁶⁴, como:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Número de mols do reagente consumido na reação}}{\text{Número de mols inicial do reagente}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Número de mols do produto}}{\text{Número de mols do reagente}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Número de mols de um produto}}{\text{Número de mols total de produtos formados}} * 100 \quad (3)$$

O rendimento ainda pode ser calculado como o produto da seletividade com a taxa de conversão⁶⁴

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{Conv}_{\text{Reagente}} \times \text{Sel}_{\text{Produto}}) * 100 \quad (4)$$

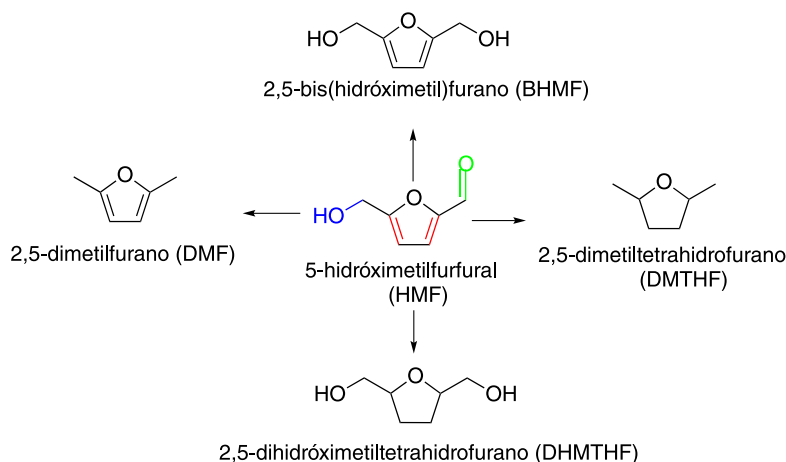
Um desafio atual é o aumento da seletividade dos

produtos de hidrogenação e o reuso dos catalisadores desenvolvidos. Tanto para o HMF quanto para o FF podem ser obtidos diferentes produtos de hidrogenação dependendo das condições reacionais e do catalisador utilizado.^{14,22,39,40} Além de outras reações que podem ocorrer levando a formação de coprodutos. Para uma efetiva hidrogenação da porção carbonila deve-se conhecer bem o mecanismo ou parâmetros de reação para que não resultem em produtos de hidrogenação da ligação C=C dos compostos α,β -insaturados. Estas condições são a chave para obtenção de BHMf a partir de HFM e AFF a partir de FF. Da mesma forma para obtenção efetiva de do metilfurfurano (MF) e do 2,5-dimetilfurfurano (DMF) deve-se evitar reações de hidrogenação da dupla C=C e de abertura de anel de forma a favorecer os produtos de hidrogenólise da ligação C-O. Alguns possíveis produtos a partir da inserção de hidrogênio ativado nos compostos furânicos são apresentados nos esquemas 12 e 13.

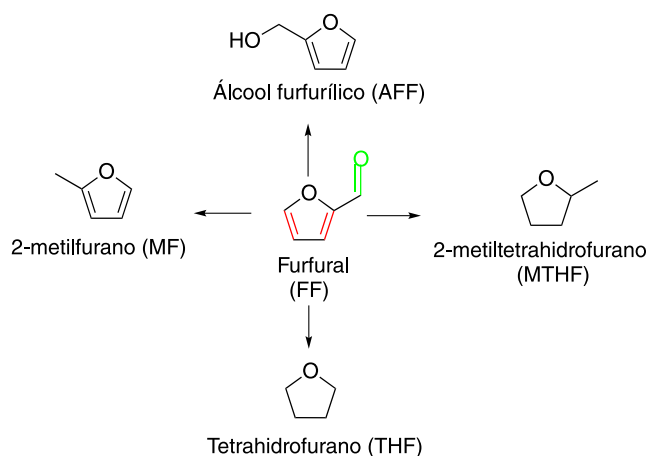
4. Hidrogenação Catalítica de HMF

No caso dos produtos de hidrogenação do HMF os trabalhos estão concentrados na obtenção de BHMf e DMF.⁶⁵ Em uma revisão sobre a conversão catalítica de HMF em DMF, Endot, Junid e Jamil³³ reportaram vários catalisadores eficientes com altas taxas de conversão, seletividade e rendimento. A maioria dos catalisadores apresentaram baixa capacidade de reuso.³³ Já Long *et al.*,⁵² enfatizaram, em uma longa revisão, a formação de BHMf como um dos principais produtos da hidrogenação do HMF.⁵² Durante os testes de atividade catalítica os metais são, em sua maioria, lixiviados no processo, não sendo reutilizados e, quando possível apresentaram grande diminuição da atividade catalítica.^{33,51,65-67}

Alterando alguns parâmetros reacionais é possível obter BHMf ou DMF usando o mesmo catalisador.



Esquema 12. Compostos furânicos obtidos pela reação de hidrogenação do HMF. (Adaptado das referências 14 e 22)



Esquema 13. Compostos furânicos obtido pela reação de hidrogenação do FF. (Adaptado das referências 14 e 22)

Ahishakiye *et al.*,⁶⁸ obtiveram seletivamente, em diferentes temperaturas, DMF e BHMF. Para isso utilizaram um catalisador trimetálico à base de Co, Fe e Ni suportado em gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Com a temperatura de 190 °C obtiveram um rendimento maior que 99,9% para formação de DMF. Durante a reação sítios metálicos foram seletivos para hidrogenação da ligação C=O enquanto os sítios ácidos (CoOx) hidrolisaram a ligação C-O. Os fatores que governaram a seletividade de formação do DMF foi o balanço entre a presença de átomos metálicos e o suporte de óxido de cobalto. Na temperatura abaixo de 150 °C o DMF não foi formado e HMF foi completamente convertido a 2,5-Bis(hidróximetil)furano (BHMF).⁶⁸ Mishra *et al.*,⁶⁹ obtiveram um aumento de 61,5% na taxa de conversão de HMF em BHMF aumentando a quantidade de catalisador de 0,10 g para 0,50 g com pressão de H_2 de 8,2 MPa, 100 °C durante 16 h de reação. Alterando a quantidade do catalisador Ru/MnCo₂O₄ em relação ao HMF e algumas outras condições reacionais, os autores obtiveram 98,5% de rendimento para BHMF ou 97,3% de rendimento para DHMTFH em outras condições. Adicionalmente os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis na superfície do catalisador

justificaram o alto rendimento para formação do BHMF.⁶⁹ Chen *et al.*,⁷⁰ observaram diferentes taxas de conversão e produtos de hidrogenação com a variação da temperatura. Com a temperatura de 140 °C, a conversão de HMF foi de 64,2% e a seletividade de DMF foi de 55,5%. Com formação de 23,3% de THF e 15% de hexano-2,5-diol. Na temperatura de reação de 200 °C o HMF é totalmente convertido a THF (65,4%) e DMF (33,7%). A reação se torna seletiva a formação de DMF (99,4%) e com total conversão de HMF na temperatura de 180 °C com a razão molar de 1/3 (Cu/Co) durante 8 h reação com alta pressão de gás hidrogênio (5 MPa). A alta seletividade e rendimento foram associados aos efeitos sinérgicos das espécies de cobre e cobalto do catalisador bimetálico.⁷⁰ Iriondo *et al.*,⁷¹ avaliaram a atividade catalítica de metais de transição com suportes de diferentes naturezas. Os catalisadores baseados em cobre suportados em ZrO₂ e TiO₂ tiveram alta seletividade para a formação de DMF, comparáveis a metais nobres como Pt e Ru. O catalisador de Ni suportado em Co₃O₄ também apresentou boa atividade para obtenção de BHMF a partir de HMF. Adicionalmente, observaram o aumento do rendimento com o aumento da pressão de

hidrogênio por aumentar a disponibilidade de H_2 para a reação na fase líquida.⁷¹

Muitos estudos tem reportado a formação seletiva de DMF com diferentes catalisadores metálicos com diferentes suportes, temperaturas e pressões de gás hidrogênio.³³ Chatterjee, Ishizakaa e Kawanami⁷² sintetizaram uma série de catalisadores baseados em Ru, Pd, Pt e Rh suportados em carvão ativado (C), sílica (MCM-41) e alumina (Al_2O_3). Os testes de atividade catalítica foram realizados com pressão de H_2 de 1 MPa, pressão de CO_2 de 10 MPa com a proporção catalisador: substrato de 1:5 e tempo de reação de 2h. Os catalisadores contendo Ru, Rh e Pt apresentaram boa seletividade para formação de alguns produtos, porém as taxas de conversão de HMF foram muito pequenas. O catalisador que apresentou uma maior atividade contou com 47 % de conversão de HFM em tetraidro-5-metil-2-furanmetanol (MTHFM) com 95,7 % de seletividade. Os catalisadores de Pd apresentaram melhor resultado nos testes catalíticos com altas taxas de conversão e seletividade. O catalisador Pd/C apresentou 100 % de conversão e 100 % de seletividade de 2,5-dimetilfurano (DMF). Mesmo após 3 ciclos o catalisador apresentou excelente atividade catalítica com alta taxa de conversão de HMF de 94,5% com 100% de seletividade para obtenção de DMF. Quando utilizado em condições ácidas o HMF foi completamente convertido, porém com 63,9 % de seletividade para obtenção de 5-metil-2-furanmetanol 2 26,1 % de DMF.⁷² Zu *et al.*,⁷³ prepararam pelo método de co-precipitação o catalisador Ru/Co_3O_4 que exibiu excelente atividade catalítica (93,4% de rendimento) a 130 °C e baixa pressão de hidrogênio (130 °C e 0,7 MPa). Além disso, o catalisador foi reutilizado por 5 vezes mantendo a atividade catalítica.⁷³ Nishimura *et al.*,⁷⁴ sintetizaram uma série de catalisadores contendo os metais Pd e Au suportado em carbono. Tanto o catalisador $Pd_{50}Au_{50}/C$ quanto o $Pd_{40}Au_{60}/C$ resultaram em uma conversão maior que 99% de HMF com seletividades de 96,5 % e de 94,41% de HMF sob atmosfera de H_2 , temperatura de 60 °C e com tempo de reação de 36 h.⁷⁴ Wang *et al.*,⁷⁵ obtiveram 92,3% de rendimento para conversão de HMF em DMF a partir do catalisador Pt-Co/MWCNTs a 160 °C.⁷⁵ Solanki e Rode⁷⁶ prepararam catalisadores com diferentes suportes para a hidrogenólise de HMF em DMF. O catalisador 3% de Pd suportado em carvão ativado apresentou excelente atividade e demonstrou seletividade maior que 99% e completa conversão de HMF. O teste de atividade catalítica foi realizado a 170 °C com pressão de hidrogênio de 2 MPa e 2-propanol como solvente.⁷⁶ Utilizando as mesmas condições reacionais, os autores reportaram a utilização de um catalisador bimetalico formado por metais não nobres (baseado em cobre e ferro) também com grande atividade catalítica, com conversão de 97% de HMF e seletividade de 93% de DMF.⁷⁷ Zhu *et al.*,⁷⁸ reportaram conversão de 100% de HMF e rendimento de 68,1% para formação de DMF com o catalisador de Ni suportado em fosfato de zircônio com alta temperatura (240 °C) e alta pressão (5 MPa) durante 20 h de reação.⁷⁸

Por outro lado, a síntese seletiva de BHMF tem sido reportada como a principal rota para valorização de HMF. Para isso catalisadores baseados, principalmente, em Pt, Ru e Pd têm sido utilizados por possuírem grande atividade catalítica e seletividade.⁵² Chen *et al.*,⁷⁹ reportaram o catalisador Ru/ZrO_2-SiO_2 que levaram ao rendimento de 90,4% de BHMF com 98,1% de conversão em meio aquoso com 2,5 MPa de H_2 .⁷⁹ Balakrishnan, Sacia e Bell⁸⁰ sintetizaram catalisadores baseados em platina suportados em carbono e alumina que resultaram em 82 e 85% de rendimento após 18 h de reação.⁸⁰ Quando a reação foi conduzida em meio bifásico (THF/ H_2O) e em condições reacionais mais drásticas ($T = 80\text{ °C}$, $P = 100\text{ bar}$ e tempo de reação 20 h), com catalisador Pd/C, foi obtido 82% de rendimento BHMF e 97% de conversão do substrato.⁸¹ Ir suportado em TiO_2 foi testado em meio aquoso e resultou no rendimento de 94,9% de BHMF.⁸² Catalisadores de ouro suportados em óxido de ferro e alumínio também foram avaliados em alta pressão de hidrogênio (3 MPa e 6,5 MPa, respectivamente) com alta atividade catalítica. Ohyama *et al.*,⁸³ reportaram a síntese com 96% de rendimento com temperatura de 120 °C e pressão de 6,5 MPa de H_2 por 2 h.⁸³ Tamura *et al.*,⁸⁴ reportaram um rendimento de 99% a partir da hidrogenação de HMF com o catalisador $Ir-ReOx/SiO_2$ aplicado em condições reacionais brandas (30 °C e 0,8 MPa de pressão de H_2 por 6 h).⁸⁴

Os catalisadores a base de rutênio têm sido constantemente avaliados para obtenção de BHMF, apresentando boa atividade catalítica e com menor custo quando comparados com outros metais nobres. Pansini *et al.*,⁸⁵ sintetizaram um catalisador baseado em Ru com rendimento de 99% para obtenção de BHMF durante 1 h de reação e utilizando 10 bar de H_2 .⁸⁵ Talpade *et al.*,⁸⁶ apresentaram a conversão completa de HMF e 85% de rendimento pelo uso do catalisador bimetalico baseado em Fe e Pd suportado em carbono a 150 °C.⁸⁶ Han *et al.*,⁸⁷ obtiveram BHMF a partir do HMF utilizando o catalisador $Ru(OH)_x/ZrO_2$ com a pressão de 15 bar, a 120 °C por 6 h e utilizando solventes como 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, *t*-butanol, obtendo altas taxas de conversão e seletividades, na maioria dos casos, maiores que 99 % com a pressão de hidrogênio de 1,5 MPa. Já com etanol e metanol foi utilizada a pressão de 3 MPa com taxas de conversão e seletividade maiores que 99% em ambos os casos. Estes resultados sugerem que a atividade catalítica da hidrogenação de HMF em BHMF está relacionada com a polaridade dos solventes. Em solventes polares a carbonila está mais polarizada (forte interação com as moléculas do solvente) e é mais facilmente atacada pelos hidrogênios ativados na superfície do catalisador.⁸⁷ Alamino *et al.*,⁸⁸ reportaram a hidrogenação com 81% de rendimento usando o catalisador Ru/CeO_2 a 130 °C, 2,8 MPa de pressão de H_2 e um sistema de solvente bifásico água e 1-butanol.⁸⁸ Outro catalisador de rutênio (5% m/m) suportado em carbono (Ru/C) demonstrou grande atividade catalítica com completa conversão de HMF em BHMF com rendimento de 88% após 6 h de reação.⁹⁴

Chen *et al.*,⁹⁰ sintetizaram uma Zeólita Y com partículas de Pt encapsuladas que catalisaram a reação para formação de BHMF com 100% de rendimento e completa conversão de HMF.⁹⁰ Vários catalisadores bimetálicos foram testados e o catalisador bimetálico Pd-Ir/C se destacou com a maior eficiência para seletividade para obtenção de BHMF a 80 °C, P_{H_2} de 0,70 MPa, velocidade de 600 rpm, 2,5 h de reação e 2-propanol como solvente. Foi obtida completa conversão de HMF e 97% de seletividade para obtenção de BHMF.⁹¹

Os catalisadores não nobres possuem, geralmente, menor atividade catalítica em relação aos catalisadores baseados em metais nobres. No entanto, dependendo do suporte e das condições reacionais, as taxas de conversão, rendimento e seletividade são aumentadas consideravelmente. Nesse contexto, os catalisadores baseados em cobre, níquel e cobalto têm sido utilizados como alternativa aos catalisadores com metais nobres. Upare *et al.*,⁹² reportaram a conversão de HMF usando Cu(50)-SiO₂, preparado pelo método de deposição-precipitação, com rendimento de 93% e conversão de 95% de HMF em BHMF a 100 °C por 4 h sob pressão de hidrogênio de 1,5 MPa sendo reutilizado por 5 vezes.⁹² Cao *et al.*,⁹³ utilizaram catalisador de cobre suportado em sílica usando etanol como solvente e obtiveram 97% de rendimento BHMF a 100 °C.⁹³ Zhang *et al.*,⁹⁴ sintetizaram um catalisador baseado em níquel (Ni/HC) com seletividade 94% de BHMF. A área superficial e a ativação dos átomos de hidrogênio a partir da interação com os átomos de Ni justificam a alta atividade catalítica.⁹⁴ Outro catalisador de cobalto foi sintetizado por Yao *et al.* e também foi efetivo para a conversão de HMF (89,4% de rendimento) em BHMF (84% de seletividade).⁹⁵ Kumalaputri *et al.*,⁹⁶ obtiveram uma alta conversão e seletividade de BHMF (97%) a 100 °C e 5,0 MPa de pressão de H₂ após 3 h de reação usando um catalisador óxido metálico impregnado com cobre.⁹⁶

Quando testado com diferentes suportes como Al₂O₃, CeO_x e ZrO₂-MgO a 130 °C e 2,7 MPa resultou em 74,5%, 81% e 93% de rendimento de BHMF, respectivamente.⁹⁷ O catalisador bimetálico de platina e cobalto suportado em nanoesferas de carbono resultou em uma conversão completa de HMF e rendimento de 70% de BHMF em 1-butanol a 120 °C e 1 MPa de pressão de H₂.⁹⁸ Outro catalisador bimetálico contendo Pt e Sn suportado em óxido de grafeno reduzido com 0,5 hora de reação apresentou excelente atividade catalítica com rendimento de 99%.⁹⁹ Ir combinado com Re suportado em SiO₂ fornece alta taxa de conversão e rendimento (ambos com 99%) sob condições moderadas 0,8 MPa e temperatura ambiente com 6 h de reação.⁹⁹ Outros catalisadores utilizados na síntese de BHMF a partir de HMF podem ser encontrados na revisão de Zhang *et al.*,¹⁰⁰.

5. Hidrogenação Catalítica de FF

O AFF é o principal produto de hidrogenação requerido a partir da hidrogenação do FF. A partir dele podem

ser fabricados fármacos como a lisina, ranitidina e uma variedade de produtos industriais como plastificantes, resinas, óleos lubrificantes, biocombustíveis e produtos de química fina.¹⁰¹ Inicialmente compostos bimetálicos de cobre e cromo eram aplicados para a hidrogenação seletiva de FF a THFA.¹⁰² Porém, devido a alta toxicidade do Cr e sérios danos ambientais eles foram gradualmente substituídos por outros metais como Fe, Co e Ni. A hidrogenação de furfural é tipicamente catalisada por catalisadores mono ou bimetálicos contendo Pt, Pd, Ru, Co, Mo, Cu, Ni e Fe. Desde então diferentes sistemas tem sido avaliados para hidrogenação seletiva para obtenção de AFF.¹⁰² O maior problema que acompanha a hidrogenação de FF ao respectivo álcool industrialmente é a possibilidade reações colaterais (secundárias), que diminui o rendimento e a seletividade para a formação de AFF. A hidrogenação do anel furânico para formar o tetraidrofurano ocorre facilmente. A hidrogenólise do grupo C-O do AFF e a abertura de anel também são possíveis de ocorrer. Possíveis produtos tetraidrofurfural (THFF), álcool tetraidrofurfurílico (THFA), 2-metilfurano (2-MF) e 2-metiltetraidrofurano (2-MTHF).^{103,104} Gao *et al.*,¹⁰⁵ sintetizaram a ciclopentanona com 99,9% e com 98% de seletividade a partir da hidrogenação do AFF com um catalisador de Pd suportado em zeólita do tipo H-ZSM-5 a 160 °C e 3 MPa de H₂. A razão Si/Al foi associada ao suporte ser alto e promover um efeito sinérgico positivo com a presença de átomos de paládio impregnados na estrutura correspondendo então a alta atividade catalítica.¹⁰⁵

As condições de reação como temperatura, pressão de hidrogênio, tempo de reação e quantidade de catalisador interferem na conversão e na seletividade. Wu *et al.*,¹⁰⁶ reportaram que a produção de AFF aumentou consideravelmente aumentando a temperatura de 80 °C para 120 °C. Na temperatura de 80 °C a conversão foi de 34,6% com rendimento de 34,1 % de AFF. Quando a temperatura foi aumentada para 120 °C a conversão foi de 100% com rendimento maior de 99,7% para formação do AFF. Porém o aumento da temperatura pode levar a formação de outros produtos. A 150 °C ocorreu a formação de ciclopentanona (CPO) com 38% de rendimento. Os autores sugeriram que houve um rearranjo o AFF em CPO sobre Cu/CeCoOx. O controle da temperatura pode levar tanto a formação de AFF quanto CPO. Tanto em pressões de 1 MPa quanto com a de 2 MPa os rendimentos foram altos, 99 e 99,7%, respectivamente. Altas pressões promovem a hidrogenação do anel furânico para formar o álcool tetraidrofurfurílico. O aumento do tempo reacional promoveu um aumento da seletividade e do rendimento. Após 2 h o FF foi completamente convertido com 99,7% de seletividade para formação do AFF. A quantidade de catalisador também foi avaliada e com o aumento da porcentagem de catalisador houve aumento da atividade catalítica, sendo associado ao aumento de sítios ativos para a reação com a maior quantidade de catalisador. O rendimento aumentou de 18,9% para 99,6% para formação

do AFF aumentando a massa de catalisador de 0,04 g para 0,15 g.¹⁰⁶

Compostos bimetálicos para obtenção de AFF a partir de FF têm sido indicados recentemente para hidrogenação seletiva. Luneau *et al.*,¹⁰⁴ publicaram recentemente uma revisão com os fatores que promovem a adsorção de aldeídos insaturados via carbonila. Entre elas a modificação da superfície e formação de sítios eletrofílicos. Estas modificações podem ser implementadas pela adição de um segundo metal.¹⁰⁴ Um catalisador baseado em Pt suportado em hidrotalcita apresentou alta taxa de conversão (99%) em meio aquoso por 2 h a 30 °C e 1,5 MPa de pressão de H₂ com 99% de seletividade. A alta dispersão das espécies de Pt e a seletiva adsorção da carbonila do FF na superfície do catalisador, combinada com a fraca interação e rápida dessorção do AFF, garantiu a alta atividade catalítica. Este catalisador apresentou boa estabilidade e boa capacidade de reuso por cinco ciclos reacionais.¹⁰⁵ Gao *et al.*,¹⁰⁵ sintetizaram um catalisador bimetálico suportado em sílica mesoporosa SBA-15 pelo método hidrotérmico e com imobilização de Pt e Ni. A eficiência catalítica foi associada a grande área superficial e alta dispersão dos metais. Com a temperatura de 30 °C e pressão de 1,5 MPa de H₂ durante 2 h, os autores observaram rendimentos de 64,6 % de AFF com 77 % de seletividade. O catalisador apresentou boa estabilidade e pode ser reutilizado por cinco vezes mantendo a atividade catalítica.¹⁰⁵ Yu *et al.*,¹⁰⁸ sintetizaram compostos intermetálicos baseados em níquel suportado em hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Estes catalisadores apresentaram seletividade para hidrogenação de vários aldeídos insaturados. A estrutura da superfície induziu a adsorção vertical dos compostos de aldeídos insaturados que levou a seletividade da hidrogenação da carbonila. Entre os compostos obtidos de hidrogenação foi obtido AFF com 97,7% de seletividade.¹⁰⁸ Nanopartículas encapsuladas em nanorreatores mesoporosos apresentaram altas atividades catalíticas associadas às cavidades com partículas de Pt e Sn que permitiu altas taxas de colisão entre reagentes e as partículas ativas para promover atividade catalítica, bem como o efeito sinérgico entre Pt e Sn. Com a pressão de 1,0 MPa de H₂, a 100 °C e uma razão molar de FF/Pt de 1884:1, foi obtido o produto AFF com 97,5% de rendimento após 5 h.¹⁰⁹ A hidrogenação de FF em fase líquida foi eficientemente catalisada pela catalisador baseado em Pt e Fe suportadas em CeO₂. O catalisador Pt₃Fe/CeO₂ foi 100% seletivo para formação de AFF. Os sítios bimetálicos de Pt e Fe promoveram um aumento na dissociação efetiva do gás hidrogênio em relação ao catalisador monometálico Pt/CeO₂. Os resultados indicam que o solvente isopropanol está relacionado com processos de troca de hidrogênio facilitando a reação de hidrogenação. As interações intermoleculares das moléculas de solvente podem afetar as taxas de reação também.¹¹⁰ Catalisadores com nanopartículas de platina e cobre foram avaliados para hidrogenação seletiva de FF na fase líquida, exibindo altas taxas de hidrogenação nas pressões de 1 e 2 MPa. Os catalisadores

bimetálicos exibiram atividade maior que os respectivos catalisadores monometálicos. A 50 °C, em metanol e com 7 h foi possível obter AFF com rendimentos superiores a 85%.¹¹¹ Guo *et al.*,¹¹² reportaram a hidrogenação seletiva utilizando uma série de catalisadores magnéticos com diferentes razões molares de Cu/Ce/Co para hidrogenação de FF a AFF. O catalisador Cu/CeCoOx mostrou alta seletividade e excelente atividade catalítica com 100 % de conversão e 99,7% de rendimento com a composição ótima Cu(5)/Ce(6)Co(14)Ox a 120 °C e 2 MPa de H₂ por 2 h e usando água como solvente.¹¹² Chen *et al.*,¹¹³ sintetizaram uma série de catalisadores bimetálicos de cobre e níquel com diferentes razões molares entre os metais. A razão ótima foi de 1 de Cu para 3 de Ni (Cu₁Ni₃/MgAlO) com 94% de seletividade e 100% de conversão de FF a 110 °C, 3 MPa de H₂ por 3 h. Usando apenas o MgAlO a conversão de FF foi menor que 12% e a formação do AFF foi detectado a 110 °C, 3 MPa H₂ por 3 h. O catalisador apenas com cobre metálico (Cu/MgAlO) resultou na seletividade para THFA apenas com 2,4%. À medida que a quantidade de Ni foi aumentando a seletividade foi aumentando. 28,6% para Cu₃Ni/MgAlO e 70,1% para Cu₁Ni₁/MgAlO. Enquanto para o Ni/MgAlO foi de 83,2%. O excesso de partículas de Ni carregadas resultam em um impacto negativo para a formação de THFA. A obtenção de AFF ocorre com 94,1% de seletividade com o catalisador monometálico Cu/MgAlO, indicando que os sítios de cobre são seletivos para a formação de AFF.¹¹³ Uma série de catalisadores bimetálicos de Pd-Cu com diferentes quantidades de metais carregados em vários suportes foram preparados para hidrogenação seletiva de furfural em AFF em meio aquoso. O catalisador com 5% de Pd e 5% de Cu suportado em MgO ou Mg(OH) exibiram completa conversão de FF com 98% de seletividade para formação de AFF a 110 °C e 0,6 MPa de H₂. O catalisador apresentou a mesma seletividade após cinco ciclos. Íons de cobre monovalentes foram associados a ativação do grupo carbonila do FF. A interação entre espécies metálicas ativas e o suporte também influenciaram a performance do catalisador.¹¹⁴

Dos sistemas baseados em metais não nobres, aqueles contendo átomos de cobre têm sido reportados por terem excelente seletividade para hidrogenação do grupo carbonila devido à repulsão do anel furânico com os elétrons 3d do metal. Como consequência, o produto geralmente formado a partir do FF é o AFF. Cao *et al.*,¹¹⁵ obtiveram 93% de conversão de furfural com 98,1% de seletividade para formação de AFF a 110 °C, 10 bar de H₂ durante 2 h utilizando nanopartículas de cobre encapsuladas em zeólitas.¹¹⁵ Villaverde *et al.*,¹⁰² sintetizaram diferentes catalisadores baseados em cobre por impregnação em sílica, deposição-precipitação e co-precipitação. Todos os catalisadores sintetizados tiveram 100% de seletividade para formação de AFF a partir do FF.¹⁰² Yao *et al.*,¹¹⁶ sintetizaram catalisadores baseados em cobre. Quando suportado em carbono (Cu_xC) apresentou atividade catalítica maior (60 °C e 1,0 MPa H₂) do que o catalisador de Cobre não suportado

sintetizado a partir do mesmo precursor. Ao adicionar uma certa quantidade de ZnO a atividade catalítica foi aumentada. Obtendo alta taxa de conversão (90%) e seletividade (100%) de FF a AFF. O sistema obtido tem boa estabilidade e as condições ótimas encontradas para a reação foi de 120 °C e 2 MPa.¹¹⁶ Já Srivastava *et al.*,¹¹⁷ sintetizaram pelo método de impregnação um catalisador bimetálico de Cobalto e cobre suportado em sílica mesoporosa do tipo SBA-15. Os autores reportaram uma alta atividade catalítica com 99% de conversão e 80% de seletividade para a formação de AFF a partir de furfural, sendo a reação conduzida a 170 °C e 2 MPa durante 4 h.¹¹⁷

Adicionalmente pode-se citar trabalhos desenvolvidos recentemente com diferentes híbridos metalorgânicos (MOF). De maneira geral estes materiais são porosos, com grande estabilidade térmica e área superficial que fornecem um maior número de sítios ativos para os reagentes. A estrutura orgânica contendo metais (MOF) $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (Zr-BTC) (BTC = benzeno-1,3,5-tricarboxilato) e a modificada com átomos de Ru e Pd foram avaliadas para hidrogenação de furfural em meio aquoso. A conversão foi de 99,4% e 98,4% para Ru/Zr-BTC e PdZr-BTC, respectivamente. Ambos com 100% de seletividade para formação de AFF.¹¹⁸ A estrutura metalorgânica Pt/CeO₂@MOF exibiu alta conversão (99,3%) com alta seletividade (>99%) para hidrogenação de furfural a AFF.⁶² Uma estrutura metalorgânica com Zn e Co resultou em alta conversão de furfural (<99%) e rendimento (<80%) a 120 °C, com a pressão de 2 MPa, durante 4 h.¹¹⁹ Sun *et al.*,¹²⁰ sintetizaram catalisadores de Pt suportada em MOFs bimetálicas (Fe, Mn/Co). Os catalisadores Pt/(Fe,Mn)-BTC e Pt/(Fe,Co)-BTC foram seletivos (99%) e resultaram na conversão quase completa de FF a FFA (98%).¹²⁰ Huang *et al.*,¹²¹ sintetizaram um catalisador bimetálico derivado de MOF resultando em 99% de rendimento para obtenção de FFA em metanol e 92,5% de rendimento de CPO em água. A alta atividade catalítica foi associada a efeitos sinérgicos promovidos pelos metais Co e Ni favoreceram a dissociação do H₂ e a adsorção da ligação C=O.¹²¹

6. Hidrogenação a partir de Moléculas Orgânicas como Doadoras de Hidrogênio

Como visto nas sessões anteriores, a rota tradicional para a hidrogenação catalítica necessita da inserção de hidrogênio gasoso que contém algumas desvantagens como: riscos de explosão, necessidade do uso de altas pressões, baixo controle para a hidrogenação/hidrogenólise seletiva, difícil transporte e armazenamento.^{14,22} Sendo assim, novas estratégias mais seguras e eficientes têm sido desenvolvidas para a geração de hidrogênio *in situ*. Cada estratégia contém uma fonte de hidrogênio, parâmetros operacionais (temperatura e pressão) específicos, vantagens e desvantagens.¹²² Entre as rotas descritas na literatura para a valorização de moléculas plataforma com origem

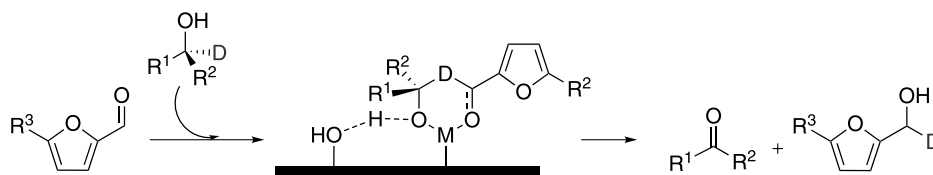
em biomassa lignocelulósica a hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio (CTH) tem sido muito utilizada por proporcionar um caminho mais seguro e eficiente. A geração de hidrogênio a partir da CTH envolve o uso de catalisadores baseados em nobres (Ru, Rh, Pt, Pd, Au) e não nobres (Ni, Cu, Co, Mo) com moléculas orgânicas como fonte de hidrogênio pela rota de transferência direta ou pela formação de um hidreto metálico.^{22,123,124}

Apesar de a sua aplicação ser atual no contexto da valorização de derivados de biomassa lignocelulósica, a hidrogenação via CTH tem sido descrito na literatura desde 1952.⁵¹ Solventes como etanol, 2-butanol, metanol, 2-propanol e ácido fórmico são doadores de hidrogênio tradicionalmente utilizados.¹³¹ Hidrosilanos e sais formiatos também têm sido reportados.³⁹ Os fatores que influenciam na eficiência das reações via CTH, são: natureza do doador, solvente utilizado, temperatura e catalisador.^{39,50,123,124} A interação entre o catalisador, o doador de hidrogênio e a molécula aceptora modula a atividade e seletividade em reações via CTH. Diferentes catalisadores têm sido utilizados, e entre eles as zeólitas e MOFs tem se destacado por apresentarem estruturas com sítios ácidos moduláveis por diferentes tratamentos.^{125,126}

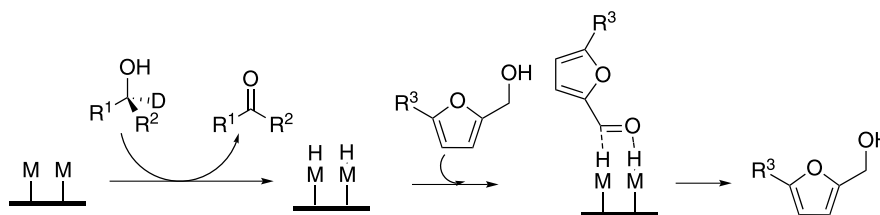
Em reações em que o hidrogênio molecular é substituído por uma molécula orgânica doadora de hidrogênio, o balanço de hidrogênio fornece uma informação quantitativa na eficiência de transferência de hidrogênio pelo doador na reação. Vejamos algumas equações relevantes tendo como base o furfural como substrato e o 2-propanol como doador de hidrogênio em reações via CTH.^{22,39,52}

As reações de hidrogenação via CTH envolvem processos catalíticos homogêneos ou heterogêneos e tem sido extensivamente alvo de trabalhos de revisão e de pesquisa no desenvolvimento de sistemas estáveis e eficientes a partir de metais não nobres ou da combinação entre eles em catalisadores bimetálicos.^{22,39,52} Os mecanismos para transferência direta de hidrogênio ou via hidreto metálico para a estratégia CTH homogênea podem ser visualizados nos Esquemas 14 e 15. O mecanismo proposto é baseado em dados de análise instrumental com base nos compostos doadores de hidrogênio deuterados.^{22,39}

Nos esquemas 14 e 15 “M” representa os sítios ácidos de Lewis na superfície metálica, R¹ e R² podem ser grupos alquila ou hidrogênio e R³ pode ser -H (para furfural) ou -CH₂OH (para o HMF). O Esquema 16 representa o mecanismo Meerwein-Ponndorf-Velery (mecanismo MPV) para a catálise homogênea onde a desidrogenação de uma molécula de álcool primário ou secundário e a hidrogenação do composto α,β -insaturado ocorrem simultaneamente (reação concertada) passando por um intermediário de 6 membros. Já o Esquema 17 representa a rota com formação do hidreto metálico onde os átomos hidrogênio são inicialmente ativados, similarmente ao que ocorre com a adição de gás hidrogênio, antes de reagirem com os compostos α,β -insaturados sem o suprimento ou formação de gás H₂, mas apenas pela doação de hidrogênio



Esquema 14. Reação CTH para hidrogenação por transferência direta de hidrogênio. (Adaptado das referências 22 e 39)



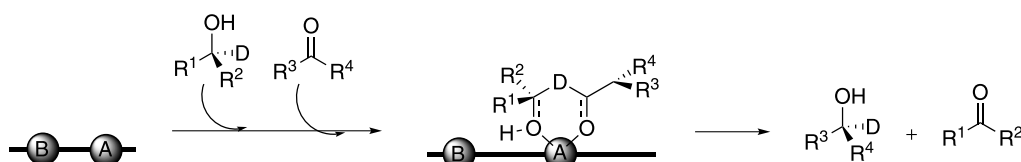
Esquema 15. Mecanismo para reação CTH por catálise homogênea via hidreto metálico. (Adaptado das referências 22 e 39)

a partir de um sistema doador. Um forte paralelo pode ser traçado para reações com catálise heterogênea via CTH e os mecanismos são dados pelos esquemas 16 e 17.^{22,39,40}

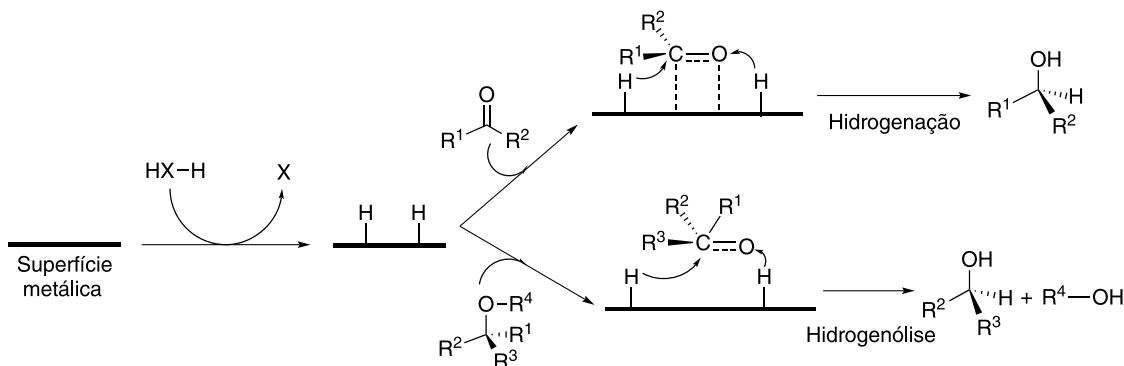
Nos esquemas 16 e 17 “A” e “B” representam os sítios ácido e básico de Lewis, respectivamente. Já R¹, R², R³ e R⁴ podem ser grupos alquila ou o átomo de hidrogênio. Quando um catalisador óxido metálico é utilizado na CTH existem dois mecanismos propostos. Um que segue o mecanismo MPV e outro que se assemelha, no entanto, o sítio metálico não participa do intermediário de 6 membros. Mais detalhes destes mecanismos e de outros possíveis podem ser observados nos trabalhos publicados por Gilkey *et al.*,²² e Fang *et al.*³⁹. As reações de hidrogenação via CTH têm sido reportadas, principalmente, para obtenção de AFF e da γ -valerolactona (GVL) a partir do furfural e BHMF e DMF a partir de HMF.

7. Formação de Gama-Valerolactona via CTH

Entre possíveis produtos que podem ser obtidos via reação CTH, partindo do furfural como substrato, a GVL ganha destaque, pois possui muitas aplicações, como: solvente verde em diferentes reações, precursora para geração de alcanos e polímeros renováveis, intermediário na produção de produtos químicos de alto valor agregado como ésteres valéricos (considerados uma nova geração de biocombustíveis) e aditivo para combustíveis.¹²⁷⁻¹²⁸ Em uma breve revisão recente, Sun *et al.*,¹²⁸ (2022) reportaram a obtenção da GVL com catalisadores baseados em Zr e Hf utilizando 2-butanol e 2-propanol como doadores de hidrogênio.¹²⁸ O mecanismo representado no esquema 18, para obtenção de GVL a partir de FF, realça a importância



Esquema 16. Mecanismo MPV para transferência direta de hidrogênio em reações CTH por catálise heterogênea. (Adaptado da referência 22)



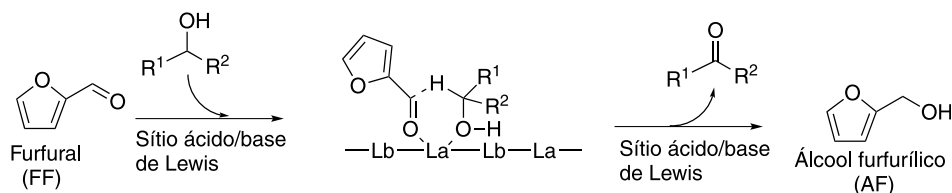
Esquema 17. Mecanismos para reação a CTH por catálise heterogênea via hidreto metálico. (Adaptado da referência 22)

de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted para que o produto seja obtido efetivamente.¹²⁷⁻¹³¹ Na primeira etapa o furfural é reduzido a álcool furfurílico que convertido a levulinato de isopropila através da reação de abertura de anel com auxílio de sítios ácidos de Brønsted. O levulinato de isopropila é convertido, em sítios ácidos de Lewis, a 4-hidróxi-pentanoato de isopropila (4-HPPE) via CTH. Por último, ocorre a formação do GVL pela reação intramolecular da hidroxila com a carbonila do 4-HPPE (reação de ciclização ou lactonização).

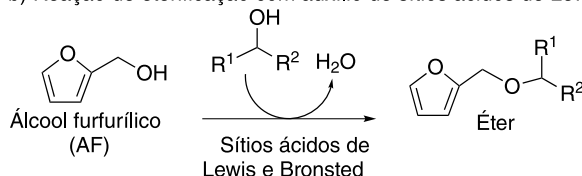
Alguns trabalhos recentes têm reportado a formação de GVL em diferentes temperaturas e tempos de reação utilizando álcoois secundários como sistemas doadores de hidrogênio eficientes para reações via CTH. Dutta *et al.*,¹³⁰ reportaram, a partir de uma extensa revisão, a obtenção de GVL a partir de 2-propanol, 2-butanol e ciclohexanol e ácido levulínico.¹³⁰ He *et al.*,¹³¹ utilizaram um catalisador baseado em óxido de zircônio para formação de GVL. O

máximo de rendimento obtido foi de 63,3% e 52,1% a partir de AFF e furfural a 200 °C. Efeitos sinérgicos entre as espécies $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e H^+ , geradas no meio reacional, estão associados a performance catalítica.¹³¹ Tan *et al.*,¹³² sintetizaram uma série de compostos de coordenação de Hf com organofosfato capazes de promover a conversão de FF em GVL com rendimento máximo obtido de 81%. O catalisador VPA-Hf(1:1.5)-0,5, que obteve o alto rendimento de conversão, pode ser reciclado quatro vezes.¹³² Li *et al.*,¹³³ sintetizaram o catalisador bifuncional de FF em GVL em uma reação *one-pot* com rendimento obtido 64,2% na temperatura de 180 °C por 8 h. O sítio ácido para reação tem origem nos íons Hf^{4+} enquanto que espécies básicas de Lewis ($\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foram geradas no meio reacional. A espécie básica leva a formação de levulinato de isopropila a partir do FF e o ácido de Brønsted HCl, gerado durante a reação, favorece a etapa de abertura de anel.¹³³ Li *et al.*,¹³⁴ reportaram a obtenção de GVL em um sistema reacional

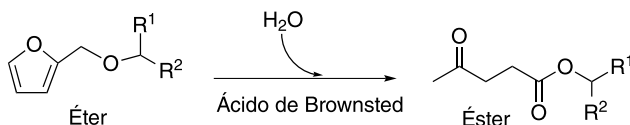
a) Hidrogenação parcial do furfural e formação do álcool furfurílico via CTH



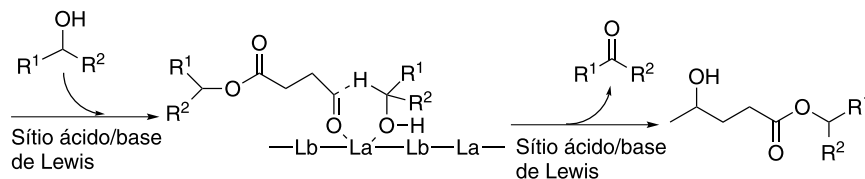
b) Reação de etérificação com auxílio de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted



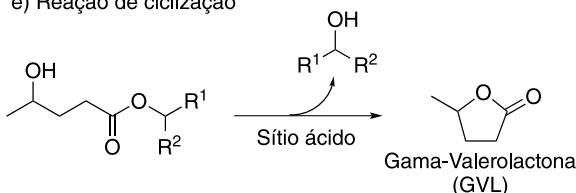
c) Reação de abertura de anel



d) Hidrogenação parcial via CTH



e) Reação de ciclização



Esquema 18. Mecanismo proposto para a reação dominada de FF em GVL. (Adaptado da referência 127)

one-pot de um catalisador bifuncional baseado em Hf em meio ácido (H_2SO_4 0,06 mol L^{-1}). O rendimento para a reação foi de 84,9% sob as condições de 180 °C, álcool isopropílico como doador de hidrogênio e solvente, durante 24 h de reação. A alta estabilidade térmica e química do catalisador sintetizado permitiu o reuso de 4 ciclos mantendo o alto rendimento para formação de GVL.¹³⁵ Peng *et al.*,¹³⁵ obtiveram a GVL, utilizando vários compostos de Zr como catalisadores, com rendimentos de 72,4% e 97,7% a partir do FF e do etil-levulinato, respectivamente. Estes resultados foram obtidos após 8 h de reação a 160 °C com isopropanol.¹³⁵ Antunes *et al.*,¹²³ obtiveram uma mistura de bioprodutos (éteres alquil furfurílicos, α -angélica lactona, éster levulinato, ácido levulínico e γ -valerolactona), em uma reação *one-pot*, a partir da reação do furfural, com zeólitas beta modificadas, em 2-butanol a 120 °C. O material com Si com razão Sn/Al de 27,6 apresentou uma conversão de 86% de FF e 83% de rendimento total com uma mistura de produtos.¹²³

Recentemente muitos trabalhos têm enfatizado o uso de materiais híbridos para a obtenção de GVL. As estruturas metalorgânicas são compostas tipicamente por espécies metálicas coordenadas a ligantes orgânicos formando estruturas porosas e polímeros cristalinos. Apresentam como vantagem a grande área superficial específica, possui poros ajustáveis e é rica em centros ativos que permitem a difusão de moléculas dos reagentes e promovem a alta atividade catalítica.¹³⁷ Geralmente elas apresentam uma estabilidade térmica e química menor do que materiais sólidos com aplicações catalíticas como zeólitas, o que seria um limitante na sua utilização. Nesse contexto, uma série de estruturas altamente cristalinas, porosas, baseadas em Hf de Zr, têm sido sintetizadas e apresentado alta estabilidade química, térmica e mecânica, com fácil recuperação após a reação, permitindo o reuso. Rojas-buzo *et al.*,¹²⁴ sintetizou compostos híbridos de Hf com grande atividade catalítica para CTH de diferentes compostos com a função aldeído usando isopropanol como doador de hidrogênio e solvente. O material Hf-MOF-808 pode ser recuperado muitas vezes (5 a 6 vezes) sem que diminuísse a atividade catalítica para a redução via mecanismo MPV de HMF a BHMF. A 100 °C usando 2-propanol como solvente e doador de hidrogênio durante 1,5 h de reação obteve um rendimento de 95%. A combinação de Hf-MOF-808 com sítios ácidos da zeólita beta Al resultou, em um sistema reacional *one-pot* na transformação de furfural a GVL com 75 % de rendimento.¹²⁴ Li, Yang e Fang¹³⁹ sintetizaram o híbrido FDCA-Hf. O material apresentou mesoporos centrados a 6,9 nm, moderada área superficial (365.8 m^2/g) e sítios de pares ácido-base que participam de CTH via mecanismo MPV em condições brandas (90 °C e 1 h de reação) levando a conversão de etil levulinato a γ -valerolactona com rendimento de 98 % e conversão de etil levulinato maior que 99%. Devido à grande estabilidade ele poderia ser reutilizado sem diminuição da atividade catalítica. A excelente atividade catalítica está associada ao par

ácido-base ($\text{Hf}^{4+}-\text{O}^{2-}$) e a espécies ácidas de Brønsted do FDCA-Hf.¹³⁹ Li *et al.*,¹⁴⁰ sintetizaram e caracterizaram uma MOF bifuncional (DUT-67-Hf) sulfatada que exibiu atividade catalítica ótima com 87 % de rendimento de GVL a 180 °C após 24 horas de reação. A excelente atividade catalítica foi atribuída a introdução do ânion sulfato na MOF DUT-67(Hf) que permite a criação de sítios ácido de Lewis e de Brønsted em um único catalisador.¹⁴⁰ O efeito da inserção de ânion sulfato também foi avaliado por Guarinos *et al.*,¹⁴¹ Esta modificação foi associada a boa atividade catalítica da MOF-808(Zr) e da UiO-66(Zr) na conversão *one-pot* de FF a GVL. O ânion sulfato reduz o espaço intraporto disponível para formação de um estado de transição volumoso necessário para o mecanismo MPV porém aumenta a acidez de Brønsted. Estes dois efeitos podem ser modulados pela razão entre os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.¹⁴¹ Uma variedade de compostos formados por organofosfato e Hf foram funcionalizados com ácido vinil fosfônico, ácido p-tolueno e HfCl_4 . Com a razão de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted de 4,3 foi encontrada como condição ótima para conversão de furfural a γ -valerolactona com o rendimento de 81 %.¹⁴² Kuwahara, Kango e Yamashita¹⁴³ funcionalizaram a mof UiO-66(Zr) com grupo sulfônico (HSO_3) resultaram em um rendimento de 85% de rendimento de FF a GVL a 140 °C de furfural. O efeito sinérgico dos sítios ácidos de Lewis (Zr) e de Brønsted (SO_3H) e básico (OH) estão associados a excelente atividade catalítica. A estrutura metalorgânica funcionalizada apresentou ótima estabilidade térmica e química podendo ser reutilizado por várias vezes.¹⁴³

8. Valorização de HMF e FF via CTH

Assim como observado na reação de hidrogenação a partir do hidrogênio molecular, os produtos mais reportados para CTH na valorização de compostos furânicos derivados de biomassa lignocelulósica são: AFF, BHMF e DMF.^{22,39,121} Para a obtenção destes compostos, geralmente são utilizados álcoois secundários de cadeia curta, tanto como doadores de hidrogênio quanto solvente devidos o baixo custo, facilmente recuperáveis e pela facilidade de interagir com o hidrogênio da hidroxila tanto por interações intra quanto intermolecular que é um requisito essencial na interação com sítios metálicos nos processos de transferência de hidreto.^{22,39,121} Quando comparado com álcoois primários os álcoois secundários são considerados doadores de hidrogênio mais eficientes, pois estabilizam a forma carbocátion a partir de dois grupos alquilas (formação de um carbocátion secundário) durante a transferência de hidreto e um substrato terciário tem um grande número de hidrogênios alfa e não pode ser usado como doador de hidrogênio.^{22,50} Durante o processo de desidrogenação das moléculas de álcool secundário são formadas moléculas da função cetona que podem reagir por meio da condensação aldólica e neste processo ainda pode ocorrer reações de eterificação e

condensação entre os produtos da reação de hidrogenação e o álcool utilizado como fonte de hidrogênio. Apesar das possíveis reações secundárias sistemas alternativos para doação de hidrogênio têm sido investigados e utilizados, pois são mais baratos, seguros, de fácil transporte e obtenção.^{22,39}

O grande desafio nas reações para valorização de compostos biofurânicos é a obtenção de um produto seletivo, pois outros produtos químicos como 2-metilfurano, 2,5-metilfurano, 2,5-bis(hidróximetil)furano e álcool furfurílico também têm sido obtidos por CTH.^{22,144} Nesse contexto, óxidos metálicos como NiO, MgO e SrO₂ são promissores para serem utilizados em reações CTH, pois são bifuncionais onde o átomo de oxigênio é o sítio básico de Lewis e as espécies metálicas (átomo metálico ou cátion) representam sítios ácidos de Lewis onde os álcoois, doadores de hidrogênio, são ativados. A interação entre a molécula que será reduzida, o solvente e os sítios ativos dos óxidos (bifuncionais) resultam na alta seletividade e taxa de conversão. Uma série de óxidos metálicos associados ao álcool 2-propanol demonstraram boa seletividade e rendimento para obtenção de AFF a partir de furfural.¹⁴⁴⁵ Nanopartículas de NiO foram ativas para conversão de furfural a AFF com 80,9% de rendimento via CTH com 2-propanol como solvente e doador de hidrogênio como solvente e doador de hidrogênio a 150 °C após 4 h de reação.¹⁴⁶ He *et al.*,¹⁴⁷ sintetizaram compostos magnéticos bifuncionais Al-Zr@Fe₃O₄ de baixo custo pelo método de coprecipitação e avaliaram a atividade catalítica da reação de hidrogenação de FF a AFF com 2-propanol como doador de hidrogênio via CTH. O catalisador Al₃Zr₃@Fe₃O₄ (1/1) com razão molar de 21:9:3 (Al³⁺/Zr⁴⁺/Fe₃O₄) exibiu alto rendimento (90,5%) e com 99,1% de conversão a 180 °C depois de 4 h de reação. O catalisador conseguiu ser reutilizado cinco vezes sem perda significativa na atividade catalítica. A estabilidade do catalisador pode ser observada pelos difratogramas obtidos antes dele ser utilizado e depois dos 5 ciclos com pequenas alterações em regiões de baixo ângulo com presença de uma amorfização de parte do catalisador.¹⁴⁷ Montes *et al.*,¹⁴⁸ Sintetizaram catalisadores de ZrO₂ através do método de microemulsão exibiu com alta seletividade (98,1%) com 48,2% conversão a 100 °C depois de 24 h de reação com isopropanol como doador de hidrogênio. Reportaram ainda que a presença de surfactante oriundo do catalisador favorece a atividade catalítica por promover uma interação com o grupo carbonila do furfural levando a seletividade ≥98%. A temperatura de calcinação de 200 °C do catalisador permitiu que uma alta quantidade de grupos hidroxila na superfície do catalisador participasse para formação do anel de seis membros característico do mecanismo MPV contribuindo para a geração de hidrogênio *in situ*. Adicionalmente concluíram que a aplicação de irradiação por microondas acelera a reação de 15 a 30 vezes quando comparada com o aquecimento convencional.¹⁴⁸ Scotti *et al.*,¹⁴⁹ Também sintetizaram um catalisador de óxido de zircônio com a técnica de microemulsão água em óleo

obtendo boa seletividade, porém baixa atividade catalítica assim como reportado por Montes *et al.*,¹⁴⁹. Sintetizaram também outros catalisadores baseados em cobre suportados em óxidos de Zr e Al e o 2-butanol como doador de hidrogênio seguindo o mecanismo MPV. Sob atmosfera inerte e temperatura de 100 °C o catalisador suportado em óxido de zircônio apresentou um rendimento de 98% para obtenção do AFF e 94% de conversão do furfural em 6 horas de reação enquanto que o catalisador baseado em Al₂O₃ 86% de rendimento nas mesmas condições reacionais. Já o rendimento com nanopartículas de ferrita de Ni resultou em 91% de rendimento em álcool furfurílico em 6 horas de reação a 180 °C.¹⁴⁹ Peixoto *et al.*,¹⁵⁰ sintetizaram três catalisadores derivados da hidrotalcita contendo átomos de Ni, Co e Zn. O catalisador Co₃O₄-Al₂O₃ apresentou maior reatividade com rendimento de 74% e seletividade de 97% para obtenção de AFF a partir da reação de hidrogenação tendo o álcool isopropílico como doador de hidrogênio. Os parâmetros para a reação foram otimizados e na temperatura de 150 °C e tempo de reação de 24 h.¹⁵⁰

Trabalhos recentes têm reportado a boa estabilidade e atividade catalítica para reações via CTH de compostos metalorgânicos, principalmente com os metais Zr e Hf, para obtenção de derivados de FF e HMF. Para formar as estruturas é necessário um ligante que se coordene efetivamente a metais formando estruturas tridimensionais bem definidas. O grupo carboxila (-COOH) é mais comumente utilizado para coordenar com Zr e Hf para formar híbridos metalorgânicos. Os sítios ácidos e básicos de Lewis deste tipo de catalisador são derivados dos íons Zr⁴⁺/Hf⁴⁺ e O²⁻ (grupo carboxilato). O ligante 1,4-Dicarboxibenzeno com dois grupos carboxila pode coordenar com Zr para formar UiO-66, que é ativo para conversão de FF (100%) para formar AFF com 97% de rendimento e 92% de rendimento de BHMF com 87% de conversão de HMF, respectivamente. Os autores propuseram que CTH de furfural foi catalisado pelos sítios básicos predominantemente e assistidos pelos sítios ácidos sob UiO-66.¹⁵¹ Li *et al.*,¹⁵² utilizaram FDCA carregado com íons Zr catalisaram a hidrogenação de FF usando 2-propanol como doador de hidrogênio com boa estabilidade (6 ciclos). O conteúdo de sítios ácidos-base em uma apropriada razão molar mostra uma influência positiva na performance do catalisador. Zr-FDCA resultam em um rendimento de AFF de 96% e 98% de conversão de FF após 4 horas.¹⁵² O composto Hf-FDCA também mostrou excelente performance catalítica na conversão de FF e HMF devido ao efeito cooperativo dos sítios ácidos de Lewis (Hf⁴⁺), sítios básicos (COO⁻) e sítios ácidos de ácidos de Brønsted, levando a um rendimento de 99% de AFF com completa conversão de FF a 100 °C em 2 h e 97% de rendimento de BHMF com 98% conversão de HMF a 100 °C após 5 h.¹⁵³ Hf-MOF-808 (MOFs baseado em estruturas metalorgânicas usando ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico como intermediário sintético) possuem alta atividade e estabilidade (5 ciclos) em reação CTH em 2-propanol, com rendimento de FA de 97% e 95% de BHMF a 100 °C após 1,5

h de reação, respectivamente. Valekar *et al.*,¹⁵⁴ sintetizaram Zr-MOF-808 e o modificaram pela simples ativação com metanol (M-Zr-MOF-808). Depois da modificação, os grupos formiatos do catalisador Zr-MOF-808 foram substituídos por grupos hidroxila e metoxila, aumentando a atividade catalítica dos catalisadores. Assim o catalisador modificado M-Zr-MOF-808 promoveu a formação de AFF com 94,1% de rendimento e 96,2% BHMF para as correspondentes reações CTH.¹⁵⁴ O mesmo método foi utilizado para verificar ocorrência da reação CTH de FF sob M-Zr-MOF-808 via transferência direta de hidrogênio. A importância da protonação do 2-propanol pela basicidade foi enfatizada durante a reação.¹⁵⁴ Similarmente, Zr-DUT-69 (usando o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico como intermediário sintético) resultou em um rendimento de 92,2% de AFF com conversão de 95,9% a 120 °C depois de 4 h na CTH de FF em 2-propanol. Em contrapartida, 86,2% de rendimento foi observado para formação de BHMF com 97,2% de conversão de HMF a 120 °C durante 6 h de reação em 2-propanol.¹⁵¹ A catálise heterogênea assistida pelo surfactante bifuncional ácido-base, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico com Hf (Hf H₃IDC-T) foi aplicado na CTH de FF e HMF em 2-propanol e reutilizado por 6 vezes. O rendimento de AFF foi de 99,2% a 120 °C em 1 h de reação e o rendimento de BHMF foi de 92% a 100 °C depois de 4 h. O alto conteúdo de sítios básicos derivados dos grupos amino do anel imidazol e CO₂²⁻ (grupo carboxilato) foi crucial para aumentar a atividade catalítica da reação CTH.¹⁵⁵ Zr-DTPA baseado no ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) foi ativo para hidrogenação de furfural a AFF com 97% de rendimento e 98,9% de conversão de FF a 130 °C após 3 h e 95,2% de rendimento de BHMF com 98,7% de conversão de HMF a 140 °C após 4 h.¹⁵⁶ A acidez de Lewis (Zr⁴⁺) e basicidade (O²⁻ e N) promovem um efeito sinérgico catalisados na reação CTH e Zr-DTPA sendo reutilizado por 5 ciclos consecutivos sem perda significativa na atividade catalítica na conversão de HMF em BHMF.¹⁵⁷ Outro catalisador bifuncional, carbonato de zircônio, mostrou excelente desempenho catalítico na reação CTH a 80 °C, resultando em 99% FA de rendimento após 7 h e 98,7% de rendimento de BHMF após 9 h de reação, respectivamente. A carbonila do FF foi ativada pelo sítio ácido de Lewis de Zr⁴⁺.¹⁵⁸ A razão entre a acidez e a basicidade mostrada é uma regra importante para sistemas catalíticos com Zr/Hf e grupos -COOH coordenados. Catalisadores baseados em fosfato também exibem boa atividade em reação CTH em 2-propanol. A acidez das espécies Zr⁴⁺/Hf⁴⁺ e sítios básicos O²⁻ (do grupo fosfato) contribuem para a performance catalítica. O grupo fosfato de ácido fítico poderia coordenar com Zr⁴⁺ para formar Zr-PhyA, que leva ao rendimento de 99,3% de FA em 2-propanol a 100 °C após 2 h, devido à força da basicidade dos grupos fosfato e acidez do elemento Zr.¹⁵⁹ Hidróxifosfonoacetato de zircônio foi aplicado na CTH de FF em AFF em 2-propanol a 150 °C (reciclado 5 vezes), resultando em um rendimento de 96,5% após 1,5 h. O

ligante contendo tanto fosfato quanto grupo carboxilato, levando a uma alta basicidade e adicionalmente favorece a dissociação de hidrogênio.¹⁶⁰ Augusta *et al.*,¹⁶¹ sintetizaram MOFs obtendo alta seletividade e conversão de FF a FFA com rendimento e seletividade maiores que 99%.¹⁵⁶¹

9. Considerações Finais

Compostos oriundos de biomassas lignocelulósicas tem emergido como uma alternativa aos combustíveis fósseis e as moléculas plataforma obtidas a partir dela em diferentes aplicações, entre elas: a fabricação de fármacos, resinas, aditivos alimentares, aditivos para combustíveis, biocombustíveis, bioplásticos entre outros. Para que sejam utilizados como biocombustíveis e para obtenção de moléculas de maior valor agregado é necessário reduzir o conteúdo de oxigênio destes compostos. Sendo a reação de hidrogenação a chave para obtenção de muitos compostos biofurânicos.

Após o levantamento bibliográfico e pela análise dos trabalhos encontrados nas últimas décadas, a hidrogenação via catálise heterogênea, sobretudo, de furfural e 5-hidróximetilfurfural proveniente de biomassa lignocelulósica é um campo ainda a ser explorado visando a otimização da conversão, aumento do rendimento e seletividade das reações, o uso de catalisadores mais baratos, menos tóxicos e de fácil recuperação. Catalisadores metálicos não nobres, tanto na forma monometálica quanto na bimetálica, são ativos para hidrogenação de HMF a DMF e de FF a FA e são alternativas aos catalisadores nobres geralmente utilizados. Os bons resultados obtidos pelos catalisadores bimetálicos têm sido associado ao efeito sinérgico em que a estrutura e as propriedades eletrônicas são distintas dos respectivos catalisadores monometálicos. As propriedades dos catalisadores podem ainda ser moduladas variando a composição, tratamentos para criação de mesoporos e o ordenamento atômico assim como pelo tamanho dos aglomerados (*clusters*) metálicos com avaliação da temperatura, concentração e tipo do catalisador, solvente e tempo de síntese.

As reações de hidrogenação tanto do FF quanto do HMF têm sido realizadas atualmente tanto com hidrogênio molecular quanto por moléculas orgânicas doadoras de hidrogênio com catalisadores de metais nobres e não nobres. Estas reações são direcionadas a um produto principal de acordo com o modo de interação do composto biofurânico com a superfície metálica e das condições reacionais. A concentração e o tipo do catalisador utilizado, o solvente, a temperatura, a pressão de hidrogênio (quando o doador é o gás H₂), o tamanho de partícula e o suporte utilizado são os fatores que modulam a atividade catalítica, o rendimento e a seletividade. Moléculas orgânicas surgem como uma alternativa ao gás hidrogênio gerando para uma reação de hidrogenação *in situ*. O grande número de referências encontradas na área é consequência da necessidade cada

vez maior por fontes de combustíveis e produtos químicos renováveis que venham não substituir, mas suprir parte da demanda para fins energéticos.

Por fim, vale ressaltar que todos os trabalhos reportados foram feitos em microescala e que para aplicação em escala industrial é preciso pensar em procedimentos mais simples com tempos menores de reação além da reutilização destes materiais. Assim, um sistema com alta eficiência catalítica, que seja seletivo para hidrogenação, ambientalmente amigável e viável do ponto de vista industrial tem sido extensivamente procurado. Neste sentido diferentes MOFs e catalisadores bimetálicos têm sido reportados recentemente por apresentarem grande estabilidade, fácil preparação e boa atividade catalítica.

Referências Bibliográficas

- Zhang, J.; Li, D.; YUAN, H.; Wang, S.; Chen, Y.; Advances on the catalytic hydrogenation of biomass-derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2021**, *49*, 1752. [Crossref]
- Nikul'shin, P. A.; Ershov, M. A.; Grigor'yeva, E. V.; Tarazanov, S. V.; Kuznetsova, S. N.; Repina, O. V.; Furfural Derivatives as Fuel Components. *Chemistry and Technology and Oils* **2020**, *55*, 720. [Crossref]
- Kalong, M.; Hongmanorom, P.; Ratchahat, S.; Koo-amompattana, W.; Faungnawakij, K.; Assabumrungrat, S.; Srifa, A.; Kawi, S.; Hydrogen-free hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and 2-methylfuran over Ni and Co-promoted Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Fuel Processing Technology* **2021**, *214*, 106721. [Crossref]
- Cortez, L. A. B.; Nigro, F. E. B.; Nogueira, L. A. H.; Nassar, A. M.; Cantarella, H.; Moraes, M. A. F. D.; Leal, R. L. V.; Franco, T. T.; Schuchardt, U. F.; Junior, R. B.; Perspectives for sustainable aviation biofuels in Brazil. *International Journal of Aerospace Engineering* **2015**, *2015*. [Crossref]
- Goldemberg, J.; Biomassa e energia. *Química Nova* **2009**, *32*, 582. [Crossref]
- Llanos, A. C. ; Artola, A.; Barrena, R.; Font, X. ; Gea, T. ; Sánchez, A.; Innovative production of bioproducts from organic waste through solid-state fermentation. *Frontiers in Sustainable Food Systems* **2019**, *3*, 63. [Crossref]
- Agunbiade, F. O.; Olu-owolabi, B. I.; Adebowale, K. O.; Phytoremediation potential of Eichornia crassipes in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 4521. [Crossref]
- Santos, G. H. F.; Do Nascimento, R. S.; Alves, G. M.; Biomassa como energia renovável no Brasil. *Uningá Review* **2017**, *29*, 2. [Link]
- Wu, Y.; Zhang, Y.; Li, Q.; Jiang, J.; Jiang, Y.; Xue, S.; Rapid conversion of alkaline bauxite residue through co-pyrolysis with waste biomass and its revegetation potential. *Journal of Environmental Sciences* **2023**, *127*, 102. [Crossref]
- Yang, W.; Chen, M.; Zhou, J.; Duan, Y.; An, Y.; Liu, M.; Tian, M.; Preparation and evaluation of highly dispersed HHSS supported Cu-Fe bimetallic catalysts for higher alcohols synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *608*, 117868. [Crossref]
- Jiang, C.; Jin, X.; Xu, T.; Xiao, B.; Hu, Z.; Wang, X.; Biomass chemical looping gasification for syngas production using modified hematite as oxygen carriers. *Journal of Environmental Sciences* **2023**, *125*, 171. [Crossref]
- Bohre, A.; Modak, A.; Chourasia, V.; Jadhaio, P. R.; Sharma, K.; Pant, K. K.; Recent advances in supported ionic liquid catalysts for sustainable biomass valorisation to high-value chemicals and fuels. *Chemical Engineering Journal* **2022**, 138032. [Crossref]
- Wang, Y.; Zhao, D.; Rodríguez-Pradrón, D.; Len, C.; Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural. *Catalysts* **2019**, *9*, 796. [Crossref]
- Rinaldi, R.; Catalytic hydrogenation for biomass valorization. Royal Society of Chemistry, 2015.
- Luterbacher, J. S.; Alonso, D. Martin; Dumesic, J. A.; Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules *Green Chemistry* **2014**, *16*, 4816. [Crossref]
- Barakat, A.; De Vries, H.; Rouau, X.; Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource Technology* **2013**, *134*, 362. [Crossref]
- Sidiras, D. K.; Salapa, L. S.; Organosolv pretreatment as a major step of lignocellulosic biomass refining. 2015. [Link]
- Zhang, Z.; Harrison, M. D.; Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S.; O'Hara, I. M.; Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification. *Green chemistry* **2016**, *18*, 360. [Crossref]
- Jiang, Y.; Li, X.; Wang, X.; Meng, L.; Wang, H.; Peng, G.; Wang, X.; Mu, X.; Effective saccharification of lignocellulosic biomass over hydrolysis residue derived solid acid under microwave irradiation. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2162. [Crossref]
- Xia, A.; Cheng, J.; Song, W.; Yu, C.; Zhou, J.; Cen, K.; Enhancing enzymatic saccharification of water hyacinth through microwave heating with dilute acid pretreatment for biomass energy utilization. *Energy* **2013**, *61*, 158. [Crossref]
- Xu, S.; Wu, Y.; Li, J.; He, T.; Xiao, Y.; Zhou, C.; Hu, C.; Directing the simultaneous conversion of hemicellulose and cellulose in raw biomass to lactic acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 4244. [Crossref]
- Gilkey, M. J.; Xu, B.; Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading. *ACS catalysis* **2016**, *6*, 1420. [Crossref]
- Gupta, K.; Rai, R. K.; Singh, S. K.; Metal catalysts for the efficient transformation of biomass-derived HMF and furfural to value added chemicals. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2326. [Crossref]
- Chen, S.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S.; How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical reviews* **2018**, *118*, 11023. [Crossref]
- Xu, C.; Paone, E.; Rodríguez-Pradrón, D.; Luque, R.; Mauriello, F.; Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 4273. [Crossref]

26. Ramos, R.; Hidalgo, J. M.; Göpel, M.; Tišler, Z.; Bertella, F.; Martínez, A.; Kikhtyanin, O.; Kubička, D.; Catalytic conversion of furfural-acetone condensation products into bio-derived C8 linear alcohols over NiCu/Al-SBA-15. *Catalysis Communications* **2018**, *114*, 42. [\[Crossref\]](#)
27. Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K.; Catalytic conversions of furfural to pentanediols. *Catalysis Surveys from Asia* **2015**, *19*, 249. [\[Crossref\]](#)
28. Chheda, J. N.; Dumesic, J. A.; An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today* **2007**, *123*, 59. [\[Crossref\]](#)
29. Faba, L.; Díaz, E.; Ordonez, S.; Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113*, 201. [\[Crossref\]](#)
30. Kohli, K.; Prajapati, R.; Sharma, B. K.; Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. *Energies* **2019**, *12*, 233. [\[Crossref\]](#)
31. Achyuthan, K. E.; Achyuthan, A. M.; Adams, P. D.; Dirk, S. M.; Harper, J. C.; Simmons, B. A.; Singh, A. K.; Supramolecular self-assembled chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels. *Molecules* **2010**, *15*, 8641. [\[Crossref\]](#)
32. Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G.W.; Zhang, T.; Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11559. [\[Crossref\]](#)
33. Endot, N. A.; Junid, R.; Jamil, M. S. S.; Insight into biomass upgrade: A review on hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-Dimethylfuran (DMF). *Molecules* **2021**, *26*, 6848. [\[Crossref\]](#)
34. Pradhan, D.; Jaiswal, S.; Jaiswal, A. K.; Artificial Neural Network in Valorisation Process Modelling of Lignocellulosic Biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2022**, *16*, 1849. [\[Crossref\]](#)
35. Saha, B.; Abu-omar, M. M.; Current Technologies, Economics, and Perspectives for 2,5-Dimethylfuran Production from Biomass-Derived Intermediates. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1133. [\[Crossref\]](#)
36. Zhang, Y. H. P.; What is vital (and not vital) to advance economically-competitive biofuels production. *Process Biochemistry* **2011**, *46*, 2091. [\[Crossref\]](#)
37. Martins, C. R.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B.; Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova* **2013**, *36*, 1248. [\[Crossref\]](#)
38. Bohre, A.; Dutta, S.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M.; Upgrading furfurals to drop-in biofuels: An overview. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3*, 1263. [\[Crossref\]](#)
39. Fang, W.; Riisager, A.; Recent advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for valorization of biomass-derived furanic compounds. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 670. [\[Crossref\]](#)
40. Lan, X.; Wang, T.; Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 2764. [\[Crossref\]](#)
41. Hu, L.; Xu, J.; Zhou, S.; He, A.; Tang, X.; Lin, L.; Xu, J.; Zhao, Y.; Catalytic Advances in the Production and Application of Biomass Derived 2,5-Dihydroxymethylfuran. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 2959. [\[Crossref\]](#)
42. Truhlar, D. G.; Transition state theory for enzyme kinetics. *Archives of biochemistry and biophysics* **2015**, *582*, 10. [\[Crossref\]](#)
43. Sawatlon, B.; Wititsuwannakul, T.; Tantirungrotechai, Y.; Surawatanawong, P.; Mechanism of Ni N-heterocyclic carbene catalyst for C–O bond hydrogenolysis of diphenyl ether: a density functional study. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 18123. [\[Crossref\]](#)
44. Ni, L.; Xin, J.; Jiang, K.; Chen, L.; Yan, D.; Lu, X.; Zhang, S.; One-step conversion of biomass-derived furanics into aromatics by Brønsted acid ionic liquids at room temperature. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 2541. [\[Crossref\]](#)
45. Musci, J. J.; Montaña, M.; Merlo, A. B.; Rodríguez-Aguado, E.; Cecilia, J. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Lick, I. D.; Casella, M. L.; Supported ruthenium catalysts for the aqueous-phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catalysis Today* **2022**, *394*, 81. [\[Crossref\]](#)
46. Jin, W.; Pastor-Pérez, L.; Jie Yu, J. A.; Odriozola, S. G.; Reina, T. R.; Cost-effective routes for catalytic biomass upgrading. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *23*, 1. [\[Crossref\]](#)
47. He, J.; Li, H.; Saravanamurugan, S.; Yang, S.; Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Sugars with Acidic Nanoporous Materials: Structural Role in Carbon-Chain Length Variation. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 347. [\[Crossref\]](#)
49. Wang, F.; Guo, R.; Jian, C.; Zhang, W.; Xue, R.; Chen, D.; Zhang, F.; Zhu, W.; Mechanism of Catalytic Transfer Hydrogenation for Furfural Using Single Ni Atom Catalysts Anchored to Nitrogen-Doped Graphene Sheets. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 9138. [\[Crossref\]](#)
50. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 129. [\[Crossref\]](#)
51. Brieger, G.; Nestrick, T. J.; Catalytic transfer hydrogenation. *Chemical Reviews* **1974**, *74*, 567. [\[Link\]](#)
52. Long, J.; Xu, Y.; Zhao, W.; Li, H.; Yang, S.; Heterogeneous catalytic upgrading of biofuranic aldehydes to alcohols. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 529. [\[Crossref\]](#)
53. Hu, L.; Jiang, Y.; Xu, J.; He, A.; Wu, Z.; Xu, J.; Chemocatalytic pathways for high-efficiency production of 2,5-dimethylfuran from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural, Elsevier, 2019, cap. 14. [\[Crossref\]](#)
54. Gao, G.; Remón, J.; Jiang, Z.; Yao, L.; Hu, C.; Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in water under mild conditions over a hydrotalcite-derived Pt-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *309*, 121260. [\[Crossref\]](#)
55. Lee, J.; Seo, J. H.; Nguyen-Huy, C.; Yang, E.; Lee, J. G.; Lee, H.; Jang, E. J.; Kwak, J. H.; Lee, J. H.; Lee, H.; An, K.; Cu₂O(100) surface as an active site for catalytic furfural hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *282*, 119576. [\[Crossref\]](#)
56. Ratrey, G.; Solanki, B. S.; Kamble, S. P.; Rode, C. V.; Highly Efficient Chemoselective Hydrogenation of 5-HMF to BHMF over Reusable Bimetallic Pd-Ir/C Catalyst. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202200456. [\[Crossref\]](#)

57. Solanki, B. S.; Rode, C. V. Selective hydrogenation of 5-HMF to 2,5-DMF over a magnetically recoverable non-noble metal catalyst. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 6390. [Crossref]
58. Nakagawa, Y.; Takada, K.; Tamura, M.; Tomishige, K.; Total hydrogenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural over supported Pd-Ir alloy catalyst. *ACS catalysis* **2014**, *4*, 2718. [Crossref]
59. Ren, Y.; Yang, Y.; Chen, L.; Wang, L.; Shi, Y.; Yin, P.; Wang, W.; Shao, M.; Zhang, X.; Wei, M.; Synergetic Effect of Cu⁰-Cu⁺ Derived from Layered Double Hydroxides toward Catalytic Transfer Hydrogenation Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *314*, 121515. [Crossref]
60. Nakagawa, Y.; Nakazawa, H.; Watanabe, H.; Tomishige, K.; Total hydrogenation of furfural over a silica-supported nickel catalyst prepared by the reduction of a nickel nitrate precursor. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1791. [Crossref]
61. Tian, Z.; Li, Q.; Hou, J.; Pei, L.; Li, Y.; Ai, S.; Platinum nanocrystals supported on CoAl mixed metal oxide nanosheets derived from layered double hydroxides as catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Journal of Catalysis* **2015**, *331*, 193. [Crossref]
62. Long, Y.; Song, S.; Li, J.; Wu, L.; Wang, Q.; Liu, Y.; Jin, R.; Zhang, H.; Pt/CeO₂@MOF Core@Shell Nanoreactor for Selective Hydrogenation of Furfural via the Channel Screening Effect. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 8506. [Crossref]
63. Deng, Y.; Gao, R.; Lin, L.; Liu, T.; Wen, X.; Wang, S.; Ma, D.; Solvent tunes the selectivity of hydrogenation reaction over α -MoC catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 14481. [Crossref]
64. Rossa, V.; Pessanha, Y. S. P.; Dfáz, G. C.; Treichel, H.; Aranda, D. A. G.; Pergher, S. B. C.; Transformation of Glycerol Into Solketal By Beta and Ferrierite Acid Zeolites. *Revista Perspectiva* **2017**, *41*, 101. [Link]
65. Zhang, C.; Lv, X.; Zhang, X.; Huo, S.; Song, H.; Guan, Y.; Gao, X.; Progress in Selective Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural to DHMF and DMF. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202201255. [Crossref]
66. Khromova, S. A.; Bykova, M. V.; Bulavchenko, O. A.; Ermakov, D. Yu.; Saraev, A. A.; Kaichev, V. V.; Venderbosch, R. H.; Yakovlev, V. A.; Furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over bimetallic Ni-Cu sol-gel catalyst: a model reaction for conversion of oxygenates in pyrolysis liquids. *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1413. [Crossref]
67. Wang, Y.; Miao, Y.; Li, S.; Gao, L.; Xiao, G.; Metal-organic frameworks derived bimetallic Cu-Co catalyst for efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol. *Molecular Catalysis* **2017**, *436*, 128. [Crossref]
68. Ahishakiye, R.; Wang, F.; Zhang, X.; Sun, M.; Zhai, Y.; Liu, Y.; Wu, Y.; Li, M.; Li, M.; Zhang, Q.; Novel noble metal-free and recyclable Co-CoO₂-FeNiCo γ -Al₂O₃ catalyst for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran or 2,5-Bis (hydroxymethyl) furan. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *450*, 138187. [Crossref]
69. Mishra, D. K.; Lee, H. J.; Truong, C. C.; Kim, J.; Suh, Y. W.; Baek, J.; Kim, Y. J.; Ru/MnCo₂O₄ as a catalyst for tunable synthesis of 2,5-bis (hydroxymethyl) furan or 2,5-bis (hydroxymethyl) tetrahydrofuran from hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural. *Molecular Catalysis* **2020**, *484*, 110722. [Crossref]
70. Chen, B.; Li, F.; Huang, Z.; Yuan, G.; Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2, 5-dimethylfuran. *Applied catalysis B: environmental* **2017**, *200*, 192. [Crossref]
71. Iriondo, A.; Mendiguren, A.; Güemez, M. B.; Requies, J.; Cambra, J. F.; 2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature. *Catalysis Today* **2017**, *279*, 286. [Crossref]
72. Chatterjee, M.; Ishizaka, T.; Kawanami, H.; Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide-water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1543. [Crossref]
73. Zu, Y.; Yang, P.; Wang, J.; Liu, X.; Ren, J.; Lu, G.; Wang, Y.; Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co₃O₄ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *146*, 244. [Crossref]
74. Nishimura, S.; Ikeda, N.; Ebitani, K.; Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst. *Catalysis Today* **2014**, *232*, 89. [Crossref]
75. Wang, X.; Liu, Y.; Liang, X.; Hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over supported Pt-Co bimetallic catalysts under mild conditions. *Green Chemistry* **2018**, *20*, 2894. [Crossref]
76. Solanki, B. S.; Rode, C. V.; Selective hydrogenolysis of 5-(hydroxymethyl) furfural over Pd/C catalyst to 2,5-dimethylfuran. *Journal of Saudi Chemical Society* **2019**, *23*, 439. [Crossref]
77. Solanki, B. S.; Rode, C. V.; Selective hydrogenation of 5-HMF to 2,5-DMF over a magnetically recoverable non-noble metal catalyst. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 6390. [Crossref]
78. Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L.; Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni Supported on Zirconium Phosphate. *Catalysts ACS Omega* **2018**, *3*, 7407. [Crossref]
79. Chen, J.; Lu, F.; Zhang, J.; Yu, W.; Wang, F.; Gao, J.; Xu, J.; Immobilized Ru clusters in nanosized mesoporous zirconium silica for the aqueous hydrogenation of furan derivatives at room temperature. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2822. [Crossref]
80. Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T.; Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl) furfural: 5-(alkoxymethyl) furfurals and 2, 5-bis (alkoxymethyl) furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1626. [Crossref]
81. Liu, F.; Audemar, M.; Vigier, K. O.; Clacens, J. M.; Campo, F.; Jérôme F.; Combination of Pd/C and Amberlyst-15 in a single reactor for the acid/hydrogenating catalytic conversion of carbohydrates to 5-hydroxy-2, 5-hexanedione. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 4110. [Crossref]
82. Cai, H.; Li, C.; Wang, A.; Zhang, T.; Biomass into chemicals:

- One-pot production of furan-based diols from carbohydrates via tandem reactions. *Catalysis Today* **2014**, *234*, 59. [\[Crossref\]](#)
83. Ohyama, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A.; Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters. *RSC advances* **2013**, *3*, 1033. [\[Crossref\]](#)
84. Tamura, M.; Tokonami, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K.; Rapid synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 7034. [\[Crossref\]](#)
85. Pansini, T.; Solinas, G.; Zanotti, V.; Albonetti, S.; Cavani, F.; Vaccari, A.; Mazzanti, A.; Ranieri, S.; Mazzoni, R.; Substrate and product role in the Shvo's catalyzed selective hydrogenation of the platform bio-based chemical 5-hydroxymethylfurfural. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 10224. [\[Crossref\]](#)
86. Talpade, A. D.; Tiwari, M. S.; Yadav, G. D.; Selective hydrogenation of bio-based 5-hydroxymethyl furfural to 2,5-dimethylfuran over magnetically separable Fe-Pd/C bimetallic nanocatalyst. *Molecular Catalysis* **2019**, *465*, 1. [\[Crossref\]](#)
87. Han, J.; Kim, Y. H.; Jang, H. S.; Hwang, S. Y.; Jegal, J.; Kim, J. W.; Lee, Y. S.; Heterogeneous zirconia-supported ruthenium catalyst for highly selective hydrogenation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to 2, 5-bis (hydroxymethyl) furans in various n-alcohol solvents. *RSC advances* **2016**, *6*, 93394. [\[Crossref\]](#)
88. Alamillo, R.; Tucker, M.; Chia, M.; Pagán-Torres; Y.; Dumesic, J.; The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1413. [\[Crossref\]](#)
89. Fulignati, S.; Antonetti, C.; Wilbers, E.; Licursi, D.; Heeres, H. J.; Galletti, A. M. R.; Tunable HMF hydrogenation to furan diols in a flow reactor using Ru/C as catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2021**, *100*, 390. [\[Crossref\]](#)
90. Chen, Q.; Li, T.; Zhou, Y.; Bi, Y.; Guo, S.; Liu, X.; Kang, H.; Wang, M.; Liu, L.; Xing, E.; Yang, D.; Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural via zeolite encapsulation to avoid further hydrodehydroxylation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 12004. [\[Crossref\]](#)
91. Beeck, B. O.; Dusselier, M.; Geboers, J.; Holsbeek, J.; Morré, E.; Oswald, S.; Giebel, L.; Sels, B. F.; Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 230. [\[Crossref\]](#)
92. Upare, P. P.; Hwang, Y. K.; Hwang, D. W.; An integrated process for the production of 2, 5-dihydroxymethylfuran and its polymer from fructose. *Green Chemistry* **2018**, *20*, 879. [\[Crossref\]](#)
93. Cao, Q.; Liang, W.; Guan, J.; Wang, L.; Qu, Q.; Zhang, X.; Wang, X.; Mu, X.; Catalytic synthesis of 2,5-bis-methoxymethylfuran: A promising cetane number improver for diesel. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *481*, 49. [\[Crossref\]](#)
94. Zhang, Z.; Liu, C.; Liu, D.; Shang, Y.; Yin, X.; Zhang, P.; Mamba, B. B.; Kuvarega, A. T.; Gui, J.; Hydrothermal carbon-supported Ni catalysts for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural toward tunable products. *Journal of Materials Science* **2020**, *55*, 14179. [\[Crossref\]](#)
95. Yao, S.; Wang, X.; Jiang, Y.; Wu, F.; Chen, X.; Um, X. One-step conversion of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 1,2,6-hexanetriol over Ni-Co-Al mixed oxide catalysts under mild conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 173. [\[Crossref\]](#)
96. Kumalaputri, A. J.; Bottari, G.; Erne, P. M.; Heeres, H. J.; Barta, K.; Tunable and selective conversion of 5-HMF to 2, 5-Furandimethanol and 2, 5-Dimethylfuran over copper-doped porous metal oxides. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2266. [\[Crossref\]](#)
97. Lima, S.; Chadwick, D.; Hellgardt, K.; Towards sustainable hydrogenation of 5-(hydroxymethyl) furfural: a two-stage continuous process in aqueous media over RANEY® catalysts. *RSC Advances* **2017**, *7*, 31401. [\[Crossref\]](#)
98. Wang, G. H.; Hilgert, J.; Richter, F. H.; Wang, F.; Bongard, H. J.; Splietho, B.; Weidenthaler, C.; Schüth, F.; Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural. *Nature materials* **2014**, *13*, 293. [\[Crossref\]](#)
99. Shi, J.; Zhang, M.; Du, W.; Ning, W.; Hou, Z.; SnO₂-isolated Pt₃Sn alloy on reduced graphene oxide: an efficient catalyst for selective hydrogenation of C [double bond, length as m-dash] O in unsaturated aldehydes. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 3108. [\[Crossref\]](#)
100. Zhang, J.; Wang, T.; Tang, X.; Peng, L.; Wei, J.; Lin, L.; Methods in the Synthesis and Conversion of 2, 5-Bis-(hydroxymethyl) furan from Bio-derived 5-Hydroxymethylfurfural and its Great Potential in Polymerization. *BioResources* **2018**, *13*, 7137. [\[Link\]](#)
101. Bielski, R.; Gryniewicz, G.; Furan platform chemicals beyond fuels and plastics. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 7458. [\[Crossref\]](#)
102. Villaverde, M. M.; Bertero, N. M.; Garetto, T. F.; Marchi, A. J.; Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catalysis today* **2013**, *213*, 87. [\[Crossref\]](#)
103. Wu, J.; Gao, G.; Li, J.; Sun, P.; Long, X.; Li, F.; Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 227. [\[Crossref\]](#)
104. Luneau, M.; Lim, J. S.; Patel, D. A.; Sykes, E. C. H.; Friend, C. M.; Sautet, P.; Guidelines to achieving high selectivity for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes with bimetallic and dilute alloy catalysts: a review. *Chemical reviews* **2020**, *120*, 12834. [\[Crossref\]](#)
105. Gao, X.; Ding, Y.; Peng, L.; Yang, D.; Wan, X.; Zhou, C.; Liu, W.; Dai, Y.; Yang, Y.; On the effect of zeolite acid property and reaction pathway in Pd-catalyzed hydrogenation of furfural to cyclopentanone. *Fuel* **2022**, *314*, 123074. [\[Crossref\]](#)
106. Wu, J.; Gao, G.; Li, J.; Sun, P.; Long, X.; Li, F.; Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 227. [\[Crossref\]](#)
107. Gao, G.; Jiang, Z.; Hu, C.; Selective Hydrogenation of the Carbonyls in Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by PtNi Alloy Supported on SBA-15 in Aqueous Solution Under Mild Conditions. *Frontiers in chemistry* **2021**, *9*, 759512. [\[Crossref\]](#)
108. Yu, J.; Yang, Y.; Chen, L.; Li, Z.; Liu, W.; Xu, E.; Zhang, Y.; Hong, S.; Zhang, X.; Wei, M.; NiBi intermetallic compounds catalyst toward selective hydrogenation of unsaturated aldehydes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *277*, 119273. [\[Crossref\]](#)

109. Xiao, T.; Yan, P.; Li, K.; Yang, C.; Yu, H.; Wang, J.; Yin, H.; Zho, S.; Hollow Mesoporous Nanoreactors with Encaged PtSn Alloy Nanoparticles for Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 6078. [Crossref]
110. Gao, X.; Tian, S.; Jin, Y.; Wan, X.; Zhou, C.; Chen, R.; Dai, Y.; Yang, Y.; Bimetallic PtFe-catalyzed selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol: solvent effect of isopropanol and hydrogen activation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 12722. [Crossref]
111. Taylor, M. J.; Beaumont, S. K.; Islam, M. J.; Tsatsos, S.; Parlett, C. A. M.; Issacs, M. A.; Kyriakou, G.; Atom efficient PtCu bimetallic catalysts and ultra dilute alloys for the selective hydrogenation of furfural. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *284*, 119737. [Crossref]
112. Guo, X.; Yu, B.; Wang, Z.; Li, S.; Chen, X.; Yang, Y.; Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/CeCoOx in aqueous phase. *Molecular Catalysis* **2022**, *529*, 112553. [Crossref]
113. Chen, X.; Liu, W.; Luo, J.; Niu, H.; Li, R.; Changhai, L.; Structure Evolution of Ni–Cu Bimetallic Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides for Selective Hydrogenation of Furfural to Tetrahydrofurfuryl Alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2022**, *61*, 12953. [Crossref]
114. Fulajtárova, K.; Soták, T.; Hronec, M.; Vávra, I.; Dobročka, E.; Omastová, M.; Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 78. [Crossref]
115. Cao, P.; Lin, L.; Qi, H.; Chen, R.; Wu, Z.; Li, N.; Zhang, T.; Luo, W. Zeolite-encapsulated Cu nanoparticles for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 10246. [Crossref]
116. Yao, Y.; Yu, Z.; Lu, C.; Sun, F.; Wang, Y.; Sun, Z.; Liu, Y.; Wang, A.; Highly efficient Cu-based catalysts for selective hydrogenation of furfural: A key role of copper carbide. *Renewable Energy* **2022**, *197*, 69. [Crossref]
117. Srivastava, S.; Mohanty, P.; Parikh, J. K.; Dalai, A. K.; Amritphale, S. S.; Khare, A. K.; Cr-free Co–Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α -, β -unsaturated aldehyde to alcohol. *Chinese Journal of Catalysis* **2015**, *36*, 933. [Crossref]
118. Lestari, W. W.; Suharbiansah, R. S. R.; Larasati, L.; Rahmawati, F.; Arrozi, U. S. F.; Durini, S.; Rohman, F.; Iskandar, R.; Hey-Hawkins, E.; A zirconium (IV)-based metal–organic framework modified with ruthenium and palladium nanoparticles: synthesis and catalytic performance for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Chemical Papers* **2022**, *76*, 4719. [Crossref]
119. Li, Z. F.; Shen, Y.; Cui, W. G.; Zhang, Q.; Hu, T. L.; MOF derived non-noble metal catalysts to control the distribution of furfural selective hydrogenation products. *Molecular Catalysis* **2021**, *513*, 111824. [Crossref]
120. SUN, W.; Luo, L.; Li, J.; Tian, X.; Yan, D.; Zhu, Y.; Highly Efficient Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Catalyzed by Pt Supported on Bi-Metallic MIL-100 (Fe, Mn/Co) MOFs Derivates Prepared by Hydrothermal Polyol Reduction Method. *Catalysis Letters* **2022**, *152*, 570. [Crossref]
121. Huang, L.; Hao, F.; Lv, Y.; Liu, Y.; Liu, P.; Xiong, W.; Luo, H.; MOF-derived well-structured bimetallic catalyst for highly selective conversion of furfural. *Fuel* **2021**, *289*, 119910.
122. Mudhulu, S.; Gong, Z. J.; Ku, H. C.; Lu, Y. H.; Yu, W. Y.; Recent Advances in Heterogeneous Catalytic Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenated Furanics Mediated by Formic Acid. *Materials Today Sustainability* **2022**, *19*, 100199. [Crossref]
123. Antunes, M. M.; Lima, S.; Neves, P.; Magalhães, A. L.; Fazio, E.; Auguste, F.; Neri, F.; Silva, C. M.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; Pillinger, M.; Urakawa, A.; Valent, A. B. A.; One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn, Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 522. [Crossref]
124. Rojas-Buzo, S.; Bohigues, B.; Lopes, C. W.; Meira, D. M.; Boronat, M.; Moliner, M.; Tailoring Lewis/Brønsted acid properties of MOF nodes via hydrothermal and solvothermal synthesis: simple approach with exceptional catalytic implications. *Chemical Science* **2021**, *12*, 10106. [Crossref]
125. Yang, K.; Li, Y.; Wang, R.; Li, Q.; Huang, B.; Guo, X.; Zhu, Z.; Su, T.; Lü, H.; Synthesis of Dual-Active-Sites Ni–Ni₂In catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Fuel* **2022**, *325*, 124898. [Crossref]
126. Yan, K.; Yang, Y.; Chai J.; Lu Y.; Catalytic reactions of gamma-valerolactone: a platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *179*, 292. [Crossref]
127. Sun, W.; Li, H.; Wang, X.; Liu, A.; Cascade Upgrading of Biomass-Derived Furfural to γ -Valerolactone Over Zr/Hf-Based Catalysts. *Frontiers in Chemistry* **2022**, *10*, 863674. [Crossref]
128. Yan, K.; Lafleur, T.; Wu, X.; Chai, J.; Wu, G.; Xie, X.; Cascade upgrading of γ -valerolactone to biofuels. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 6984. [Crossref]
129. Bui, L.; Luo, H.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y.; Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 8180. [Crossref]
130. Dutta, S.; Yu, I. K.M.; Tsang, D. C.W.; Ng, Y. H.; Ok, Y. S.; Sherwood, J.; Clark, J. H.; Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *372*, 992. [Crossref]
131. He, J.; Xu, Y.; Yu, Z.; Li, H.; Zhao, W.; Wub, H.; Yang S.; ZrOCl₂ as a bifunctional and in situ precursor material for catalytic hydrogen transfer of bio-based carboxides. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4*, 3102. [Crossref]
132. Tan, J.; Liu, Y.; Li, H.; Yang, S.; One-step catalytic upgrading of bio-based furfural to γ -valerolactone actuated by coordination organophosphate–Hf polymers. *Sustainable Energy & Fuels* **2022**, *6*, 484. [Crossref]
133. Li, M. ; Liu, Y.; Lin, X.; Tan, J.; Yang, S.; Li, H.; One-step upgrading of bio-based furfural to γ -valerolactone via HfCl₄-mediated bifunctional catalysis. *RSC advances* **2021**, *11*, 35415. [Crossref]
134. Li, W.; Cai, Z.; Li, H.; Shen, Y.; Zhu, Y.; Li, H.; Zhang, X.; Wang, F.; Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone. *Molecular Catalysis* **2019**, *472*, 17. [Crossref]

135. Peng, Q.; Wang, H.; Xia, Y.; Liu, X.; One-pot conversion of furfural to gamma-valerolactone in the presence of multifunctional zirconium alizarin red S hybrid. *Applied Catalysis A: General* **2021**, *621*, 118203. [Crossref]
136. Qiu, M.; Guo, T.; Xi, R.; Xi, r.; Qi, X.; Highly efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol using UiO-66 without metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *602*, 117719. [Crossref]
137. Manal, A. K.; Advani, J. H.; Srivastava, R.; Bifunctional Acid-Base Zirconium Phosphonate for Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid and Cascade Transformation of Furfural to Biofuel Molecules. *ChemCatChem* **2022**, *14*, p. e202200576. [Crossref]
138. Li, H.; Liu, X.; Yang, T.; Zhao, W.; Saravanamurugan, S.; Porous zirconium-furandicarboxylate microspheres for efficient redox conversion of biofurans. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1761. [Crossref]
139. Li, H.; Yang, T.; Fang, Z.; Biomass-derived mesoporous Hf-containing hybrid for efficient Meerwein-Ponndorf-Verley reduction at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *227*, 79. [Crossref]
140. Li, W.; Cai, Z.; Li, H.; Shen, Y.; Zhu, Y.; Li, H.; Zhang, X.; Wang, F.; Hf-based metal organic frameworks as bifunctional catalysts for the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone. *Molecular Catalysis* **2019**, *472*, 17. [Crossref]
141. Guarinosa, J. M.; Cirujano, F. G.; Rapeyko, A.; Llabrés i Xamena, F. X.; F. X.; Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over Zr-containing metal-organic frameworks: Evidencing the role of Lewis and Brønsted acid sites. *Molecular Catalysis* **2021**, *515*, 111925. [Crossref]
142. Tan, J.; Liu, Y.; Li, M.; Li, H.; Yang, S.; One-step catalytic upgrading of bio-based furfural to γ -valerolactone actuated by coordination organophosphate-Hf polymers. *Sustainable Energy & Fuels* **2022**, *6*, 484. [Crossref]
143. Kuwahara, Y.; Kango, H.; Yamashita, H.; Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Its Esters to β -Valerolactone over Sulfonic Acid-Functionalized UiO-66. *ACS sustainable chemistry* **2017**, *5*, 1141. [Crossref]
144. Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y.; Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 2015. [Crossref]
145. Biradar, N. S.; Hengne, A. M.; Sakate, S. S.; Swami, R. K.; Rode, C. V.; Single pot transfer hydrogenation and aldolization of furfural over metal oxide catalysts. *Catalysis Letters* **2016**, *146*, 1611. [Crossref]
146. Hansen, T. S.; Barta, K.; Anastas, P. T.; Ford, P. C.; Riisager, A.; One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2457. [Crossref]
147. He, J.; Li, H.; Riisager, A.; Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with recyclable Al-Zr@Fe mixed oxides. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 430. [Crossref]
148. Montes, V.; Miñambres, J. F.; Khalilov, A. N.; Boutonnet, M.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J.; Maharramov, A. M.; Marinas, A.; Chemoselective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on ZrO₂ systems synthesized through the microemulsion method. *Catalysis Today* **2018**, *306*, 89. [Crossref]
149. Scotti, N.; Zaccheria, F.; Bisio, C.; Vittoni, C.; Ravasio, N.; Switching selectivity in the hydrogen transfer reduction of furfural. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 8344. [Crossref]
150. Peixoto, A. F.; Arias-Serrano, B. I.; Soares, O. S. G. P.; Pereira, M. F. R.; Kubička, D.; Freire, C.; Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over Co₃O₄-Al₂O₃ Hydrotalcite-derived Catalyst. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1467. [Crossref]
151. Wang, T.; Hu, A.; Xu, G.; Liu, C.; Wang, H.; Xia, Y. Porous Zr-thiophenedicarboxylate hybrid for catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural to furfuryl alcohol. *Catalysis Letters* **2019**, *149*, 1845. [Crossref]
152. Li, H.; Liu, X.; Yang, T.; Zhao, W.; Saravanamurugan, S.; Yang, S.; Porous zirconium-furandicarboxylate microspheres for efficient redox conversion of biofurans. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1761. [Crossref]
153. Valekar, A. H.; Lee, M.; Yoon, J. W.; Kwak, J.; Hong, D.Y.; Oh, K. R.; Cha, G.Y.; Kwon, Y. U.; Jung, J.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol under Mild Conditions over Zr-MOFs: Exploring the Role of Metal Node Coordination and Modification. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 3720. [Crossref]
154. Dai, F.; Zhou, S.; Qin, X.; Liu, D.; Qi, H.; Surfactant-assisted synthesis of mesoporous hafnium-imidazoledicarboxylic acid hybrids for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived carboxides. *Molecular Catalysis* **2019**, *479*, 110611. [Crossref]
155. Lucas, N.; Nagpure, A. S.; Gurralla, L.; Gogoi, P.; Chilukuri, S.; Efficacy of clay catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural in biphasic medium. *Journal of Porous Materials* **2020**, *27*, 1691. [Crossref]
156. Hu, L.; Liu, S.; Song, J.; Jiang, Y.; He, A.; Xu, J.; Zirconium-containing organic-inorganic nanohybrid as a highly efficient catalyst for the selective synthesis of biomass-derived 2,5-dihydroxymethylfuran in isopropanol. *Waste and biomass valorization* **2020**, *11*, 3485. [Crossref]
157. Ma, M.; Hou, P.; Cao, J.; Liu, H.; Yan, X.; Xu, X.; Yue, H.; Tian, G.; Feng, S.; Simple basic zirconium carbonate: low temperature catalysis for hydrogen transfer of biomass-derived carboxides. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 5969. [Crossref]
158. Kumar, A.; Srivastava, R.; Zirconium Phosphate Catalyzed Transformations of Biomass-Derived Furfural to Renewable Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 9497. [Crossref]
159. Song, J.; Zhou, B.; Zhou, H.; Wu, L.; Meng, Q.; Liu, Z.; Porous zirconium-phytic acid hybrid: a highly efficient catalyst for Meerwein-Ponndorf-Verley reductions. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 9399. [Crossref]
160. Liu, C.; Xu, G.; Hu, A.; Xie, Y.; Wang, H.; Porous zirconium hydroxyphosphonoacetate: catalyst for conversion of furfural into furfuryl alcohol. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 8000. [Crossref]
161. Agusta, K. D.; Miharja, M. F.; Sakti, A. W.; Arrozi, U. S. F.; Mukaromah, L.; Patah, A.; Hara, T.; Permana, Y.; Zr-MOFs-catalyzed transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol: Unveiled performance of DUT-52. *Molecular Catalysis* **2022**, *524*, 112265. [Crossref]