

Artigo

Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos

Galaverna, R.; Pastre, J. C.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 29 de novembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Production of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Biomass: Synthetic Challenges and Applications as Building Block in Polymers and Liquid Fuel Production

Abstract: The production of compounds known as building blocks from renewable resources has aroused much interest from the scientific community in the recent years. Building blocks are molecules that exhibit in most cases multiple functional groups and offer unique possibilities to be chemically or biologically transformed into high added-value compounds. Some examples of these include biopolymers, biofuels, solvents, and biochemicals. Among the examples of building blocks, 5- (hydroxymethyl)furfural (5-HMF) is presented as one of the most studied compound in recent years due to its potential as raw material for preparation of bio-based chemicals. In this context, in the proposed review, the recent synthetic methodologies for 5-HMF production from renewable resources will be presented, as well as the application of 5-HMF as raw material for liquid biofuels and biopolymers production.

Keywords: 5-(Hydroxymethyl)furfural; Bio-polymers; Bio-fuels; Green chemistry.

Resumo

A produção de compostos conhecidos como blocos de construção a partir de recursos renováveis tem despertado muito interesse da comunidade científica nos últimos anos. Blocos de construção são moléculas que apresentam, na grande maioria das vezes, múltiplos grupos funcionais e oferecem excelentes oportunidades para serem quimicamente ou biologicamente transformadas em compostos com alto valor agregado. Alguns exemplos de compostos com alto valor agregado incluem bio-polímeros, bio-combustíveis, bio-solventes e os compostos de química de base. Entre os exemplos que podemos citar como blocos construtores, o 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) apresenta-se como um dos mais estudados nos últimos anos devido ao seu potencial como matéria-prima para preparação de insumos químicos. Nesse contexto, este artigo de revisão tem por objetivo apresentar as recentes metodologias sintéticas para preparação de 5-HMF a partir de recursos renováveis, bem como a aplicação de 5-HMF na produção de biocombustíveis líquidos e biopolímeros.

Palavras-chave: 5-(Hidroximetil)furfural; Biopolímeros; Biocombustíveis; Química Verde.

* Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

 juliopastre@iqm.unicamp.br

DOI:

Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos

Renan Galaverna, Julio Cezar Pastre*

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

* juliopastre@iqm.unicamp.br

Recebido em 21 de outubro de 2016. Aceito para publicação em 29 de novembro de 2016

1. Introdução

2. Produção de 5-HMF a partir de recursos renováveis

2.1. Sistema em fase única para produção de 5-HMF

2.2. Sistema Bifásico para síntese de 5-HMF

3. Aplicação de 5-HMF na produção de insumos químicos

3.1. Produção de polímeros bio-renováveis a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

3.2. Combustíveis líquidos a partir de 5-HMF

4. Conclusões

1. Introdução

Até o século XIX nossa sociedade era dependente de biomassa vegetal e animal para fornecer a maior parte da demanda energética global. No entanto, após a descoberta de uma fonte energética de baixo custo no início século XX, o petróleo, a biomassa permaneceu digamos “esquecida” e um uso ativo dessa fonte energética permitiu um rápido crescimento das indústrias de um modo geral, os quais nos permitiram melhores padrões de vida. Apesar dos benefícios atrelados ao uso de petróleo para a nossa sociedade moderna, muitos fatores negativos de caráter ambiental são

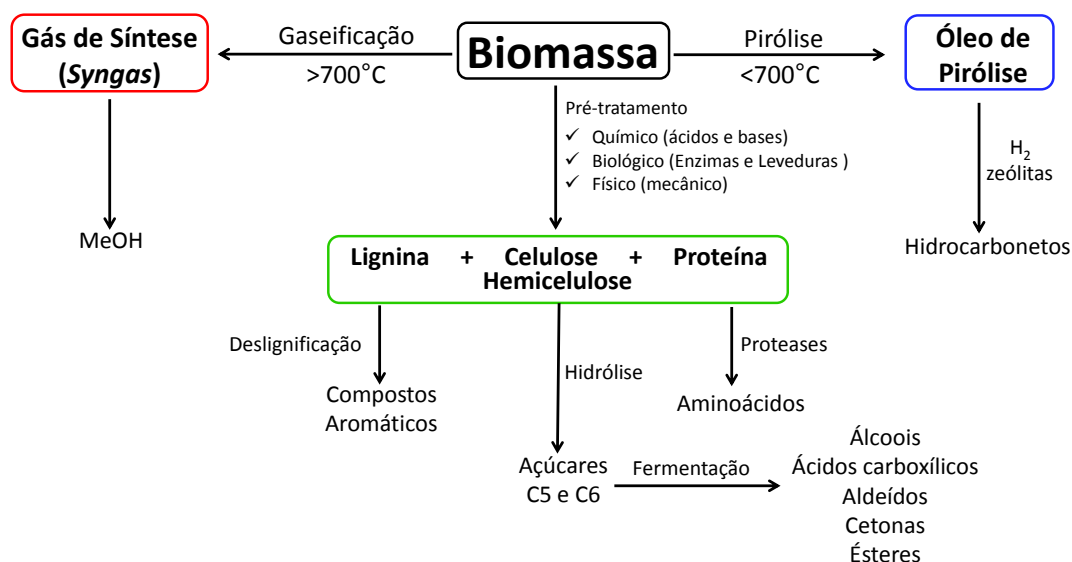
associados ao uso deste óleo rico em hidrocarbonetos. Por exemplo, problemas causados pelo derramamento, impacto no solo causado pela extração e emissões de gases de efeito estufa (CO_2 e CH_4) tem gerado muita discussão por parte dos países que alertam os problemas ambientais causados pelo uso descontrolado dessa fonte energética.¹ Em complemento, vale destacar que além dos problemas ambientais, os recursos fósseis de modo geral (petróleo, gás natural e carvão) são limitados e dentro do próximo século serão praticamente esgotados. Nesse contexto, a biomassa constituída principalmente de celulose (30-50%), hemicelulose (15-30%), lignina e pequenas concentrações de outros

compostos (proteínas, ácidos e sais), tem o papel de substituir os recursos fósseis uma vez que se apresenta como a única fonte sustentável de carbono orgânico para produção de insumos químicos.²

No presente contexto, muitos governos revisaram suas legislações a fim de direcionar e exigir um aumento na produção de energia e de compostos químicos a partir de fontes renováveis, especialmente a biomassa. Por exemplo, o Departamento de Agricultura e Energia dos Estados Unidos estabeleceu metas ambiciosas para derivar 20% os combustíveis de transporte e 25% os produtos químicos a partir de biomassa até 2030.³ A União Europeia estabeleceu uma meta obrigatória de 20% para o uso e consumo de energia renovável até 2020 para todos os estados membros.⁴ No Brasil, a Comissão de Minas e Energia aprovou uma proposta que obriga as distribuidoras de energia elétrica a contratar anualmente pelo menos 700 MW de energia elétrica produzida a partir de biomassa.⁵ Vale ressaltar que a

biomassa tem uma participação de 31% na matriz energética brasileira e, em números, a energia gerada a partir da biomassa até o mês de novembro de 2013 atingiu o total de 11.250 MW de potência a partir de aproximadamente 500 usinas em operação. Essa marca supera a capacidade estabelecida na Usina Belo Monte (terceira maior hidrelétrica do mundo), estimado em 11.233 MW, e coloca o Brasil como líder mundial na geração de energia renovável a partir da biomassa. De modo geral, destaca-se que esses incentivos por parte dos governos competentes é de extrema importância para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para a valorização da biomassa.

De acordo com os seus constituintes, a biomassa pode ser dividida em três principais plataformas químicas: i) gás de síntese, ii) óleo de pirólise e iii) carboidratos, lignina e proteínas. A partir dessas plataformas, uma série de valiosos compostos podem ser obtidos por transformações químicas ou biológicas (**Esquema 1**).



Esquema 1. Plataformas químicas obtidas a partir da biomassa

Destaca-se que entre essas plataformas, a dos carboidratos tem despertado maior interesse da comunidade científica nos últimos anos.⁶ Essa crescente motivação pode ser compreendida como base nos compostos com diferentes grupos funcionais

que podem ser precisamente obtidos a partir dos açúcares C5 e C6 presentes na biomassa.⁶ Em particular, a produção de furfural e seus derivados, tais como o 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), tem sido objeto de estudo de diversos grupos de

pesquisa devido ao seu potencial em fornecer matéria-prima para síntese de compostos de química de base, polímeros, solventes e combustíveis (Figura 1).⁷

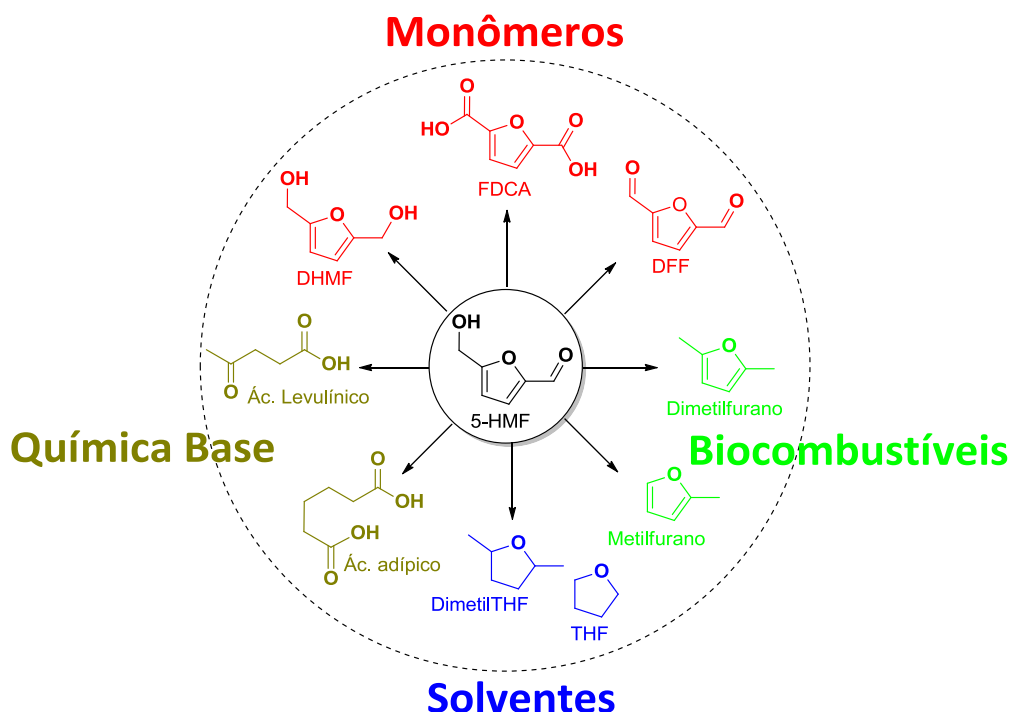


Figura 1. Potencial do 5-HMF como bloco de construção para formação de monômeros (polímeros), biocombustíveis, solventes e compostos de química de base

Em 2004, destacando-se ainda mais a importância de se preparar derivados de furano, esse grupo de moléculas foi listada como um dos 10 compostos mais importantes que podem ser obtidas a partir de biomassa pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE).⁸ Por exemplo, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) é um dos compostos relatados na lista do DOE, e ressalta-se que o 5-HMF é o principal precursor para formação desse importante ácido dicarboxilado (**Esquema 1**).⁷

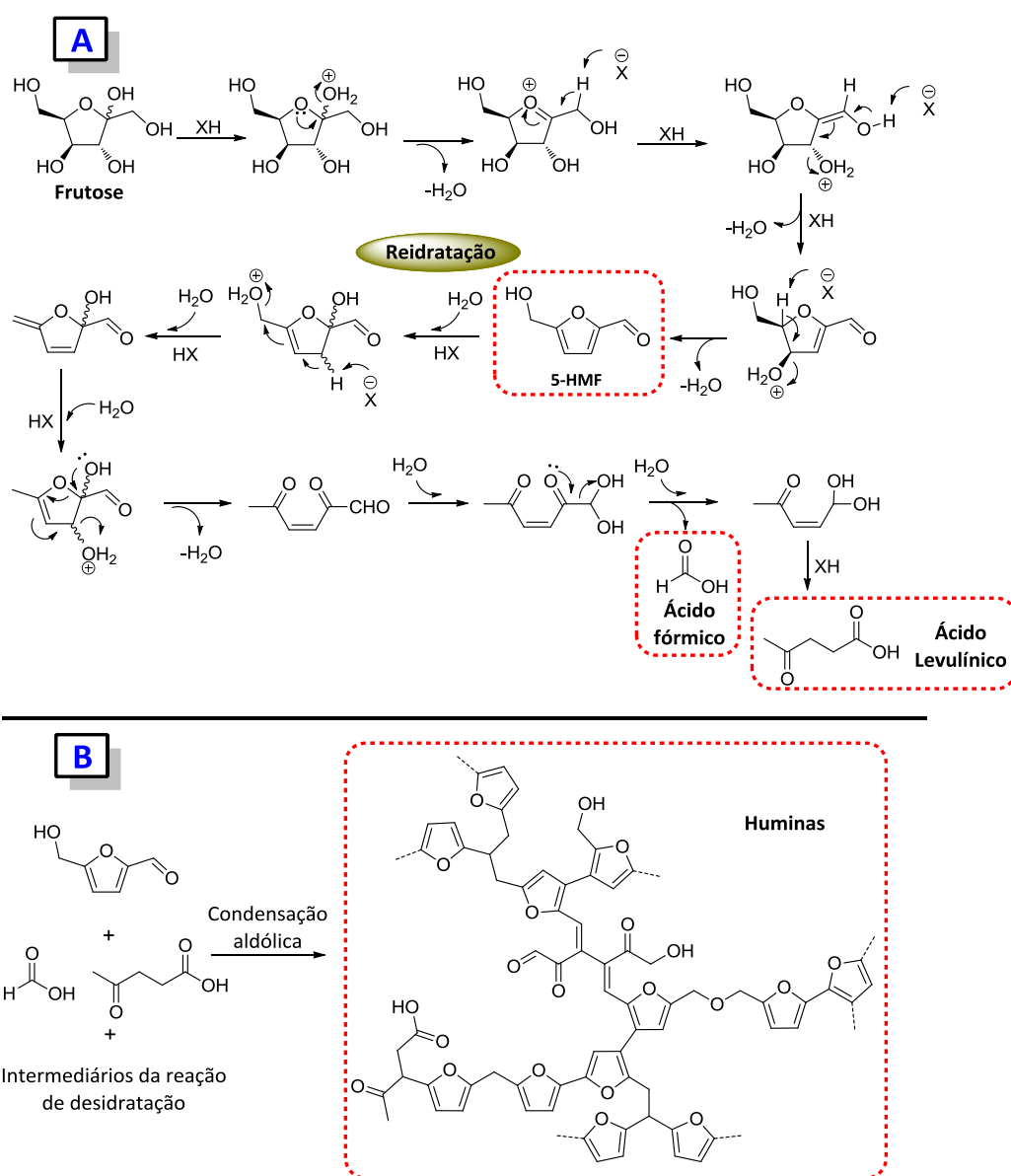
No contexto acima exposto, a seguir serão apresentadas as recentes propostas sintéticas para produção de 5-HMF e, igualmente, a potencial aplicação deste derivado de furano nas futuras biorefinarias para preparação de insumos químicos, tais como biocombustíveis e biopolímeros.

2. Produção de 5-HMF a partir de recursos renováveis

Embora a preparação de 5-HMF a partir de carboidratos tenha sido estudada no século XIX, somente a partir da metade do século XX houve um ativo interesse por parte da comunidade científica em metodologias eficientes para produção de 5-HMF. Nesse contexto, o primeiro artigo de revisão para produção de furanos a partir de carboidratos foi publicado por Newth em 1951.⁹ A partir disso, mais especificamente até 1980, a pesquisa no desenvolvimento de métodos eficientes para produção de 5-HMF a partir de carboidratos foram quase que exclusivamente baseadas em sistemas aquosos catalisados por ácidos minerais (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e HBr).¹⁰ A água, um solvente comum para química tradicional dos

carboidratos, foi amplamente utilizada na produção de 5-HMF inicialmente. Nesta fase, carboidratos tais como frutose,¹¹ glicose¹² e polissacarídeos¹³ (amido de milho e aparas de madeira) foram avaliados para produção de 5-HMF na presença de ácidos minerais como catalisadores. As condições reacionais desses processos variavam de 100 °C a 300 °C e o tempo reacional de minutos até horas. Como resultado, uma baixa seletividade para o 5-HMF era observada no sistema aquoso. Tipicamente, o rendimento para 5-HMF era menor que 50% a partir da frutose. Mais

tarde, foi descoberto que o 5-HMF não era estável em meio aquoso ácido e o baixo rendimento do produto foi associado aos altos rendimentos encontrados para os ácidos levulínico e fórmico no meio reacional, o qual indicaria a reidratação do 5-HMF na presença de água (**Esquema 2**).¹⁴ Além disso, 5-HMF pode-se auto-polimerizar ou polimerizar com o substrato (açúcar) formando subprodutos sólidos conhecidos como huminas.¹⁵ Essas são as principais razões para a baixa seletividade encontrada para 5-HMF em sistemas aquosos ácidos.



Esquema 2. A) Mecanismo de desidratação da frutose para 5-HMF e subsequente hidratação para formação do ácido levulínico e fórmico. B) Espécies envolvidas na formação de huminas segundo Weckhuysen e colaboradores¹⁶

A fim de contornar os baixos rendimentos encontrados para 5-HMF em sistemas aquosos, solventes orgânicos foram utilizados para prevenir a conversão do 5-HMF em subprodutos laterais. Kuster e Steen mostraram o efeito positivo da adição de solventes orgânicos no meio aquoso a fim de formar sistemas bifásicos ou homogêneos para aumentar a seletividade do 5-HMF.¹⁷ Esta descoberta trouxe mudanças importantes para preparação de 5-HMF a partir da desidratação de carboidratos após o ano de 1980. Kuster também publicou um artigo de revisão em 1990 sobre essas considerações.¹⁸

2.1. Sistema em fase única para produção de 5-HMF

2.1.1. Fase aquosa pura

Sistemas reacionais utilizando apenas água como solvente reacional têm sido continuamente avaliados para desidratação de carboidratos nos últimos anos. Junto a isso, sistemas aquosos sem a presença de catalisadores para desidratação de vários carboidratos tais como frutose,¹⁹ glicose²⁰ e polissacarídeos²¹ também têm sido estudados em diferentes temperaturas, concentrações e tempos reacionais para formação de 5-HMF. Em 2013, Hanefeld e colaboradores mostraram um dos melhores resultados para desidratação da frutose em 5-HMF em meio aquoso sem a utilização de catalisadores.²² Nesse estudo, 5-HMF pode ser preparado em 51% de rendimento utilizando 30% m/m de frutose a uma temperatura de 190 °C por 40 min. Para a glicose, temperaturas tipicamente entre 200-350 °C são utilizadas no processo de desidratação e os rendimentos para o 5-HMF são menores que 10%.²⁰ Polissacarídeos, tais como inulina e celulose também têm sido avaliados nessas condições, apresentando rendimentos que variam de 10% a 50% para 5-HMF.²¹ Basicamente, a chave para o

processo auto-catalítico é a formação *in situ* do ácido fórmico e levulínico pela reidratação do 5-HMF, o qual atuam como catalisadores no processo de desidratação dos carboidratos para 5-HMF. Apesar da boa estratégia reacional que evita o uso de catalisadores externos, a reação é limitada devido à baixa seletividade para 5-HMF.

A maioria das recentes investigações usando sistemas aquosos têm focado no uso de diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos para o processo e estes incluem ácidos orgânicos (ácidos acético, láctico, oxálico, fórmico, málico e fumárico),²³ haletos de metais (AlCl_3),²³ óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2 , e Nb_2O_5)²⁵ e fosfatos (ZrxPyOz , NbxPyOz).²⁶ Entretanto, novamente problemas com a seletividade e o rendimento são observados mesmo com o uso de catalisadores no processo. Destaca-se que um dos melhores rendimentos observados na literatura foi utilizando FeVOP como catalisador para desidratação da frutose (30% m/m) a 80 °C por 1 hora, fornecendo o 5-HMF em 60% de rendimento.²⁷ No caso da glicose, sais de metais e óxidos foram aplicados como catalisadores para viabilizar a isomerização e subsequente desidratação em água, entretanto, baixos rendimentos são obtidos para 5-HMF. Um dos melhores resultados descritos na literatura emprega AlCl_3 (50 mol%) como catalisador a 120°C em micro-ondas por 20 min, alcançando um rendimento de 40% para 5-HMF a partir da glicose.²⁴

É importante ressaltar que a água é um solvente verde e ideal para transformações químicas. Entretanto, devido à baixa estabilidade de 5-HMF em água, reações de reidratação facilmente ocorrem com o 5-HMF recém-formado no meio reacional, o que acaba limitando o uso exclusivo de água como um sistema único de solvente para essa transformação.

2.1.2. Solventes orgânicos

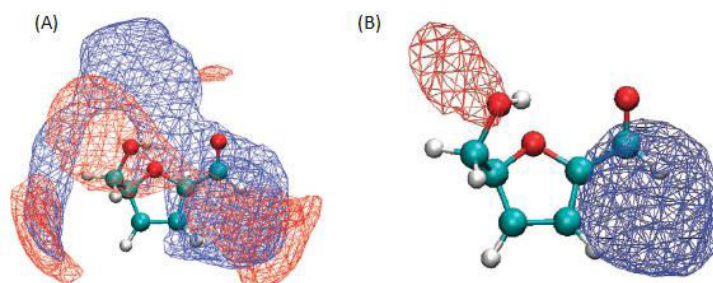
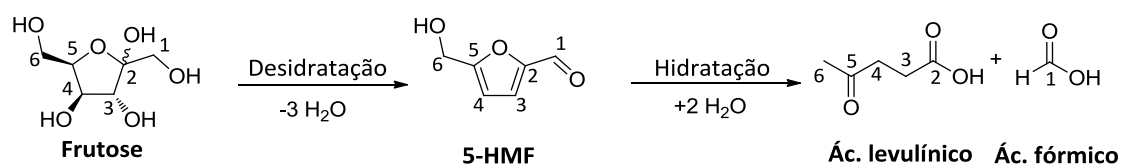
O uso de solventes orgânicos de alta, média ou baixa polaridade oferece tanto benefícios quanto desvantagens para a transformação de carboidratos em 5-HMF. Uma das vantagens mais notáveis é que o uso de solventes orgânicos contribui para uma menor formação de ácido levulínico e fórmico, uma vez que estes são formados pela reidratação do 5-HMF. Além disso, muitos solventes orgânicos apresentam baixo ponto de ebulição, o que diminui o gasto energético na etapa de purificação do 5-HMF. Um dos pontos negativos atrelado ao uso destes é que muitas vezes solventes orgânicos exibem baixa solubilidade para os açúcares, acarretando em menores conversões dos carboidratos e permitindo a formação de subprodutos indesejáveis (huminas, por exemplo) pela reação entre o 5-HMF recém-formado e os açúcares ainda não convertidos no meio reacional. Nesse contexto, devido às poucas desvantagens, diversos estudos vêm demonstrando os benefícios de se utilizar solventes orgânicos tais como dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMA), tetraidrofurano (THF), metil isobutil cetona (MIBK), 1,4-dioxano e álcoois para a produção seletiva de 5-HMF.²⁸

Entre os solventes listados acima, sem dúvida alguma DMSO é o solvente mais utilizado na preparação de 5-HMF a partir de carboidratos, e esse extenso e ativo uso pode ser compreendido devido uma série de vantagens que DMSO oferece para esta transformação. Dentre elas, destaca-se que DMSO exibe alta solubilidade para os açúcares C6, favorecendo melhores taxas de conversões para o 5-HMF. Além disso, o DMSO exibe um efeito de proteção para o 5-HMF por solvatação. Assim, desde 1980, DMSO vem sido utilizado como um dos principais solventes para formação de 5-HMF. Por exemplo, recentemente Huang e colaboradores mostraram a produção de 5-HMF em 45 min e 93% de rendimento utilizando ácido clorossulfônico suportado em celulose como catalisador e DMSO como solvente.²⁹ Outros estudos envolvendo

sistemas catalíticos heterogêneos e homogêneos usando DMSO como solvente têm sido reportados na literatura. Alguns destes estudos incluem SnCl_4 em sais de amônio quaternário,³⁰ Amberlyst-70³¹ e -15,³² estruturas metal-orgânicas funcionalizadas (MOF- SO_3H),³³ ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) suportado em nanopartículas de sílica mesopora,³⁴ partículas mesoporosas de Nb_2O_5 aditivada com sulfato,³⁵ haletos metálicos,³⁶ CrCl_3 ,³⁷ diferentes óxidos metálicos e não-metálicos contendo sulfato como aditivo, tais como $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, Ti-SBA-15, ZrO_2 , e SiO_2 ³⁸ e nanoesferas de sílica funcionalizada com ácido propil sulfônico.³⁹

A fim de confirmar os efeitos atrativos quando se utiliza DMSO como solvente reacional para produção de 5-HMF, Vlachos e colaboradores realizaram um estudo em 2012 mostrando o efeito de solvatação desse solvente para o 5-HMF utilizando cálculos teóricos (dinâmica molecular).⁴⁰ Nesse estudo, os autores demonstraram que o 5-HMF apresenta uma coordenação preferencial com as moléculas de DMSO, o qual oferece uma “blindagem” e evita a reidratação do 5-HMF, o qual levaria a formação do ácido fórmico e levulínico como produtos laterais (**Esquema 3**).

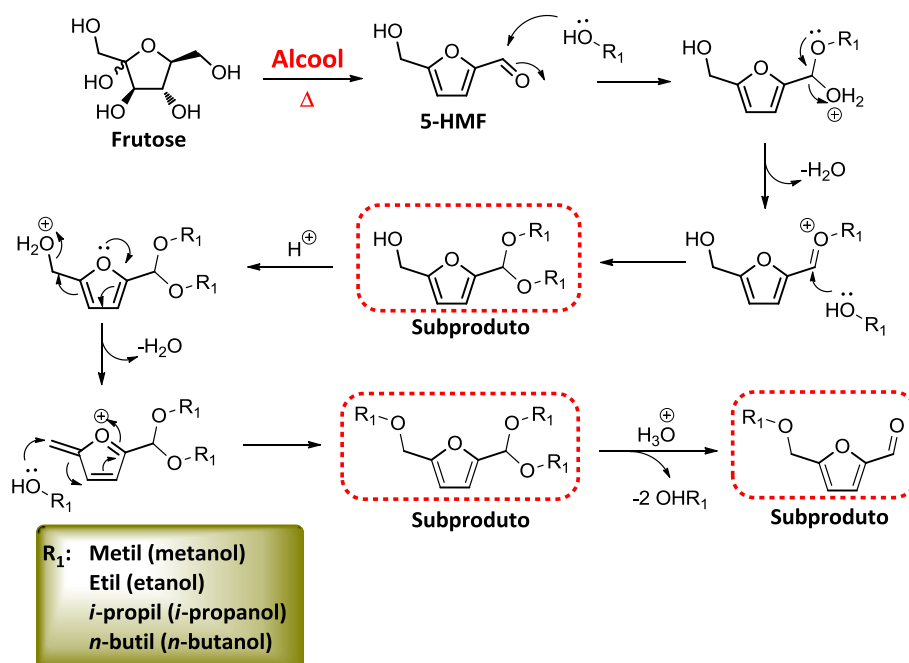
O **Esquema 3** mostra os átomos envolvidos na formação do ácido levulínico e fórmico como subprodutos a partir da reidratação do 5-HMF. Nesse caso, a quebra da ligação C1-C2 é responsável pela formação desses ácidos. Note que os cálculos descritos pelos autores demonstram que a maior região de coordenação do DMSO em torno do 5-HMF é sobre o C1, enquanto que para água, a maior coordenação é no C6 do 5-HMF. Essa coordenação preferencial do DMSO protege o 5-HMF recém-formado no meio reacional e evita a reidratação do mesmo. Em complemento, este importante efeito também evita a formação de huminas no meio reacional, uma vez que também protege a carbonila de aldeído de adições aldólicas. Outro estudo mais recente confirma os resultados de dinâmica molecular e também evidencia esse efeito benéfico do DMSO.⁴¹



Esquema 3. Átomos numerados no processo de desidratação da frutose e formação dos subprodutos ácidos. Mapa volumétrico para simulação da interação das moléculas de água e de DMSO em torno do 5-HMF. Esquema adaptado do trabalho de Vlachos e colaboradores, reproduzido com a permissão da Royal Society of Chemistry⁴¹

A fim de se obter condições mais brandas, sem o uso de solventes com alto ponto de ebulição (tais como DMSO, DMF e líquidos iônicos), álcoois vêm sendo empregados como um solvente alternativo para a síntese de 5-HMF e seus derivados. Um dos primeiros relatos na literatura foi descrito em 1982 por Brown e colaboradores, os quais demonstraram o uso de uma série de álcoois lineares como solvente reacional para produção de 5-HMF a partir da frutose.⁴² Apesar da ótima iniciativa, apenas baixos a moderados rendimentos foram alcançados (19-55%). Cui e colaboradores utilizaram sais inorgânicos (tais como LiCl, CuCl₂, NaCl, FeCl₂, NH₄NO₃) como catalisadores na presença de vários álcoois como solvente na síntese de 5-HMF a partir da frutose.⁴³ Entre os álcoois, *i*-propanol mostrou os melhores resultados e 5-HMF pôde ser preparado em 67% com total conversão da frutose. Jérôme e

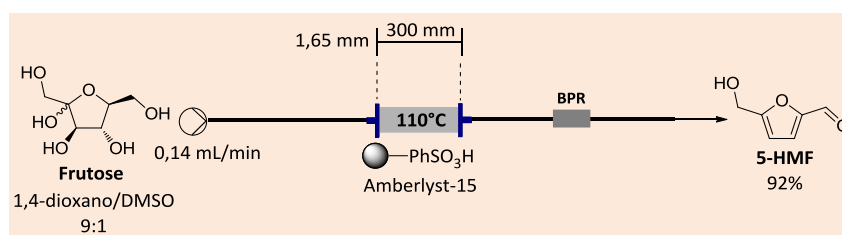
colaboradores demonstraram a síntese de 5-HMF a partir da frutose com uma alta pureza (95%) usando glicerol como solvente e líquidos iônicos como co-solvente.⁴⁴ Inulina, um complexo de unidades de frutose, também foi desidratada nessas condições, alcançando um rendimento de 60% para 5-HMF. Lai and Zhang também exploraram este processo mais atrativo. Pelo uso de HCl ou Amberlyst-15 como catalisador ácido, diferentes rendimentos foram reportados dependendo do álcool utilizado: metanol (8%), etanol (24%), *i*-propanol (87%) e *n*-butanol (62%).⁴⁵ Os baixos rendimentos associados aos álcoois metanol e etanol foram atribuídos à formação dos respectivos éteres de 5-HMF como subprodutos. A respeito disso, a principal desvantagem do uso de álcoois como solvente reacional é atrelado a formação de éteres e acetais como subprodutos a partir de 5-HMF (**Esquema 4**).



Esquema 4. Subprodutos formados na reação de desidratação da frutose usando álcoois como solvente

Recentemente, o processamento em fluxo contínuo tem emergido como uma técnica alternativa para produção de 5-HMF e um dos primeiros relatos descritos na literatura usando microreatores contínuos foi relatado por Hermans e Aellig em 2012.⁴⁶ Nesse estudo, os autores avaliaram a conversão da frutose em 5-HMF em condições de fluxo contínuo e batelada usando Amberlyst-15 como catalisador e 1,4-dioxano/DMSO (9:1) como solvente reacional. Fatores como diâmetro da partícula do catalisador, temperatura, concentração da frutose e vazão foram avaliados no processo em regime de fluxo contínuo. Nas condições otimizadas, 5-HMF pôde ser preparado em

92% de rendimento com conversão total da frutose utilizando-se um reator de leito fixo (1,65 mm d.i. × 300 mm comprimento) preenchido com Amberlyst-15 (0,7 mm diâmetro) a 110°C e uma vazão de 0,14 mL/min. Em complemento, um experimento de 96 horas foi realizado para avaliar a estabilidade da Amberlyst-15 nesse sistema, o qual não mostrou variação no rendimento para o 5-HMF. Comparado ao reator em batelada, os autores demonstram que o rendimento espaço-tempo do reator em leito fixo foi 75 vezes maior, demonstrando os benefícios de se utilizar a estratégia em fluxo contínuo para produção de 5-HMF.



Esquema 5. Condições em fluxo contínuo para produção de 5-HMF baseado no trabalho de Hermans e Aellig⁴⁶

Além do trabalho citado, outros estudos envolvendo a produção de 5-HMF em condições de reação sob fluxo contínuo foram descritos na literatura desde 2012. Xiao e colaboradores demonstraram o uso de catalisadores mesoporosos super hidrofóbicos em THF/DMSO para conversão de glicose e frutose em 5-HMF, alcançando uma seletividade de 99% para o mesmo.⁴⁷ Dumesic e colaboradores alcançaram uma seletividade de 70% para 5-HMF usando catalisadores mesoporosos ordenados e não-ordenados em leito fixo a 130°C.⁴⁸ Kim e colaboradores relataram a produção de uma série de furanos inclusive o 5-HMF em DMSO com 99% de rendimento.⁴⁹ Woodley e colaboradores empregaram xarope de milho de alta frutose como fonte de açúcar C6 para produção de 5-HMF catalisada por HCl.⁵⁰ Finalmente, Afonso e colaboradores exploraram o uso de diferentes substratos (sacarose, inulina e glicose) para produção de 5-HMF usando líquidos iônicos e Amberlyst-15 como catalisador.⁵¹

2.2. Sistema Bifásico para síntese de 5-HMF.

Devido às desvantagens mencionadas anteriormente para os sistemas em fase única utilizando-se solventes com alto ponto de ebulição, tais como líquidos iônicos, DMF, DMSO ou água pura, esforços têm sido direcionados para produção de 5-HMF em sistemas de solventes bifásicos (água/solvente orgânico). Nesse sistema, a fase aquosa auxilia na dissolução total do carboidrato para formação do 5-HMF. A fase orgânica, por sua vez, atua na extração do 5-HMF recém-formado no meio aquoso do sistema bifásico, impedindo a reidratação do 5-HMF e a formação de subprodutos indesejáveis. Essa estratégia permite alcançar melhores rendimentos e seletividades para produção de 5-HMF. Além disso, essa metodologia permite fácil separação e o reuso da fase orgânica e aquosa contendo o catalisador homogêneo ou heterogêneo (Figura 2).

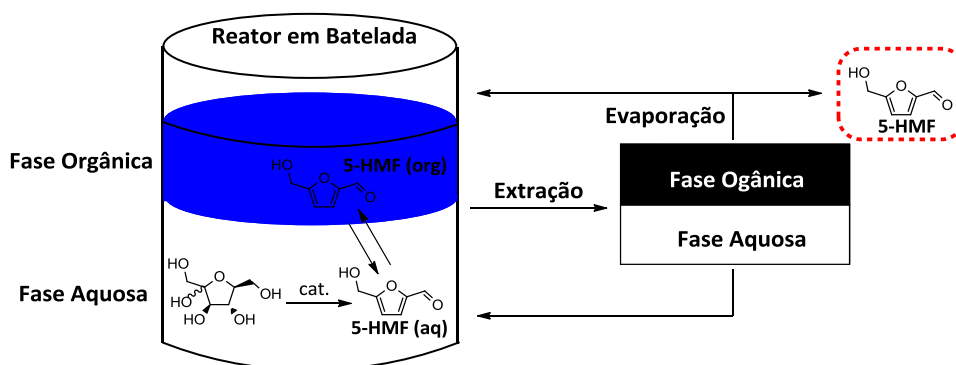


Figura 2. Diagrama esquemático de um reator em batelada utilizando um sistema bifásico para produção de 5-HMF

Em sistemas bifásicos para produção de 5-HMF, o coeficiente de partição, que é a relação entre o 5-HMF presente na fase orgânica e a fase aquosa, é um parâmetro muito estudado nesse tipo de sistema. Nesse caso, tanto a escolha do solvente orgânico quanto o uso de sais inorgânicos são avaliados a fim de aumentar o coeficiente de

partição do 5-HMF na fase orgânica. Por exemplo, Dumesic e Roman-Leshkov avaliaram o uso de álcoois primários e secundários, cetonas e éteres cíclicos como solventes extratores em uma solução saturada de NaCl.⁵² Como resultado, os autores demonstraram que o coeficiente de partição aumenta consideravelmente pelo

uso de NaCl na fase aquosa, aumentado assim a extração de 5-HMF para fase

orgânica e igualmente a seletividade e o rendimento da reação (Figura 2).

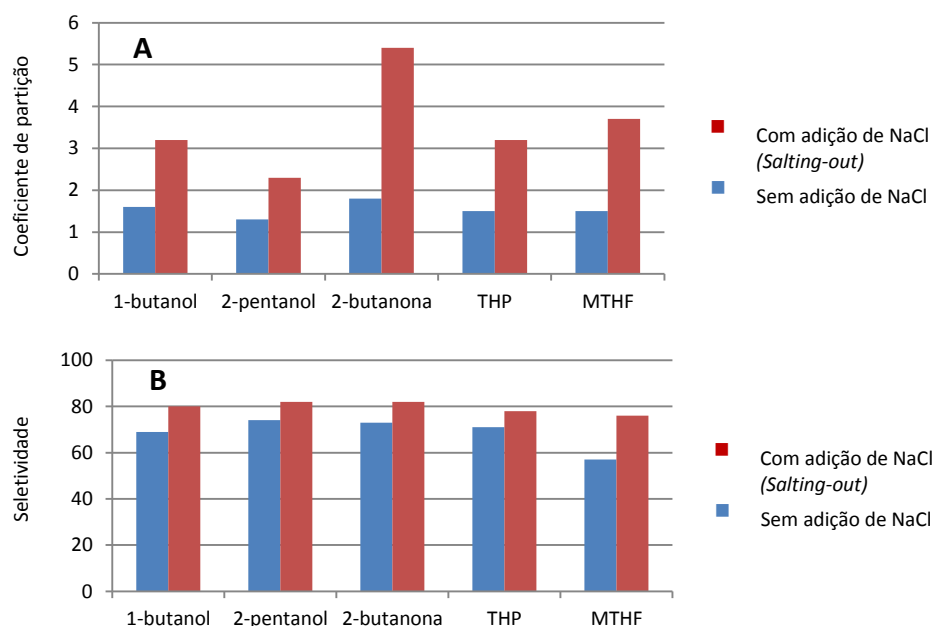


Figura 2. A) gráfico de coeficiente de partição para os solventes avaliados sem a adição de NaCl e com adição de NaCl; **B)** Seletividade do processo nas mesmas condições de A).

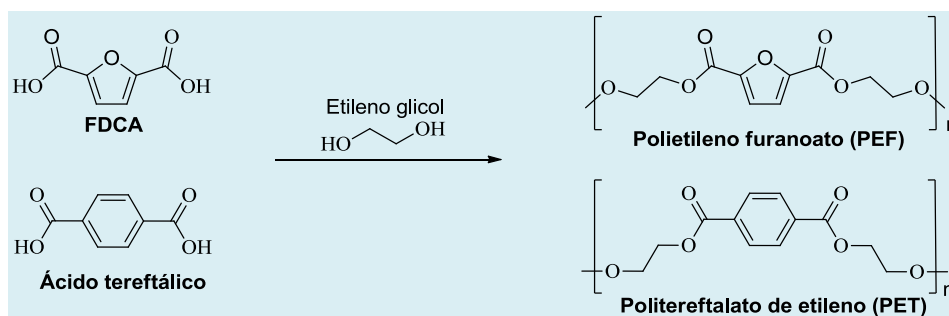
A decorrência do melhoramento no valor do coeficiente de partição pode ser explicada por um efeito conhecido como *salting-out*. Nesse efeito, os eletrólitos presentes no sistema aquoso alteram as interações intermoleculares entre os componentes líquidos, diminuindo assim a solubilidade da fase orgânica no sistema aquoso. Esse tipo de sistema tem sido constantemente abordado para a síntese de 5-HMF. Por exemplo, Souza e colaboradores mostraram os atrativos efeitos da adição de NaCl para extração de 5-HMF formado no meio reacional a partir da frutose utilizando água/acetona como solvente e H_3PO_4 como catalisador.⁵³ É importante destacar que a extensão do efeito *salting-out* depende da natureza das interações iônicas entre todos os componentes e alguns desses fatores incluem a natureza dos sais, concentrações, temperatura e pressão.⁵⁴ Nesse contexto, diversos estudos vêm utilizando diferentes sais (NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, KNO_3 , K_2SO_4 , $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, CH_3COONa , $NaNO_3$,

Na_2SO_4 , LiCl, LiBr, CH_3COOLi , $LiNO_3$, Li_2SO_4 e KCl) e solventes orgânicos em sistemas bifásicos para preparação de 5-HMF a partir de carboidratos.⁵⁵

3. Aplicação de 5-HMF na produção de insumos químicos

3.1. Produção de polímeros bio-renováveis a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

Em 2009, Gomes e colaboradores demonstraram que o polímero polietileno furanoato (PEF), obtido pela reação do FDCA com etileno glicol apresenta propriedades físicas, mecânicas e químicas similares ao politereftalato de etileno (PET) obtido a partir de recursos fósseis (Esquema 6).⁵⁶



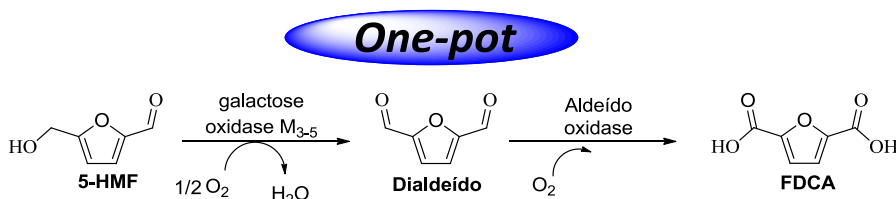
Esquema 6. Esquema reacional para preparação de PEF e PET

Vale ressaltar que o principal precursor do FDCA é o 5-HMF, assim, diversos estudos vêm demonstrando a produção de FDCA a partir de 5-HMF para subsequente uso desse composto para produção de polímeros bio-renováveis. Ressalta-se também que essa interessante e excitante metodologia viabiliza a substituição direta do PET, polímero com produção mundial de 40 milhões de toneladas/ano a partir das indústrias petroquímicas.

A produção de FDCA ocorre por meio da oxidação do 5-HMF e, recentemente, vários relatos vêm demonstrando a preparação de FDCA utilizando sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos. Nas últimas décadas, o FDCA tem sido preparado por meio da oxidação direta do 5-HMF utilizando agentes oxidantes em quantidades estequiométricas. Alguns exemplos destes incluem KMnO₄, NaMnO₄ e Ca(MnO₄)₂, os quais apresentam rendimentos que variam

entre 70-89%.⁵⁷ Apesar dessa abordagem oxidativa fornecer bons rendimentos, algumas desvantagens tais como o alto custo do agente oxidante e a alta geração de resíduos tóxicos para o meio ambiente (principalmente óxido de manganês - MnO₂) são associados ao uso destes. Desta maneira, novas metodologias vêm sendo descritas na literatura para preparação de FDCA de forma mais atrativa do ponto de vista ambiental.

No contexto acima exposto, Carnell e colaboradores estudaram a produção enzimática *one-pot* de FDCA a partir de 5-HMF usando as enzimas galactose oxidase M₃₋₅ e a aldeído oxidase PaoABC.⁵⁸ Nesse estudo, primeiramente a galactose oxidase M₃₋₅ leva a formação do dialdeído a partir do 5-HMF que, em seguida, sofre uma reação de oxidação por intermédio da enzima aldeído oxidase PaoABC conduzindo ao produto desejado com 74% de rendimento isolado (**Esquema 7**).



Esquema 7. Etapas reacionais para formação do FDCA *via* processo enzimático

Este sistema catalítico envolve a utilização de O₂ atmosférico e produz apenas água como subproduto reacional. Além disso, essa reação enzimática em cascata ocorre a temperatura ambiente e próximo a pH

neutro, trazendo benefícios para um processo ambientalmente amigável.

Além do uso de enzimas, o emprego de metais tais como Au, Pt, Pd e Cu na presença

de óxidos (CeO_2 e TiO_2) em atmosfera oxidante (O_2) tem sido relatado para a produção de FDCA em excelentes rendimentos.⁵⁹ Corma e colaboradores mostraram a preparação de FDCA em 99% de rendimento usando Au/CeO_2 e Au/TiO_2 como catalisadores em meio aquoso.⁶⁰ Gorbanev e colaboradores estudaram os efeitos da adição de bases em um sistema contendo O_2 pressurizado para oxidação de 5-HMF na presença de Au/TiO_2 à temperatura

ambiente.⁶¹ Nesse estudo, os autores alcançaram 71% de rendimento para FDCA e conversão total do 5-HMF. Cavani e colaboradores avaliaram o uso de Au-Cu em TiO_2 para produção de FDCA a 95°C por 4 horas.⁶² Os rendimentos reacionais relatados nesse sistema foram de 90-99%. A **Tabela 1** resume os recentes relatos da literatura para preparação e FDCA de maneira seletiva e com altos rendimentos.

Tabela 1. Oxidação de 5-HMF para FDCA catalisada por metais⁶³

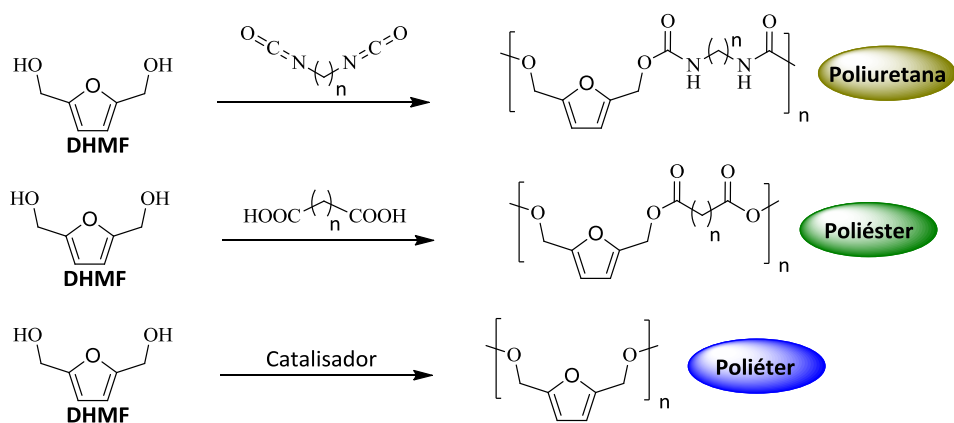
5-HMF $\xrightarrow[\text{O}_2]{\text{Catalisador}}$ FDCA

Entrada	Oxidante	Base (equiv.)	Catalisador	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)	Conversão (5-HMF%)	Rendimento (FDCA%)
1	O_2 1 bar	1 Na_2CO_3	Pt/ZrO_2	75	12	100	94
2	O_2 1 bar	1 Na_2CO_3	Pt/C	75	12	100	89
3	O_2 1 bar	1 Na_2CO_3	Pt/TiO_2	75	12	96	2
4	O_2 1 bar	1 Na_2CO_3	Pt/CeO_2	75	12	100	8
5	O_2 600 kPa	2 NaOH	Pd/C	23	6	100	71
6	O_2 1 bar	1.25 NaOH	Pd/PVP	90	6	100	90
7	O_2 1 bar	1.25 NaOH	$\text{Pd/ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	90	6	100	90
8	O_2 1 bar	1.25 NaOH	$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$	90	6	100	78
9	O_2 1 bar	1.25 NaOH	$\text{Pd/Ti}_2\text{O}_3$	90	6	100	53
10	Ar 10 bar	4 NaOH	Au/CeO_2	5	130	100	96
11	Ar 10 bar	4 NaOH	Au/TiO_2	8	130	100	84
12	O_2 0.3 bar	5 NaOH	Au/Mg(OH)_2	6	60	100	76
13	O_2 0.3 bar	5 NaOH	Au/CeO_2	6	60	100	73
14	O_2 10 bar	4 NaOH	Au-Cu/TiO_2	4	95	100	99

3.1.1. Produção de polímeros bio-renováveis a partir do 2,5-diidroximetilfurano (DHMF)

Além do FDCA, a formação de dióis a partir de 5-HMF também se apresenta como uma atrativa metodologia para formação de

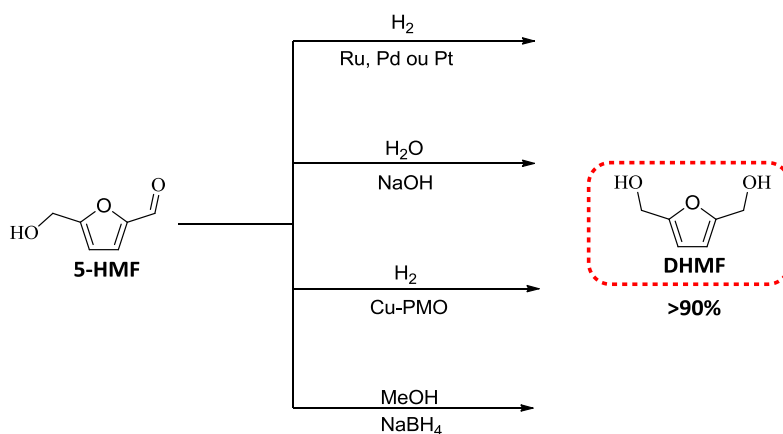
monômeros para a produção de polímeros bio-renováveis. Recentemente tem sido relatado o uso de dióis tais como o 2,5-diidroximetilfurano (DHMF) a partir de 5-HMF para a produção de poli(isocianato), poliuretanas lineares, poli(acrilonitrila) e poliéteres (**Esquema 8**).⁶⁴



Esquema 8. Formação de polímeros a partir de DHMF

Nesse contexto, muitos trabalhos foram descritos na literatura para a produção de DHMF usando 5-HMF como precursor. Dumesic e colaboradores mostraram a preparação de DHMF em 90% de rendimento a partir da hidrogenação do 5-HMF utilizando catalisador de rutênio suportado em alumina.⁶⁵ Afonso e colaboradores relataram um método eficiente para produção de DHMF usando NaOH *via* reação de

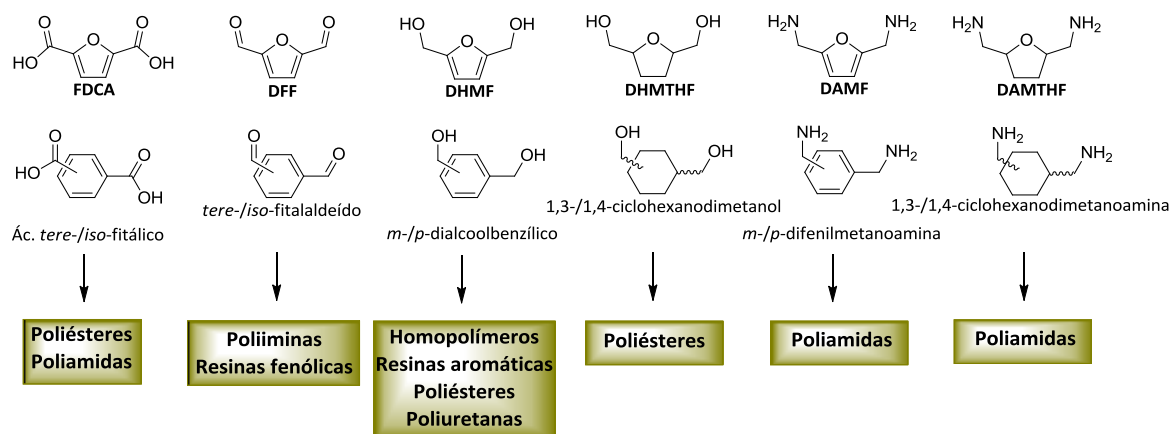
Cannizzaro.⁶⁶ Barta e colaboradores utilizaram um catalisador de oxido metálico (PMO) dopado com cobre e pequenas quantidades de rutênio para viabilizar a hidrogenação de 5-HMF para DHMF com 99% de seletividade.⁶⁷ Bel e colaboradores utilizaram NaBH_4 como agente redutor, apresentando uma metodologia com 93% de rendimento para o DHMF⁶⁸ (**Esquema 9**).



Esquema 9. Recentes metodologias sintéticas para preparação do DHMF a partir de 5-HMF

Além dos monômeros obtidos a partir de 5-HMF aqui apresentados (FDCA e DHMF), outros monômeros são descritos para produção de polímeros verdes. Assim, o **Esquema 10** traz os principais monômeros

que podem ser obtidos a partir de 5-HMF e os respectivos análogos usados atualmente na indústria petroquímica para produção de polímeros.



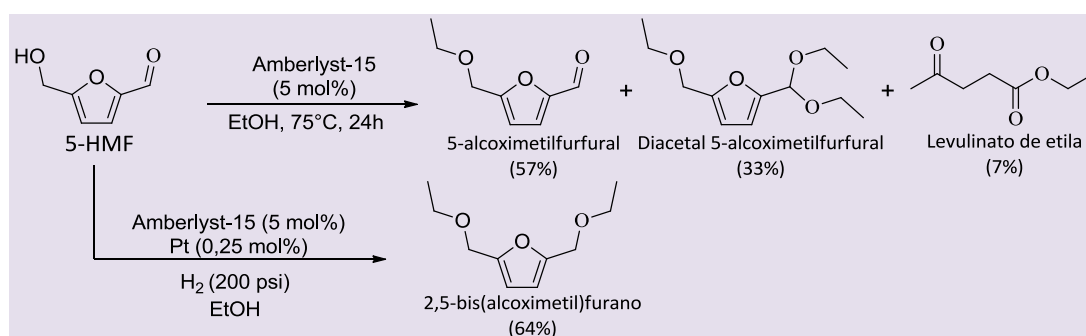
Esquema 10. Monômeros obtidos a partir de 5-HMF e os análogos utilizados na produção de polímeros pela indústria petroquímica⁶⁴

3.2. Combustíveis líquidos a partir de 5-HMF.

3.2.1 Potenciais moléculas para produção de combustíveis líquidos a partir de 5-HMF

Inicialmente, a eterificação do 5-HMF para o éter 5-alcoximetilfurfural e a hidrogenólise do mesmo para formação do dimetilfurano (DMF) havia sido proposto como metodologia para formação de moléculas com potencial para serem aplicadas como combustíveis líquidos de transporte. Essas moléculas (DMF e 5-alcoximetilfurfural) foram propostas como bons candidatos para

combustíveis líquidos uma vez que possuem alto poder calorífico, alta octanagem e baixa absorção de umidade. Assim, muitas metodologias foram descritas na literatura para produção dessas moléculas. Bell e colaboradores usando catalisadores sólidos tais como Amberlyst-15 e Dowex DR2030, mostraram a síntese de 5-alcoximetilfurfural (57%), diacetal 5-alcoximetilfurfural (33%) e o levulinato de etila (7%) na presença de álcoois com papel duplo de solvente reacional e reagente.⁶⁸ Os autores também efetuaram a hidrogenação do 5-HMF catalisada por Pt ou Pt/Sn suportado em Al_2O_3 para produção de 2,5-bis(alcoximetil)furano em 64% de rendimento (**Esquema 11**).



Esquema 11. Formação de éteres a partir de 5-HMF como potenciais moléculas para produção de biocombustíveis

Guney e Kraus empregaram um sistema binário utilizando líquidos iônicos SO_3H -

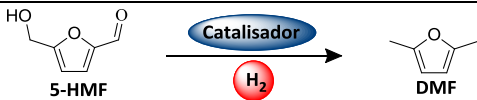
funcionalizados em hexano para produção de éteres de 5-alcoximetilfurfural.⁶⁹ Nesse

estudo, os autores demonstram que o sistema de solvente pode ser reciclado em até 5 vezes sem comprometer a seletividade e o rendimento de até 50% para os éteres. Glicose também foi utilizada para produção éteres de 5-HMF por Tsapatsis e colaboradores.⁷⁰ Os autores utilizam uma combinação de ácido de Lewis (zeólita Sn-beta) e de Bronsted (Amberlyst-131) a fim de viabilizar a isomerização da glicose para frutose e subsequente desidratação para os éteres desejados em até 31% de rendimento.

Na preparação de DMF, catalisadores metálicos tais como Cu, Ru e Pd são utilizados para hidrogenação de 5-HMF. Dentre os metais, cobre tem sido o metal de escolha devido à coordenação preferencial com a

ligação C-O ao invés da ligação C-C, o qual favorece a hidrogenólise da ligação C-O e minimiza a hidrogenação aromática.⁷¹ Dessa forma, numerosos estudos vem utilizando catalisadores baseados em Cu para preparação de DMF a partir de 5-HMF. Li e colaboradores efetuaram a síntese de DMF a partir da hidrogenação seletiva do 5-HMF utilizando catalisador de Cu-ZnO derivado de minerais tais como malaquita, rosasita e auricalcita.⁷² Como resultados, os autores apresentam uma conversão de 99,9% para reação de hidrogenólise/hidrogenação do 5-HMF e um rendimento final de 91% para DMF. A **Tabela 2** resume os recentes estudos envolvendo a conversão de 5-HMF para DMF.

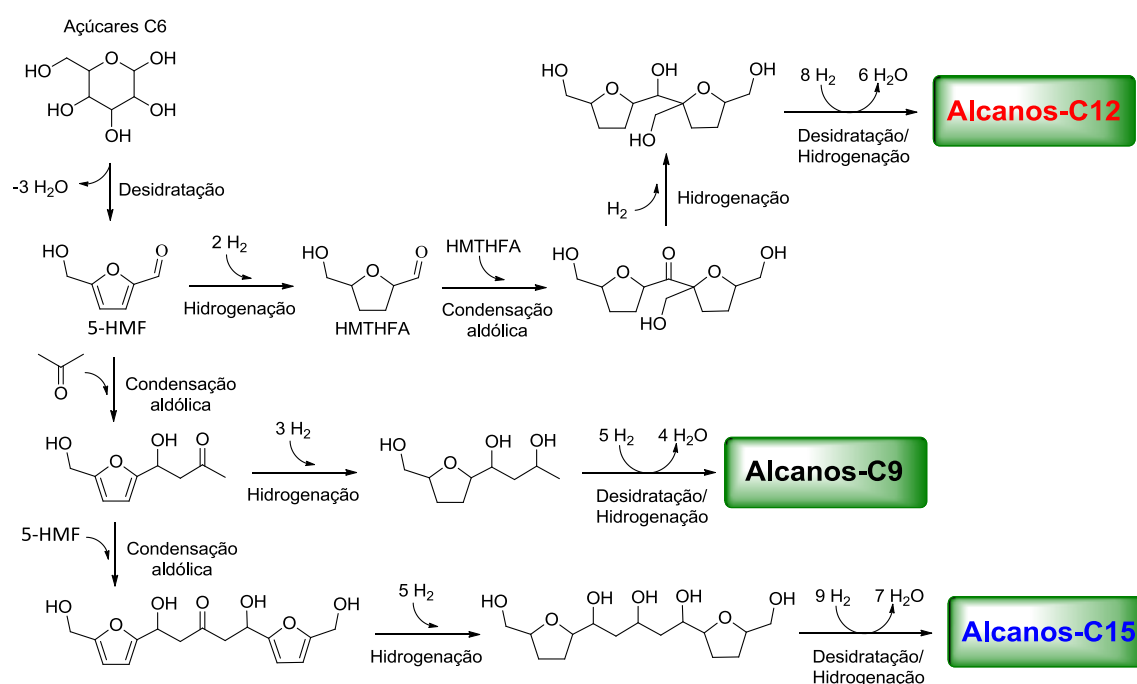
Tabela 2. Hidrogenólise/hidrogenação seletiva do 5-HMF para DMF em vários sistemas catalíticos⁷³

							
Entrada	Fonte de H ₂	Solvente	Catalisador	Temp. (°C)	Tempo (h)	Conversão (5-HMF%)	Rendimento (DMF%)
1	H ₂	1-butanol	CuCrO ₄	10	220	100	61
2	H ₂	1-butanol	CuRu/C	10	220	100	71
3	H ₂	1-butanol	CuRu/C	10	220	-	49
4	H ₂	1-butanol	Ru/C	1.5	260	99,8	60,3
5	H ₂	1-butanol	PtCo@HCS	2	180	100	98
6	H ₂	THF	Ru/C	2	200	100	94,7
7	H ₂	THF	Ni-W ₂ C/AC	3	180	100	96
8	H ₂	THF	PdAu/C	6	60	100	96
9	H ₂	THF	Ru/Co ₃ O ₄	24	130	100	93,4
10	H ₂	CO ₂ /H ₂ O	Pd/C	2	80	100	100
11	H ₂	[EMIM]Cl	Pd/C	1	120	47	15
12	H ₂	1,4-Dioxano	Ni-Raney	15	180	100	88,5
13	Ác. fórm.	THF	Pd/C/H ₂ SO ₄	15	70	100	95
14	Ác. fórm.	THF	Pd/C/H ₂ SO ₄	2/15	150/70	-	51
15	Ác. Fórm.	THF	Ru/C//H ₂ SO ₄	2/15	150/75	-	30
16	Metanol	Metanol	Cu-PMO	0.75	300	100	34
17	<i>i</i> -propanol	<i>i</i> -propanol	Ru/C	6	190	100	8
18	<i>i</i> -propanol	<i>i</i> -propanol	Pd/Fe ₂ O ₃	-	180	100	72
19	H ₂ O	H ₂ SO _{4(aq)}	Eletrodo de Cu	-	t.a	-	61

3.2.2. Alcanos líquidos a partir de 5-HMF e derivados

O trabalho mais marcante envolvendo a formação de alcanos líquidos a partir de 5-HMF foi o estudo publicado na revista *Science* em 2005 pelo grupo do Prof. James A. Dumesic da Universidade de Wisconsin-Madison nos Estados Unidos.⁷⁴ Nesse trabalho, alcanos líquidos com um número de átomos de carbono variando entre C9 a C15 foram seletivamente produzidos a partir de

açúcares C6 presentes na biomassa. Neste processo, acetona é utilizada tanto como solvente quanto reagente reacional e os carboidratos presentes na biomassa são desidratados em meio ácido para formação de 5-HMF. No passo seguinte, uma condensação aldólica em catalise ácida heterogênea é realizada a fim de formar moléculas orgânicas maiores. Por fim, tais moléculas são então convertidas em alcanos pela reação de desidratação/hidrogenação utilizando catalisadores metálicos bifuncionais (**Esquema 12**).



Esquema 12. Etapas reacionais para conversão de açúcares C6 em alcanos líquidos. Adaptada do trabalho de Dumesic e colaboradores⁷⁴

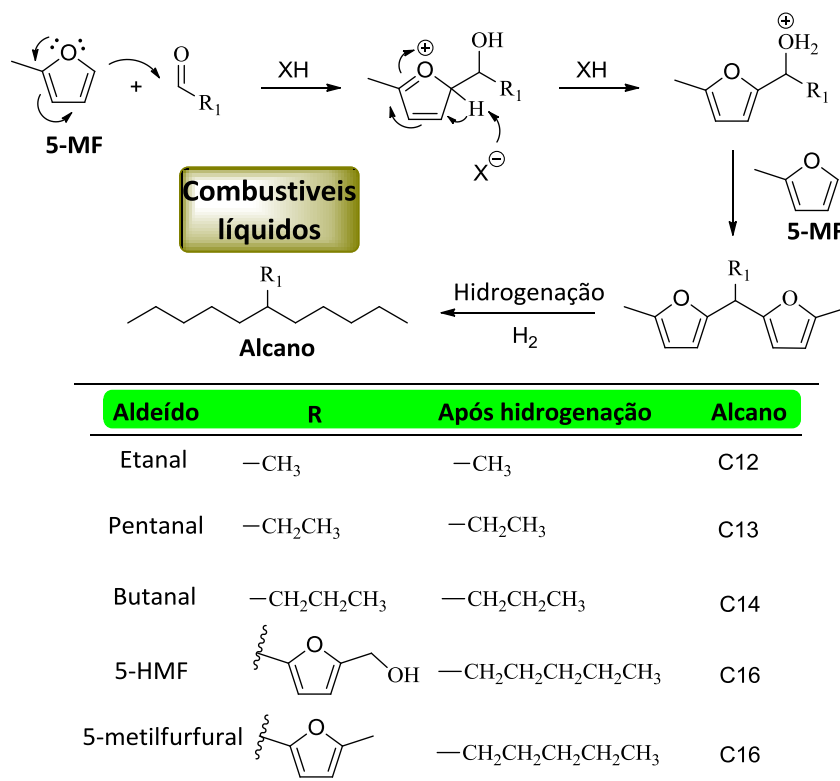
Destaca-se que nessa metodologia, o uso de acetona em uma relação 1:1 com o 5-HMF conduz a formação preferencial dos alcanos-C9, enquanto que uma relação 2:1 (acetona/5-HMF) leva a formação preferencial dos alcanos-C12 e C15. Os autores descrevem que esses alcanos líquidos são apropriados em peso molecular e grau de octanagem para serem usados como dopantes em combustíveis de transporte. Do ponto de vista ambiental, esses alcanos contêm 90% de energia oriunda dos

carboidratos, o que traz benefícios para o processo.

Recentes estudos vêm demonstrando a mesma estratégia adotada pelo grupo do Prof. Dumesic (combustíveis baseados em furanos) para produção de combustíveis líquidos. O grupo do Prof. Avelino Corma da Universidade de Valência na Espanha é um dos grupos mais ativos nessa área, tendo publicado uma série de excelentes artigos e patentes para produção de combustíveis líquidos (diesel de alta qualidade) a partir da

biomassa. Nesse contexto, resumidamente seus trabalhos envolvem a preparação de alcanos-C12 e C16 a partir da reação entre aldeídos (butanal, 5-HMF e 5-metilfurfural) e

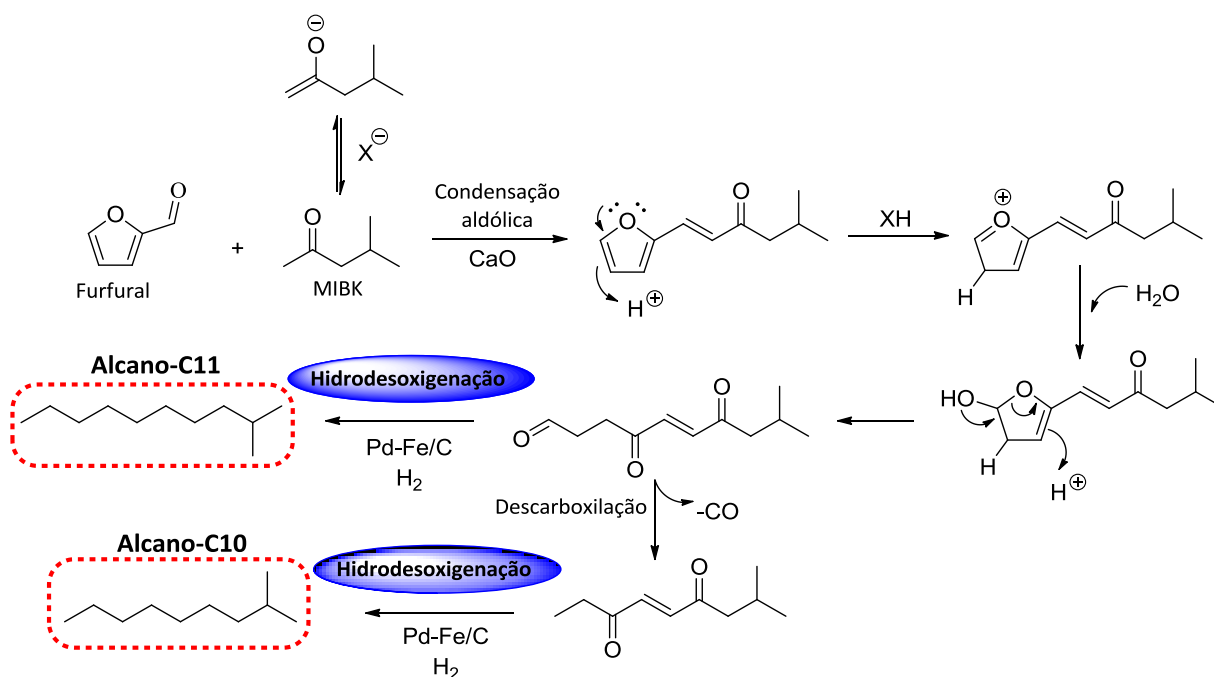
o 5-metilfurano (5-MF).⁷⁵ O **Esquema 13** mostra o processo reacional para preparação de alcanos-C12 e C16.



Esquema 13. Mecanismo geral para produção de combustíveis líquidos (alcanos-C12 a C16) a partir de compostos oriundos de biomassa

Em um dos estudos reportados pelo grupo do Prof. Corma, foi relatado a formação de 5-metilfurfural em duas etapas com rendimentos de 80% e 77% a partir da celulose e palha de milho (calculado a partir da quantidade de hexoses presente na biomassa), respectivamente.⁷⁵ Para o processo de obtenção dos alcanos, um rendimento médio de 80% é obtido para as diferentes fontes de aldeído. Além dos

aldeídos, cetonas também têm sido empregadas nesses estudos, apresentando rendimentos similares aos obtidos para os aldeídos. Tao e colaboradores mostraram a produção de alcanos-C10 e C11 a partir da condensação aldólica da metil isobutil cetona (MIBK) e o furfural, seguida da hidrodesoxigenação *one-pot* para formação de alcanos ramificados (**Esquema 14**).⁷⁶



Esquema 14. Etapas mecanísticas para produção de alcanos-C9 e C10 a partir da condensação aldólica entre o furfural e o MIBK

No estudo demonstrado anteriormente, o rendimento para reação de condensação aldólica é de 95%, enquanto que para a formação dos alcanos líquidos é de 90%. Devido ao caráter líquido das espécies envolvidas no meio reacional, a reação procede sem o uso de solventes, trazendo vantagens para o processo reacional do ponto de vista ambiental. Além do trabalho apresentado aqui, o grupo do Prof. Zhang Tao do Instituto de Química de Dalian (China) também tem desenvolvido novas metodologias para produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa. Entre os trabalhos podemos citar: i) produção de alcanos e cicloalcanos a partir de 2-metilfurano e ciclopentenona;^{77a} ii) produção de alcanos-C2 a C10 a partir de furfural e cetonas;^{77b} iii) produção de alcanos a partir de 2-metilfurano e óxido de mesitila;^{77c} iv) produção de alcanos-C10 e C11 a partir de xilose e MIBK^{77d} e v) produção de alcanos a partir da hidrogenação de furanos sobre Ni/H₂.^{77e}

A obtenção de derivados de furano, tais como 5-HMF, DMF e 5-metilfurfural a partir

de biomassa, de modo geral, apresenta uma alternativa viável como plataforma química para obtenção de combustíveis líquidos de transporte, ou melhor, biocombustíveis. Ressalta-se que os inúmeros trabalhos descritos na literatura sobre tais processos são de extrema importância para alcanarmos metodologias mais eficientes para a substituição dos combustíveis derivados de recursos fósseis.

4. Conclusões

O 5-HMF apresenta-se como uma plataforma química promissora oriunda de biomassa para produção de compostos químicos de alto valor agregado. Em particular, a produção de polímeros biorenováveis a partir de derivados de 5-HMF, tais como os monômeros de polimerização FDCA, DHMF e DFF, surgem como uma abordagem atrativa e interessante para produção e substituição de polímeros comumente obtidos a partir de recursos fósseis. Conforme destacado neste texto,

muitos polímeros obtidos a partir de derivados de 5-HMF já foram descritos na literatura. Em particular, o uso de FDCA para produção do PEF apresenta um grande potencial para substituição do PET. Em complemento, ativos esforços foram feitos para fornecer metodologias para produção de combustíveis líquidos de transporte. Dentre as metodologias, destaca-se que a produção de alcanos com alto peso molecular (>C10) por intermédio de reações de condensação aldólica e hidredesoxigenação de derivados de 5-HMF, tais como o 2-metilfurano, o furfural e o DMF, surge como uma promissora e atrativa metodologia para produção de combustíveis líquidos.

Vale ressaltar que o passo mais importante para o desenvolvimento de biocombustíveis e biopolímeros a partir de 5-HMF está no fornecimento de metodologias de baixo custo para produção desse importante bloco construtor. Até o presente momento não existe produção industrial de 5-HMF devido aos altos custos do processo, que envolve exaustivas etapas de purificação, e alto custo dos carboidratos C6. Além disso, dependendo do carboidrato de partida, baixa conversão, seletividade e rendimento são observados para o 5-HMF, o que demanda custos adicionais para extração e purificação do produto. Nesse contexto, o uso de substratos de baixo custo tais como resíduos industriais (bagaço de cana, palha de arroz e de trigo e aparas de madeiras) ricos em açúcares C6 apresentam-se como uma alternativa promissora para a diminuição de custos de produção para o 5-HMF. Finalmente, diversos fatores tais como o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, a avaliação do solvente reacional, do tipo de sistema abordado (monofásico ou bifásico) e do regime de produção (batelada ou fluxo contínuo), devem ser precisamente avaliados a fim de diminuir custos do processo reacional.

Referências Bibliográficas

- ¹ Vitousek, P. M.; Mooney, H. A.; Lubchenco, J.; Melillo, J. M. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science* **1997**, 277, 494. [CrossRef]
- ² Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4044. [CrossRef] [PubMed]
- ³ Perlack, R. D.; Wright, L. L.; Turhollow, A. F.; Graham, R. L.; Stokes, B. J.; Erbach, D. C. U. S. Department of Energy, Biomass as Feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply, 2005. [Link]
- ⁴ European Parliament and the Council, Directive 2009/28/EC, 2009. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj>>. Acesso em: 20 agosto 2016.
- ⁵ Câmara dos deputados. Comissão aprova incentivo ao uso de biomassa como fonte de energia, **2016**. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/INDUSTRIA-E-COMERCIO/502839-COMISSAO-APROVA-INCENTIVO-AO-USO-DE-BIOMASSA-COMO-FONTE-DE-ENERGIA.html>>. Acesso em: 10 agosto 2016.
- ⁶ a) Sheldon, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry* **2014**, 16, 950. [CrossRef] b) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry* **2010**, 12, 539. [CrossRef] c) Jang, Y.-S.; Kim, B.; Shin, J. H.; Choi, Y. J.; Choi, S.; Song, C. W.; Lee, J.; Park, H. G.; Lee, S. Y. Bio-Based Production of C2-C6 Platform Chemicals. *Biotechnology and Bioengineering* **2012**, 109, 2437. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Wang, T.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry* **2014**, 16, 548. [CrossRef]

- ⁸ Werpy, T.; Petersen, G. TopValue Added Chemicals from Biomass. Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, U. S. D. o. Energy, 2004. [CrossRef]
- ⁹ Newth, F. H. The formation of furan compounds from hexoses. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1951**, *6*, 83. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ a) Royal Australian Chemical Institute. *Reviews of Pure and Applied Chemistry* **1964**, *11*, 161; b) Feather, M. S.; Harris, J. F. Dehydration reactions of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1973**, *28*, 161. [CrossRef]
- ¹¹ a) Kuster, B. F. M.; van der Baan, H. S. The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of d-fructose. *Carbohydrate Research* **1977**, *54*, 165; [CrossRef] b) Kuster, B. F. M. The influence of water concentration on the dehydration of d-fructose. *Carbohydrate Research* **1977**, *54*, 177; [CrossRef] c) Kuster, B. F. M.; Temmink, H. M. G. The influence of pH and weak-acid anions on the dehydration of d-fructose. *Carbohydrate Research* **1977**, *54*, 185. [CrossRef]
- ¹² Mednick, M. L. The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 398. [CrossRef]
- ¹³ Snyder, F. H. Preparation of hydroxymethylfurfural from cellulosic materials. *U.S. Patent*, 2,851,468, **1958**. (US2851468 A)
- ¹⁴ Van Putten, R.-J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres H. J.; de Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 1499. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Patil, S. K. R.; Lund, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 4745. [CrossRef]
- ¹⁶ Zandvoort, I.; Koers, E. J.; Weingarh, M.; Bruijninx, P. C. A.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M. Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4383. [CrossRef]
- ¹⁷ Kuster, B. F. M.; van der Steen, H. J. C. Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural Part I. Dehydration of Fructose in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Starch* **1977**, *29*, 99. [CrossRef]
- ¹⁸ Kuster, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch* **1990**, *42*, 314. [CrossRef]
- ¹⁹ a) Aida, T. M.; Tajima, K.; Watanabe, M.; Saito, Y.; Kuroda, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Smith, R. L.; Arai, K. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *42*, 110; [CrossRef] b) Seri, K.; Inoue, Y.; Ishida, H. Catalytic activity of lanthanide(III) ions for the dehydration of hexose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2001**, *74*, 1145; [CrossRef] c) Hansen, T. S.; Woodley, J. M.; Riisager, A. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose. *Carbohydrate Research* **2009**, *344*, 2568. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ a) Watanabe, M.; Aizawa Y.; Iida, T.; Aida, T. M.; Levy, C.; Sue K.; Inomata, H. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. *Carbohydrate Research* **2005**, *340*, 1925; [CrossRef] [PubMed] b) Aida, T. M.; Sato, Y.; Watanabe, M.; Tajima, K.; Nonaka, T.; Hattori H.; Arai, K. J. Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* **2007**, *40*, 381; [CrossRef] c) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2244; [CrossRef] d) Jing, Q.; Lü, X. Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, *16*, 890; [CrossRef] e) Chareonlimkun, A.; Champreda, V.; Shotipruk A.; Laosiripojana N. Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water

(HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts. *Fuel* **2010**, *89*, 2873. [CrossRef]

²¹ a) Wu, S.; Fan, H.; Xie, Y.; Cheng, Y.; Wang, Q.; Zhang, Z.; Han, B. Effect of CO₂ on conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and propylene oxide to 1,2-propanediol in water. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1215; [CrossRef] b) Ehara, K.; Saka, S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments. *Journal of Wood Science* **2005**, *51*, 148; [CrossRef] c) Sasaki, M.; Fang, Z.; Fukushima, Y.; Adschiri T.; Arai, K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 2883; [CrossRef] d) Yin, S.; Pan Y.; Tan, Z. Hydrothermal conversion of cellulose 5-hydroxymethylfurfural. *International Journal of Green Energy* **2011**, *8*, 234. [CrossRef]

²² Ranoux, A.; Djanashvili, K.; Arends I. W. C. E.; Hanefeld, U. 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Hexoses Is Autocatalytic. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 760. [CrossRef]

²³ a) Rapp, K. M.. United States patent US4740605 A. **1988**; b) Souza, R. L.; Yu, H.; Rataboul, F.; Essayem, N. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges* **2012**, *3*, 212. [CrossRef] c) Haworth, W. N.; Wiggins L. F. Great Britain patent GB600871A. **1948**.

²⁴ De, S.; Dutta S. Saha, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2859. [CrossRef]

²⁵ a) Chareonlimkun, A.; Champreda, V.; Shotipruk A.; Laosiripojana, N. Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4179; [CrossRef] b) Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; Kondo, J. N.; Hayashi S.; Hara, M. Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*,

4224; [CrossRef] [PubMed] c) Dutta, S.; De, S.; Patra, A. K.; Sasidharan, M.; Bhaumik, A.; Saha, B. Microwave assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *409*, 133; [CrossRef] d) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L., Jr. Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1771. [CrossRef]

²⁶ Benvenuti, F.; Carlini, C.; Patrono, P.; Raspolli, G. A. M.; Sbrana, G.; Massucci, M. A.; Galli, P. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *193*, 147. [CrossRef]

²⁷ Carlini, C.; Patrono, P.; Raspolli, G. A. M.; Sbrana, G. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *275*, 111. [CrossRef]

²⁸ a) Mukherjee, A.; Dumont, M.-J.; Raghavan, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass & Bioenergy* **2015**, *72*, 143; [CrossRef] b) Wang, T.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. Catalytic dehydration of C₆ carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 548. [CrossRef]

²⁹ Liu, B.; Zhang, Z.; Huang, K. Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural from fructose. *Cellulose* **2013**, *20*, 2081. [CrossRef]

³⁰ Tian, G.; Tong, X.; Cheng, Y.; Xue, S. Tin-catalyzed efficient conversion of carbohydrates for the production of 5-hydroxymethylfurfural in the presence of quaternary ammonium salts. *Carbohydrate Research* **2013**, *370*, 33. [CrossRef] [PubMed]

³¹ Hu, X.; Wu, L.; Wang, Y.; Mourant, D.; Lievens, C.; Gunawan, R.; Li, C. Z. Mediating acid-catalyzed conversion of levoglucosan

into platform chemicals with various solvents. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 3087. [CrossRef]

³² Sampath, G.; Kannan, S. Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural: Remarkable solvent influence on recyclability of Amberlyst-15 catalyst and regeneration studies. *Catalysis Communications* **2013**, *37*, 41. [CrossRef]

³³ Chen, J.; Li, K.; Chen, L.; Liu, R.; Huang, X.; Ye, D. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by recyclable sulfonic acid-functionalized metal-organic frameworks. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 2490. [CrossRef]

³⁴ Lee, Y.-Y.; Wu, K. C. Conversion and kinetics study of fructose-to-5-hydroxymethylfurfural (HMF) using sulfonic and ionic liquid groups bi-functionalized mesoporous silica nanoparticles as recyclable solid catalysts in DMSO systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 13914. [CrossRef] [PubMed]

³⁵ Ngee, E. L. S.; Gao, Y.; Chen, X.; Lee, T. M.; Hu, Z.; Zhao, D.; Yan, N. Sulfated Mesoporous Niobium Oxide Catalyzed 5-Hydroxymethylfurfural Formation from Sugars. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 14225. [CrossRef]

³⁶ Rasrendra, C. B.; Soetedio, J. N. M.; Makertihartha, I. G. B. N.; Adisasmito, S.; Heeres, H. J. The Catalytic Conversion of d-Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in DMSO Using Metal Salts. *Topics in Catalysis* **2012**, *55*, 543. [CrossRef]

³⁷ Yang, Y.; Liu, W.; Wang, N.; Wang, H.; Song, Z.; Li, W. Effect of organic solvent and Brønsted acid on 5-hydroxymethylfurfural preparation from glucose over CrCl₃. *RSC Advances* **2015**, *5*, 27805. [CrossRef]

³⁸ Kılıç, E.; Yilmaz, S. Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural over Sulfated TiO₂-SiO₂, Ti-SBA-15, ZrO₂, SiO₂, and Activated Carbon Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 5220. [CrossRef]

³⁹ Chermahini, A. N.; Shahangi, F.; Dabbagha, H. A.; Sarajia, M. Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose using a spherically fibrous KCC-1 silica catalyst. *RSC Advances* **2016**, *6*, 33804. [CrossRef]

⁴⁰ Samir, H. M.; Stavros, C.; Dionisios, G. V. Understanding solvent effects in the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a molecular dynamics investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 2637. [CrossRef] [PubMed]

⁴¹ Tsilomelekis, G.; Josephson, T. R.; Nikolakis, V.; Caratzoulas, S. Origin of 5-Hydroxymethylfurfural Stability in Water/Dimethyl Sulfoxide Mixtures. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 117. [CrossRef] [PubMed]

⁴² Brown, D. W.; Floyd, A. J.; Kinsman, R. G.; Roshan-Ali, Y. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1982**, *32*, 920. [CrossRef]

⁴³ Liu, J.; Tang, Y.; Wua, K.; Bi, C.; Cui, Q. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol. *Carbohydrate Research* **2012**, *350*, 20. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁴ Benoit, M.; Brissonnet, Y.; Guélou, E.; Vigier, K. O.; Barrault, J.; Jérôme, F. Acid-Catalyzed Dehydration of Fructose and Inulin with Glycerol or Glycerol Carbonate as Renewably Sourced Co-Solvent. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1304. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁵ Lai, L.; Zhang, Y. The Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose in Isopropyl Alcohol: A Green and Efficient System. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1745. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁶ Aellig, C.; Hermans, I. Continuous D-Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural Under Mild Conditions. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1737. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁷ Wang, L.; Wang, H.; Liu, F.; Zheng, A.; Zhang, J.; Sun, Q.; Lewis, J. P.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. Selective Catalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Adjusting Catalyst Wettability. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 402. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁸ Tucker, M. H.; Crisci, A. J.; Wigington, B. N.; Phadke, N.; Alamillo, R.; Zhang, J.; Scott, S. L.; Dumesic, J. A. Acid-Functionalized SBA-15-Type Periodic Mesoporous Organosilicas and Their Use in the Continuous Production of 5-

- Hydroxymethylfurfural. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1865. [CrossRef]
- ⁴⁹ Jeong, G-Y.; Singh, A. K.; Sharma, S.; Gyak, K. W.; Maurya R. A.; Kim, D-P. One-flow syntheses of diverse heterocyclic furan chemicals directly from fructose via tandem transformation platform. *NPG Asia Materials* **2015**, *7*, 8. [CrossRef]
- ⁵⁰ Pedersen, A. T.; Ringborg, R.; Grotkjær, T.; Pedersen, S. J.; Woodley, M. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose-fructose mixtures. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *273*, 455. [CrossRef]
- ⁵¹ a) Simeonov, S. P.; Afonso, C. A. M. Batch and Flow Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Fructose as a Bioplatfrom Intermediate: An Experiment for the Organic or Analytical Laboratory. *Journal of Chemical Education* **2013**, *90*, 1373; [CrossRef] b) Simeonov, S. P.; Coelho J. A. S.; Afonso, C. A. M. An integrated approach for the production and isolation of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1388. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵² Roman-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 297. [CrossRef]
- ⁵³ Gomes, F. N. D. C.; Pereira, L. R.; Ribeiro, N. F. P. And Souza, M. M. V. M.. Production Of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Via Fructose Dehydration: Effect Of Solvent And Salting-Out. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2015**, *32*, 119. [CrossRef]
- ⁵⁴ Tan, T. C.; Aravinth, S. Liquid-liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system-effects of sodium (potassium) chloride and correlations. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *163*, 243. [CrossRef]
- ⁵⁵ a) Liu, F.; Sivonthaman, S.; Tan, Z. Solvent Extraction of 5-Hmf from Simulated Hydrothermal Conversion Product. *Sustainable Environment Research* **2014**, *24*, 149; [CrossRef] b) Hansen, T. S.; Mielby, J.; Riisager, A. Synergy of Boric Acid and Added Salts in the Catalytic Dehydration of Hexoses to 5- Hydroxymethylfurfural in Water. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 109; [CrossRef] c) Wrigstedt, P.; Keskivali, J.; Leskela, M.; Repo, T. The Role of Salts and Brønsted Acids in Lewis Acid-Catalyzed Aqueous-Phase Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 501; [CrossRef] e) Mohammad, S.; Held, C.; Altuntepe, E.; Köse, T.; Sadowski, G. Influence of Salts on the Partitioning of 5- Hydroxymethylfurfural in Water/MIBK. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 3797. [CrossRef]
- ⁵⁶ Gandini, A.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal, N. C.; Sousa, A. F.; Gomes, M. The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 295. [CrossRef]
- ⁵⁷ Miura, T.; Kakinuma, H.; Kawano T.; Matsuhisa, H. U.S Patent US-7411078. **2008**.
- ⁵⁸ McKenna, S. M.; Leimkühler, S.; Herter, S.; Turner, N. J.; Carnell, A. J. Enzyme cascade reactions: synthesis of furandicarboxylic acid (FDCA) and carboxylic acids using oxidases in tandem. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 3271. [CrossRef]
- ⁵⁹ Wang, T.; Noltea, M. W.; Shanks, B. H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 548. [CrossRef]
- ⁶⁰ Casanova, O., Iborra, S. Corma, A. Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶¹ Gorbanev, Y. Y.; Klitgaard, S. K.; Woodley, J. M.; Christensen, C. H.; Riisager, A. Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 672. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶² Pasini, T.; Piccinini, M.; Blosi, M.; Bonelli, R.; Albonetti, S.; Dimitratos, N. Lopez-Sanchez, J. A.; Sankar, M.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; Cavani, F. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2091. [CrossRef]

- ⁶³ Zhang, Z.; Deng, K. Recent Advances in the Catalytic Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Derivatives. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 6529. [CrossRef]
- ⁶⁴ Delidovich, I.; Hausoul, P. J. C.; Deng, L.; Pfützenreuter, R.; Rose, M.; Palkovits, R. Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1540. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁵ Alamillo, R.; Tucker, M.; Chia, M.; Pagan-Torres, Y.; Dumesic, J. The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1413. [CrossRef]
- ⁶⁶ Subbiah, S.; Simeonov, S. P.; Esperança, J. M. S. S.; Rebelo, L-P. N.; Afonso, C. A. M. Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) via Cannizzaro reaction. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2849. [CrossRef]
- ⁶⁷ 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] [PubMed]
- ⁶⁸ 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]
- ⁶⁹ Kraus, G. A.; Guney, T. A direct synthesis of 5-alkoxymethylfurfural ethers from fructose via sulfonic acid-functionalized ionic liquids. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1593. [CrossRef]
- ⁷⁰ Lew, C. M.; Rajabbeigi, N.; Tsapatsis, M. One-Pot Synthesis of 5-(Ethoxymethyl)furfural from Glucose Using Sn-BEA and Amberlyst Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 5364. [CrossRef]
- ⁷¹ Deutsch, K. L.; Shanks, B. H. Active species of copper chromite catalyst in C–O hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol. *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 235. [CrossRef]
- ⁷² Zhu, Y.; Kong, X.; Zheng, H.; Ding, G.; Zhu, Y.; Li, Y.-W. Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 4208. [CrossRef]
- ⁷³ Hu, L.; Lin, L.; Liu, S. Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 9969. [CrossRef]
- ⁷⁴ Huber, G. W.; Chheda, J. N.; Barrett, C. J.; Dumesic, J. A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science* **2005**, *308*, 1446. [CrossRef]
- ⁷⁵ Corma, A.; Torrea, O.; Renza, M. Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6328. [CrossRef]
- ⁷⁶ Yang, J.; Li, N.; Li, G.; Wang, W.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Solvent-Free Synthesis of C10 and C11 Branched Alkanes from Furfural and Methyl Isobutyl Ketone. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1149. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁷ a) Li, G.; Li, N.; Wang, X.; Sheng, X.; Li, S.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T.. Synthesis of Diesel or Jet Fuel Range Cycloalkanes with 2-Methylfuran and Cyclopentanone from Lignocellulose. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 5112; [CrossRef] b) Yang, J.; Li, N.; Li, S.; Wang, W.; Li, L.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and ketones from lignocellulose under solvent free conditions. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 4879; [CrossRef] c) Li, S.; Li, N.; Li, G.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T. Synthesis of diesel range alkanes with 2-methylfuran and mesityl oxide from lignocellulose. *Catalysis Today* **2014**, *234*, 91. [CrossRef] d) Pholjaroen, B.; Li, N.; Yang, J.; Li, G.; Wang, W.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T. Production of Renewable Jet Fuel Range

Branched Alkanes with Xylose and Methyl Isobutyl Ketone. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53, 13618; [CrossRef] e) Li, G.; Li, N.; Yang, J.; Li, L.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T.

Synthesis of renewable diesel range alkanes by hydrodeoxygenation of furans over Ni/H β under mild conditions. *Green Chemistry* **2014**, 16, 594. [CrossRef]