

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS MARTINS

Síntese e caracterização de óxidos mistos a base de  
estanho e nióbio para conversão da frutose em  
insumos químicos

Maceió -AL

2022

THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS MARTINS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Ciências na área de Química Inorgânica e subárea de concentração Catálise Heterogênea com linhas de pesquisa em catálise molecular e de superfície.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Maceió -AL

2022

---

*Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia- UFAL*

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- M386s Martins, Thatiane Veríssimo dos Santos.  
Síntese e caracterização de óxidos mistos a base de estanho e nióbio para conversão da frutose em insumos químicos / Thatiane Veríssimo dos Santos Martins. – 2022.  
124 f. : il., grafs., tabs. color.
- Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.  
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.
- Bibliografia: f. 99-114.  
Apêndices: f. 115-123.  
Anexos: f. 124.
1. Biomassa. 2. Frutose. 3. Métodos de síntese. 4. Catalisador. 5. Óxidos metálicos. I. Título.

CDU: 661.881:661.888

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

**Nome:** Thatiane Veríssimo dos Santos Martins

**Filiação:** José Antônio Veríssimo dos Santos e Rosicleide dos Santos Veríssimo

**Naturalidade:** Maceió, AL.

**Estado civil:** Casada.

**Nome em citações bibliográficas:** SANTOS, T. V.; DOS SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO; DOS SANTOS, THATIANE V.; DOS SANTOS, T. V.; DOS SANTOS, T.V.; V. DOS SANTOS, THATIANE; VERÍSSIMO DOS SANTOS, THATIANE; SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO DOS; MARTÍNS, THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS.

### **ENDEREÇO PROFISSIONAL**

Universidade Federal de Alagoas, Grupo de Catálise e Reatividade Química - GCAR.

Avenida Lourival Melo Mota

Bairro: Tabuleiro dos Martins

CEP: 57072900 - Maceió, AL - Brasil

Telefone: (82) 33203265

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

**2022** - Doutorado em ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, IQB, Brasil.

**2017** - Mestrado em ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, IQB, Brasil.

**2014** - Graduação em química licenciatura, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Brasil.

### **PRÊMIOS**

**2021**- Prêmio produtividade discente- Tin, molybdenum and tin-molybdenum oxides: Influence of Lewis and Bronsted acid sites on xylose conversion, VI Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2021**- Melhor trabalho na categoria Química Inorgânica- VI Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

**2019** - RSC Advances poster prize-Óxido de estanho e molibdênio: Correlação da combinação de ácidos de Lewis e Brønsted com o desempenho catalítico na conversão de xilose em insumos químicos, Brazilian congress on catalysis.

**2019** - Melhor trabalho apresentado na forma oral-BIMETALLIC NIOBIUM/TIN MODIFIED MESOPOROUS CATALYSTS APPLIED IN CONVERSION OF FRUCTOSE: CATALYTIC PERFORMANCE INTO CHEMICALS, V Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2019** - Prêmio Arrhenius, 20º Congresso Brasileiro de Catálise.

**2019** - Prêmio produtividade discente pelo trabalho: Study of Neat and Mixed Sn (IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching, V Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2019** - Painele premiado-INFLUENCE OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> ON PHOTOCATALYTIC CONVERSION OF GLUCOSE TO CHEMICAL INPUTS OF INDUSTRIAL INTEREST, V Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2018** - Melhor Dissertação do PPGQB-Avaliação dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> na conversão da frutose, IV Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2018** - Painele premiado-Heterogeneous Catalysis for the Conversion of Fructose to chemicals in aqueous media, IV Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia.

**2018** - Prêmio produtividade discente-Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion, IV Simpósio Nordeste de Pós-graduação em Química e Biotecnologia-PPGQB-UFAL.

**2016** - Apresentação de trabalho oral premiada, Síntese e avaliação de catalisadores heterogêneos: conversão da frutose, II Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

**2016** - Melhor pôster apresentado da área de Química inorgânica-Investigação do glicerol em monoacilgliceróis e diacilgliceróis pela rota de glicerólise, empregando complexos a base de Sn(IV), VII SBQ Nordeste (Desafios e Perspectivas da Química no Nordeste).

**2016** - Apresentação de trabalho oral premiada, Glicerólise do óleo de soja empregando catalisadores de estanho (IV) para obtenção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis para aplicação industrial, II Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

**2015** - Melhor trabalho apresentado na forma oral-Obtenção e quantificação de ésteres alquílicos via rota de transesterificação utilizando complexos a base de Sn(IV), I Simpósio Nordeste de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

**2013** - EXCELÊNCIA ACADÊMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

DOS SANTOS, THATIANE V.; DA SILVA AVELINO, DÉBORA OLÍMPIO; PRYSTON, DHARA B.A.; MENEGHETTI, MARIO R.; MENEGHETTI, SIMONI M.P. Tin, molybdenum and tin-molybdenum oxides: Influence of Lewis and Bronsted acid sites on xylose conversion. **CATALYSIS TODAY**, v. 6,7p. 660, 2021.

ASSIS, G.C.; SILVA, I.M.A.; DOS SANTOS, T.V.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. **JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY**, v. 407, p. 113035, 2021.

SILVA, EVELLYN PATRICIA SANTOS DA; SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO DOS; MENEGHETTI, SIMONI MARGARETI PLENTZ. Aplicação de óxidos de metais como catalisadores heterogêneos na isomerização da glicose em meio aquoso. **DIVERSITAS JOURNAL**, v. 6, p. 801-822, 2021.

GRIGOREV, MAXIM E.; MIKHAILOV, STEPAN P.; BYKOV, ALEXEY V.; TIAMINA, IRINA YU.; NIKOSHVILI, LINDA ZH.; SULMAN, MIKHAIL G.; VASILIEV, ALEXANDER L.; SIDOROV, ALEXANDER I.; DOS SANTOS, THATIANE V. ; MENEGHETTI, MARIO R. ; MENEGHETTI, SIMONI M. PLENTZ ; BRONSTEIN, LYUDMILA M. ; MATVEEVA, VALENTINA G. . Surface interactions with the metal oxide surface control Ru nanoparticle formation and catalytic performance. **COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS**, v. 610, p. 125722, 2021.

DA ROCHA, THIAGO RODRIGO; VERÍSSIMO DOS SANTOS, THATIANE; VIANA, RODRIGO DA SILVA; PLENTZ MENEGHETTI, SIMONI MARGARETI; BARBOSA, CINTYA D? ANGELES DO ESPÍRITO SANTO. Study of the morphological, structural and photophysical properties of dual emission europium-doped ZIF-8 particles. **OPTICAL MATERIALS**, v. 111, p. 110581, 2021.

DOS SANTOS, THATIANE V.; PRYSTON, DHARA B.A.; ASSIS, GEOVÂNIA C.; MENEGHETTI, MARIO R.; MENEGHETTI, SIMONI M.P. . Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **CATALYSIS TODAY**, v. 379, p. 62-69, 2021.

DE ASSIS, GEOVÂNIA C.; SILVA, IGOR M. A.; DOS SANTOS, TIAGO G. ; DOS SANTOS, THATIANE V. ; MENEGHETTI, MARIO R. ; MENEGHETTI, SIMONI M. P. . Photocatalytic processes for biomass conversion. **CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 11, p. 2354-2360, 2021.

DOS SANTOS, ANDERLÂNE BEZERRA; DO NASCIMENTO, JÚLIO CÉSAR; OLIVEIRA, ÍCARO MOTA; DOS SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO; BARBOSA, CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTOS. Resíduo de fruta cítrica como precursor de Carbon dots: um estudo de reprodutibilidade. **SCIENTIA PLENA**, v. 16, p. 1-9, 2020.

BRAINER, N.S.; DOS SANTOS, T.V.; D.E.S. BARBOSA, CINTYA; MENEGHETTI, S.M.P. Simple and fast ultrasound-assisted synthesis of Sn-MOFs and obtention of SnO<sub>2</sub>. **MATERIALS LETTERS**, v. 280, p. 128512, 2020.

L. BARBOSA, KLEDSON; DOS S. SILVA, JUMELICE; V. DOS SANTOS, THATIANE; R. DOS S. MALTA, VALÉRIA; S. R. DOS SANTOS-ROCHA, MARTHA; M. R. G. ALMEIDA, RENATA. Pre-treatment of steam explosion, chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse used for 2G Ethanol production. **REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA**, v. 12, p. 63-74, 2020.

DOS SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO; DOS SANTOS BRAINER, NÍVEA; DE AMORIN PRYSTON, DHARA BEATRIZ; DA SILVA AVELINO, DÉBORA OLIMPIO; DORNELAS, CAMILA BRAGA; MENEGHETTI, MARIO R.; MENEGHETTI, SIMONI M. PLENTZ. Study of Neat and Mixed Sn(IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching. **CATALYSIS LETTERS**, v. 149, p. 3132-3137, 2019.

DOS SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO; DA SILVA AVELINO, DÉBORA OLIMPIO; MENEGHETTI, MARIO ROBERTO; MENEGHETTI, SIMONI MARGARETI PLENTZ. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. **CATALYSIS COMMUNICATIONS**, v. 114, p. 120-123, 2018.

DA SILVA, MÔNICA ARAÚJO; DOS SANTOS, ANDERSON SELTON SILVA; DOS SANTOS, THATIANE VERÍSSIMO; MENEGHETTI, MARIO ROBERTO; MENEGHETTI, SIMONI MARGARETI PLENTZ. Organotin (IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 7, p. 5750-5757, 2017.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Thatiane Verissimo dos Santos Martins** intitulada: “**Síntese e caracterização de óxidos mistos a base de estanho e nióbio, para conversão de frutose em insumos químicos**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 28 de janeiro de 2022, às 14h, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
PPGQTB/EQ/UnB

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos  
PPGQ/UFPB

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo  
Barbosa  
PPGQB/IQB/UFAL



*Agradeço a Deus, que me iluminou durante esta caminhada.  
Aos meus pais José Antônio e Rosicleide, meu marido Luan Martins e meus avós Suzete (in memoriam), George (in memoriam), Augusto (in memoriam) e Maria por acreditarem e investirem em mim, obrigada por me mostrarem que não estou sozinha nesta jornada.*

## AGRADECIMENTOS

A muitos devo meus agradecimentos. Espero não cometer o erro de esquecer alguém, contudo se o fizer desde já minhas sinceras desculpas.

Inicialmente, gostaria de agradecer a minha família, em especial aos meus pais, José Antônio e Rosicleide, por todo amor, educação e incentivo. Aos meus avós Suzete (*in memoriam*), George (*in memoriam*), Augusto (*in memoriam*) e Maria que me ensinaram muito sobre dedicação e gratidão a vida. Ao meu companheiro Luan Martins minha eterna gratidão! Por estar presente em todos os momentos, por torcer por mim sempre, pela paciência nos momentos difíceis, pelo amor e por me mostrar que não será noite para sempre.

A Prof. Dr<sup>a</sup> Simoni Meneghetti pela orientação e disponibilidade em ajudar no desenvolvimento do trabalho. Foi uma honra e me orgulho da oportunidade de aprender com a senhora durante esses anos.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Catálise e Reatividade Química (GCaR), Dr. Ícaro Mota, Dr<sup>a</sup> Francielle Moura, Dr<sup>a</sup> Mônica Araújo, Dhara Pryston, Me. Débora Olímpio, Me. Abner Magalhães, Me. Jailton Junior, Dr. Cristian Giertyas, Dr<sup>a</sup> Débora Soares, Me. Marcos Antônio, Me. Geraldo Neto, Me. Claudia Calado, Me. Sara Moraes, Me. Lucas Araújo e Me Evellyn Patrícia, a pausa entre as análises sempre era melhor ao lado de vocês.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia pela paciência e pelos ensinamentos durante o meu doutoramento. E aos Professores Dr. Paulo Suarez (PPGQT/UNB), Dr<sup>a</sup> Ieda Garcia (PPGQ/UFPB) e Dr<sup>a</sup> Cintya D'Angeles (PPGQB/UFAL), que colaboraram neste trabalho com suas ideias.

Aos servidores do Instituto de Química e Biotecnologia, em especial ao Anderson por toda a ajuda durante os protocolos acadêmicos. Ao Instituto de Química e Biotecnologia de Maceió, que forneceu toda a infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

Aos amigos que fiz durante esses 10 anos de UFAL, com os quais compartilhei ótimos momentos. A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o período (Processo 88882.451994/2019-01).

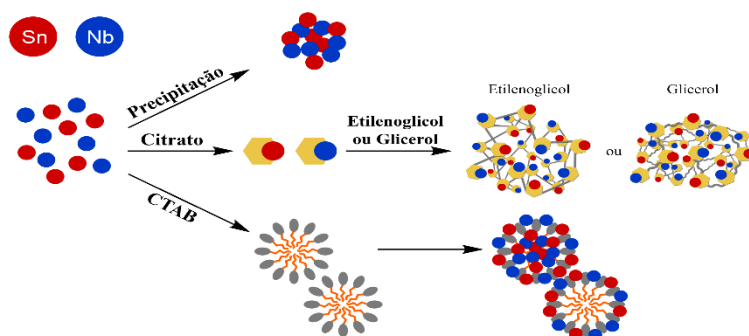
*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

***José de Alencar***

## Resumo

O desenvolvimento de sistemas catalíticos seletivos e eficiente na transformação de açúcares em produtos de interesse industrial têm sido amplamente estudados, com especial atenção aos catalisadores heterogêneos, devido as suas inúmeras vantagens. Neste trabalho, investigou-se uma série de óxidos mono e/ou bimetálicos a base de Sn e Nb que foram sintetizados pelos métodos de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB) e Pechini modificado (EG/G). As propriedades estruturais, texturais e ácido-base foram completamente caracterizadas. Dentre eles, os óxidos mistos (solução sólida) alcançaram conversões superiores aos observados para os óxidos puros ( $\text{SnO}_2$  (CPT)= 58,2%;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CPT)= 70,2%;  $\text{SnNb}$  (CPT)= 81,3%;  $\text{SnO}_2$  (CTAB)= 60,5%;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CTAB)=75,8%;  $\text{SnNb}$  (CTAB)= 93,4%;  $\text{SnO}_2$  (G) = 56,8%;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (G) = 59,6%;  $\text{SnNb}$  (G)= 75,7%;  $\text{SnO}_2$  (EG)= 48,3%;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  (EG)= 51,6%;  $\text{SnNb}$  (EG)= 78,5%). Esses resultados foram alcançados em 6 horas de reação. Os percentuais obtidos podem ser justificados devido ao equilíbrio entre os sítios ácidos de Lewis e Bronsted que é fundamental para tornar esses catalisadores mais versáteis para aplicações em processos de biorrefinaria. Além disso, os catalisadores mostram promissora seletividade a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Também foram realizados testes de reuso e lixiviação e com os dados obtidos podemos afirmar que esses sistemas são robustos, mantendo-se estável por quatro ciclos, sem modificações estruturais, o que denota que são promissores na transformação de carboidratos.



$\text{Nb}_2\text{O}_5$  (EG)= 51,6%;  $\text{SnNb}$  (EG)= 78,5%). Esses resultados foram alcançados em 6 horas de reação. Os percentuais obtidos podem ser justificados devido ao equilíbrio entre os sítios ácidos de Lewis e Bronsted que é fundamental para tornar esses catalisadores mais versáteis para aplicações em processos de biorrefinaria. Além disso, os catalisadores mostram promissora seletividade a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Também foram realizados testes de reuso e lixiviação e com os dados obtidos podemos afirmar que esses sistemas são robustos, mantendo-se estável por quatro ciclos, sem modificações estruturais, o que denota que são promissores na transformação de carboidratos.

**Palavras chaves: Biomassa, D- (-)-frutose, métodos de síntese, catalisadores heterogêneos e óxidos metálicos.**

dos Santos, T. V. **Synthesis and characterization of tin and niobium-based mixed oxides for the conversion of fructose into chemicals.** Thesis Defense Exam, Graduate Program in Chemistry and Biotechnology – PPGQB/UFAL, January 2022.

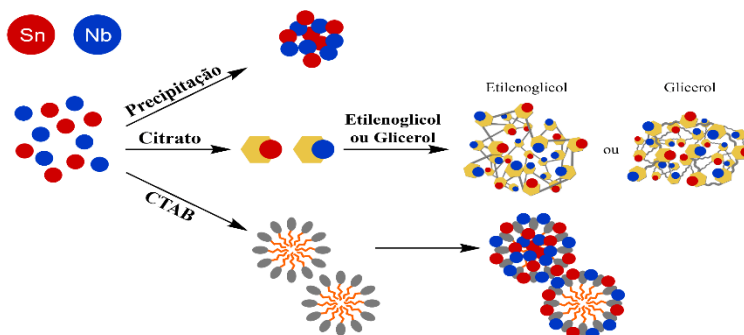
Advisor: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

---

## Abstract

The development of selective and efficient catalytic systems in the transformation of sugars into products of industrial interest have been widely studied, with special attention to heterogeneous catalysts, due to their numerous advantages. In this work, we investigated a series of mono- and/or bimetallic oxides based on Sn and Nb that were synthesized by co-precipitation methods, modeled by surfactant and modified Pechini. The structural, textural and acid-base properties were fully characterized. Among them, the mixed oxides achieved conversions higher than those observed for the pure oxides ( $\text{SnO}_2$  (CPT) = 58.2 %,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CPT) = 70.2 %,  $\text{SnNb}$  (CPT) = 81.3 %;  $\text{SnO}_2$  (CTAB) = 60.5%,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CTAB)=75.8%,  $\text{SnNb}$  (CTAB)=93.4%;  $\text{SnO}_2$  (G) = 56.8%,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (G) = 59.6 %,  $\text{SnNb}$  (G) = 75.7 %;  $\text{SnO}_2$  (EG) = 48.3 %,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (EG)=51.6 %,  $\text{SnNb}$  (EG)= 78.5%). These

results were achieved within 6 hours of reaction. The percentages obtained can be justified due to the balance between the Lewis and Bronsted acid sites, which is essential to make these catalysts more versatile for applications in biorefinery processes. Furthermore, the catalysts show promising selectivity to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). Reuse and leaching tests were also carried out and with the data obtained we can affirm that these systems are robust, remaining stable for four cycles, without structural modifications, which denotes that they are promising in the transformation of carbohydrates.



These results were achieved within 6 hours of reaction. The percentages obtained can be justified due to the balance between the Lewis and Bronsted acid sites, which is essential to make these catalysts more versatile for applications in biorefinery processes. Furthermore, the catalysts show promising selectivity to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). Reuse and leaching tests were also carried out and with the data obtained we can affirm that these systems are robust, remaining stable for four cycles, without structural modifications, which denotes that they are promising in the transformation of carbohydrates.

Key words: Biomass, D-(-) -fructose, synthesis methods, heterogeneous catalysts and metallic oxides

**Keywords: Biomass, Fructose, synthesis methods, Heterogeneous Catalysts and Metal Oxides**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Os principais componentes e estrutura da lignocelulose.	23
Figura 2 -	Representação das porcentagens referentes a biomassa lignocelulósica.	24
Figura 3 -	Número de publicações entre 1995-2022 (as publicações foram obtidas pela da plataforma <i>Web of science</i> ) nos campos de (a) <i>conversion of biomass</i> , (b) <i>biomass and catalyst</i> e (c) <i>metal oxides applied in the conversion of biomass</i> .	25
Figura 4 -	Esquema representativo dos produtos obtidos a partir de componentes da celulose e hemicelulose.	26
Figura 5 -	Reações na transformação da frutose em produtos e subprodutos	27
Figura 6 -	Mecanismo de isomerização da glicose em frutose catalisada por aminas proposta por Carraher et al., 2015.	28
Figura 7 -	Mecanismo de formação do 5-HMF.	29
Figura 8 -	Mecanismo de formação do ácido levulínico em meio ácido.	30
Figura 9 -	Esquema de formação do ácido láctico.	31
Figura 10 -	Esquema de formação do ácido acético e fórmico.	31
Figura 11 -	Plataformas do 5-HMF.	33
Figura 12 -	Representação da formação de óxidos de metal.	37
Figura 13 -	Sítios ácidos e básicas presentes nos óxidos de metal	38
Figura 14 -	Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO <sub>2</sub> (CPT), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CPT) e SnNb (CPT).	45
Figura 15 -	Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO <sub>2</sub> (CTAB), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CTAB) e SnNb (CTAB).	46
Figura 16 -	Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO <sub>2</sub> (G ou EG), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (G ou EG) e SnNb (G ou EG).	47
Figura 17 -	Padrões de difração de raios-X para os SnO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e SnNb pelo método de coprecipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.	60
Figura 18 -	(a) Estruturas simuladas através dos dados cristalográficos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ao longo do eixo b, (b) três planos cristalográficos diferentes: (130), (210), (201), representadas em azul, roxo e verde. As esferas cinza representam os átomos de nióbio e as vermelhas são os átomos de oxigênio, (c) representação do SnO <sub>2</sub> ao longo do eixo b e (d) os três planos principais: (100), (200) e (210), representadas em marrom, vermelho e amarelo	55

<b>Figura 19 -</b>	<b>Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (a) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação, (b) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método modelado por surfactante (b), (c) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com glicerol, (d) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol.</b>	<b>58</b>
<b>Figura 20 -</b>	<b>Imagens das micrografias por MEV dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).</b>	<b>60</b>
<b>Figura 21 -</b>	<b>Espectros de IV-médio dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).</b>	<b>63</b>
<b>Figura 22 -</b>	<b>Representação esquemática dos deslocamentos atômicos identificados nos espectros Raman das amostras com os diferentes precursores de Sn: (a) modos ativos no Raman; (b) modos ativos no (IV).</b>	<b>64</b>
<b>Figura 23 -</b>	<b>Espectros Raman dos catalisadores (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).</b>	<b>66</b>
<b>Figura 24 -</b>	<b>Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis (200-800 nm): (a) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação, (b) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método modelado por surfactante (b), (c) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com glicerol, (d) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol, respectivamente.</b>	<b>67</b>
<b>Figura 25 -</b>	<b>Energias de band gap (E<sub>bg</sub>) calculadas pela relação de Tauc dos catalisadores (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente</b>	<b>69</b>
<b>Figura 26 -</b>	<b>Curvas das análises termogravimétricas (TG) das amostras(a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb sintetizadas pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.</b>	<b>71</b>
<b>Figura 27 -</b>	<b>Espécies formadas pela interação da molécula de piridina com os sítios ácidos de Lewis e Bronsted.</b>	<b>72</b>
<b>Figura 28 -</b>	<b>Número de sítios ácido de Lewis (A) e Bronsted (B) presentes nos para os catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com glicerol (EG) e Pechini modificado com etilenoglicol (G), respectivamente.</b>	<b>72</b>
<b>Figura 29 -</b>	<b>Atividade catalítica da D-frutose em água a 150 °C: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb sintetizados através do método de co-precipitação (CPT); (b) conversão das reações conduzidas S/Cat, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e óxidos mistos (solução sólida) SnNb sintetizados através do método modelado por surfactante (CTAB), conversão das reações conduzidas S/Cat, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e óxidos mistos SnNb sintetizados através do método Pechini com Glicerol (G) (c) e (d)</b>	<b>75</b>

conversão das reações conduzidas S/Cat, SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e óxidos mistos SnNb sintetizados através do método Pechini com Etilenoglicol (EG).

Figura 30 -	Esquema geral da transformação da frutose.	78
Figura 31 -	Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com 1,5 x 10 <sup>-3</sup> g de catalisador (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), respectivamente.	80
Figura 32 -	Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com 1,5 x 10 <sup>-3</sup> g de catalisador (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) e SnNb pelo método modelado por surfactante (CTAB).	81
Figura 33 -	Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com 1,5 x 10 <sup>-3</sup> g de catalisador (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de Pechini modificado com glicerol (G).	82
Figura 34 -	Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com 1,5 x 10 <sup>-3</sup> g de catalisador (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol (EG).	86
Figura 35 -	Rendimento da transformação de D-frutose para D-glicose em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e (d) esquema simplificado do mecanismo de Transformação LBAE.	85
Figura 36 -	Aspecto das amostras durante a reação, utilizando catalisadores (1,5 x 10 <sup>-3</sup> g) e sem catalisador a 150 °C.	86
Figura 37 -	Rendimento da transformação de D-frutose para 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, na presença dos materiais sintetizados pelos diferentes métodos: (a) SnO <sub>2</sub> , (b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e (d) esquema simplificado do mecanismo de formação do 5-HMF.	89
Figura 38 -	Rendimento da reidratação do 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, na presença (a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.	90



- Figura 39 -** Rendimento da fragmentação retroaldólica da D-frutose em função do tempo das reações conduzidas com (a) SnO<sub>2</sub>, (b) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e esquema simplificado do mecanismo. **91**
- Figura 40-** Conversão da frutose a 150 °C para os testes de reuso (a) SnNb (EG) e (b)SnNb (G). **93**

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	<b>Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.</b>	<b>53</b>
<b>Tabela 2 -</b>	<b>Variação nos parâmetros e volume de célula unitária para os óxidos mistos (solução sólida).</b>	<b>56</b>
<b>Tabela 3 -</b>	<b>Resultados das análises das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais estudados</b>	<b>61</b>
<b>Tabela 4 -</b>	<b>Razão de sítios ácidos de Lewis / Brønsted (IL / IB) em diferentes temperaturas obtidas a partir do espectro infravermelho da piridina adsorvida para os catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com glicerol (EG) e Pechini modificado com etilenoglicol (G), respectivamente.</b>	<b>74</b>
<b>Tabela 5 -</b>	<b>Variação nos parâmetros e volume de célula unitária para os óxidos de estanho.</b>	<b>115</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET Método Brunauer, Emmett e Teller  
BJH Método Barret, Joyner e Halenda  
CLAE Cromatografia líquida de alta eficiência  
DRX Difração de raios X  
TG Análise termogravimétrica  
FTIR Espectroscopia vibracional na região médio do infravermelho por transformada de Fourier  
GCaR Grupo de pesquisa em catálise e reatividade química  
ICP OES Espectroscopia ótica de emissão atômica por plasma de acoplamento Indutivo  
IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada (traduzido do inglês)  
MEV Microscopia eletrônica de varredura  
LBAE Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein  
EDX-espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X  
DRS-espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível  
BET- método Brunauer-Emmett-Teller  
BJH-método Barrett, Joyner, and Halenda  
aS- área superficial  
Vp- Volume de poro  
dP- Diâmetro de poro  
BAS- Ácido de Bronsted  
LAS-Ácido de Lewis  
Co-precipitação (CPT)  
Etilenoglicol (EG)  
Glicerol (G)  
G- glicose  
HMF- 5-hidroximetilfurfural  
FDCA-2,5-Furanodicarboxílico  
GVL-gama-valerolactona  
ALE-ácido levulínico  
ALE-ácido levulínico  
AF-ácido fórmico  
AL-ácido láctico  
AA-ácido acético

**DHA-di-hidroxiacetona**

**GL-Gliceraldeído**

**PIR-pirivaldeído**

**PLA- ácido poli (ácido láctico)**

**PP-polipropileno**

**PET-poli (tereftalato de etileno)**

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>2. DESENVOLVIMENTO DO TEMA</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Plataformas químicas obtidas através de biomassa lignocelulósica</b>	<b>26</b>
2.2.1. A frutose e seus derivados	27
<b>2.3. Produção do 5-hidroximetilfurfural e seus derivados a partir de carboidratos</b>	<b>32</b>
<b>2.4. Produção do ácido láctico e seus derivados a partir de carboidratos</b>	<b>34</b>
<b>2.5 Catalisadores heterogêneos: óxidos de metais na conversão de biomassa.</b>	<b>35</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>42</b>
3.1 Geral	42
3.2 Específicos	42
<b>4. EXPERIMENTAL</b>	<b>44</b>
<b>4 Materiais</b>	<b>44</b>
4.1 Preparação dos catalisadores	44
4.1.1 Preparação dos catalisadores pelo método de co-precipitação	44
4.1.2 Preparação dos catalisadores pelo método modelado por surfactante	48
4.1.3 Preparação dos catalisadores pelo método de pechini modificado	49
4.2 Técnicas de caracterização	51
4.3 Testes catalíticos de conversão da D-(-)-frutose	53
4.3.1 Material	53
4.3.2 Transformações da D- (-) -frutose em meio aquoso	51
4.3.3 Identificação dos produtos obtidos da conversão por CLAE	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>53</b>
<b>5.1 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E TEXTURAIIS</b>	<b>53</b>
<b>5.2 ESTABILIDADES TÉRMICA E ACIDEZ DOS MATERIAIS</b>	<b>70</b>
<b>5.3 TESTES CATALÍTICOS</b>	<b>75</b>
5.3.1 Transformação da d- (-) - frutose em água a 150 °C: influência do método de síntese.	75
5.3.2 Estudos de seletividade das reações de conversão da d- (-) -frutose em água a 150 °C	78
5.3.3 Estudo do rendimento das reações de conversão da d- (-) -frutose em água a 150 °C	83
5.3.3.1 Transformação LBAE da D-frutose em D-glicose a 150 °C	83
5.3.3.2 Desidratação da D-frutose em 5-HMF a 150 °C	87
5.3.3.3 Fragmentação retro-aldólica da D-frutose a 150 °C	90
<b>5.4. TESTES DE REUSO E LIXIVIAÇÃO</b>	<b>92</b>

<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>94</b>
<b>7 PERSPECTIVAS</b>	<b>96</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>116</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE E</b>	<b>119</b>
<b>APÊNDICE F</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE G</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE H</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE I</b>	<b>123</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>124</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A dependência da sociedade contemporânea por fontes fósseis de energia gerou várias consequências ambientais e econômicas, tais como: aquecimento global, desequilíbrio ecológico, aumento da demanda energética e etc. (BILGILI et al., 2017), e tais problemas desencadearam a intensificação de pesquisas relacionadas a alternativas de energia ambientalmente amigáveis. (BINDER 2009; WANG et al. 2019). Nesse sentido, a biomassa renovável, em particular os carboidratos, é excelente candidata a ser utilizada como matéria-prima que facilite a transição da indústria fóssil para as biorrefinarias, já que é abundante e apresenta excelente custo-benefício. São materiais de partidas promissores para uma ampla gama de produtos de alto interesse industrial, sendo muitos deles considerados *commodities*. (CORMA, 2007).

Dentre os carboidratos existentes, a frutose é considerada uma importante plataforma química para as futuras biorrefinarias visando a produção de insumos químicos como glicose, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), gliceraldeído, piruvaldeído, ácido lático, dihidroxiacetona, ácido fórmico, ácido acético e ácido levulínico (SANTOS et al., 2021; GALLO 2017; LEE et al., 2012). Assim, a procura por sistemas catalíticos ativos na conversão desse carboidrato é demandante, e vale ressaltar que a natureza dos catalisadores direciona as rotas na transformação de açúcares, e seu emprego pode conduzir ao aprimoramento dos resultados de conversão e rendimento dessas vias (BHATIA, 2013; ZAERA, 2013)

As reações conduzidas na presença de sistemas homogêneos geralmente são mais seletivas e eficientes quando comparadas àquelas empregando catalisadores heterogêneos (BHUYAN et al., 2021). No entanto, esses sistemas apresentam várias desvantagens como corrosão dos equipamentos, dificuldade na separação do produto final, limitação durante a reciclagem e reutilização (SANTOS et al., 2021 a; SANTOS et al. 2021 b). Assim, a busca por catalisadores eficientes, fáceis de separar e que apresentem capacidade de reutilização tem-se tornado progressiva nos últimos anos.

Diante do exposto, os óxidos de metais vêm ganhando grande enfoque como catalisadores sólidos atrativos para conversão da biomassa já que apresentam propriedades únicas como estabilidade térmica e química, possuindo tipicamente sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted (SANTOS et al. 2021 a; SANTOS et al. 2021 b). Os óxidos puros mostraram-se ativos para reações de conversão de biomassa e apresentaram grande estabilidade térmica (SANTOS et al. 2018; ASSIS et al. 2021). Porém, o seu uso é associado a desvantagens distintas, como baixa atividade catalítica e limitação durante a reutilização. A vantagem em sintetizar óxidos mistos (solução sólida) é modular



suas propriedades e gerar sistemas mais robustos, com a melhoria de sua atividade catalítica. Recentemente, foi relatado o uso de óxido de estanho e nióbio em processos de biorrefinaria. (ZHIHAO et al. 2019; YANG et al. 2019)

Em 2019, Xia e colaboradores demonstram que a fraca acidez de Lewis da espécie estanho foi considerada um fator determinante na reação de isomerização (KUPILA et al. 2021). Também foi divulgado o uso do óxido de estanho preparado por síntese hidrotérmica aplicado na esterificação de ácido levulínico e os resultados evidenciaram que a estrutura química e o desempenho catalítico desses materiais sulfatados dependem fortemente do tratamento das nanopartículas antes do procedimento de sulfatação (POPOVA et al. 2018). Em 2018, Manjunathan e colaboradores avaliaram o comportamento catalítico dos óxidos de estanho mesoporosos aplicados na acetalização do glicerol, sob condições livres de solvente e demonstraram que a atividade está intrinsecamente relacionada à estrutura e à acidez desses sistemas (MANJUNATHAN et al., 2018).

Outro exemplo que é bastante investigado é o óxido de nióbio pelo seu grande potencial de aplicações nos setores industriais (KREISSL et al., 2016). Em 2016, Kreissl e colaboradores mostraram que os sistemas sintetizados apresentaram uma alta seletividade a 5-HMF devido a sua elevada acidez de Bronsted (KREISSL et al., 2016). Outros trabalhos, tais como o de Wei e colaboradores em 2019 também relatam que as propriedades ácidas são fundamentais para a conversão da glicose em ácido levulínico (YANG et al., 2019).

Levando em consideração todas as características mencionadas acima dos óxidos puros, supõe-se que os óxidos mistos (solução sólida) podem ser sistemas interessantes no campo da transformação da biomassa. Os quais apresentam características físico-químicas e propriedades catalíticas particulares em comparação aos óxidos puros. É importante ressaltar que essas propriedades podem ser moduladas por meio de diferentes métodos de síntese com morfologias controlada, tamanho, estrutura cristalina, assim como a natureza e quantidade de sítios ácidos. Referindo-se à abordagem sintética, é necessário aplicar um método simples e que possa resultar em materiais com alta área superficial, boa dispersão e distribuição homogênea.

Neste trabalho, um estudo sistemático foi realizado empregando várias metodologias de síntese, tais como co-precipitação, método modelado por surfactante (CTAB) e método Pechini modificado, visando determinar a influência das propriedades texturais, estruturais e ácido-base obtidas na transformação da D- (-) - frutose. De acordo com pesquisas realizadas, é a primeira vez que os óxidos a base de estanho e nióbio são sintetizados por diversos métodos e aplicados na conversão da D- (-) -frutose.



# **Desenvolvimento do tema**

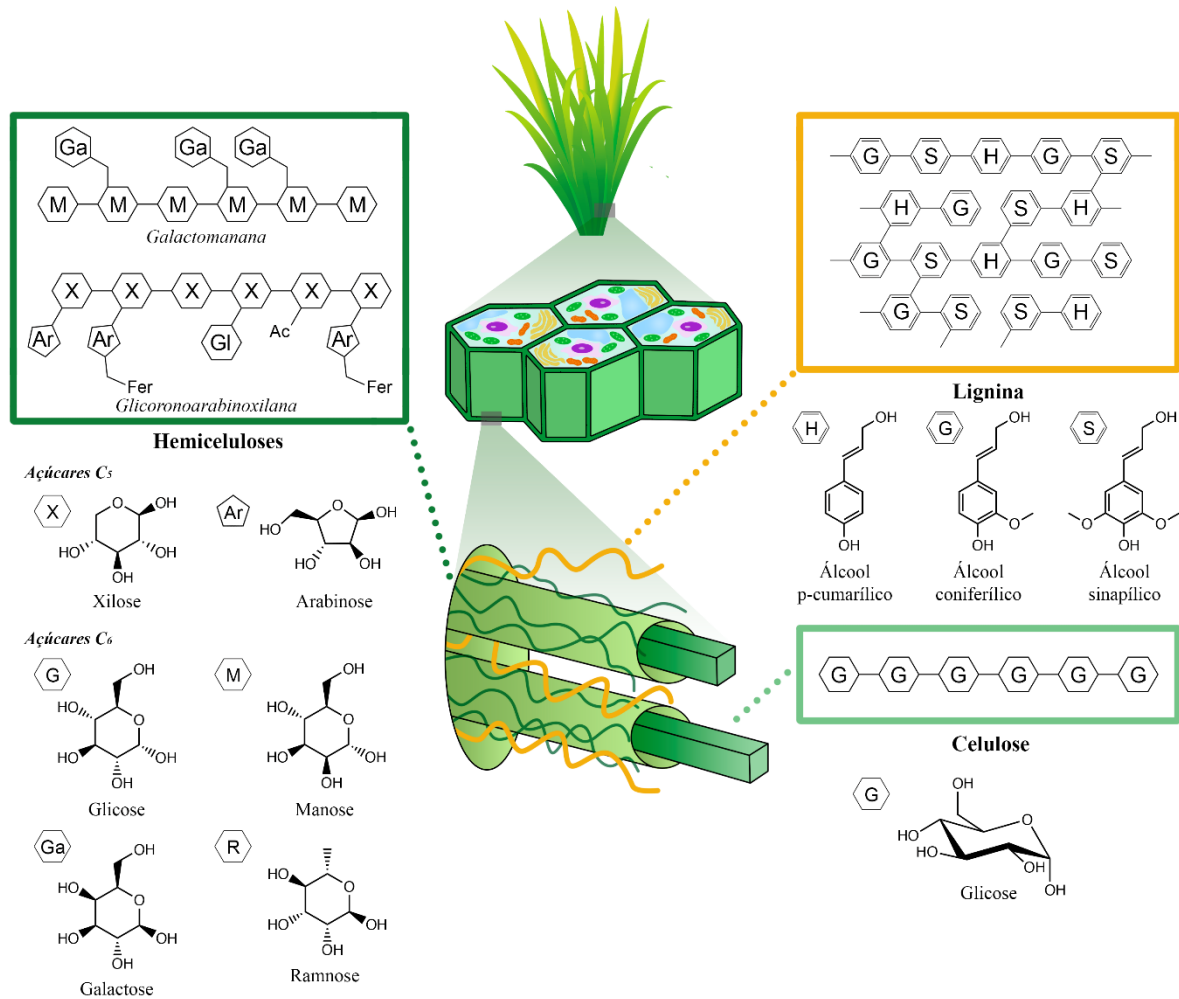
## 2 DESENVOLVIMENTO DO TEMA

### 2.1 Uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias

Nos últimos anos, houve um amplo aumento de consumo de recursos fósseis e associado a isso a preocupação gerada pelo acréscimo das concentrações atmosféricas de gases derivados da queima de insumos, que são responsáveis por diversos problemas de natureza ambiental, como por exemplo, o aquecimento global (MALLESHAM, et al. 2013). Visando mitigar esses impasses algumas pesquisas estão sendo realizadas em todo o mundo para desenvolver novas tecnologias para a geração de combustíveis líquidos e produtos químicos a partir de recursos renováveis que preencham essa lacuna entre o fornecimento e a demanda (POLIAKOFF, 2007; YAN, 2013). Atualmente, o consumo de combustíveis fósseis é uma das principais fontes geradoras de  $\text{CO}_{2(g)}$ , e esse setor representa quase 52 % das emissões mundiais (ABOKYI et al., 2019). Como alternativa à preocupação global com a escassez e impactos ao meio ambiente causados por esses materiais, a biomassa se caracteriza como uma candidata ideal para realizar a transição da indústria petroquímica para a biorrefinaria. O grande aumento da demanda por biocombustíveis justifica-se, pois os mesmos podem ser produzidos, mesmo que parcialmente, por matéria-prima oriunda de fontes renováveis (HUBER et al., 2006). Ademais, a biomassa pode ser utilizada para produzir insumos químicos devido sua ampla gama de funcionalidades (METZGER, 2006).

A biomassa lignocelulósica é muito resistente à degradação e sua robustez ou recalcitrância se justifica em função das reticulações entre os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e a lignina por meio de ligações éster e éter (Figura 1) (ISIKGOR, 2015). A estrutura e composição podem variar de acordo com a espécie de planta e, por exemplo, a palha e folhas de trigo apresentam maiores quantidades de hemicelulose, enquanto na madeira a celulose é mais representativa. São diversos os fatores que alteram os constituintes de uma planta, tais como idade, estágio de crescimento, espécie, etc. (BARAKAT, 2013). A biomassa vegetal é obtida pelo processo de fotossíntese que está relacionado à combinação de  $\text{CO}_{2(g)}$  e  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  usando radiação da luz solar. Essa matéria-prima é constituída em 38-50% de celulose, 23-32% de hemicelulose e 15-25% de lignina. O restante é composto por proteínas, óleos e cinzas, ver Figura 2 (BAJPAI, 2016).

Figura 1. Os principais componentes e estrutura da lignocelulose.



Fonte: baseado em ISIKGOR et al., 2015.

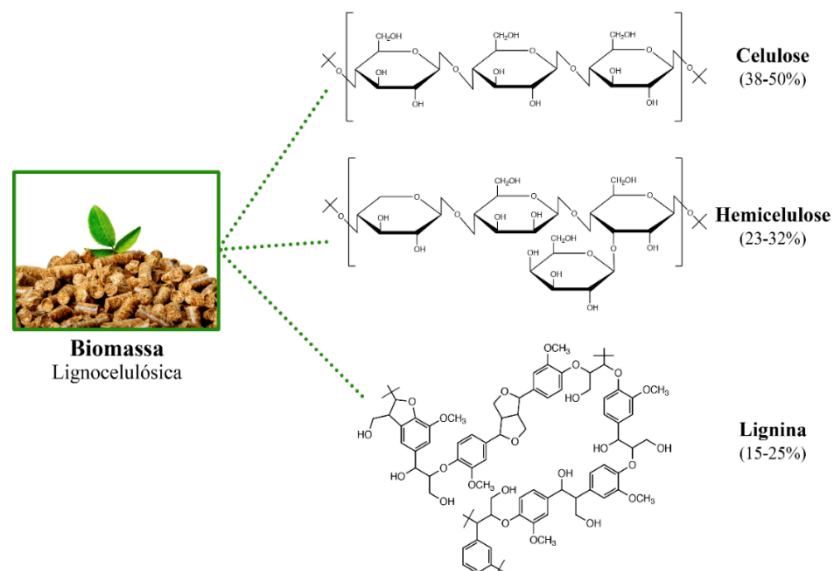
O principal componente da biomassa lignocelulósica é a **celulose**, a qual é responsável por conferir suporte estrutural. Quimicamente, a celulose é um homopolímero linear simples de unidades de anidro-D-glicose formada por ligações glicosídicas  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4, sendo a celobiose um dímero da glicose, que é sua unidade de repetição (ISIKGOR, 2015). Sua estrutura é estabilizada devido às diversas ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, que unem fortemente as unidades de glicose. Por apresentar também conformação plana do anel de glicopirranose, a celulose tem propriedades de materiais semirrígidos (BARAKAT, 2013). Por exemplo, o seu grau de polimerização na natureza varia de 10.000 unidades de glucopirranose em madeira, chegando a 15.000 no algodão nativo.

A **hemicelulose**, um polímero de 5 e/ou 6 carbonos, corresponde a uma rede heterogênea de polissacarídeos, a base de pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose,

manose e galactose) e ácidos (glucurônico e galacturônico) unidas por ligações  $\beta$ -(1-3),  $\beta$ -(1-4) e  $\beta$ -(1-6), ver Figura 1 (HONGZHANG, 2014).

A **lignina** é considerada um biopolímero amorfo de estrutura aromática complexa, constituído por várias unidades de fenilpropano metoxilado com estruturas tais como álcool sinapílico (siringil propanol), álcool coniferílico (guaiacil propanol) e álcool p-cumarílico (p-9 hidroxifenil propanol) (YUAN et al., 2013; XIA et al., 2014). Essa estrutura varia de acordo com as diferentes famílias de plantas, ver Figura 1 (PU, et. al 2015).

**Figura 2. Representação das porcentagens referentes a biomassa lignocelulósica.**



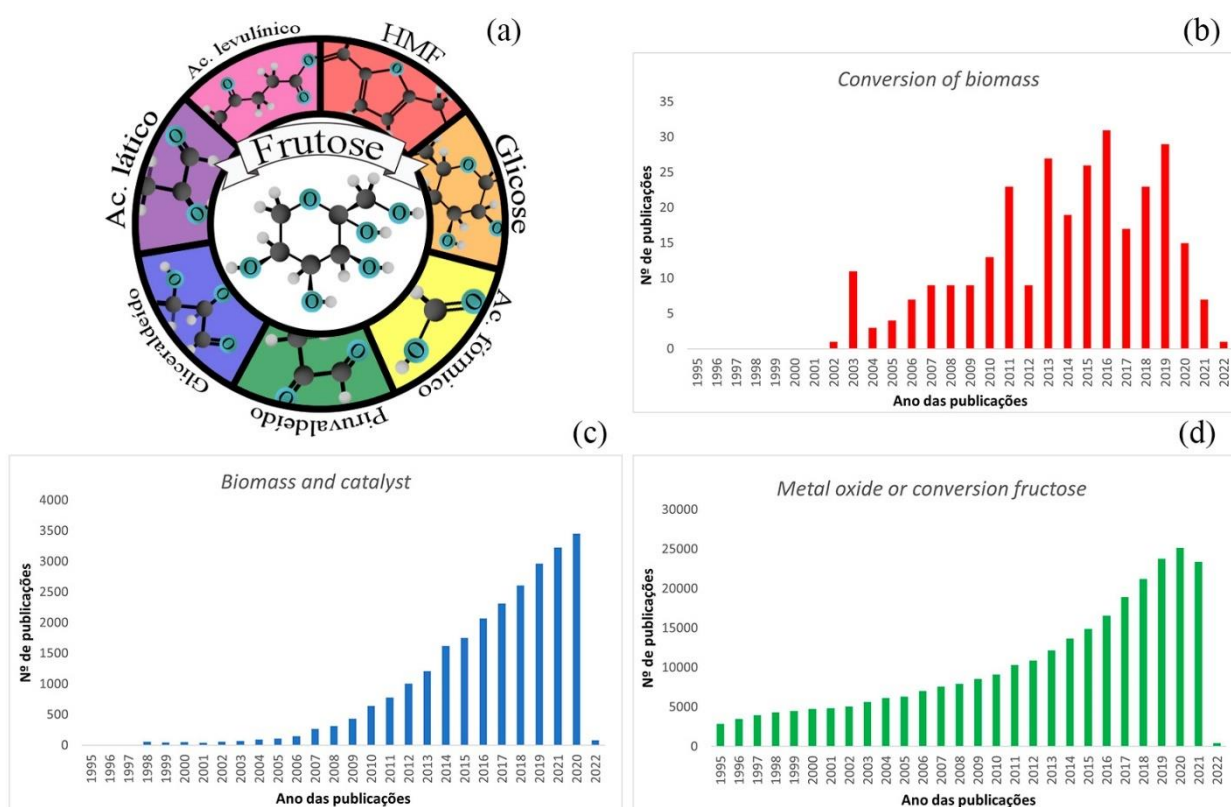
Fonte: baseado em ISIKGOR et al., 2015.

Por conta das inúmeras vantagens da utilização desses recursos renováveis, vários pesquisadores direcionaram suas pesquisas para essa nova área e o grande interesse por esse tema é refletido diretamente no número de publicações nessa área, ver Figura 3.

Os materiais produzidos por meio de fontes renováveis são alternativas promissoras em substituição aos materiais convencionais à base de petróleo, e esses produtos oriundos de recursos renováveis também são a espinha dorsal do conceito de biorefinaria. De acordo com o Departamento de Energia dos EUA (DOE) (WERPY, 2004) foi relatado que até doze substâncias químicas importantes podem ser produzidas a partir de açúcares por meio de conversões biológicas ou químicas (Figura 3a) (Figura 3b) (HOLLADAY et al., 2007). Vale ressaltar que a catálise é considerada um pilar da química verde e tem papel vital nessa área, pois a geração de tecnologias ambientalmente corretas com reações catalisadas de forma mais

eficiente e seletiva, é estratégico (Figura 3c) (ZAERA, 2013; ARMOR, 2011; MA, 2014). Considerando os catalisadores e as reações catalíticas realizadas industrialmente, os catalisadores de óxido de metal tornaram-se essenciais na maioria processos de refino e mais recente na biorrefinaria (Figura 3d) (HABER, 2003; HABER, 2009).

**Figura 3.** Número de publicações entre 1995-2022 (as publicações foram obtidas pela da plataforma *Web of science*) nos campos de (a) esquema com os principais produtos obtidos através da transformação da frutose (b) *conversion of biomass*, (c) *biomass and catalyst* e (d) *metal oxide or conversion fructose*.



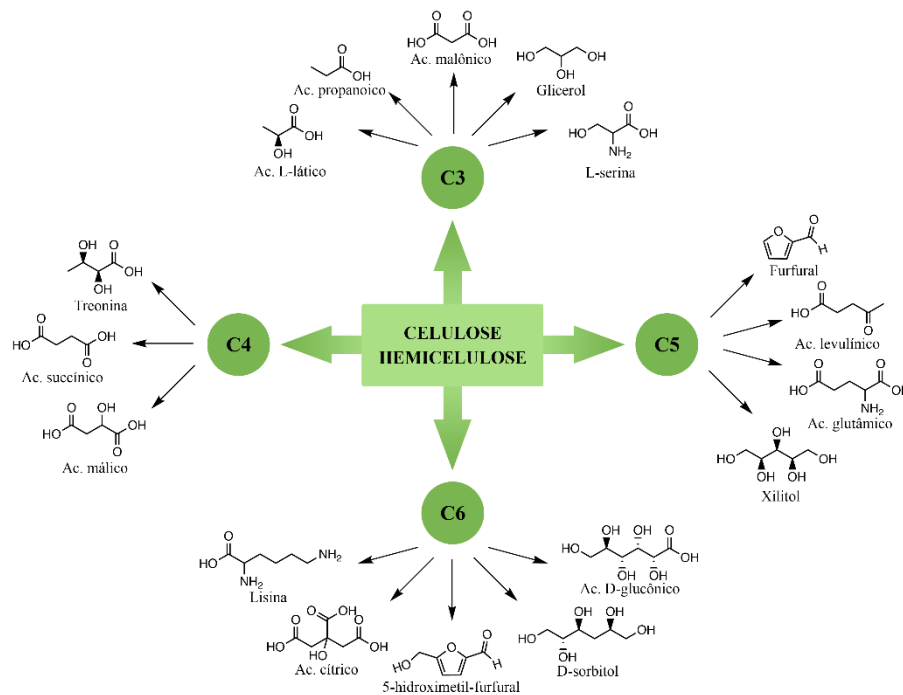
Fonte: Base de dados Web of Science.

## 2.2 Plataformas químicas obtidas através de biomassa lignocelulósica

Os produtos obtidos via biorrefinaria desempenham um papel de liderança na criação de um novo setor industrial de base biológica renovável, para substituir os combustíveis e produtos químicos atualmente produzidos a partir de fontes fósseis e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (MABEE, 2010, PARK, 2012). Por exemplo, os açúcares são

considerados “*building block*” (blocos de construção, tradução do inglês), o que significa que são moléculas que podem ser convertidas em diversos insumos químicos. Tais moléculas podem gerar dois tipos de materiais, os idênticos aos derivados petroquímicos e/ou outros com propriedades novas. Sua transformação envolve várias etapas catalíticas, tais como hidrólise, desidratação, reidratação e condensação retro-aldólica. Nesse contexto, uma ampla gama de compostos pode ser obtida (tais como glicose, ácido levulínico, ácido fórmico, 5-hidroxiacetilfurfural, furfural, ácido glucônico, etc.), como apresentado na Figura 4 (WERPY, 2004).

**Figura 4. Esquema representativo dos produtos obtidos a partir de componentes da celulose e hemicelulose.**



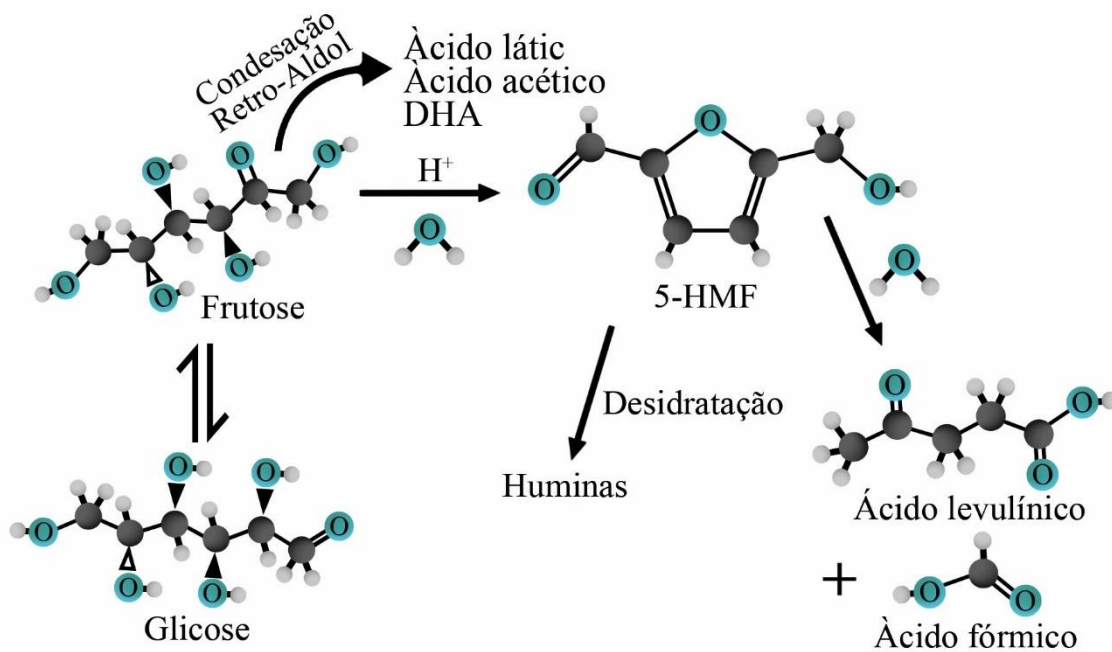
Fonte: baseado em WERPY, 2004.

Dentre os carboidratos citados anteriormente, a frutose tem recebido grande atenção nos últimos anos devido à possibilidade de ser transformada em materiais de alto interesse industrial.

### 2.2.1. A frutose e seus derivados

A frutose é um monossacarídeo cetônico simples derivado da celulose, sendo comumente encontrada em mel, frutas, flores e em raízes vegetais (FERREIRA, 2009). É utilizada como base para diversas reações químicas, tais como: (i) isomerização da frutose em **glicose**, (ii) desidratação da frutose em **5-HMF**, (iii) reidratação do 5-HMF para formação do **ácido levulínico e fórmico**, (iv) condensação retro-aldol da frutose em **ácido láctico, ácido acético, di-hidroxiacetona**, etc (WATANABE et al., 2005; SANTOS et al., 2018; SOUZANCHI et al., 2019) (ver Figura 5).

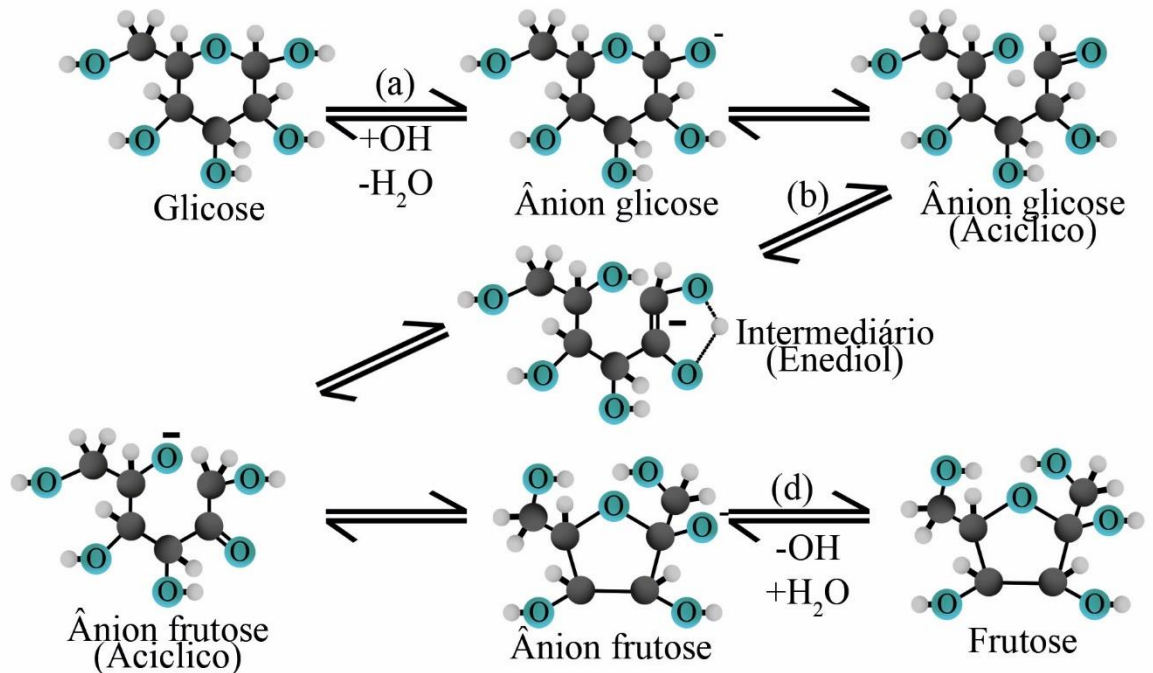
Figura 5. Reações na transformação da frutose em produtos e subprodutos.



Fonte: baseado em REYES-LUYANDA et al., 2012.



Figura 6. Mecanismo de isomerização da glicose em frutose catalisada por aminas proposta por Carraher et al., 2015.



Fonte: baseado em CARRAHER et al., 2015

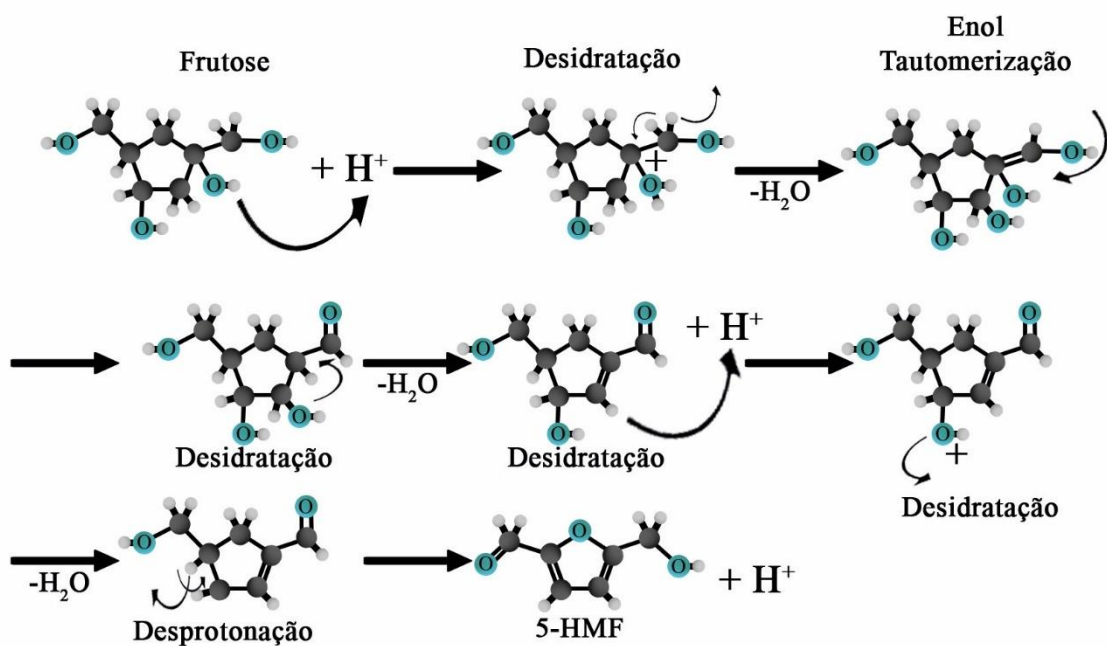
A frutose pode sofrer isomerização para transformação em glicose, ou vice-versa. Carraher e colaboradores (2015) propuseram um mecanismo de isomerização, em meio aquoso empregando aminas como catalisador, que consiste nas seguintes etapas: i) ionização da glicose na forma cíclica gerando um ânion glicose (acíclica), ii) abstração de um átomo de hidrogênio do carbono (C2) resultando um intermediário enediol, iii) formação de um ânion de frutose (acíclico) e por fim, iv) fechamento do anel e abstração de um próton da água (Delidovich; 2016), ver Figura 6.

Outro mecanismo foi proposto por Romn-Leshkov e colaboradores (2010) demonstrando que a reação ocorre pela migração de hidreto intramolecular do carbono C2 da glicose para a posição C1. Esse mecanismo pode ser descrito em três etapas: i) coordenação da glicose (num sítio catalítico ativo), ii) transferência de hidreto, iii) dessorção de frutose (BERMEJO-DEVALA, et. al 2012).

Outro produto também obtido durante a transformação da frutose é o 5-hidroxiacetilfurfural. O mecanismo para obtenção desse produto foi proposto por Antal e colaboradores (1990), e está apresentado na Figura 7, e propõe que a desidratação da frutose é

iniciada pela protonação do grupo hidroxila mais básico da molécula que se liga diretamente ao anel em uma posição alfa ao oxigênio. A forma protonada que leva à desidratação espontânea gera o enol intermediário que rearranja e depois perde outra molécula de água, seguida pela desprotonação que regenera o catalisador e elimina o 5-HMF, ver Figura 7 (ANTAL et al. 1990).

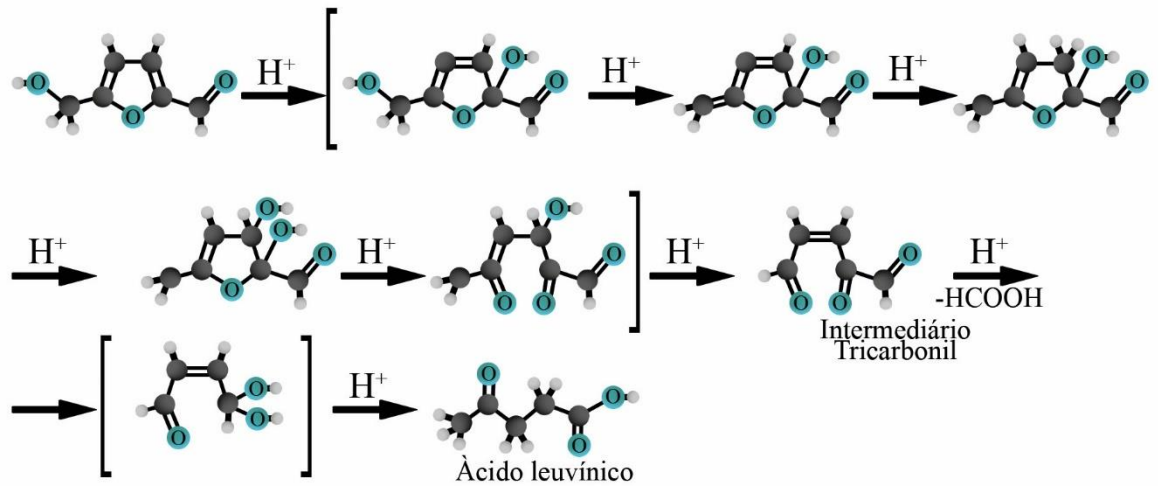
Figura 7. Mecanismo de formação do 5-HMF.



Fonte: baseado em Antal et al., 1990.

Outros estudos confirmam ainda que o 5-HMF é gerado pela desidratação de açúcares (C6), na forma de furanose (AMARASEKARA et al. 2008). A reidratação do 5-HMF com duas moléculas de água leva à formação do ácido levulínico (ALE) e do ácido fórmico (AF), conforme apresentado na Figura 8 (GOMES et al., 2017).

Figura 8. Mecanismo de formação do ácido levulínico em meio ácido.

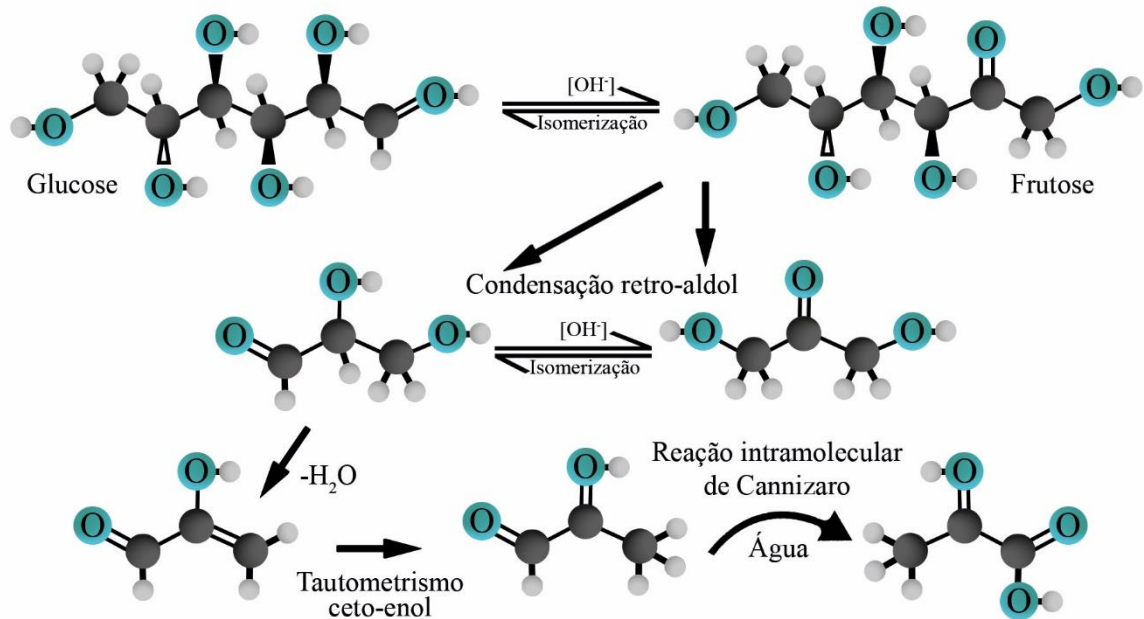


Fonte: baseado em GOMES et. al., 2017.

A formação desses subprodutos consiste na adição de uma molécula de água à ligação do anel furano, levando a um intermediário tricarbonil instável, que se decompõe rapidamente em ácido levulínico e ácido fórmico (TSILOMELEKIS et al. 2016).

Além das etapas relatadas anteriormente, as reações retro-aldólicas para formação do ácido láctico, ácido acético e di-hidroxiacetona são vastamente reportadas na literatura, e em termos de mecanismo a frutose pode ser clivada gerando di-hidroxiacetona (DHA) e o gliceraldeído (GL). Estes foram propostos anteriormente como precursores diretos de lactato via reação intramolecular de Cannizzaro, ver Figura 9 (MANAS et al., 2015.)

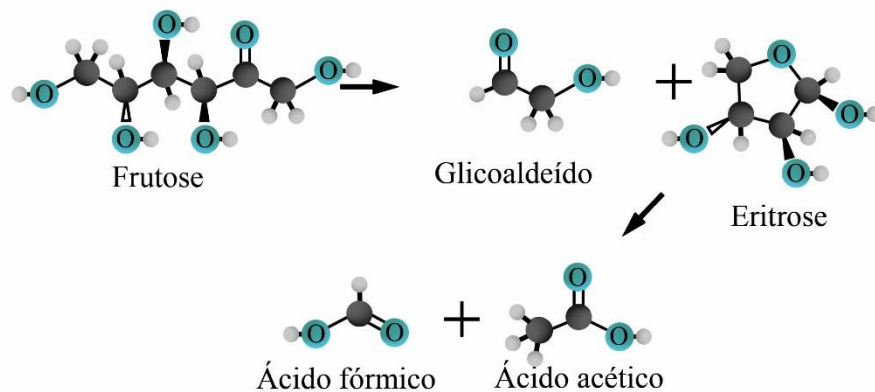
Figura 9. Esquema de formação do ácido láctico.



Fonte: baseado em MANAS et al., 2015.

Outros produtos obtidos pela reação retro-aldólica são o glicolaldeído e eritrose, os quais podem ser clivados para a formação do ácido fórmico e ácido acético (Figura 10).

Figura 10. Esquema de formação do ácido acético e fórmico.

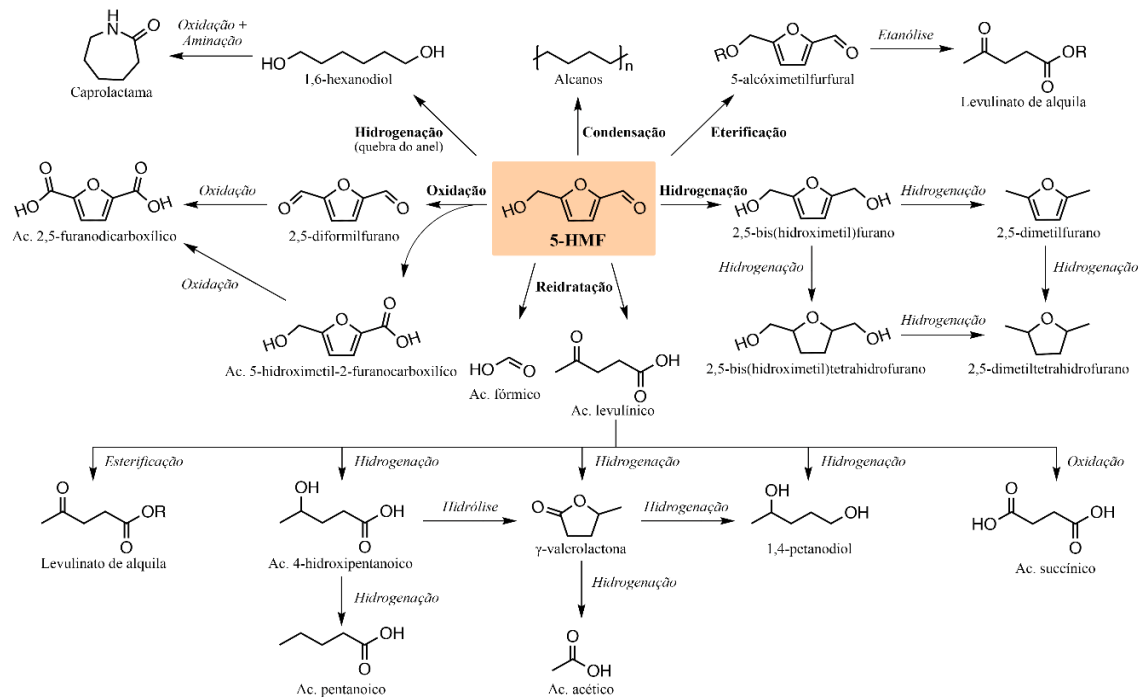


Fonte: baseado em MOLLER et al., 2012

### 2.3. Produção do 5-Hidroximetilfurfural e seus derivados a partir de carboidratos

Os derivados furânicos podem ser utilizados como bloco de construção para novos produtos que visam substituir e/ou complementar os derivados do petróleo (TONG et al. 2010). Em particular, o 5-HMF despertou muito interesse no setor científico e industrial, sendo considerado um dos melhores blocos de construção, podendo ser usado numa ampla variedade de aplicações químicas (Figura 11). Devido a sua grande versatilidade vem desempenhando função-chave na produção de insumos químicos, tais como biopolímeros, biocombustíveis, produtos farmacêuticos, solventes e para a síntese de dialdeídos, éteres, aminoálcoois e outros derivados orgânicos (CORMA et al., 2007; BOZELL, 2010). O 5-HMF pode ser obtido no processo de desidratação de carboidratos (ROSATELLA et al., 2011; ZHONG et al., 2017). Essa reação pode ser catalisada por ácidos de Lewis e Bronsted, incluindo ainda ácidos minerais (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), íons de metais de transição, resinas de troca catiônica fortemente ácida, fosfatos de metais sólidos, óxidos mistos (solução sólida), entre outros e pode ser utilizada uma variedade extensa de solventes, tais como os orgânicos, líquidos iônicos, misturas orgânicas/água (ex.: DMSO/água), água supercrítica, água e etc. (TSILOMELEKIS et al. 2016; ZHANG et al., 2017). Dentre os carboidratos usados na síntese desse produto, a frutose é a mais utilizada, uma vez que a desidratação de frutose em 5-HMF ocorre com taxas reacionais mais altas e melhor seletividade em comparação à glicose (CHHEDA et al., 2007). No que diz respeito à produção de materiais, o 5-HMF é uma espécie muito versátil, podendo ser facilmente convertido em produtos que atendem vários campos, como apresentado na Figura 12. Nesse contexto, a busca por tecnologias que empreguem catalisadores que levem à condução de tais processos de forma eficiente têm sido de extrema relevância (MUSSATTO, 2013; ASSANOSI et al., 2016).

**Figura 11. Plataformas do 5-HMF.**



Fonte: baseado em BHAUMIK, 2016.

Um exemplo de produto obtido a partir do 5-HMF é o 2,5-dimetilfurano, que pode ser utilizado como solvente e combustível (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007). Em relação à produção de materiais poliméricos, o HMF pode ser transformado em ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), que é um produto químico com grande potencial de mercado, pois pode ser utilizado para substituir o ácido tereftálico, sendo empregado para a fabricação de inúmeros poliésteres, poliamidas e poliuretanos, bem como resinas de revestimento, plastificantes e outros produtos químicos (PACIFIC, 2004). O 5-HMF também pode ser convertido em  $\gamma$ -valerolactona via ácido levulínico, em que o ácido levulínico e fórmico são fontes de hidrogênio. A  $\gamma$ -valerolactona e derivados do ácido levulínico, por exemplo os alquil levulinatos, são aditivos adequados para gasolina e diesel, devido a sua alta taxa de octanagem (HAYES, 2009).

#### 2.4. Produção do ácido lático e seus derivados a partir de carboidratos

O ácido lático (ácido 2-hidroxiopropiônico) (AL) é um importante bloco de construção utilizado na indústria como intermediário na preparação de vários materiais, mas também é usado em uma ampla variedade de alimentos, aplicações farmacêuticas, entre outros (SCHOPMEYER et al., 2007; SHARMA et al., 2022). Com a grande demanda atual, sua produção se expandiu em 10 vezes nos últimos anos por conta do aumento da procura por produtos verdes derivados de ácido lático, incluindo lactato de etila e ácido polilático (PLA) (LITCHFIELD, 2009; ALBUQUERQUE et al., 2021; SHARMA et al., 2022).

Dentre os ésteres reportados na literatura, o lactato de etila é muito utilizado devido a suas características singulares, tais como baixa pressão de vapor, baixa toxicidade e alto ponto de ebulição com baixa tensão superficial, o que constituem características muito interessantes para indústria, além de ser sustentável. Os ésteres de AL com álcoois de cadeia curta são considerados solventes verdes devido a suas propriedades, atraindo o interesse como *commodities* químicas. A rota de síntese de lactato de etila é baseada na esterificação de Fischer catalisada por ácidos de Bronsted via desidratação. (MALVEDA, 2006; CORMA et al 2007).

Já o ácido polilático (PLA) é considerado um polímero verde em comparação aos plásticos derivados do petróleo devido à sua biodegradabilidade e redução da pegada de carbono (Gupta, 2007). Industrialmente o PLA obteve notável destaque, pois constitui uma alternativa “verde” para a produção de polímeros em substituição às *commodities* à base de matérias-primas fósseis, visando a diminuição dos impactos ambientais (SIN et al., 2013). Quimicamente, o PLA é um poliéster alifático produzido via policondensação do ácido lático e polimerização de abertura de anel de lactídeo, e várias substâncias estão envolvidas em sua produção. Esse processo já foi mencionado por Motta e colaboradores (2006) numa síntese feita “*in vitro*”, a 130 °C, utilizando Sn(oct)<sub>2</sub> e um polímero de alta massa molecular foi obtido (MOTTA, 2006). Esse material pode sofrer a introdução de ramificações, possibilitando obtenção de uma cadeia mais complexa promovendo assim uma melhor resistência à fusão para aplicações de filmes (SIN et al., 2013). Esse produto atende a diversos mercados, tais como as indústrias farmacêuticas e têxteis. Além dessas aplicações, ao PLA são atribuídas propriedades muitos similares aos polímeros comerciais, como polipropileno (PP), poli (tereftalato de

etileno) (PET) e poliestireno (OS) (SIN et al., 2013). Suas aplicações abrangem também as indústrias têxteis, plasticultura, recipientes de embalagens e filmes de remediação ambiental.

## **2.5 Catalisadores heterogêneos: óxidos de metais na conversão de biomassa.**

O desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos eficientes e seletivos tem sido pauta central sobre o futuro sustentável (FRIEND, 2017). Como já mencionado, a catálise é ponto chave para a Química Verde e para o desenvolvimento sustentável e a geração de tecnologias ambientalmente corretas baseadas em reações mais eficientes e seletivas, é considerada estratégica (VÉDRINE, 2019). A catálise heterogênea apresenta vantagens em relação à homogênea, por exemplo: a redução no uso de recursos auxiliares (Ex.: lavagem dos catalisadores com solventes orgânicos), minimização na geração de resíduos durante o isolamento do produto, facilidade de recuperação e regeneração do catalisador e reuso desses sistemas (PARLETT et al. 2013; PAL, 2015). Entre todos os catalisadores, os óxidos de metais tornaram-se fundamentais na maioria dos processos industriais tanto na transformação da biomassa como na petroquímica (VÉDRINE, 2019).

Dentre os óxidos de metais estudados os quem vem recebendo grande destaque na transformação da biomassa são os óxidos de estanho e nióbio. O óxido de estanho tem despertado grande interesse da comunidade científica devido a sua dupla valência que atinge preferencialmente um estado de oxidação de 2+ ou 4+ (BATZILL, 2005; CHEN et al., 2014). Esta variação na valência promove o surgimento de diferentes propriedades estruturais (VARALA et al., 2016). Existem duas formas principais de óxido de estanho que são i) dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e ii) óxido estanoso ( $\text{SnO}$ ), sendo a estrutura mais abundante o  $\text{SnO}_2$ . O  $\text{SnO}_2$  possui duas fases cristalinas, a primeira trata-se de uma estrutura tetragonal (estável nas CNTP) e a segunda de uma estrutura ortorrômbica (estável em pressões elevadas) (BATZILL, 2005; BAE et al., 2015). O Brasil é o sexto maior produtor de estanho com produção mundial de 9.500 toneladas e detém 12% das reservas mundiais de estanho (cassiterita). As reservas estão situadas majoritariamente na Amazônia e Província Estanífera de Rondônia (PONTES, 2016). Devido às suas propriedades interessantes o  $\text{SnO}_2$  é considerado um material catalítico ativo e versátil (MANJUNATHAN et al., 2018). As propriedades estruturais do dióxido de estanho podem ser moduladas pela adoção de diferentes abordagens sintéticas e etapas de ativação (por exemplo a alteração na temperatura e no tempo de calcinação durante sua síntese) (MISONO et al., 2013). Em resumo, a natureza dos sítios ácidos varia de acordo com a coordenação da ligação metal-oxigênio. O óxido de estanho com estrutura rútilica foi amplamente estudado em



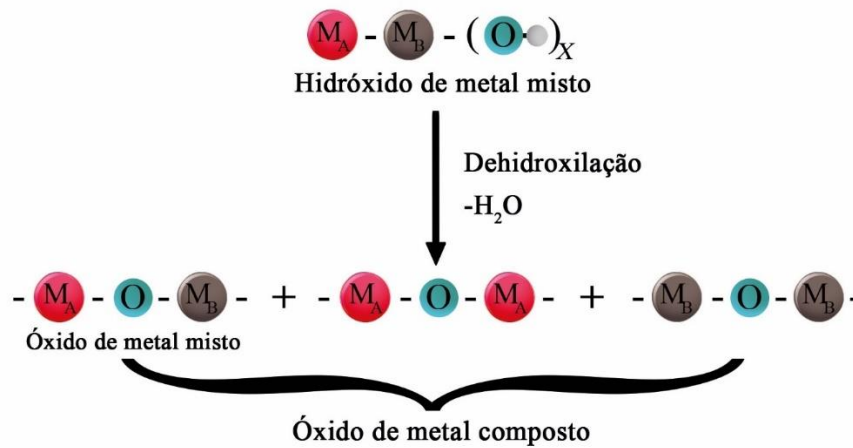
catálise e em diversas áreas como sensores de gás, eletrodos condutores transparentes, dispositivos eletrônicos ópticos e transformação da biomassa (IHOKURA, 1994; ZHANG et al., 2006). Muitos relatos são encontrados demonstrando o potencial desse sistema em processos de biorrefinaria (ALMERINDO et al., 2011; LOPES et al., 2017; SANTOS et al., 2018; SANTOS et al., 2019; YU et al., 2019;). Xia e colaboradores (2019), demonstraram que a fraca acidez de Lewis da espécie estanho foi considerada um fator determinante na reação de isomerização de carboidratos (XIA et al., 2019). Popova e colaboradores (2018), estudaram o óxido de estanho preparado por síntese hidrotérmica aplicados na esterificação de ácido levulínico e os resultados evidenciaram que a estrutura química e o desempenho catalítico desses materiais sulfatados dependem fortemente do tratamento das nanopartículas antes do procedimento de sulfatação (POPOVA et al., 2018). Manjunathan e colaboradores (2018), avaliaram o comportamento catalítico dos catalisadores de óxido de estanho mesoporosos aplicados na acetalização do glicerol, sob condições livres de solvente e demonstraram que a atividade está intrinsecamente relacionada à estrutura e à acidez desses sistemas (MANJUNATHAN et al., 2018). É importante esclarecer que a acidez de um óxido metálico depende principalmente do caráter iônico e do estado de oxidação do metal. Assim, como mencionado nos trabalhos anteriores, as propriedades ácidas desse material tornam-no um sistema catalítico bastante versátil (MANJUNATHAN et al., 2018; MANJUNATHAN, 2020). Essas propriedades podem ser moduladas por meio de diferentes métodos de síntese, temperatura de calcinação e morfologia, a depender da rota aplicada (MANJUNATHAN, 2020).

Outro óxido bastante investigado é o óxido de nióbio, que atraiu grande interesse na catálise heterogênea nas últimas décadas devido às vantagens inerentes do uso de catalisadores sólidos. O Brasil é o maior detentor das jazidas mundiais de nióbio (cerca de 98%) e a maior parte desse metal (>89%) é exportado para China, EUA e países da União Europeia como ligas de Fe-Nb. Este óxido é um catalisador com características singulares e é tolerante à água, sendo constituído de geometrias octaédricas ( $\text{NbO}_6$ ) e tetraédricas distorcidas ( $\text{NbO}_4$ ) (AEGERTER, 2001; ZHAO et al., 2012). É encontrado principalmente como NbO,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (AEGERTER, 2001; ZHAO et al., 2012), sendo o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) o mais comumente reportado na literatura, devido às suas propriedades e estabilidade estrutural (ZHAO et al., 2012). O pentóxido de nióbio pode ser encontrado em muitas formas tais como TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (pseudo-hexagonal), T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ortorrômbico) e H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (monoclínica), que são as fases mais comuns (SCHÄFER et al., 1966; VIET et al., 2010). Devido a sua notável acidez e

versatilidade estrutural, existem muitas oportunidades para o uso destes sistemas como sensor de gás, eletrocromica, fotoelétrodos e catálise. A utilização do óxido de nióbio em processos relacionados à biorrefinaria é bastante reportada na literatura. Yang e colaboradores (2019), relatam o uso do óxido de nióbio para converter 5-HMF em 5-etoximetilfurfural, e obtiveram alta seletividade para o produto final. Kreissl e colaboradores (2016), mostraram que existe uma relação direta de estrutura e propriedades ácidos-básicas e que os sistemas sintetizados apresentaram uma alta seletividade a 5-HMF devido a sua elevada acidez de Bronsted. Outros trabalhos como o de Wei e colaboradores (2019) também relatam que as propriedades ácidas são fundamentais para a conversão da glicose em ácido levulínico.

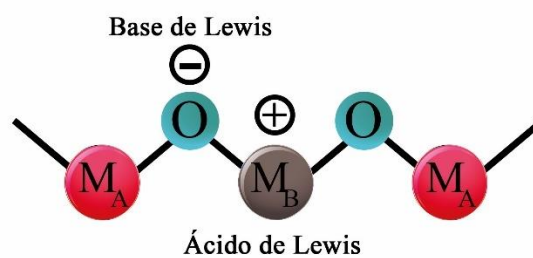
Subsequentemente os óxidos metálicos mistos estão sendo amplamente utilizados na indústria, assim como são objeto de pesquisa, constituindo uma das famílias de catalisadores heterogêneos com grandes versatilidades nas aplicações industriais. Quimicamente são constituídos de oxigênio combinado com dois ou mais cátions metálicos (MANJUNATHAN et al., 2018). A principal vantagem de sintetizar catalisadores de óxidos de metal misto (solução sólida) é o aprimoramento das propriedades estruturais, ou seja, a possibilidade de aumento da área superficial, a melhoria da estabilidade térmica e química e a modulação das forças ácidas ou básicas (MANJUNATHAN et al., 2018; MANJUNATHAN et al., 2020). Esses sistemas catalíticos oferecem propriedades diferentes em comparação aos óxidos de metais simples devido à diferença em seu ambiente de coordenação, associado principalmente ao balanceamento de carga e resultando num efeito sinérgico entre os metais (SANTOS et al., 2018). Um esquema representando a formação de um óxido misto é representado na Figura 12.

**Figura 12. Representação da formação de óxidos de metal (solução sólida).**



Vale destacar que a geração de novos sítios ácidos nos óxidos mistos (solução sólida) é atribuída a um desequilíbrio de cargas entre o primeiro e o segundo íon metálico. Isso é parcialmente atribuído à presença de defeitos superficiais nas estruturas cristalinas e tais imperfeições são lacunas de metal ou oxigênio que causam um desequilíbrio neste local, no qual há maior probabilidade de geração sítios ácidos (Figura 13).

**Figura 13.** Sítios ácidos e básicos presentes nos óxidos de metal (Solução sólida).



No que tange a transformação da biomassa envolvendo a presença de óxidos mistos (solução sólida) a base de nióbio e estanho, existem poucos relatos disponíveis na literatura, Grigorev e colaboradores em 2020 relataram o uso de óxidos mistos a base de estanho e nióbio suportados em rutênio na hidrogenação do ácido levulínico para formação do gama-Valerolactona (GVL) e em 2021 Santos e colaboradores apresentaram de óxidos puros e mistos de estanho e nióbio na conversão da frutose. Entretanto, vale salientar que, quanto aos tipos de

sínteses, os óxidos simples e os mistos podem ser preparados por várias abordagens sintéticas, como por exemplo, co-precipitação, hidrotérmica, sol-gel, Pechini, entre outros (COUSIN, 1990).

O método de co-precipitação, frequentemente referenciado como análogo ao processo sol-gel, é uma rota química eficiente para obtenção de óxidos de metais (BABOORAM, 2008). Resumidamente, este método, auxilia a manter os cátions de metais próximos uns dos outros durante a reação, semelhante ao processo sol-gel. As vantagens do método de co-precipitação são o alto rendimento, alta pureza, ser facilmente reproduzível e apresentar baixo custo (WU et al., 2016). No entanto, alguns desafios ainda o limitam, como o controle do tamanho e forma das partículas, cristalinidade e propriedades estruturais (LAURENT et al., 2008; CRUZ et al., 2018).

Outro método que vem sendo muito explorado, é o modelado por surfactante, processo que promove o surgimento de algumas propriedades interessantes como aumento da área de superfície e a modulação do tamanho de poro (MANJUNATHAN et al., 2018). Esses ajustes nas propriedades texturais provocam uma interação maior entre os reagentes e os sítios ativos, podendo superar as restrições de difusão que são vistas em catalisadores microporosos (tamanho de poro <2 nm).

E por fim, o método de Pechini que foi consolidado em uma patente em 1967 (PECHINI a, 1967; PECHINI b, 1967), sendo utilizado para a produção de filmes dielétricos de titanato e niobato. O método consiste em três etapas principais: i) formação de quelatos entre os ácidos hidrocarboxílicos (Ex.: ácido cítrico, láctico e glicólico) e os cátions metálicos, ii) esses quelatos por sua vez são submetidos à poliesterificação com o auxílio de um poliálcool e iii) e por fim, a calcinação desses sistemas. A principal vantagem desse método é manter a homogeneidade e a distribuição de cátions na solução. Essa síntese foi popularizada por H. Anderson, que usou na fabricação de perovskita em 1970. Em 1986, Erer e Anderson relataram que esse método foi empregado para síntese de diversos óxidos mistos (solução sólida) (LEE et al. 2003). Os cátions dos metais são quelados e com o auxílio do poliálcool (ex.: etilenoglicol) são reticulados para criar um gel pela reação de esterificação e em seguida esses sistemas são calcinados para eliminação da matéria orgânica. A ideia geral é distribuir os cátions metálicos por toda a estrutura do polímero, promovendo o aumento da área superficial e aprimorando a distribuição dos metais na rede polimérica. Diversos estudos relatam que esse método é bastante adequado para a fabricação de óxidos altamente puros (DIMESSO et al., 2016). Diante do que

foi exposto, muitos trabalhos apresentam melhorias e variações do método original de Pechini, que vão desde a variação dos reagentes (ácido hidrocarboxílico, bem como a troca do poliálcool) e tratamento térmico (GALCERAN et al., 2007, MAMONOVA et al., 2017). Já outros trabalhos relatam a substituição do ácido cítrico por ácidos di-, tri-, tetra- carboxílicos. Em 2008, Motta e colaboradores sintetizaram óxidos quaternários como supercondutores de YBCO, pela metodologia de Pechini com algumas modificações. Nesse estudo utilizaram EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) em substituição ao ácido cítrico, e os autores postularam que o EDTA limitava a formação de carbonato de bário (produto indesejado). Isso pode ser explicado devido ao atraso na decomposição térmica do EDTA, provocando um tempo mais longo de homogeneidade no processo de aquecimento (MOTTA et al., 2008). Em 2009, Pazik sintetizou nanocristais ( $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ), no qual foi utilizado o EDTA como agente complexante, em sistemas submetidos a temperaturas de 600-800 °C. Em 2013, Lucena e colaboradores sintetizaram um óxido do tipo perovskita, no qual o cloreto de estanho (tradicionalmente utilizado) foi substituído pelo estanho metálico, e essa modificação reduziu o tempo de síntese e a quantidade de resíduos.

Porém, poucos trabalhos são relatados envolvendo a substituição do poliálcool (etilenoglicol). Entre eles, o trabalho de Rudisill e colaboradores (2015) relata a substituição do ácido cítrico (ácido tricarboxílico) e do poliálcool (etilenoglicol (diol)) pelo ácido málico (ácido dicarboxílico) e glicerol (triol), respectivamente. Isso resultou numa mudança drástica na morfologia, podendo ser explicado devido a uma variedade de fatores que influencia essas alterações como: i) temperatura de poliesterificação, ii) concentração de reagentes, iii) número de grupos funcionais, iv) concentração dos reagentes, todos esses fatores são essenciais para o sucesso da polimerização durante a poliesterificação. Nesse aspecto, uma visão mais aprofundada sobre o efeito de diferentes precursores na síntese de Pechini pode ser discutida, como a utilização comparativa do etilenoglicol e do glicerol.

O glicerol é um dos produtos químicos obtidos via rota de transesterificação (SAVALIYA et al., 2018; SILVA et al., 2010). Durante a síntese do biodiesel, cerca de 10 % (em massa) das matérias-primas são transformadas em glicerol (KUMAR et al., 2019). Atualmente existem diversas linhas de pesquisas que envolvem a utilização desse material para a produção de produtos de alto valor agregado e grande interesse industrial, como acetinas, acroleína, 1,3-propanodiol e até a transformação desses produtos em monoacilgliceróis (MAGs) e diacilgliceróis (DAGs) (SILVA et al., 2017; AGHBASHLO et al., 2018; ZHOU et al., 2019).



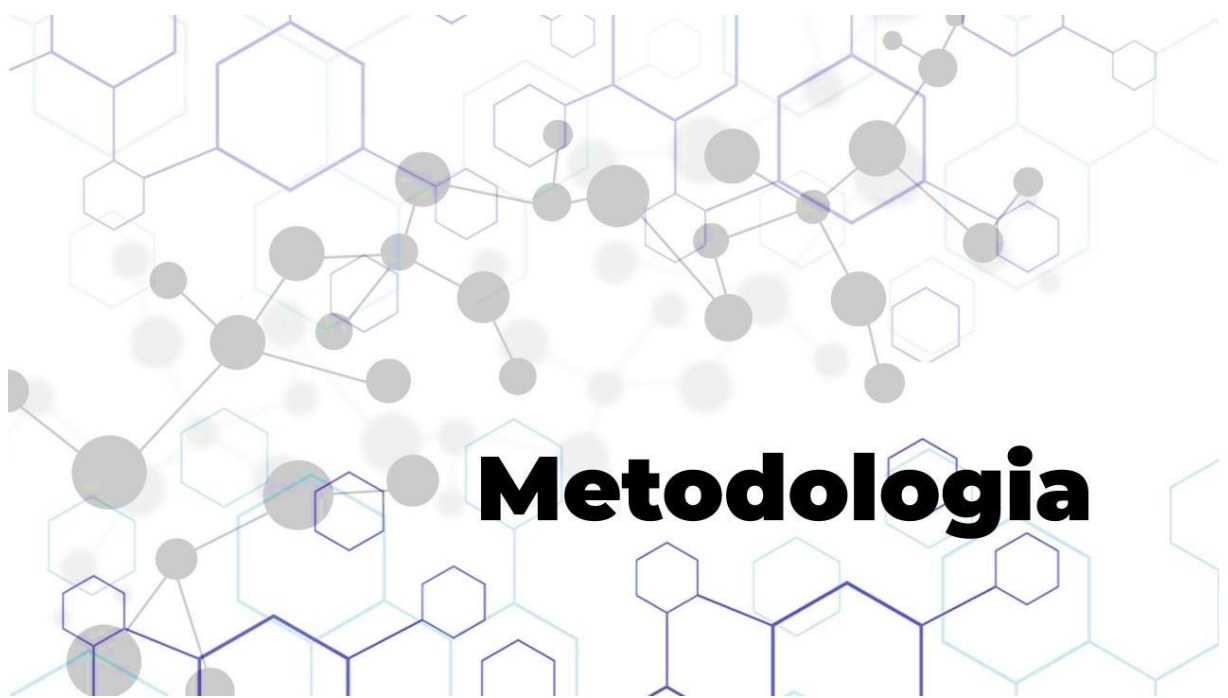
### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Sintetizar e caracterizar uma série de catalisadores à base de estanho e/ou nióbio para aplicação na transformação catalítica da frutose, visando à produção de insumos químicos de alto interesse industrial.

#### 3.2 Específicos

- (a) Sintetizar catalisadores a base de estanho e nióbio pelos métodos de co-precipitação, modelado por surfactante e Pechini modificado com glicerol e etilenoglicol;
- (b) Elucidar a estrutura e possíveis ligações presentes na rede dos sistemas catalíticos sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análise: técnicas espectroscópicas, microscópicas, termoanalíticas e de adsorção;
- (c) Avaliar a eficiência dos catalisadores na transformação da D- (-) -frutose em escala laboratorial para produção de insumos químicos;
- (d) Realizar a recuperação dos sistemas estudados para sua utilização nos testes de reuso e de lixiviação, visando compreender o comportamento desses catalisadores frente à estabilidade química;
- (e) Identificar e quantificar os produtos formados na transformação da frutose por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), visando determinar o rendimento e seletividade dos catalisadores em estudo e as rotas catalíticas de transformação;
- (f) Delinear as influências do método de síntese na correlação estrutura-atividade.





## 4 EXPERIMENTAL

### 4 MATERIAL

#### 4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

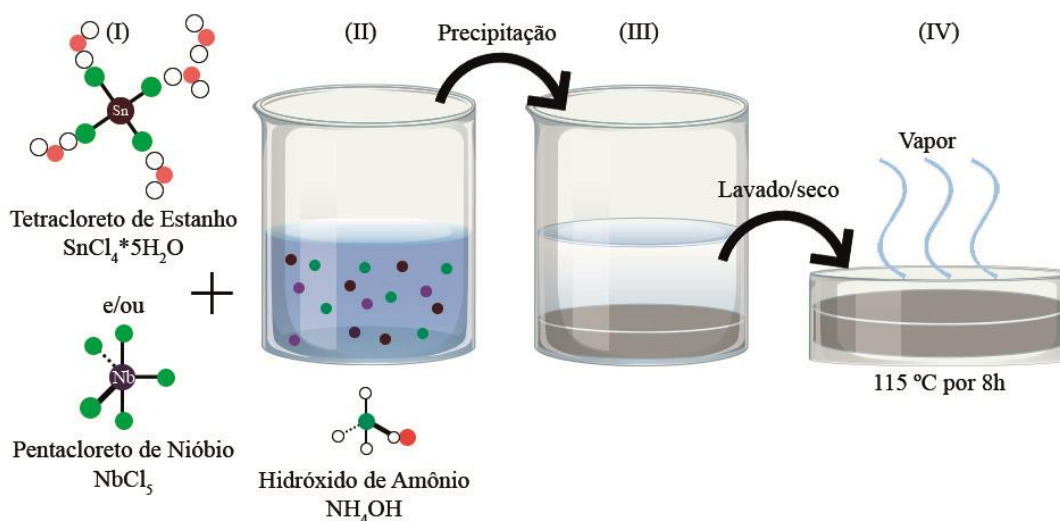
Utilizou-se cloreto de estanho (IV) (99,995% de traços de metais, Sigma-Aldrich), cloreto de nióbio (V) (> 99,995%, Sigma-Aldrich), ácido cítrico (> 99,0%, Sigma-Aldrich), hidróxido de amônio (Sigma-Aldrich), ácido nítrico (> 65,0%, Sigma-Aldrich), glicerol (> 99,0%, Sigma-Aldrich), etilenoglicol (> 99,0%, Sigma-Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (> 99,0%, Sigma-Aldrich) e água deionizada.

##### 4.1.1 Preparação dos catalisadores pelo método de co-precipitação

Uma das estratégias de síntese proposta dos catalisadores a base de estanho e nióbio foi realizada por meio do método de co-precipitação (CPT) adaptada dos procedimentos experimentais de Vasile e colaboradores (2013). Os catalisadores puros e mistos foram obtidos empregando solução aquosa de cloreto de estanho (IV) e/ou cloreto de nióbio (V) ( $\text{SnCl}_4$  e/ou  $\text{NbCl}_5$ ) com concentração de 0,1 mol/L, e a co-precipitação foi alcançada pela adição lenta de hidróxido de amônio. Logo após, o material precipitado foi deixado em repouso durante 4 horas e em seguida filtrado a vácuo, lavado com água deionizada e seco a 115 °C por 8 horas. O material obtido foi peneirado com peneira de granulometria de 100 mesh e em seguida macerado para posterior análise. Por fim, os sólidos foram calcinados a 500 °C por 4 horas (Figura 14).

Tais condições foram selecionadas com base em estudos realizados por Rani *et al.* (2014) que indica a presença das fases pseudo-hexagonais (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e/ou ortorrômbicas (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) para o óxido de nióbio, promovendo a presença de defeitos nessas estruturas. Para o óxido de estanho nessa condição foi observado a presença da fase tetragonal, com maior formação de defeitos, segundo relato de Santos *et al.* 2021. Assim, sugere-se que a temperatura de calcinação pode ser usada como um parâmetro simples, porém confiável, para modificar as propriedades dos óxidos monometálicos e bimetálicos favorecendo a reação catalítica correspondente.

**Figura 14 - Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO<sub>2</sub> (CPT), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CPT) e SnNb (CPT).**

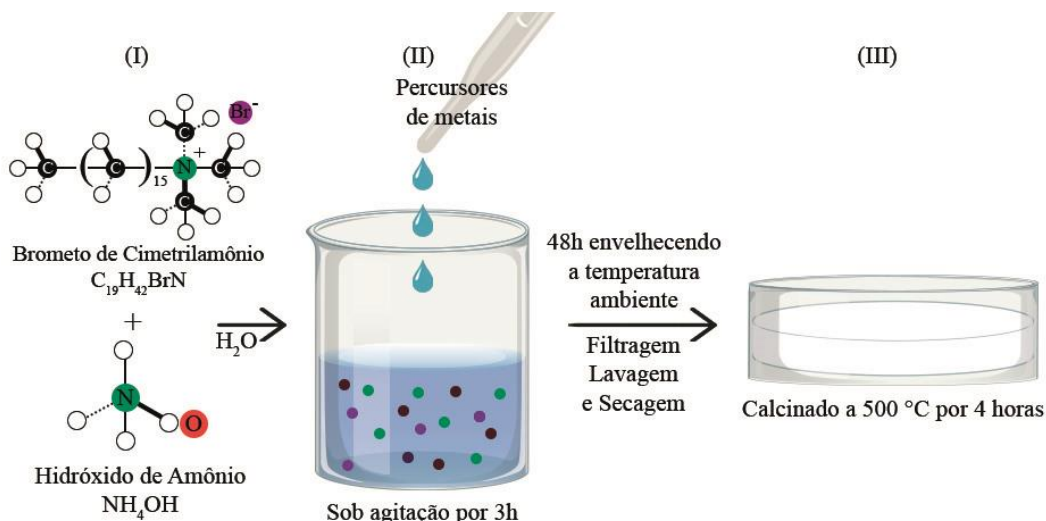


Fonte: baseada em Vasile et al., 2013.

#### 4.1.2 Preparação dos catalisadores pelo método modelado por surfactante

O procedimento usado para síntese pelo método modelado por surfactante foi adaptado dos manuscritos de Wang *et al.* (2001), Manjunathan *et al.* (2018) e Marakatti *et al.* (2016). Inicialmente, foram dissolvidos 9 gramas do surfactante brometo cimetrilamônio (CTAB) em 75 mL de água deionizada sob agitação constante para garantir a homogeneidade do sistema. Para esta solução, 12 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 em massa %) dissolvido em 48 ml de água destilada foi adicionado sob agitação. Em seguida, os precursores de metais foram dissolvidos em 150 mL de água deionizada e adicionado gota a gota a esta primeira solução sob agitação constante até se obter uma pasta branca. Essa solução ficou sob agitação por 3 horas, seguida do envelhecimento à temperatura ambiente por 48 horas. O produto obtido foi filtrado, lavado, seco, macerado e calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas. E por fim, peneirado com peneira de granulometria de 100 mesh (Figura 15).

**Figura 15 - Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO<sub>2</sub> (CTAB), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CTAB) e SnNb (CTAB).**



Fonte: adaptada de Wang *et al.* 2001, Manjunathan *et al.* 2018 e Marakatti *et al.* 2016.

#### 4.1.3 Preparação dos catalisadores pelo método de Pechini modificado

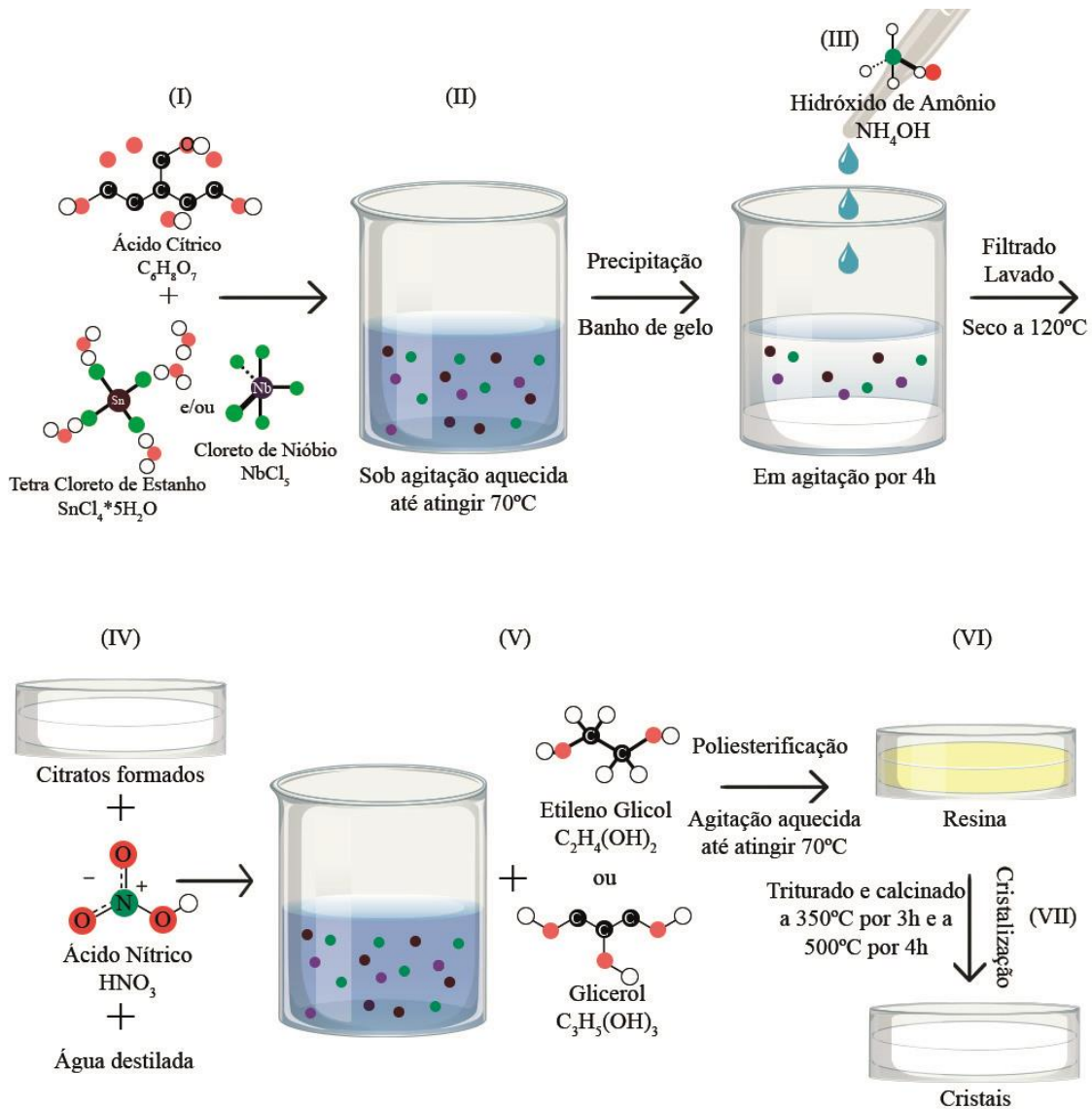
A síntese dos catalisadores pelo método de Pechini foi adaptada da patente de Pechini (1967). Inicialmente, realizou-se o preparo das soluções de cloreto de estanho (IV) e/ou cloreto de nióbio (V) ( $SnCl_4$  e/ou  $NbCl_5$ ) e ácido cítrico com concentrações de 0,479, 0,462 e 1,66 mol/L, respectivamente, seguindo a razão em massa de 3:1 (ácido cítrico: metal), respectivamente. Em seguida esse material foi deixado sob agitação, e a mistura foi aquecida a cerca de  $70\text{ }^{\circ}C$ . Ao atingir a temperatura, o material foi retirado do sistema e imerso em um banho de gelo para promover o início da precipitação. Posteriormente, a solução retornou ao sistema de agitação e foi adicionado hidróxido amônio, de forma gradual, no intervalo de 4 horas, até a precipitação completa. Em seguida, o citrato foi filtrado, lavado e seco a  $120\text{ }^{\circ}C$ .

Os citratos formados foram dissolvidos em água destilada e em ácido nítrico. Em seguida, adicionou-se o poliálcool (etilenoglicol ou glicerol) na proporção molar de 60:40 em relação a quantidade de ácido cítrico. A solução foi aquecida a  $70\text{ }^{\circ}C$ , sob agitação, para promover a reação de poliesterificação. Após a eliminação dos óxidos nitrosos e da água, foi obtida a resina e por último

foi realizado o Tratamento térmico o sólido foi triturado e calcinado a 350 °C durante 3 horas para eliminar a matriz polimérica e a 500 °C durante 4 horas para sua cristalização.

No presente trabalho, dois poli álcoois foram utilizados, o glicerol e o etilenoglicol. Esses sistemas serão nomeados como SnO<sub>2</sub> (EG), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (EG) e SnNb (EG) para os sistemas que foi utilizado o etilenoglicol, por outro lado para o glicerol os materiais foram nomeados como SnO<sub>2</sub> (G), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (G) e SnNb (G) respectivamente (Figura 16).

**Figura 16 - Esquema geral do procedimento para a obtenção dos sistemas SnO<sub>2</sub> (G ou EG), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (G ou EG) e SnNb (G ou EG).**



Fonte: adaptada da patente de Pechini (1967).

Dos Santos e colaboradores (2018) reportaram em seu trabalho uma série de sistemas catalíticos nanoestruturados baseados em  $\text{SnO}_2$  modificado com  $\text{MoO}_3$  ( $\text{SnMoX}$ ,  $X = 5, 25, 50$  e  $75\%$ ) Foi realizado um estudo detalhado para identificar a influência da quantidade de molibdênio presente na estabilidade estrutural dos materiais, frente às conversões da frutose. Baseado nesse estudo ficou estabelecido que a razão em massa otimizada para a síntese de óxidos mistos (solução sólida) é de 25:75 Metal a: Metal b. Para esse tipo de sistema foi possível observar que o incremento do teor de molibdênio aumenta também as reações indesejadas, tais como as de formação de *huminas* durante a transformação da frutose. Portanto, para este trabalho ficou estabelecido que a percentagem em massa de Sn e Nb seria de 25:75 respectivamente, para otimizar os processos de conversão da frutose.

#### 4.2 Técnicas de caracterização

As medidas de Espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente (ICP OES) foram realizadas para determinação de Sn e Nb em um espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. As amostras foram digeridas por fusão alcalina com tetraborato de lítio e/ou carbonato de sódio, seguido da dissolução com ácido nítrico e fluorídrico, em bloco digestor. Os valores de nióbio foram expressos em partes por milhão (ppm (mg/kg)).

As análises termogravimétricas (TG) e foram realizadas empregando um equipamento da TA Instruments, usando nitrogênio como gás de arraste a  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 25-900 °C, na taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ . Para todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70  $\mu\text{L}$  e massa de amostra de aproximadamente de 10 mg. Esse procedimento foi empregado no intuito de determinar variações térmicas durante o aumento da temperatura e confirmar a ausência de matéria orgânica, bem como a estabilidade térmica desses sistemas.

A difração de raios X (DRX) foi empregada com o intuito de determinar as fases presentes nos catalisadores sintetizados por comparação com um banco de dados de padrões de referência. Para isso, as medidas foram obtidas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, a partir de amostras em pó, utilizando uma fonte de radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  (1,5418 Å) com filtro de níquel e uma voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. A varredura foi realizada no intervalo angular com  $2\theta$  variando de 5 até 70 graus com um passo de 0,02 graus.

Com o intuito de elucidar uma impressão digital molecular dos catalisadores, foram realizadas medidas de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho modelo Nicolet IR200 utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Inicialmente as amostras e o KBr foram pesados, para a confecção das pastilhas. Foram utilizados os seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , resultando na média de varredura de 65 *scans* em modo transmitância, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise Raman foi realizada com intuito de determinar informações sobre os modos vibracionais das moléculas, visto que a informação da impressão digital é específica para cada sistema catalítico. Os espectros dos catalisadores foram obtidos a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) em um espectro Renishaw Sistem In Via Raman Microscope, modelo invia Reflex, com *laser* de 532 nm, aumento de 50x, método de varredura estendido, com tempo de exposição em 10 segundos e 5 acumulações, com potência de saída do feixe de aproximadamente 10 mW.

A espectroscopia de refletância difusa foi realizada para estudar as características espectrais dos sistemas catalíticos estudados, com base no princípio de que não apenas a luz refletida do material vem da superfície (reflexão especular), mas parte é refletida internamente (refletância difusa). Para a realização das medidas foi empregado um espectrofotômetro da Shimadzu UV-2600 com uma resolução espectral de 8  $\text{cm}^{-1}$ , usando o modo de refletância difusa. Os espectros foram registrados em absorvância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 800-200 nm. As amostras foram colocadas num suporte para sólidos, as quais foram analisadas em triplicata. Essa técnica foi utilizada para determinar as possíveis interações entre o Sn e o Nb na camada de valência. Além disso, os valores de *band gap* foram estimados usando a relação de Tauc:

$$A = (h\nu - E_{bg})^n \quad \text{Equação 1}$$

Onde:  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eVs), e  $\nu$  é a frequência correspondente à velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda (LOZAC'H et al., 2018).

A técnica de adsorção de nitrogênio foi utilizada para determinar a área superficial específica descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição do diâmetro médio dos poros foram obtidas pelo método Barrett, Joyner, and Halenda (BJH). Inicialmente todos os sistemas foram degaseificados a 300 °C sob vácuo durante 24 horas, com o intuito de eliminar

traços de água e/ou impurezas. Em seguida os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N<sub>2</sub> à -196 °C.

A identificação e quantificação dos sítios ácidos presentes nos materiais, foi empregado à espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina, utilizando espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. Inicialmente foi confeccionada pastilha das amostras em KBr, e a mesma foi colocada num dessecador com piridina líquida no fundo do dessecador. Foi realizado vácuo para que a piridina ficasse vaporizada no ambiente. O sistema ficou em tal condição por 48 horas, até que toda piridina na forma de vapor interagisse com os sítios ácidos das amostras. Em seguida foram feitas as leituras na faixa espectral de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

Com a piridina adsorvida sobre os diferentes sítios ácidos foi possível determinar a quantidade de sítios ácidos, enquanto que com a dessorção a 100, 200 e 300 °C (pastilhas calcinadas durante 20 minutos) foi possível avaliar a força desses sítios.

A força ácida foi calculada, com o auxílio da equação 1, na qual D= diâmetro da pastilha (cm), w = massa da amostra (g), A<sub>B,L</sub>= integração das áreas das bandas características de Lewis e Bronsted que corresponde as faixa de 1435-1445 cm<sup>-1</sup> e 1580-1588 cm<sup>-1</sup> respectivamente, E<sub>B,L</sub>= coeficiente de extinção da interação da piridina com os sítios ácido de Bronsted= 1,67 ± 0,12 cm.µmol<sup>-1</sup> e Lewis= 2,22 ± 0,21 cm.µmol<sup>-1</sup> (NODA et al., 2003).

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2)(4w \cdot E_{B,L})e^{-1} \quad \text{Equação 2}$$

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no instrumento Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan, com filamento de tungstênio. Inicialmente as amostras foram metalizadas num instrumento Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701, durante 8 minutos com alvo de ouro em corrente de 10 mA.

### 4.3 Testes catalíticos de conversão da D-(-)-frutose

#### 4.3.1 Material

Utilizou-se D-(-)-frutose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Aldrich, ≥ 99 %), α-D-glicose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Aldrich, 96 %), D-L-gliceraldeído (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich, 95 %), piruvaldeído (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich, 40 % em água), D-L-ácido lático (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich, ~90 % (T)), ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich, 98 %), ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich, ≥ 99,7 %), hidroxiacetona (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich, 90 %),

hidroximetilfurfural (5-HM-2-F,  $C_6H_6O_3$ , Aldrich, 99 %), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Dinâmica, 95-99 %) e água deionizada. Todos os reagentes foram usados como recebidos.

#### 4.3.2 Transformação da D- (-) -frutose em meio aquoso

Os experimentos de conversão da D-(-) -frutose foram conduzidos em microrreatores de vidro, com capacidade de 4 mL cada, imersos em banho de óleo e temperatura controlada a 120, 150 e 170 °C. Ademais, na transformação desse monossacarídeo, realizou-se a adição aos microrreatores de uma solução de frutose contendo 0,016 g de frutose e 2 mL de água deionizada. Adicionou-se também  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador aos microrreatores. Desse modo, os mesmos foram removidos em tempos determinados (de 0,5 até 6h). Ao fim da reação foi feita a centrifugação para a retirada do catalisador e em seguida a filtração da solução para retirada de compostos pouco solúveis. Ao término da filtração as soluções foram refrigeradas para posterior análise utilizando a técnica analítica de cromatografia de líquida de alta eficiência (CLAE) para identificação e quantificação dos produtos obtidos.

#### 4.3.3 Identificação dos produtos obtidos da conversão por CLAE

A caracterização e quantificação dos produtos foram realizadas utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Inicialmente a mistura líquida foi submetida à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45  $\mu m$  (Millipore<sup>TM</sup>), para em seguida ser injetado em um cromatógrafo (CLAE) com detecção por índice de refração (RI). As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido SHIMADZU (Japão) modelo CTO-20A, com bomba isocrática, detector de índice de refração RID-10A e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20  $\mu L$ . A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus 300x7.8mm e pré-coluna Varian MetaCarb H Plus foram obtidas da Varian (USA). Os cromatogramas obtidos foram tratados através do software LabSolutions, Shimadzu Corporation 2010. Operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (eluente) foi uma solução de ácido sulfúrico ( $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com fluxo de  $0,70 \text{ mL.min}^{-1}$ . Para a quantificação dos produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram preparadas soluções padrão, nas concentrações de 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, de cada composto, para construção das curvas de calibração e detecção do tempo de retenção (foram injetadas soluções contendo glicose, frutose, piruvaldeído, gliceraldeído, DHA, HMF e



os ácidos orgânicos: láctico, fórmico, acético e levulínico). Uma vez determinado o tempo de retenção de cada amostra, então as misturas obtidas após reação foram injetadas e analisadas em corridas de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade, utilizando como parâmetro a intensidade do sinal gerado no cromatograma correspondente (SANTOS et al., 2015; LAOPAIBOON et al., 2010).

A conversão da frutose foi calculada pela razão entre a diferença da concentração de frutose inicial menos a concentração da frutose final e a concentração inicial, conforme Equação 2.

$$C (\%) = \left( \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C(%) = conversão da frutose;

C<sub>o</sub> = concentração inicial da frutose (mol/L);

C<sub>f</sub> = concentração final da frutose (mol/L).

O rendimento de cada produto solúvel obtido e devidamente identificado foi calculado conforme Equação 3.

$$R_i (\%) = \left( \frac{C_i}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R<sub>i</sub> (%) = Rendimento do produto i;

C<sub>i</sub> = concentração obtida do produto i (mol/L);

C<sub>0</sub> = concentração inicial da frutose.

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 4.

$$S_i (\%) = \left( \frac{C_i}{C_i + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4} + C_{i5}} \right) \quad (4)$$

Onde:

S<sub>i</sub> (%) = Seletividade do produto i;

C<sub>i</sub> = concentração final do produto i;

C<sub>i1</sub>, C<sub>i2</sub>, C<sub>i3</sub>, C<sub>i4</sub>, C<sub>i5</sub> = concentração dos demais produtos (mol/L).



## 5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Influência do método de síntese nas propriedades estruturais e texturais

Óxidos puros e óxidos mistos (solução sólida) foram obtidos empregando diferentes métodos de síntese e a nomenclatura correspondente está apresentada da Tabela 1.

**Tabela 1. Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.**

Descrição	Código
Óxido de estanho (IV), óxido de nióbio (V) e óxido misto obtido pelo método co-precipitação	SnO <sub>2</sub> (CPT), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CPT), SnNb (CPT), respectivamente
Óxido de estanho (IV), óxido de nióbio (V) e óxido misto obtido pelo método modelado por surfactante	SnO <sub>2</sub> (CTAB), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CTAB), SnNb (CTAB), respectivamente
Óxido de estanho (IV), óxido de nióbio (V) e óxido misto obtido pelo método de Pechini modificado com glicerol	SnO <sub>2</sub> (G), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (G), SnNb (G), respectivamente
Óxido de estanho (IV), óxido de nióbio (V) e óxido misto obtido pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol	SnO <sub>2</sub> (EG), Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (EG), SnNb (EG), respectivamente

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os padrões de difração de raios-X dos diversos materiais são apresentados na Figura 17. Para os óxidos de estanho sintetizados pelos diferentes métodos, os sinais presentes nos difratogramas da Figura 17a confirmam a natureza policristalina e monofásica dos sistemas. Neste caso, os óxidos de estanho podem ser classificados como rutilo tetragonal (JCPDS n.º 41-1445), confirmada pelos planos cristalinos atribuídos aos planos cristalográficos (110), (101), (200), (211), (220), (002) (310), (112), (301), (202) e (321). Diferentes métodos de síntese foram empregados, nos quais foi observada a influência da metodologia utilizada na ordem estrutural destes materiais, podendo constar que o óxido de estanho sintetizado pelo método de co-precipitação apresentou estreitamento dos picos de difração, sugerindo aumento gradativo da cristalinidade devido à aglomeração dos cristalitos (ZENG *et al.*, 2012). Curiosamente, os demais óxidos de estanho sintetizados pelos métodos assistidos por moldes, apresentaram uma diminuição considerável de intensidade no plano de reflexão (110), o que

permite afirmar que há grande desordem gerada no material (MANJUNATHAN *et al.*, 2018). Para o SnO<sub>2</sub>, a fase obtida foi a do tipo rutilo (estrutura tetragonal  $D_{4h}^{14}$ ) ( $P_{42} = mnm$ ), que é a mais comum encontrada na cassiterita (SOUZANCHI *et al.*, 2019). Na Figura 18 são apresentadas as estruturas simuladas através dos dados cristalográficos para esses materiais.

Os padrões de DRX para o óxido de nióbio estão apresentados na Figura 17b. O material sintetizado pelo método de co-precipitação apresentou um perfil amorfo. Contudo, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CTAB apresentou os planos cristalográficos (001), (180), (181), (002), (321), (182), (215), (216) e (481) que indicam a predominância da fase ortorrômbica (T Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-JCPDS 30-0873) (TAMURA *et al.*, 1974). No entanto, não é possível descartar a presença, em menor proporção da fase pseudo-hexagonal com planos cristalográficos em (001), (100), (101), (002), (110) e (102) (TT Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - JCPDS 280317). As diferenças mais acentuadas podem ser notadas na faixa entre 25 e 40 °. É importante observar que as posições dos sinais referentes à fase hexagonal e as fases ortorrômbicas são tão próximas que é difícil estabelecer uma diferença entre os mesmos. Esse resultado é atribuído à ausência de átomos de oxigênio (vacâncias) e/ou por impurezas (QUINELATO *et al.*, 1999; PRADO *et al.*, 2008). As avaliações das estruturas dos cristais dos óxidos de nióbio e estanho foram realizadas usando rotinas de modelagem disponíveis no Mercury 3.1 (Figura 18). Para os óxidos de nióbio foram observados centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano b (Figura 18 b) (RANI *et al.*, 2014). Como resultado, a deficiência de oxigênio levou à distorção da rede, confirmado por DRX. Esses poliedros são conectados por compartilhamento de borda e/ou vértice no plano ab e compartilhamento de canto ao longo do eixo c (ZHAO *et al.*, 2012). O nióbio na fase T e TT apresentam padrões de difrações bastante semelhantes, em que a principal diferença consiste em algumas reflexões, pois estão bem próximas em ambas as fases. Essa semelhança pode ser explicada ou atribuída a ocupação de átomos de nióbio em locais similares, mas com espaçamento estreito, gerando os sinais de divisão observados (Figura 18a). Alguns estudos apontam que essa divisão sugere que o TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é uma estrutura mais desorganizada, quando comparado ao T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que possivelmente é resultado de impurezas como OH ou oxigênio na rede desses materiais. (RANI *et al.*, 2014). Para todos os óxidos mistos (solução sólida), é possível observar a presença preponderante da fase tetragonal, com sinais mais amplos e menos intensos em comparação aos precursores, sugerindo que a diferença nos raios iônicos devido a substituição de Sn<sup>4+</sup> por Nb<sup>5+</sup> provocou a distorção das constantes da rede da célula unitária do SnO<sub>2</sub>. Analisando os difratogramas verificamos que houve o alargamento dos picos de reflexão, o que pode estar relacionado ao tamanho de cristalito e à desordem a curto alcance.

Figura 17. Padrões de difração de raios-X para os SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.

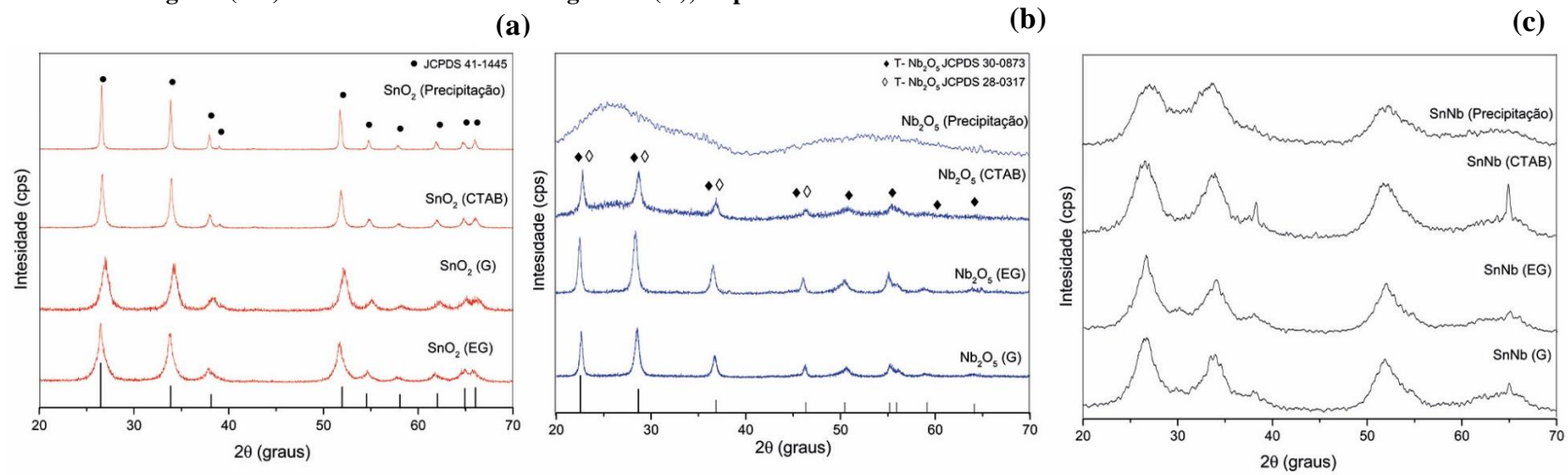
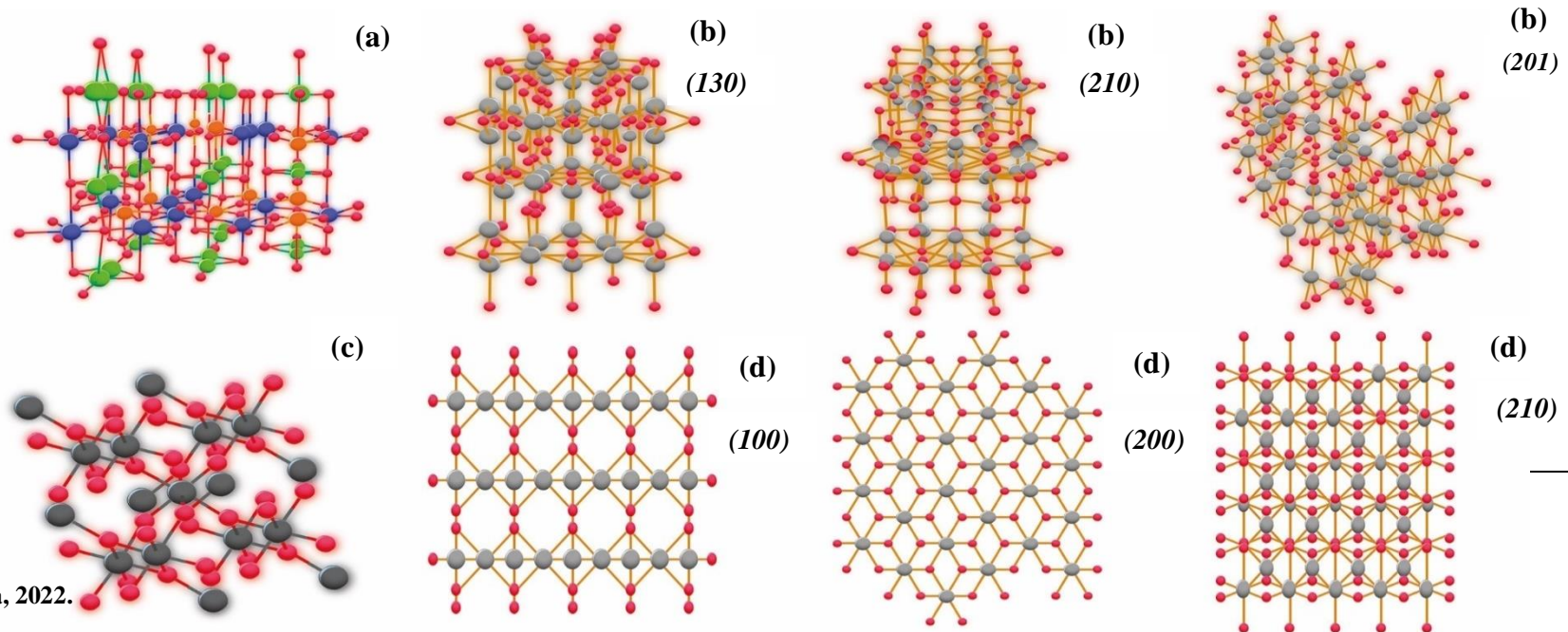


Figura 18. (a) Estruturas simuladas através dos dados cristalográficos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao longo do eixo b, (b) três planos cristalográficos diferentes: (130), (210), (201), representadas em azul, roxo e verde. As esferas cinza representam os átomos de nióbio e as vermelhas são os átomos de oxigênio, (c) representação do SnO<sub>2</sub> ao longo do eixo b e (d) os três planos principais: (100), (200) e (210), representadas em marrom, vermelho e amarelo.



Subsequentemente, os parâmetros de rede foram calculados a partir das posições dos picos experimentais e os correspondentes valores ( $hkl$ ), são apresentados na Tabela 2. Pode-se observar uma diminuição no volume de célula unitária dos precursores com incorporação de nióbio. O aumento das atrações eletrostáticas causadas pelo incremento de nióbio diminui o volume total da célula unitária dos óxidos mistos (solução sólida) (Tabela 2) em comparação ao óxido de estanho puro (Apêndice A). Para os materiais que foram obtidos utilizando direcionadores orgânicos, o volume da célula unitária é ocupado por esses moldes que possui estruturas maleáveis, com a incorporação de nióbio essa estrutura tende a ficarem mais rígida e compacta.

**Tabela 2** - Variação nos parâmetros e volume de célula unitária para os óxidos mistos (solução sólida).

Catalisador	Parâmetro da célula unitária (Å)			Experimental Nb (%) <sup>e</sup>	Volume da célula unitária (Å)
	a	b	c		
SnNb (Precipitação)	4,64	4,64	3,25	11,6	70,0
SnNb ( <i>Template</i> )	4,73	4,73	3,13	15,8	70,0
SnNb (EG)	4,74	4,74	3,17	19	71,2
SnNb (G)	4,72	4,72	3,16	16,9	68,4

<sup>a</sup> Corresponde ao índice (110) → 26,52 °.

<sup>b</sup> corresponde ao índice (101) → 33,86 °.

<sup>c</sup> corresponde ao índice (200) → 37,86 °.

<sup>e</sup> Determinado por ICP OES.

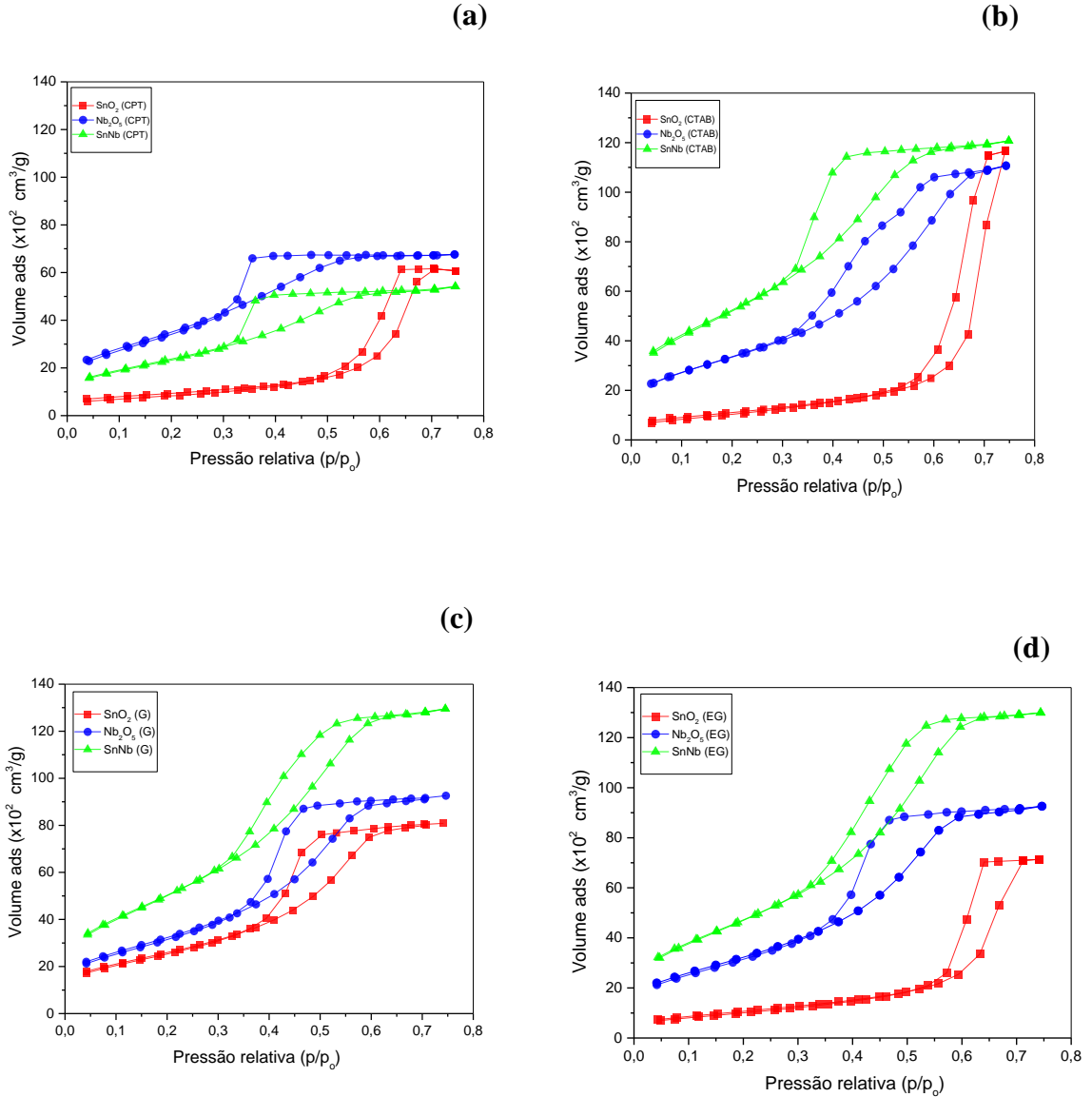
Fonte: elaborada pelo autora, 2022.

Os teores de estanho nos materiais foram quantificados por ICP OES (Tabela 2), e os valores determinados para as amostras preparadas com os precursores  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NbCl}_5$  para os métodos empregados apresentaram quantidades menores das utilizadas na síntese. Supostamente esse perfil pode ser justificado adotando que durante a síntese, parte do Nb não foi incorporado à rede para formação da ligação Sn-O-Nb devido às fracas interações entre os cátions metálicos ou parte do

nióbio supostamente pode ter sido solubilizado durante o processo de lavagem. Portanto, às interações fracas entre os mesmos pode ter removido parte do nióbio durante o processo de lavagem dos sistemas catalíticos (MENEGETTI *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2021). É imprescindível salientar que a estequiometria dos materiais varia com os diferentes métodos de síntese (SANTOS *et al.*, 2019).

As propriedades texturais dos catalisadores foram calculadas pelo método BET e BJH e as isotermas são apresentadas na Figura 19 que, de acordo com a IUPAC, dão origem a isotermas do tipo IV, com laços de histerese H1, sugerido canais de poros cilíndricos bem definidos. (DATURI *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2012). Pode-se observar um aumento gradual do volume e diâmetro de poros com o incremento da carga de nióbio para os óxidos mistos (solução sólida). A justificativa plausível para esse aumento está relacionada as valências distintas e/ou o balanceamento de cargas dos precursores. (RETUERTO *et al.*, 2021). Estes resultados estão em conformidade com as informações discutidas nos cálculos de parâmetros, realizados por meio da difração de raios X, no qual, foi observado o aumento da área superficial específica para os óxidos mistos. Esse fenômeno é mais evidente quando se utilizou o método de Pechini modificado e o método modelado por surfactante, podendo ser justificado devido à forte interação entre os óxidos de metais, o que inibe fortemente a sua cristalização individual e o crescimento das partículas (DATURI *et al.*, 2002). Do ponto de vista de mecanismo, o método sol-gel Pechini é baseado no envolvimento de cátions metálicos em solução aquosa com ácido cítrico (isto é, formação dos quelatos) em seguida, os mesmos se conectam via poliesterificação termicamente ativada com etilenoglicol ou glicerol (ZHANG *et al.*, 2012). Esse fenômeno é mais evidente para os sistemas sintetizados utilizando como matriz polimérica o glicerol, devido principalmente, à diferença do tamanho da cadeia carbônica, provocando uma melhor distribuição dos cátions metálicos na rede polimérica, resultando diretamente no aumento exponencial das áreas superficiais específicas (Tabela 3) (ZHANG *et al.*, 2012). Subsequentemente, os óxidos mistos (solução sólida) produzidos via o método modelado por surfactante, também apresentou aumento da área superficial específica, indicando que a presença do molde influencia diretamente tal parâmetro, pois há redução da agregação dos cátions metálicos, devido a interação dos mesmos com os grupos principais catiônicos  $(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N^+$  (grupos hidrofílicos) das micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), desfavorecendo a cristalização individual dos cátions (LEE *et al.*, 2008; CASINO *et al.*, 2014; PAYORMHORM *et al.*, 2017). Todos os aspectos citados acima são relacionados às fortes interações dos metais com o oxigênio.

Figura 19 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (a) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação, (b) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método modelado por surfactante (b), (c) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com glicerol, (d) SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol.



Fonte: Elaborada pela autora, 2022.



Tabela 3- Resultados das análises das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais estudados

Sample	a <sub>SBET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SnO <sub>2</sub> (CPT)	30.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CPT)	115.5
SnNb (CPT)	78.51
SnO <sub>2</sub> (CTAB)	46.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (CTAB)	130.0
SnNb (CTAB)	173.2
SnO <sub>2</sub> (G) <sup>d</sup>	69.6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (G) <sup>d</sup>	85.2
SnNb (G) <sup>d</sup>	166.6
SnO <sub>2</sub> (EG) <sup>d</sup>	30.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (EG) <sup>d</sup>	68.6
SnNb (EG) <sup>d</sup>	156.0

<sup>a</sup> a<sub>s</sub> = área superficial específica, calculada pelo método BET.

<sup>b</sup> V<sub>p</sub> = volume de poro, calculado pelo método BJH.

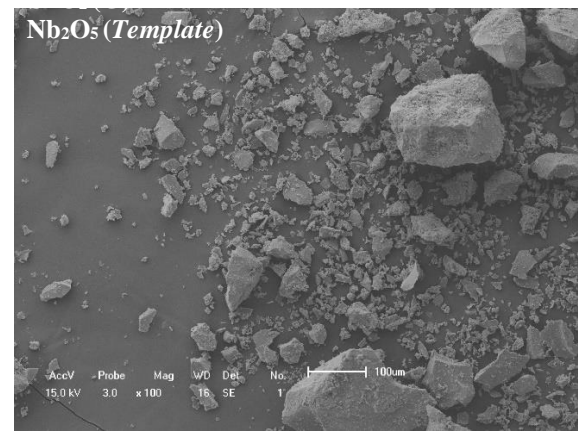
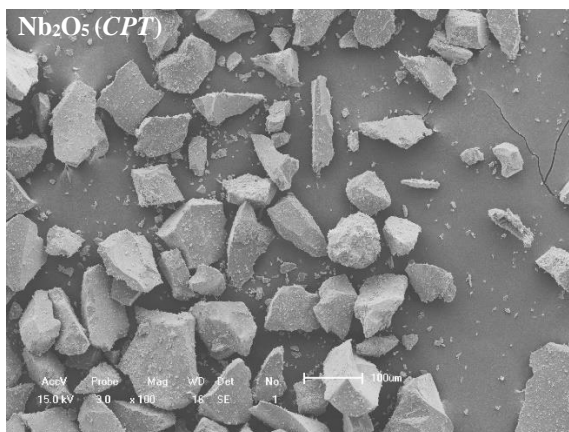
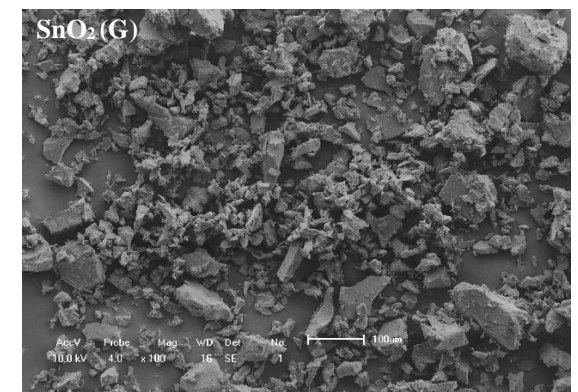
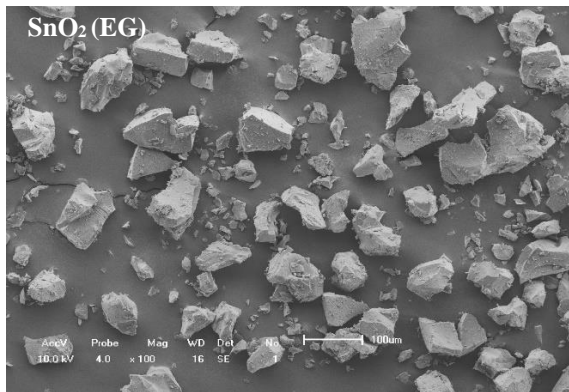
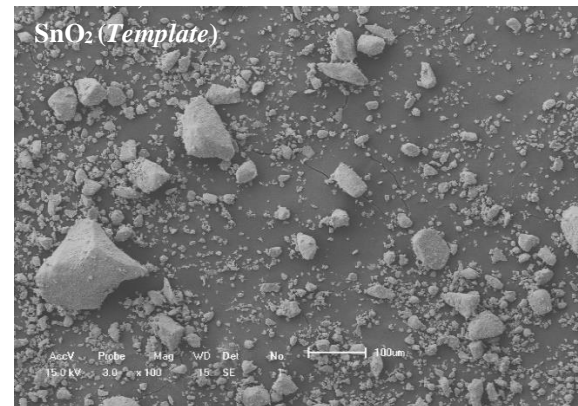
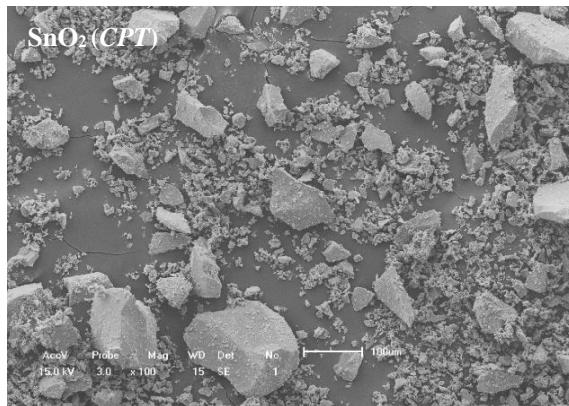
<sup>c</sup> D<sub>p</sub> = diâmetro de poro, calculado pelo método BJH.

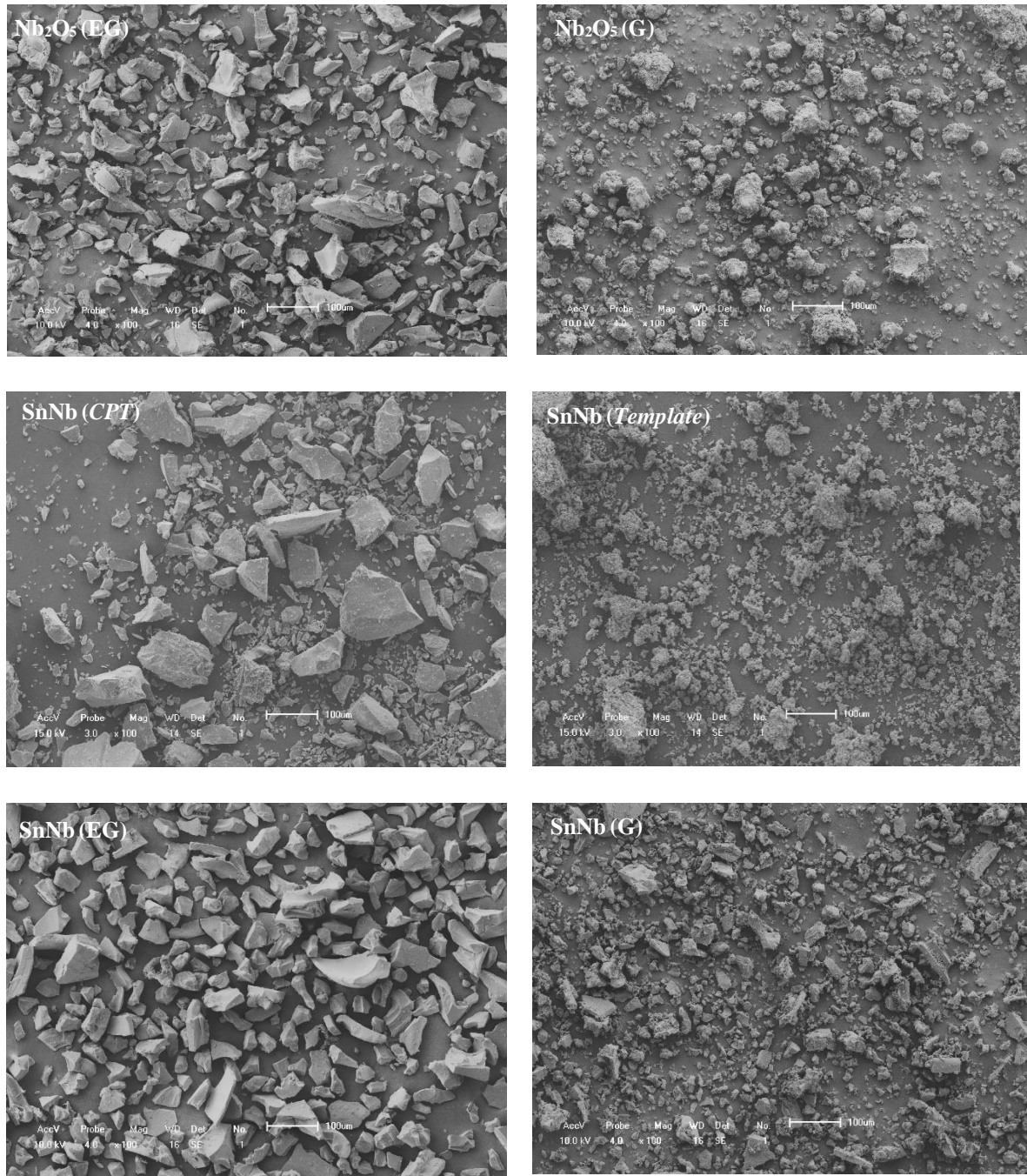
As áreas de superfície específicas, os volumes totais dos poros e os diâmetros dos poros foram calculados pelas equações de BET e BJH.

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

As micrografias dos materiais por microscopia eletrônica de Varredura (MEV) são mostradas na Figura 20. Vale destacar que, neste estudo, os resultados corroboram com as medidas de difração de raios X, indicando a formação de materiais com desordem morfológica para os óxidos mistos (solução sólida). As imagens para os óxidos mistos apresentaram grande semelhança, sugerindo que a distribuição dos cátions metálicos sobre os moldes ocorreu de forma homogênea. Esse fato é um forte indicativo que o tipo de molde é um dos fatores determinantes durante o processo de polimerização que controla não apenas o tamanho, mas também a morfologia do material. Para materiais que foram sintetizados com moldes mais extensos o número maior de ligações cruzadas (*crosslinking*) resulta na formação de menores partículas. Comportamento semelhante foi observado na síntese de materiais esféricos porosos a partir de diferentes óxidos (Ce, Fe e Mn). Nesse estudo, o grau de polimerização, que é relacionado à funcionalidade das espécies reagentes, teve papel importante no tamanho dos poros formados, pois com a utilização do glicerol no lugar do etilenoglicol, resulta em poros de tamanhos menores (RUDSIL *et al.*, 2015).

Figura 20 – Imagens das micrografias por MEV dos catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SnNb}$  pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).



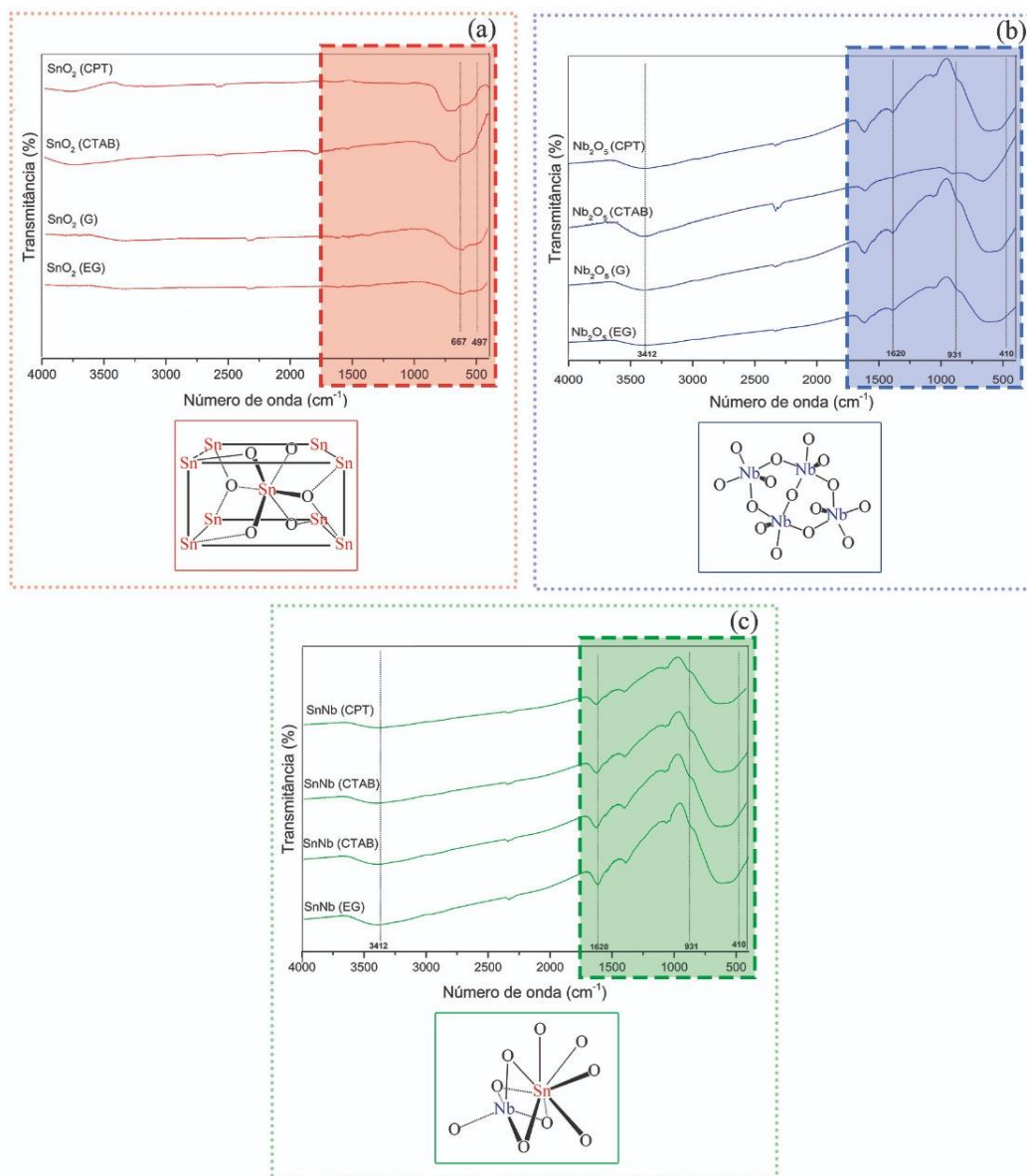


Fonte: Elaborada pela autora, 2022.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para os sistemas estudados estão apresentados na Figura 21. Para o  $\text{SnO}_2$  foi observada a presença de uma banda larga no intervalo de 497 e 662  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos aos modos O-Sn-O e Sn-O, de alongamento e flexão do  $\text{SnO}_2$  (SAGADEVAN, 2016; ELCI *et al.*, 2018). Para os óxidos de nióbio foram observadas vibrações típicas no intervalo de 410 a 931  $\text{cm}^{-1}$  dando origem a uma banda larga atribuída às vibrações das ligações Nb-O-Nb do  $\text{NbO}_6$  octaédrico levemente

distorcido e o alongamento simétrico de espécies Nb-O, presentes em ambientes altamente distorcidos (STOŠIĆ *et al.*, 2014). O sinal em  $1625\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a moléculas de água adsorvidas na superfície desse material. Há também a presença de uma banda em  $3412\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido à vibração da ligação Nb-OH (CONCEIÇÃO *et al.*, 2016). Os óxidos mistos (solução sólida) apresentaram vibrações similares aos óxidos puros. Há uma banda larga na região entre  $410$  a  $931\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações do metal com o oxigênio. O sinal em  $3412\text{ cm}^{-1}$  é relacionado ao alongamento OH e do metal, as bandas em aproximadamente  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350 - 1400\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao OH ligada a metal. (CASTRO *et al.*, 2016).

**Figura 21 - Espectros de IV-médio dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).**

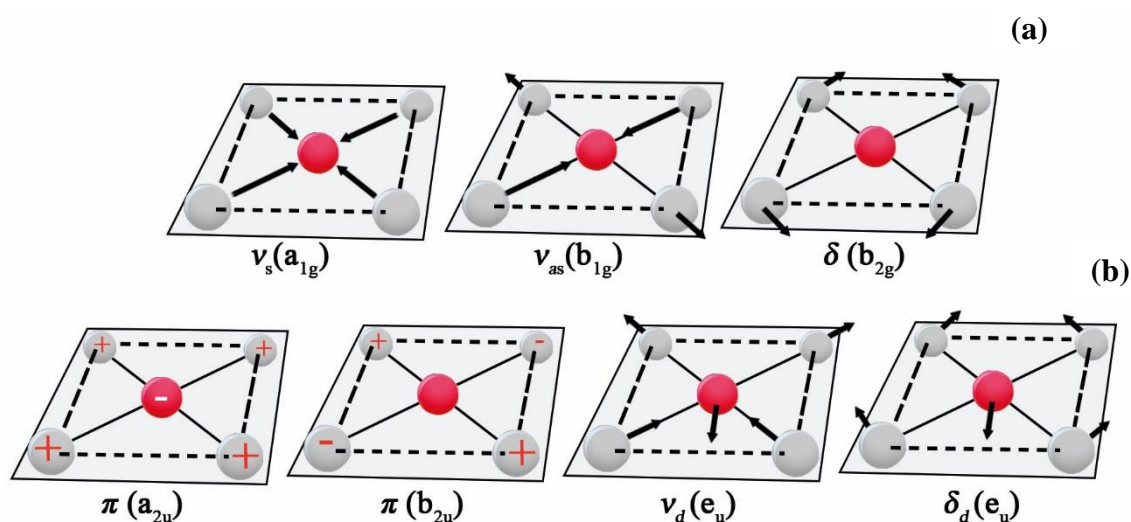


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Com o intuito de investigar as propriedades vibratórias dos óxidos em questão foram realizadas análises de espectroscopia Raman, ver Figura 23. O SnO<sub>2</sub> sintetizado pelos vários protocolos de síntese apresentam estrutura rutilica (fase mais estável) pertence ao grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  (P42/mnm) (AZAM *et al.*, 2013), fato que corrobora com os resultados obtidos nos espectros de IV da Figura 21. Entre essas vibrações, os modos A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> e E<sub>g</sub> são ativos no Raman, enquanto os modos A<sub>2u</sub>, E<sub>u</sub> e B<sub>1u</sub> são ativos no infravermelho e opticamente inativos, respectivamente (Figura 22). (XU *et al.*, 2005) Já foi reportado na literatura que as bandas A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub> indicam os modos de vibração das ligações Sn-O, enquanto a banda E<sub>g</sub> revela as

vacâncias de oxigênio (AZAM *et al.*, 2013). O espectro Raman do SnO<sub>2</sub> exibiu principalmente três bandas a cerca de 630, 474 e 770 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas a modos de vibração A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub> e B<sub>2g</sub>, respectivamente. Esse fato, é um forte indicativo que o SnO<sub>2</sub> apresenta uma estrutura tetragonal. Além dos três sinais fortes, existe outro sinal fraco em torno de 694 cm<sup>-1</sup>, que é atribuído ao IR-ativo A<sub>2u</sub> modo LO (o modo dos fônons ópticos longitudinais). Assim, os resultados de Raman fornecem evidências de que as superfícies das amostras contêm vacâncias de oxigênio (XU *et al.*, 2005; AZAM *et al.*, 2013). Outro modo também observado, com maior intensidade para o sistema SnO<sub>2</sub> sintetizados por moldes, foi detectado em 572 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao menor tamanho de partícula do SnO<sub>2</sub> (MARIAMMAL *et al.*, 2012). Nesta estrutura cristalina, há dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio por célula unitária, cada átomo de estanho é circundado por um octaédrico distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três átomos de estanho próximos nos vértices de um triângulo equilátero, (TILLEY, 2014).

Figura 22 – Representação esquemática dos deslocamentos atômicos identificados nos espectros Raman das amostras com os diferentes precursores de Sn: (a) modos ativos no Raman; (b) modos ativos no (IV).



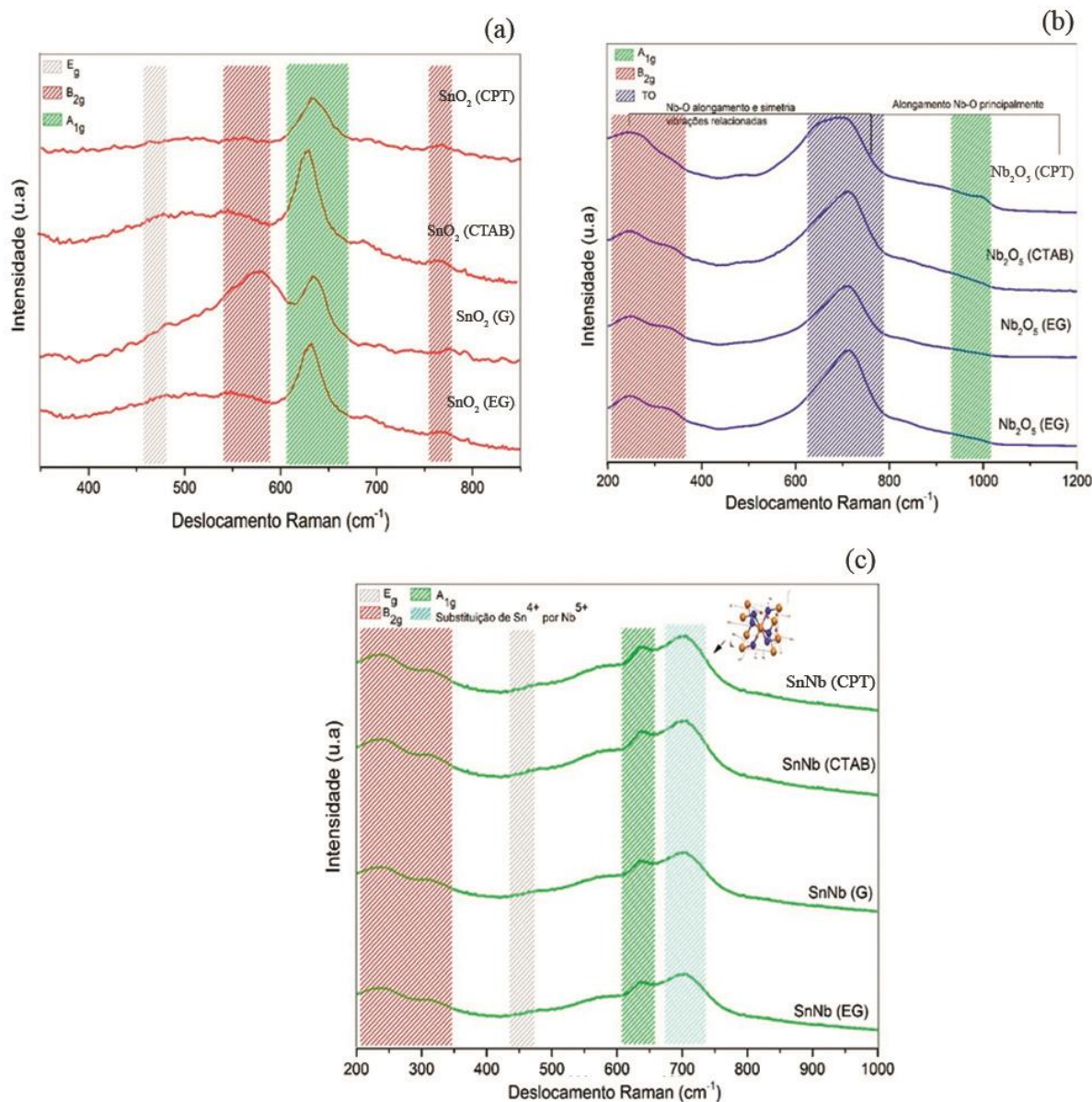
Fonte: baseada em XU *et al.*, 2005 e AZAM, *et al.* 2013.

Os espectros Raman dos óxidos de nióbio coletados à temperatura ambiente são apresentados na Figura 23 b, em que o sinal com baixa resolução localizado a 990 cm<sup>-1</sup> é atribuído aos modos de vibração de A<sub>1g</sub> (ν1) do NbO<sub>6</sub> octaédrico presente no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (VARGHESE *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2016). Os sinais que aparecem entre 200 e 300 cm<sup>-1</sup>

são característicos dos modos de flexão das ligações Nb–O–Nb (SAVALIYA *et al.*, 2008) e de acordo com a descrição de Mickova (2010) os sinais presentes na faixa entre 400-800  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento simétrico e antissimétrico da ligação Nb-O-Nb. Também foi observado um sinal em aproximadamente  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo TO do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico (VARGHESE *et al.*, 2008). As amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas pelos vários métodos pertencem ao grupo espacial ( $\text{P}2_12_12_1$ ). Nesta estrutura cristalina existem dois locais  $\text{Nb}^{5+}$ , e o primeiro  $\text{Nb}^{5+}$  está ligado a quatro átomos de  $\text{O}^{2-}$  para formar tetraedros  $\text{NbO}_4$  de compartilhamento de vértices. O segundo  $\text{Nb}^{5+}$  está ligado a seis átomos de  $\text{O}^{2-}$  para formar octaedros  $\text{NbO}_6$ .

Na Figura 23 c estão apresentados os espectros dos óxidos. O sinal referente à vibração Raman na faixa de 800-900  $\text{cm}^{-1}$  é um indicativo do alongamento simétrico das espécies Nb=O, correspondentes à distorção do octaedro  $\text{NbO}_6$ , indicando a distorção do octaedro  $\text{NbO}_6$  que é um forte indicativo de mudança estrutural, e vale salientar que essas vibrações não foram observadas para os óxidos puros (JEHNG *et al.*, 1991; YU *et al.*, 2002). A banda em aproximadamente 450  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao modo  $\text{E}_g$  do  $\text{SnO}_2$  e o sinal em 632  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo  $\text{A}_{1g}$  associado ao estiramento simétrico da ligação Sn-O (YU *et al.*, 2002). O modo  $\text{E}_g$  é um forte indicativo de vacâncias de oxigênio. Todas as amostras exibiram um modo em aproximadamente 256  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente devido à formação de nanopartículas de óxido de estanho puro (WANG *et al.*, 2019). Considerando que os óxidos mistos (solução sólida) são formados por átomos de Sn, O e Nb, e a estrutura cristalina do óxido de estanho pertencem ao grupo de pontos  $\text{P}4_2/\text{mnm}$  e retículo de Bravais tipo tetragonal, pode-se inferir que a mesma esteja sendo distorcida ao ocorrer a inserção de átomos de nióbio na rede, provocando o aparecimento de vacâncias de oxigênio durante a síntese. Por exemplo, Kreissl e colaboradores (2017) sugeriram que essas distorções podem provocar a deficiência de oxigênio em  $\text{Nb}^{4+}$  (Figura 22). Esse compartilhamento de rede, promove o aparecimento de defeitos, esse mesmo fenômeno já foi relatado em outros estudos para óxidos de metais (MARUCCO, 1979; MROWEC, 1978; KREISSL *et al.*, 2016).

Figura 23 - Espectros Raman dos catalisadores (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{SnNb}$  pelo método de coprecipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G).



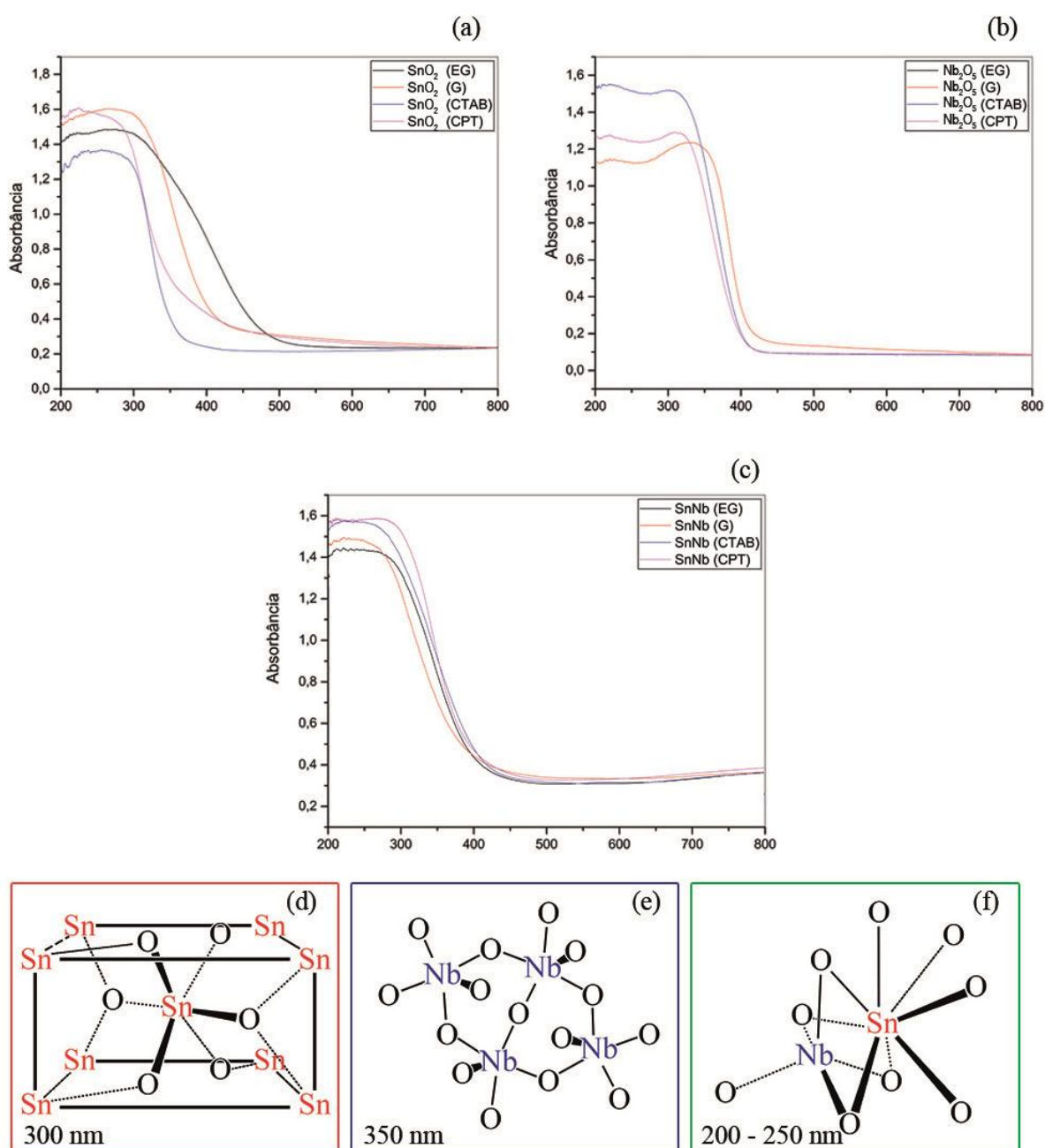
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Evidenciada a formação de ligações Sn-O-Nb é importante identificar as coordenações dos átomos de estanho e nióbio presentes nesses materiais. Os espectros de UV-vis obtidos por



refletância difusa (Figura 24) fornecem informações importantes sobre a natureza dos átomos de nióbio e estanho nesses sistemas.

**Figura 24 – Espectros de absorvância na região do UV-Vis (200-800 nm): (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente. (d) estrutura do SnO<sub>2</sub>, (e) estrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (f) estrutura do SnNb.**

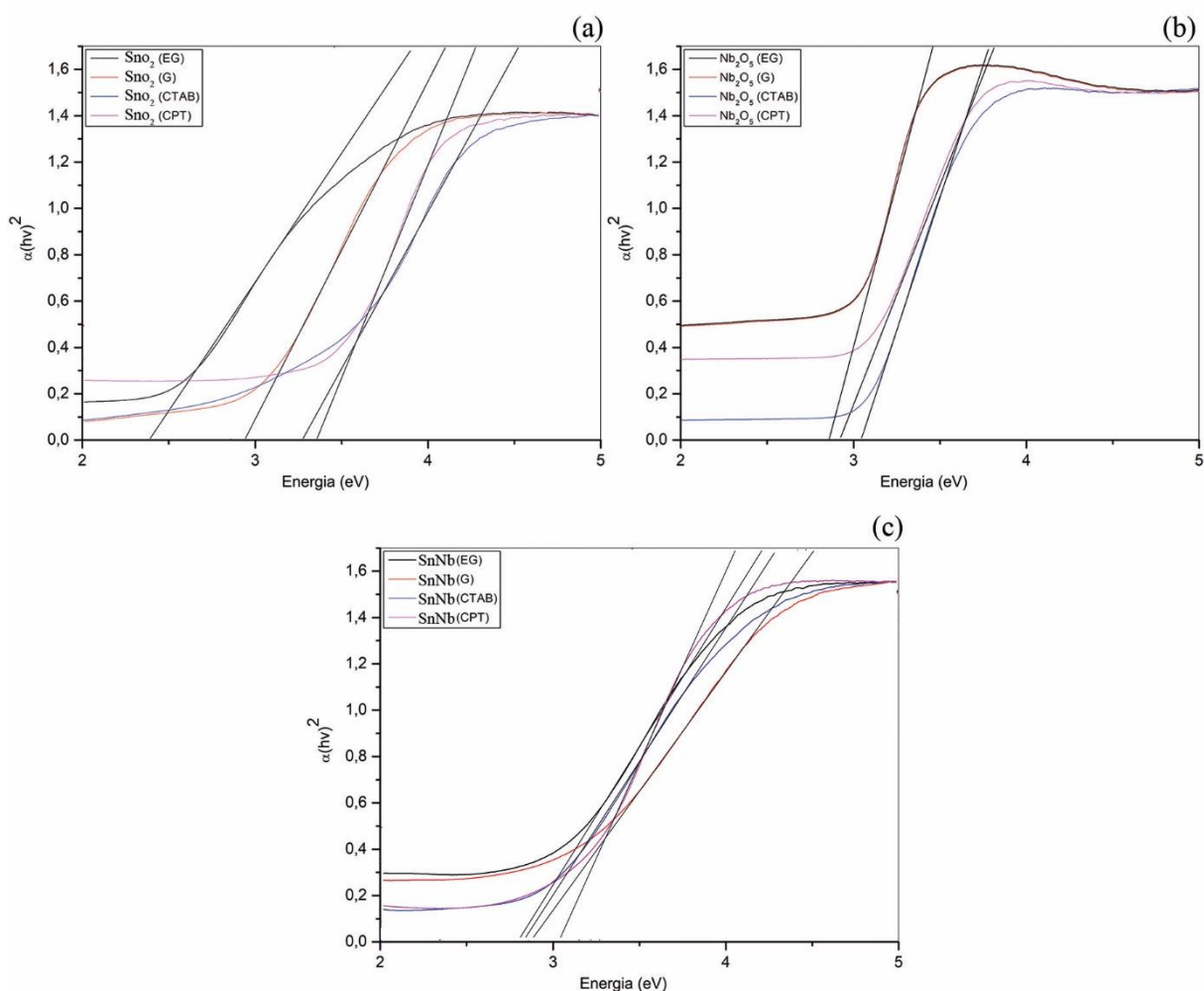


Os espectros de UV-Vis com refletância difusa para as amostras de SnO<sub>2</sub> apresentaram uma banda de absorção intensa em torno de 300 nm devido à alta energia de ligação, que é característica da cassiterita e a forte interação do tipo LMCT - transferência de carga ligante-metal (SOLTAN *et al.*, 2017). Para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram observadas bandas em torno de 350 nm referentes às geometrias coordenadas de forma ortorrômbica e/ou hexagonal (MORAIS *et al.*, 2017). Nesse contexto, fica claro que os espectros dos óxidos mistos (solução sólida), sintetizados pelos diferentes métodos, são diferentes dos materiais puros. Tais evidências também são corroborados por DRX e Raman. Estudos anteriores sugerem que essa alteração para comprimento de ondas menores (200-250 nm) pode ser um indicativo da sobreposição de espécies Sn tetraédricas e à forte interação com espécies de nióbio octaédrico (formação de ligações de Nb-O-Sn), indicando transições de transferência de carga entre os átomos (SCOTTI *et al.* 2019).

A inserção de íons de nióbio na rede do óxido de estanho reflete em toda região do visível para os óxidos mistos (solução sólida). Esta tendência é geralmente atribuída a processos de transferência de carga da banda de valência de SnO<sub>2</sub> para o nível de energia  $t_{2g}$  dos íons de nióbio que estão situados abaixo da banda de condução do SnO<sub>2</sub> (SOLTAN *et al.*, 2017). Visando adicionar uma visão qualitativa neste comportamento, a energia de *band gap* foi estimada a partir dos espectros de absorção de acordo com a relação de Tauc apresentadas na Equação 1 (LOZAC'H *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020). Uma vez que o SnO<sub>2</sub> é um semiconductor direto (ARLINGHAUS, 1974) e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semiconductor direto do tipo n, as energias de gap óptico de todos os sistemas foram determinadas. Para os SnO<sub>2</sub> (CPT), SnO<sub>2</sub> (CTAB), SnO<sub>2</sub> (G) e SnO<sub>2</sub> (EG) foram observados intervalos de energia entre banda de valência e banda de condução (*band gap*) de 3,2, 3,3, 2,9 e 2,4 eV, respectivamente, como apresentado na Figura 25. Para os Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CPT), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CTAB), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (G) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (EG) apresentaram intervalo de energia entre banda de valência e banda de condução (*band gap*) de 3,0, 2,8, 2,8 e 2,8 eV, respectivamente, mostrado na Figura 25. E para os óxidos mistos SnNb (CPT), SnNb (CTAB), SnNb (G) e SnNb (EG) foram observados intervalo de energia entre banda de valência e banda de condução (*band gap*) de 2,8, 2,8, 2,9 e 2,9 eV, respectivamente, como apresentado na Figura 25. A tendência de uma leve diminuição nos valores de *band gap* para os óxidos mistos (solução sólida) também foi observada para nanomateriais SnO<sub>2</sub> dopados com metal de transição (SCOTTI *et al.*, 2019; THORNBURG *et al.*, 2017), em que se postulou que houve uma interação de troca do tipo sp-d, entre os elétrons d dos íons de vanádio (V) substituídos nos sítios de estanho e os elétrons da banda s e p do SnO<sub>2</sub> (THORNBURG *et al.*, 2016). De acordo com estudos teóricos, metais de transição têm dois efeitos primários em sua estrutura

eletrônica: o efeito ligante e a efeito da tensão (CALLE-VALLEJO *et al.*, 2013). O efeito ligante é alusivo às perturbações da estrutura eletrônica induzida pela transferência de carga entre metais vizinhos, em virtude das diversas habilidades de doação de elétrons, no qual a transferência de carga ocorre por meio de íons de oxigênio, promovendo a mudança da estrutura eletrônica da superfície do catalisador. Em contrapartida o efeito da tensão é resultado das variações nos parâmetros de rede dos sistemas catalíticos, com a incorporação de outros metais alterando, portanto, o grau de sobreposição entre os orbitais atômicos, provoca a alteração da estrutura eletrônica (KIM *et al.*, 2018). DEUS e colaboradores (2015) sugerem que os defeitos gerados nos óxidos mistos (solução sólida) resultado da adição de espécies e/ou distorções de ligações e posições atômicas que gera níveis adicionais de energia e mais disponibilidade de elétrons na banda de valência, reduzindo o *band gap* para esses sistemas.

**Figura 25 – Energias de band gap (E<sub>bg</sub>) calculadas pela relação de Tauc dos catalisadores (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.**

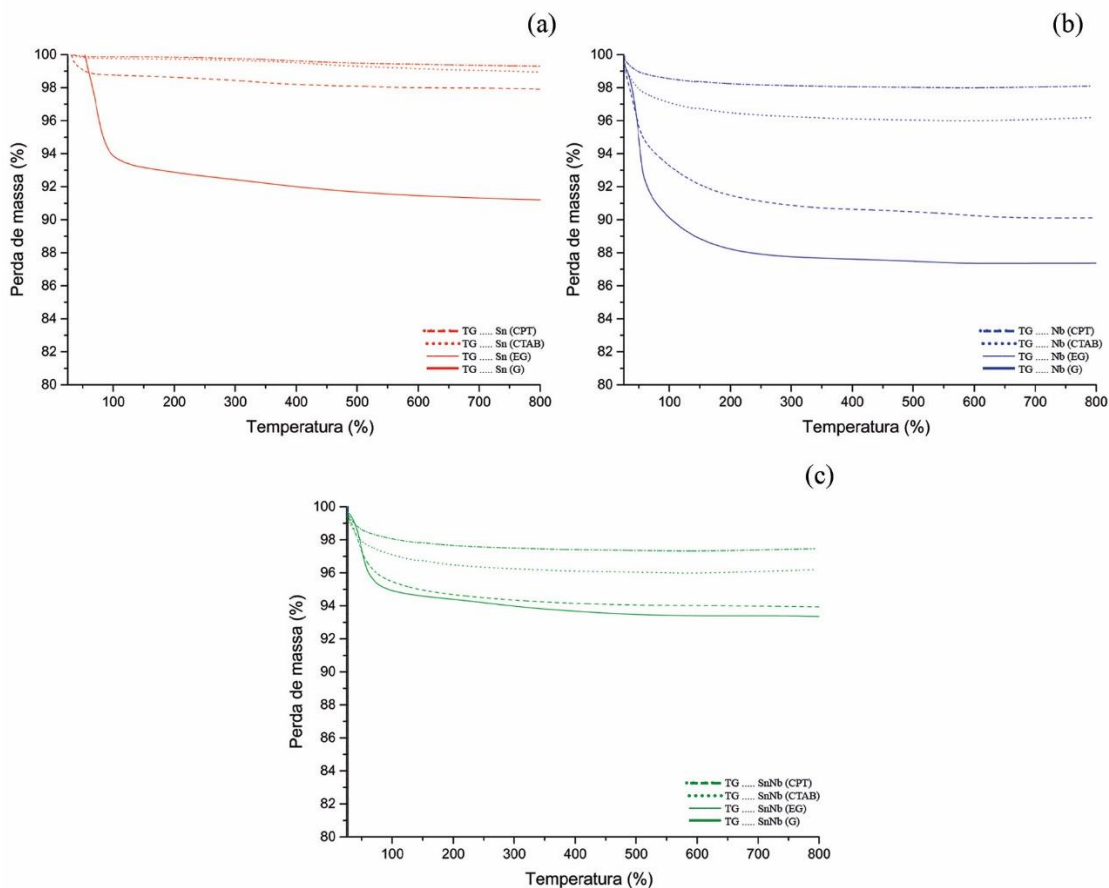


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

## 5.2 Estabilidade térmica e acidez dos materiais

As análises térmicas das amostras foram avaliadas e não foi constatada a presença de matéria orgânica nos materiais, por meio das curvas TG (Figura 26). Essas análises evidenciam que esses materiais sofrem uma pequena perda de massa (entre 0,8 a 12 %) em apenas uma etapa, na faixa de temperatura de 100 a 150 °C, correspondente à liberação da água fisissorvida (RHAMDHANI *et al.*, 2008). Yuasa *et al.* (2016) observaram comportamento semelhante informando que os nanocristais de SnO<sub>2</sub> obtidos exibiram alta estabilidade térmica mesmo quando calcinados a uma temperatura de até 600 °C. Morawa *et al.* (2020) verificaram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou estabilidade térmica, evidenciado a presença apenas de água adsorvida na faixa de temperatura de 50-250 °C. Ying *et al.* (2015) em seu trabalho confirmam a estabilidade térmica dos óxidos mistos (solução sólida) e constataram que a incorporação de átomos de manganês na rede do cério aumenta significativamente as propriedades redox e a capacidade de armazenamento de oxigênio resultando na fabricação de um excelente catalisador e a alta estabilidade térmica, devido à forte interação entre os metais. Isto também foi averiguado com os resultados de Li *et al.* (2001) que mostraram que a impregnação da zircônia com sulfato promove a estabilização da fase tetragonal até 800 °C. Comportamento semelhante foi notado por Aozasa (2003) em seu estudo com zircônia dopada com 25% em peso de cério e 10 % em peso de óxido de lantânio, apresentando alta estabilidade térmica em comparação com alumina pura. Consistente com os resultados obtidos por Aozasa (2003) e Li *et al.* (2001) os óxidos mistos (solução sólida) estudados nesse trabalho apresentam grande estabilidade térmica que é comparável aos resultados encontrados na literatura.

**Figura 26 – Curvas das análises termogravimétricas (TG) das amostras(a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb sintetizadas pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG) e Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.**

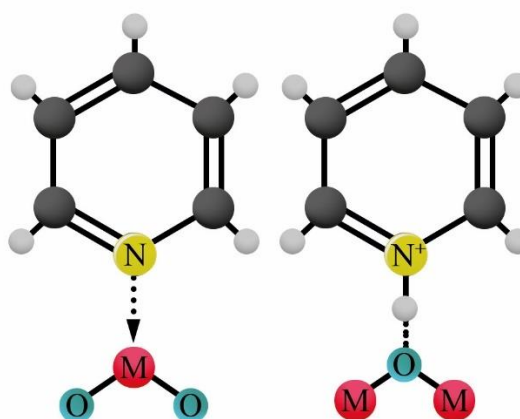


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Sabe-se que a atividade catalítica de materiais tais como óxidos, é direcionada pela presença de sítios ácidos. Portanto, para compreender o mecanismo de sua ação catalítica e prever sua atividade e seletividade, são necessárias informações sobre a natureza, quantidade e força dos sítios ácidos presentes em suas estruturas (PAUKSHTIS, 1983). Dentre os procedimentos empregados para essa finalidade, a espectroscopia IV utilizando a piridina como molécula sonda é amplamente empregada, sendo uma técnica muito sensível para caracterização da natureza e da concentração de sítios ácidos (BARZETTI *et al.*, 1996; BRUNNER, 1997). A piridina interage com as espécies de Lewis e/ou Brønsted gerando sinais específicos (Figura 27), que podem ser correlacionados com a natureza dos sítios. A coordenação da piridina, uma base de Lewis, aos centros ácidos de Lewis (LAS), gera sinais específicos que são caracterizados por vibrações fortes IR dos modos em 1596-1590 e 1455-1445 cm<sup>-1</sup>. A formação

do íon piridínio ocorre pela interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted (BAS) (grupos-OH). A formação dessa interação é monitorada por adsorção a  $1640-1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550-1530\text{ cm}^{-1}$  e absorções próximas de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Essas ligações são termicamente menos estáveis, quando comparado às espécies de Lewis (PAUKSHTIS, 1983; BUSCA, 1998; ZAKI *et al.*,2001).

**Figura 27. Espécies formadas pela interação da molécula de piridina com os sítios ácidos de Lewis e Bronsted.**



Fonte: baseado em PAUKSHTIS, 1983; BUSCA, 1998; ZAKI *et al.*,2001.

As propriedades ácidas dos sólidos foram estudadas por monitoramento da adsorção de piridina por espectroscopia de infravermelho para avaliar a presença dos sítios ácidos de Lewis/Brønsted (Figura 27). As bandas em  $1445$ ,  $1540$  e  $1489\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos sítios ácidos de Lewis, aos ácidos de Brønsted e as sobreposição desses sítios ácidos, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2019; CHAMBON *et al.*, 2011). Para o  $\text{SnO}_2$  em todos os métodos foram observadas vibrações fracas referentes aos sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted. Nos estudos de Manjunathan e colaboradores (2021) vibrações similares também foram mostradas, no qual o emprego do molde CTAB influenciou as propriedades estruturais e químicas dos  $\text{SnO}_2$  sintetizados. Nos trabalhos de Zhao *et al.* (2017) sinais semelhantes para os óxidos de estanho também foram verificados e deduziu-se que os sítios de ácido de Lewis estão localizados nos cátions insaturados por meio de coordenação, enquanto a acidez de Brønsted é gerada a partir de grupos hidroxila de superfície. Segundo Varala *et al.* (2016) os sítios ácidos em óxidos de

metal são atribuídos aos grupos hidroxila de superfície e/ou ao desequilíbrio de carga localizado na superfície.

Para todos os Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram observados sinais semelhantes aos encontrados na literatura, de acordo com Nakajima *et al.* (2011) foi apresentado que esse sistema é constituído principalmente de octaedro distorcido (NbO<sub>6</sub>) e tetraedros (NbO<sub>4</sub>) de tal forma que parte da superfície dos grupos hidroxilas (-OH) funcionam como ácidos de Brønsted enquanto que os tetraedros funcionem como sítios ácidos de Lewis (NAKAJIMA *et al.*, 2011; NOWAK *et al.*, 1999). Dentro dessa perspectiva Skrodczky *et al.* (2019) observou em seu estudo, que a variação estrutural entre os óxidos leva a mudanças no tipo de sítios ácidos e na força dos mesmos. Em informações adicionais feitas por Okuhara (2002) e reafirmada por Siddiki *et al.* (2018) a utilização de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em reações aquosas sugere o conceito de “catalisadores ácido sólidos tolerantes à água”, e esse tipo de sistema se mostra resistente a água em contraste com os clássicos de ácidos de Lewis como o AlCl<sub>3</sub>, que sofre envenenamento severo nos sítios ácidos por água (OKUHARA, 2002), sofrendo desativação devido à forte coordenação de água no centro metálico (ácidos de Lewis) ou decomposição hidrolítica do sistema (SIDDIKI *et al.*, 2019). Neste trabalho os Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram vibrações fortes para os sítios ácidos de Brønsted, e também foram detectadas interações fracas e/ou moderadas para os sítios ácidos de Lewis características consistentes com diversos trabalhos disponíveis na literatura (MALLESHAM *et al.*, 2013; VARALA *et al.*, 2016).

É importante destacar que a forte acidez de Brønsted presente nos óxidos de nióbio puro é desfavorável para obter alguns produtos de grande interesse industrial, como ácido láctico, ácido acético e DHA (WANG *et al.*, 2019; DELGADO *et al.*, 2019). Dentro desse contexto, fica evidente que a união dos óxidos para formação do SnNb foi fundamental para um balanço entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted o que permite que esses sistemas possam se tornar mais versáteis para serem aplicados nas diversas plataformas de biorrefinaria. Em estudos realizados por Manjunathan *et al.* (2021) foi verificado que o número, a natureza e a força relativa dos sítios ácidos nesses materiais podem ser ajustados empregando diferentes estratégias sintéticas, incluindo o emprego de moldes e diferentes temperaturas de calcinação. Em estudos realizados por Lahousse *et al.* (1995) também foi feito a mesma suposição que a propriedades dos óxidos mistos (solução sólida) dependem fortemente do método de preparação utilizado. Com o incremento do conteúdo de nióbio na rede houve também aumento da razão Lewis- Brønsted (LAS/BAS), resultando em sistemas catalíticos com alta sinergia e aprimoramento do equilíbrio na força ácida (Tabela 2).

**Tabela 4. Razão de sítios ácidos de Lewis / Brønsted (IL / IB) em diferentes temperaturas obtidas a partir do espectro infravermelho da piridina adsorvida para os catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com glicerol (EG) e Pechini modificado com etilenoglicol (G), respectivamente.**

T (°C)	I <sub>L</sub> /I <sub>B</sub>											
	SnO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	SnO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	SnO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	SnO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e</sup>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>f</sup>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>g</sup>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>h</sup>	SnNb <sup>i</sup>	SnNb <sup>j</sup>	SnNb <sup>l</sup>	SnNb <sup>m</sup>
25	0,8	0,8	0,7	0,7	0,9	1,5	0,9	1,0	1,3	1,5	1,4	1,4
100	0,9	0,7	0,8	0,8	1,1	1,5	0,9	0,8	2,0	4,9	4,4	4,7
200	1,1	1	1,1	1,2	1,2	1,6	1,3	2,4	2,5	6,5	6,0	5,8

a, e, i = SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb (CPT).

b, f, j = SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb (CTAB).

c, g, l = SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb (G).

d, h, m = SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb (EG).

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

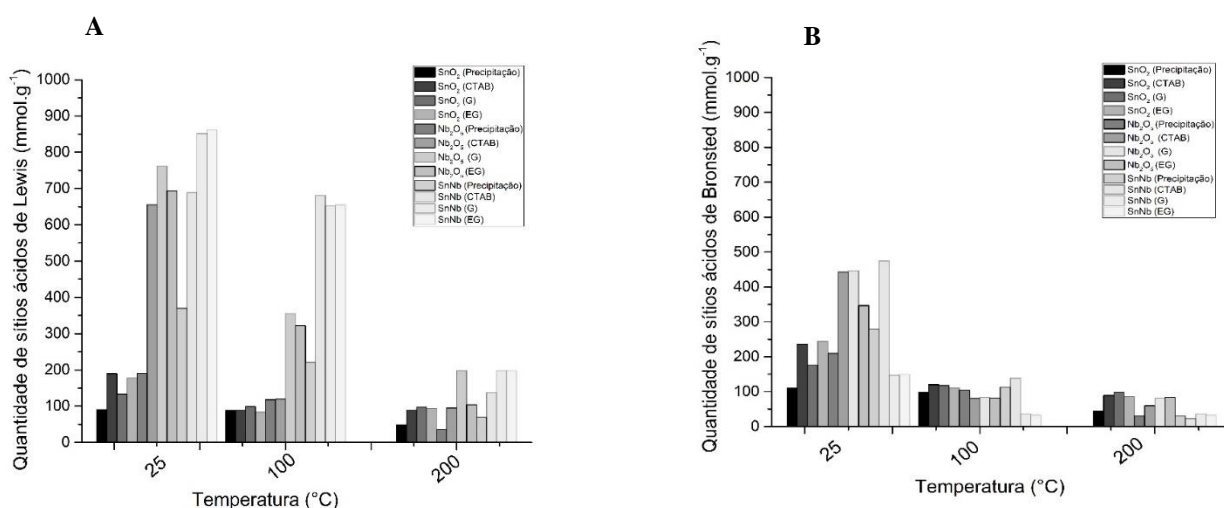
Para avaliar a resistência e estabilidade dos locais ácidos foi empregado a piridina seguida pela aquisição de espectros de infravermelho a 100, 200 e 300 °C. Quando a piridina é quimicamente absorvida nos sítios ácidos de Lewis ou Brønsted, essa interação pode ser considerada fraca (abaixo de 200 °C), moderada (entre 200 a 300 °C) ou forte (acima de 300 °C) de acordo com a temperatura necessária para interromper a interação (ZAKI et al., 2001; NODA et al., 2005; SIEVERS et al., 2016;). Além disso, pela equação 2, é possível quantificar o número de sítios ácidos em diferentes temperaturas (Figura 28).

Para os SnO<sub>2</sub> foram observadas vibrações fracas referentes aos sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted. Essa característica, já foi relatada em diversos trabalhos disponíveis na literatura (MALLESHAM et al., 2013; VARALA et al., 2016). Para os Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram observadas vibrações fortes para os sítios ácidos de Brønsted, também foram detectadas interações fracas e/ou moderadas para os sítios ácidos de Lewis. Por outro lado, para os óxidos mistos (solução sólida) foi observado um perfil mais bem resolvido dos espectros, com sinais mais proeminentes relacionados aos ácidos de Lewis, também foram detectadas bandas relacionadas



a Brønsted, além da sobreposição de ambas as espécies (Apêndice B). Isso pode ser melhor observado na análise de IL/IB, em que é notório o aumento significativo para todas as temperaturas (Tabela 4). A modulação dessas características em óxidos mistos (solução sólida) é fundamental para tornar esse sistema mais versátil para aplicação em várias plataformas de biorrefinaria (WANG et al., 2019; NODA et al., 2003).

**Figura 28. Número de sítios ácido de Lewis (A) e Bronsted (B) presentes nos para os catalisadores SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com glicerol (EG) e Pechini modificado com etilenoglicol (G), respectivamente.**



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

### 5.3 Testes catalíticos

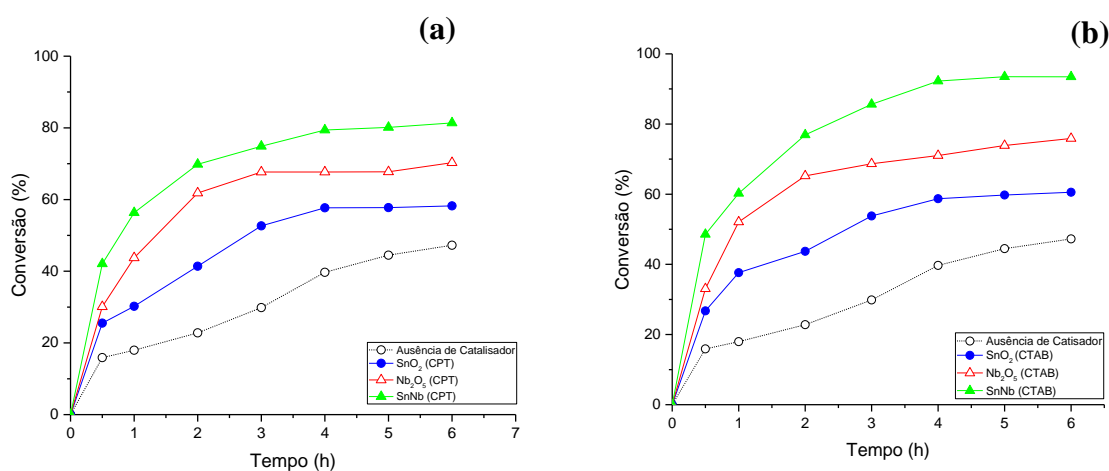
#### 5.3.1 Transformação da D- (-) - frutose em água a 150 °C: influência do método de síntese.

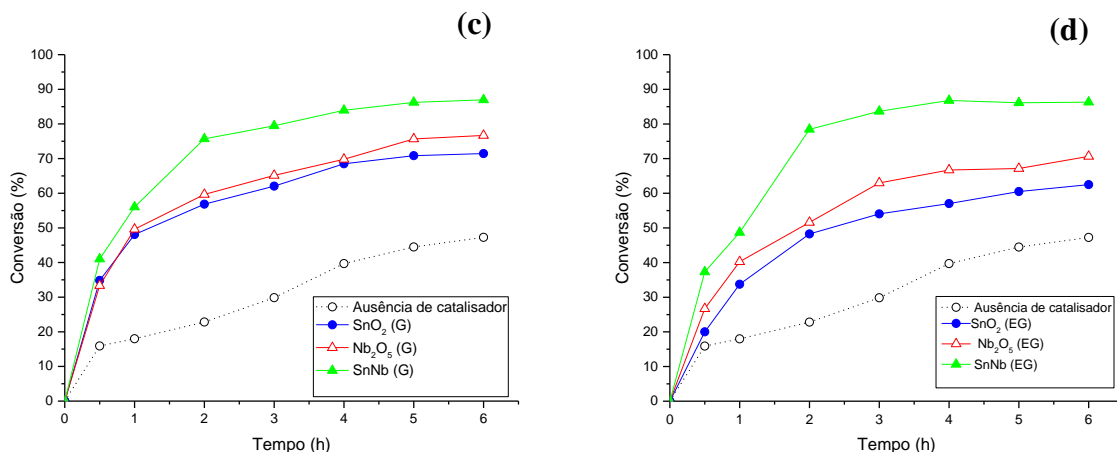
Uma série de óxidos a base de estanho e nióbio, obtidos por vários métodos de síntese, foram investigados como catalisadores na conversão da frutose em meio aquoso a 150 °C (Figura 29). Inicialmente, a reação de conversão da D-frutose foi realizada na ausência de catalisador, resultando em baixas conversões, de 16-47 % nos tempos reacionais variando de 0,5-6 h, e rendimento total dos produtos solúveis identificados de 13 % em 6 h de reação.

Na sequência as reações foram conduzidas na presença dos diversos catalisadores, os quais se mostraram ativos. Para os SnO<sub>2</sub> foi observado conversões variando de 20-71 % em comparação ao sistema sem catalisador, e rendimentos variando 1,5-16 %, respectivamente, em 6 h de reação ver

Figura 28. Para os  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram observadas conversões variando de 26-76 % e rendimento variando 3,0-17 %, respectivamente em 6 h de reação. Posteriormente, as reações foram conduzidas na presença dos óxidos mistos (solução sólida), os quais também se mostraram ativos nesta rota, obtendo um aumento significativo no tempo reacional de 6 horas, com conversões de 93,4, 87,0, 86,0 e 70,2 %, ao empregar SnNb (G), SnNb (EG), SnNb (CTAB) e SnNb (PPT), respectivamente. Estes resultados estão em boa concordância com as caracterizações realizadas. Além disso, os catalisadores apresentaram uma relação sobre a atividade catalítica e o aumento da área superficial, ou seja, quando a dispersão de cátions de metais é homogênea foram observadas altas conversões.

Figura 29 – Atividade catalítica da D-frutose em água a 150 °C: (a) conversão das reações conduzidas S/Cat,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e SnNb sintetizados através do método de co-precipitação (CPT); (b) conversão das reações conduzidas S/Cat,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e óxidos mistos SnNb sintetizados através do método modelado por surfactante (CTAB), conversão das reações conduzidas S/Cat,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e óxidos mistos SnNb sintetizados através do método Pechini com Glicerol (G) (c) e (d) conversão das reações conduzidas S/Cat,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e óxidos mistos SnNb sintetizados através do método Pechini com Etilenoglicol (EG).





Supostamente a conversão da frutose empregando o SnO<sub>2</sub> ocorre devido à variação no estado de valência e existência de defeitos de nas vacâncias de oxigênio (LIN, 2009). Em estudos realizados por Corma (1997) foi relatado que a presença de catalisadores com altas áreas superficiais facilita o acesso aos sítios ativos das moléculas reagentes levando a um melhor desempenho catalítico. Além disso, a natureza e o número de sítios ácidos no dióxido de estanho foram modulados pela adoção de diferentes abordagens sintéticas. Assim, resultou na geração de uma combinação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, apresentando uma relação estrutura-atividade. (MANJUNATHAN *et al.*, 2020).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é amplamente utilizado como catalisador em uma miríade de reações devido à sua excelente funcionalidade, como resistência à água, alta estabilidade, acidez modulável e capacidade de clivagem da ligação C – O (ZIOLEK, 2003; NAKAJIMA *et al.* 2018; SHAO *et al.*, 2015; XIA *et al.* 2014; SHAO *et al.* 2017). Portanto, é crescente a utilização desse sistema na conversão catalítica da biomassa para combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (XIA *et al.* 2014). O sítio ácido de Lewis Nb<sup>δ+</sup> desempenhou um papel fundamental na isomerização da glicose em frutose, enquanto os sítios de ácido de Brønsted são mais ativos para a desidratação da frutose gerada em 5-HMF (JIÃO *et al.* 2016).

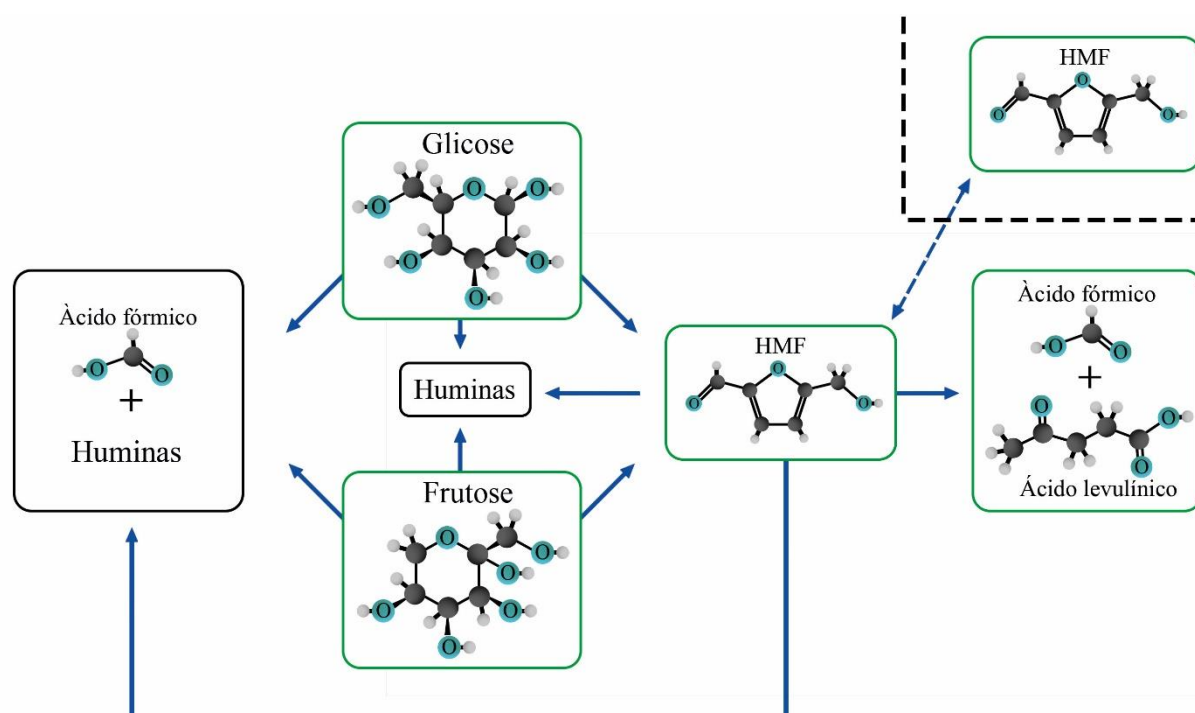
Para os óxidos mistos (solução sólida) foi observado elevadas conversões catalíticas em comparação aos óxidos puros, que é teoricamente associado ao sinergismo entre os sítios ácidos. Em estudos realizados por Yao *et al.* (2014) foi utilizado óxidos a base de níquel, cobalto e alumínio na conversão da biomassa em 5-HMF, e neste caso foi observado um efeito sinérgico entre os metais aprimorando significativamente a atividade catalítica e seletividade. Nos sistemas estudados aqui, o SnNb (CTAB) proporcionou a conversão máxima de frutose, pois possui grandes quantidades de sítios ácidos e uma alta área superficial que promove a melhor dispersão dos cátions de metais.

Recorde-se que os resultados obtidos pela espectroscopia Raman e pelas análises de DRS para os óxidos mistos (solução sólida), sugerem uma distorção estrutural, que pode provocar o aparecimento de vacâncias de oxigênio durante a síntese. Alguns estudos sugeriram que essas distorções podem provocar a deficiência de oxigênio em  $\text{Nb}^{4+}$  (YU *et al.*, 2019). Esse compartilhamento de rede provoca o aparecimento de defeitos, que constituem sítios ativos para a conversão da frutose.

### 5.3.2 Estudo de seletividade das reações de conversão da D- (-) -frutose em água a 150 °C

Os perfis de seletividade apresentados nos gráficos das Figuras 31 a 34 mostram diferenças interessantes acerca das rotas reacionais, na ausência e na presença de catalisadores. Na Figura 30 é apresentado um esquema geral da transformação da frutose em insumos químicos.

Figura 30. Esquema geral da transformação da frutose.



Todos os sistemas exibem seletividade para o 5-HMF (60 a 80%) e, em menor grau, ao ácido láctico e aos intermediários na formação do último (gliceraldeído, dihidroxiacetona e piruvaleído). Durante essas reações alguns produtos com baixa solubilidade pode ser formados, provocando um aspecto de turbidez nas amostras. Tais materiais poliméricos, conhecidos como as *huminas*, são

formados principalmente pela polimerização da frutose ou decomposição do 5-HMF (5-hidroximetilfufural). Esse produto é formado principalmente devido às altas temperaturas, longos tempos reacionais ou à natureza do catalisador (TSILOMELEKIS *et al.*, 2016). Fazendo uma análise qualitativa das cores das amostras (Figura 36) ao empregar o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (todos os métodos) a turbidez aumentou consideravelmente, enquanto ao empregar o  $\text{SnO}_2$  (todos os métodos) essa quantidade foi menor. Ao utilizar os óxidos mistos (solução sólida), a formação de materiais com baixa solubilidade se reduziu drasticamente. Portanto, as modificações estruturais, texturais e a quantidade de sítios ácidos observadas nos óxidos mistos (solução sólida) resultou em melhores conversões, mantendo a vantagem de uma redução da formação de *huminas*.

**Figura 31. Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{SnNb}$  pelo método de co-precipitação (CPT), respectivamente.**

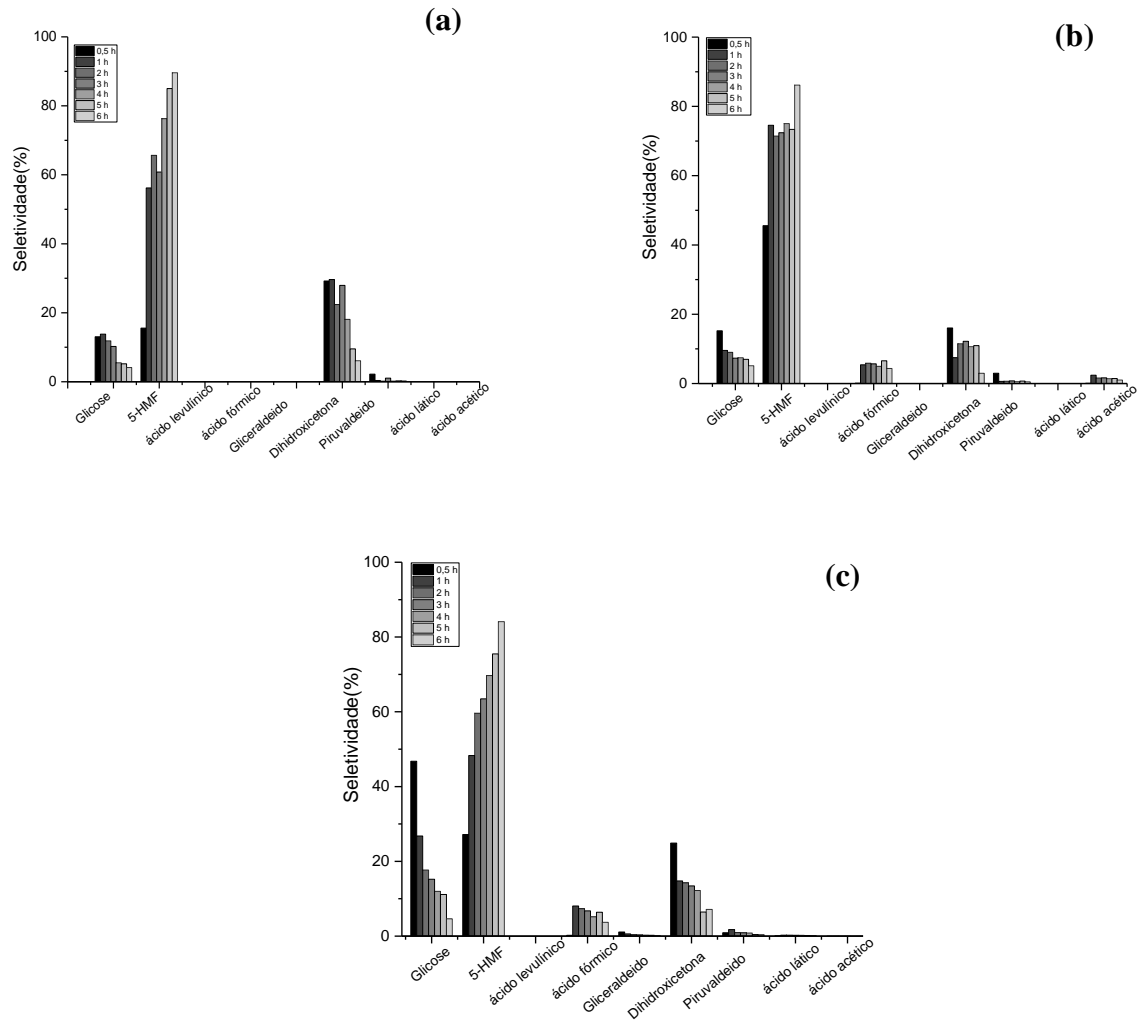
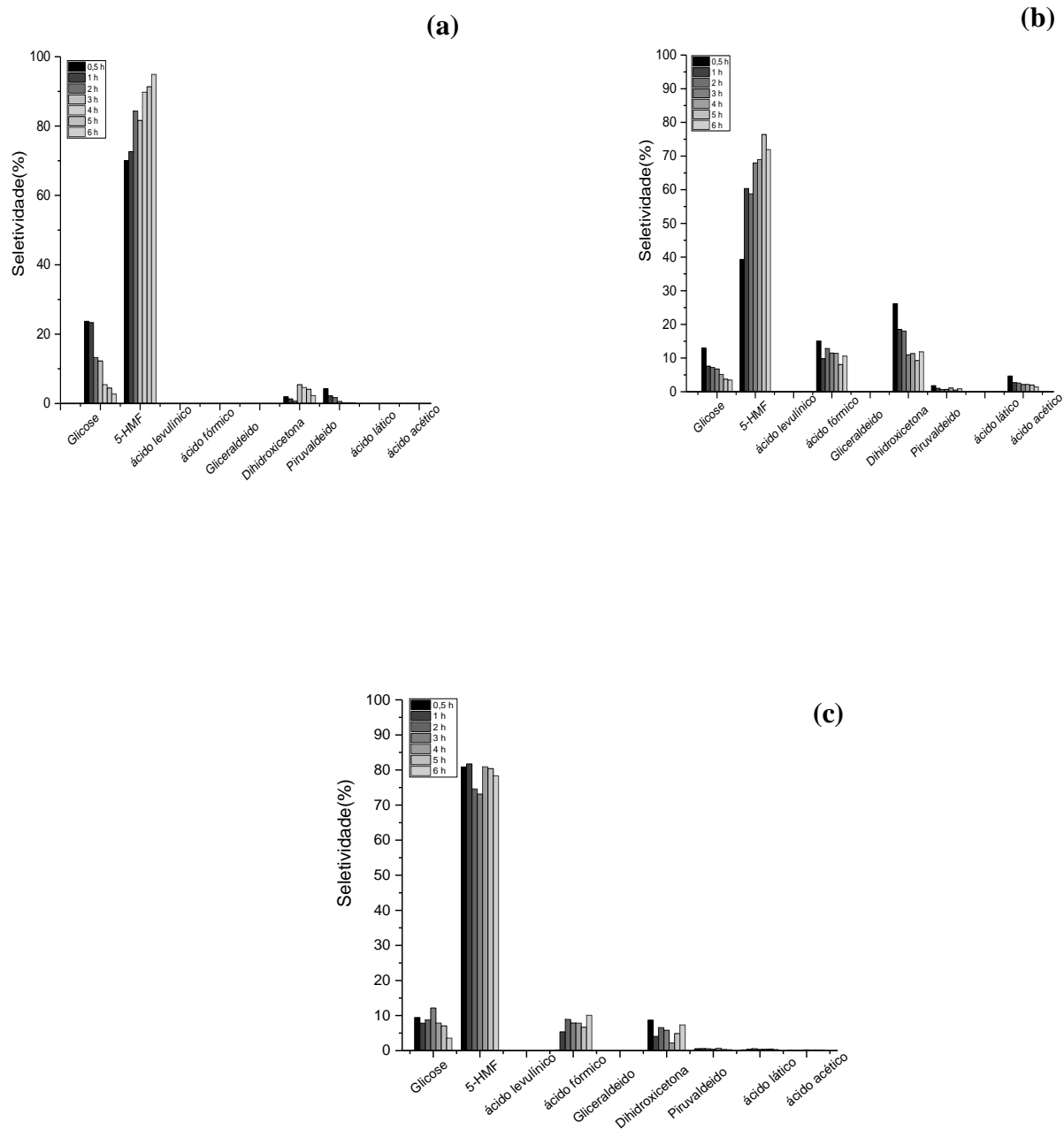
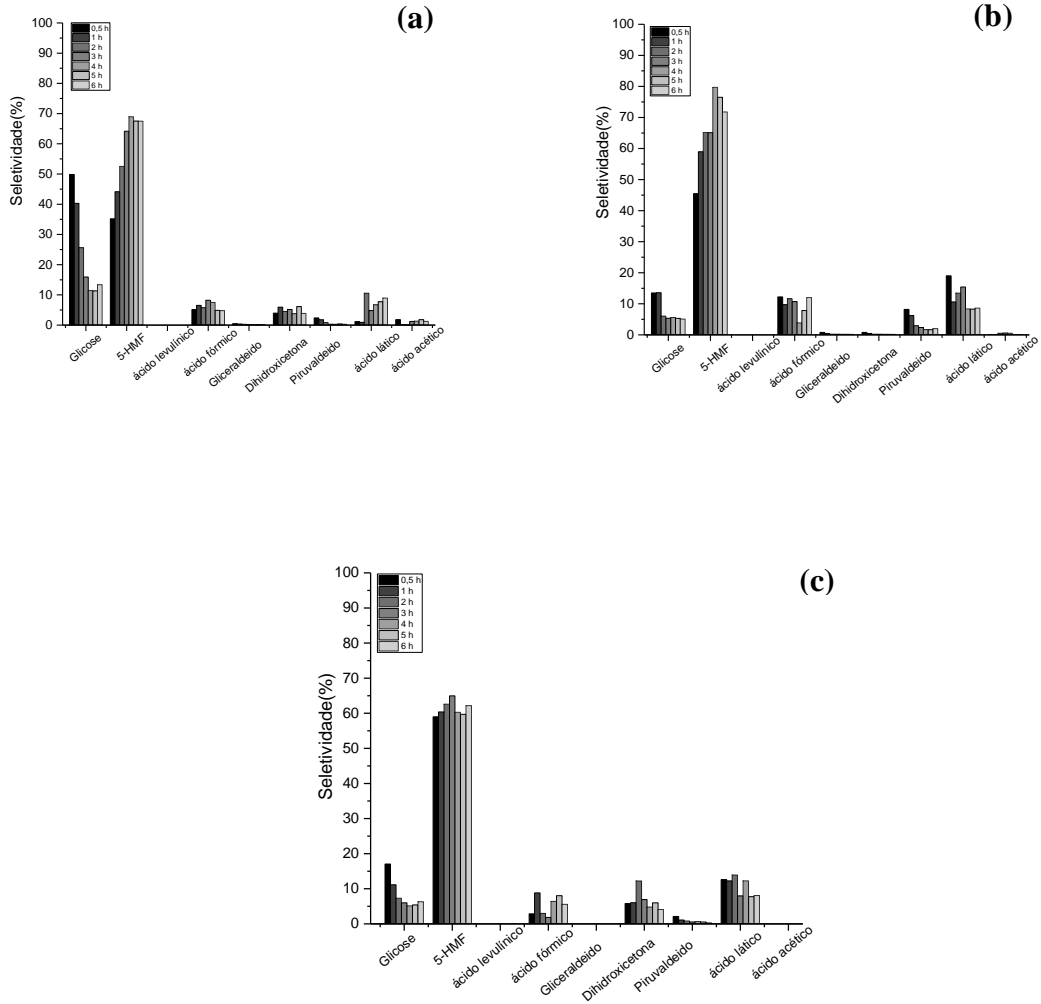


Figura 32. Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{SnNb}$  pelo método modelado por surfactante (CTAB).

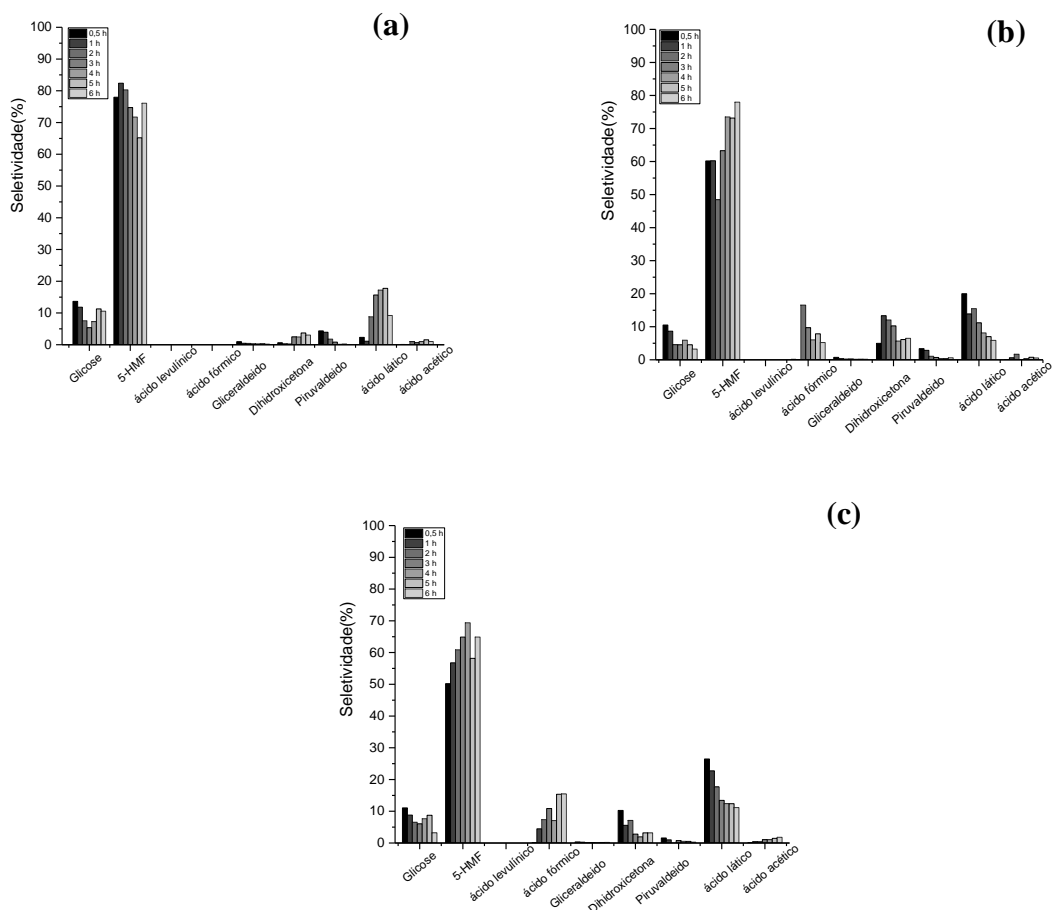


**Figura 33. Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{SnNb}$  pelo método de Pechini modificado com glicerol (G).**





**Figura 34. Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 °C sem catalisador e com  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{SnNb}$  pelo método de Pechini modificado com etilenoglicol (EG).**



### 5.3.3 Estudo do rendimento das reações de conversão da D- (-) -frutose em água a 150 °C

A seguir serão apresentadas as principais rotas de conversão da frutose e seus respectivos rendimentos, que foram evidenciadas nesse estudo serão discutidas em função da atuação dos materiais aqui sintetizados.

#### 5.3.3.1 Transformação LBAE da D-frutose em D-glicose a 150 °C

A transformação da glicose em frutose ou vice-versa é uma isomerização de aldose-cetose que pode ocorrer por três rotas. Na primeira rota ocorre um tautomerismo ceto-enólico, que é denominado

de rearranjo de Lobry de Bruyn – van Ekenstein. Estudos realizados por Angyal (2001) comprovam que a transformação de LdB-AvE é derivada da intervenção de um enolato (íon do 1,2-enediol), que é produzido pela quebra da ligação do hidrogênio e é comumente direcionado por bases de Brønsted, que pode ser reintegrado com outra configuração ou a outro carbono (STEINBACH *et al.*, 2020, ANGYAL *et al.*, 2001). A segunda rota se deve a um deslocamento intramolecular do hidrogênio, e Harris (1975) mostrou que a isomerização se tratava de um processo intramolecular, que envolve a transferência de hidrogênio localizado no carbono um (C1) e no carbono dois (C2) da hexose. Esses estudos revelaram que o catalisador promove a protonação do átomo de oxigênio do grupo carbonila dos açúcares (HARRIS, 1975). E por fim, em estudos realizados por Romn-Leshkov et al (2010) e Bermejo-Deval *et al.*, (2012) foi demonstrando que ocorre uma migração de hidrogênio do carbono para outro carbono e de um oxigênio para o outro. Esse mecanismo pode ser explicado devido à transferência de prótons ou por meio de um hidreto intramolecular (ROMN-LESHKOV, et. al 2010, BERMEJO-DEVA, et. al 2012).

Os resultados de rendimento que resultaram na conversão da D-frutose em D-glicose pelo mecanismo de LBAE, na ausência e presença de catalisador, estão apresentados na Figura 29. Tal mecanismo apresentado anteriormente explica a detecção de D-glicose na transformação da D-frutose e vice-versa (STEINBACH et al. 2020, ANGYAL et al. 2001). Alguns mecanismos de isomerização foram estudados utilizando sistemas catalíticos à base de Sn (SANTOS *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2020; ROMAN-LESHKOV et al. 2010, TANG *et al.*, 2014). Em estudos realizados por Li e colaboradores (2014) é proposto o mecanismo de isomerização empregando Sn- $\beta$  que pode ser descrito de acordo com as seguintes etapas: (1) coordenação de glicose a um sítio ativo; (2) transferência de hidreto; (3) dessorção da frutose.

De acordo com os resultados obtidos para o SnO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não foram observadas diferenças expressivas em termos de rendimento da D-glicose. Subsequentemente, quando se utilizou os óxidos mistos (solução sólida) esses valores foram mais pronunciados. Na maior parte das reações, foi constatado que as reações na ausência de catalisador e com os SnO<sub>2</sub> não apresentaram rendimentos apreciáveis ( $\leq 0,4$  %). Com a introdução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> esse número foi mais expressivo e se mostrou crescente em função do tempo, variando de 0,3-0,7 % de rendimento no tempo de 1-6 h (Figura 35). É importante também observar a evolução da cor das amostras ao longo do tempo (Figura 36). Isto pode ser um forte indicativo da formação de matéria orgânica insolúvel (*huminas*), o qual promove a evolução da cor das reações que passou de incolor para castanho escuro. A formação desse tipo de material é indesejada, já que provoca o consumo de substrato e uma redução aos produtos de interesse (TSILOMELEKIS *et al.*, 2016). Quando foram empregados os óxidos mistos (solução sólida) nesta transformação se observou aumento do rendimento, variando de 0,3-1,2 % no tempo de 1-6 h, esse

comportamento pode ser justificado devido à quantidade de sítios ácidos presentes nesses materiais e o aumento da área superficial, o que proporciona uma boa acessibilidade aos sítios e melhor difusão dos reagentes (AIDA *et al.*, 2007; FERRINI *et al.*, 2017, SANTOS *et al.* 2020, SANTOS *et al.* 2021).

**Figura 35 – Rendimento da transformação de D-frutose para D-glicose em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e (d) esquema simplificado do mecanismo de Transformação LBAE.**

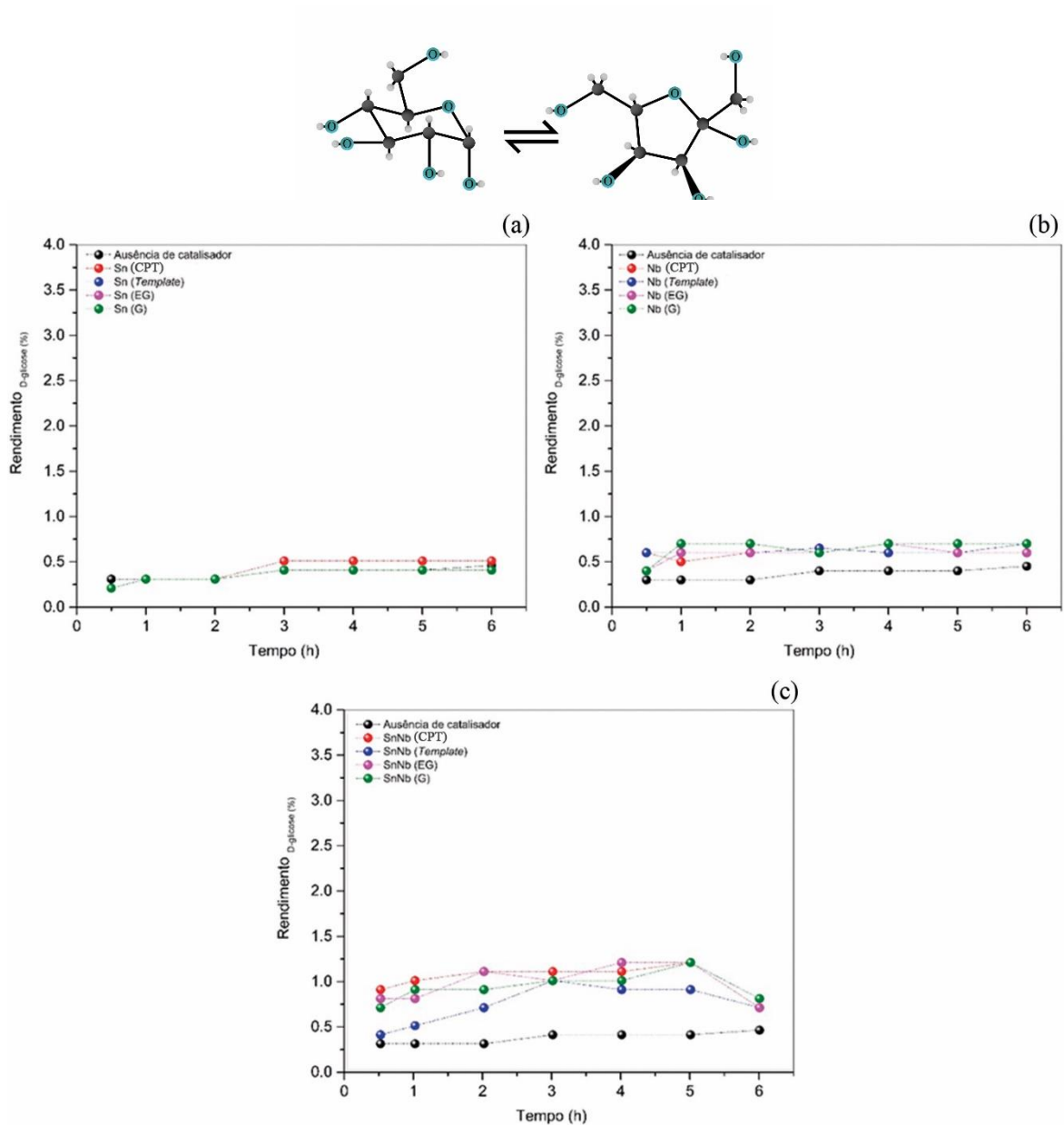
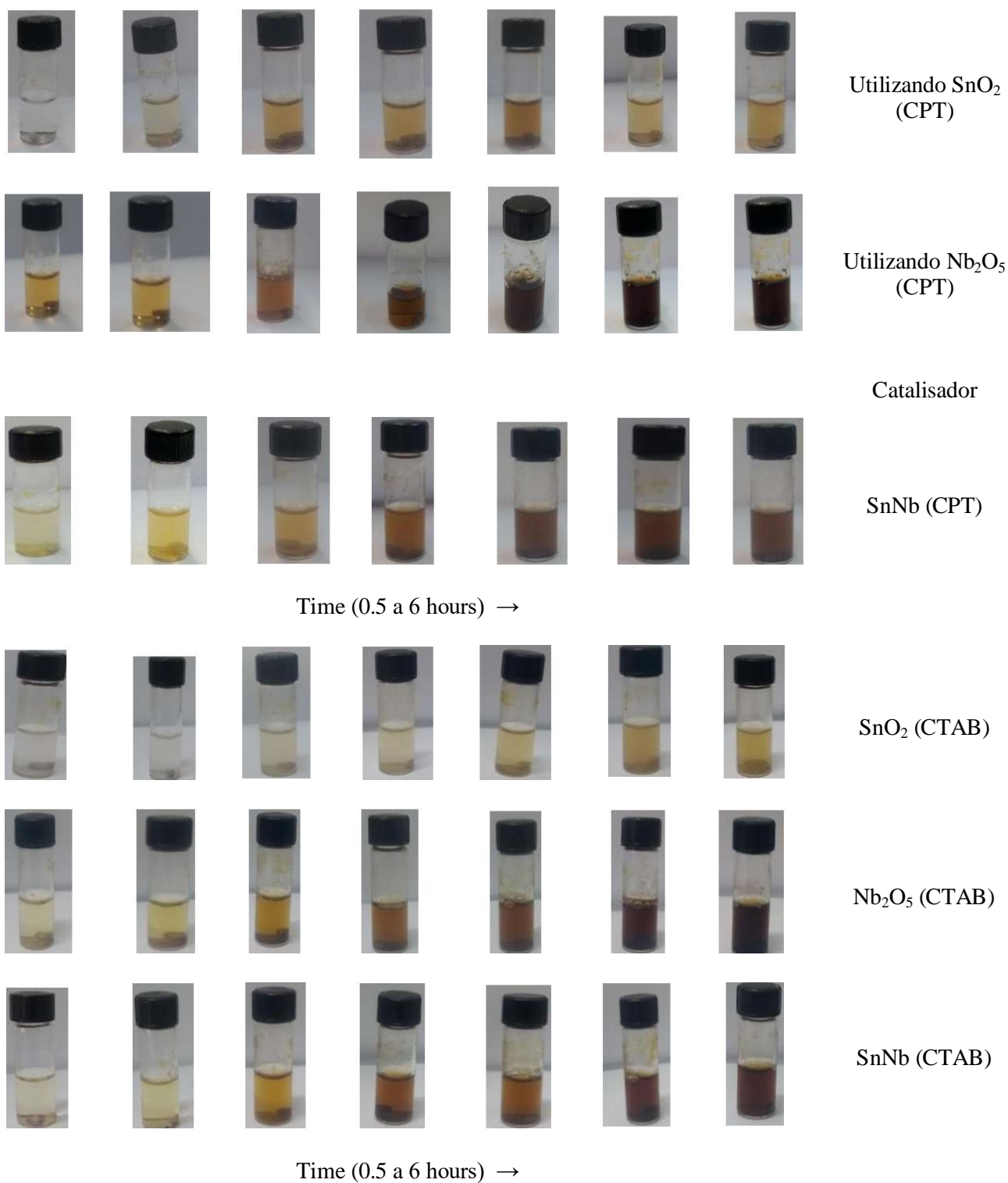
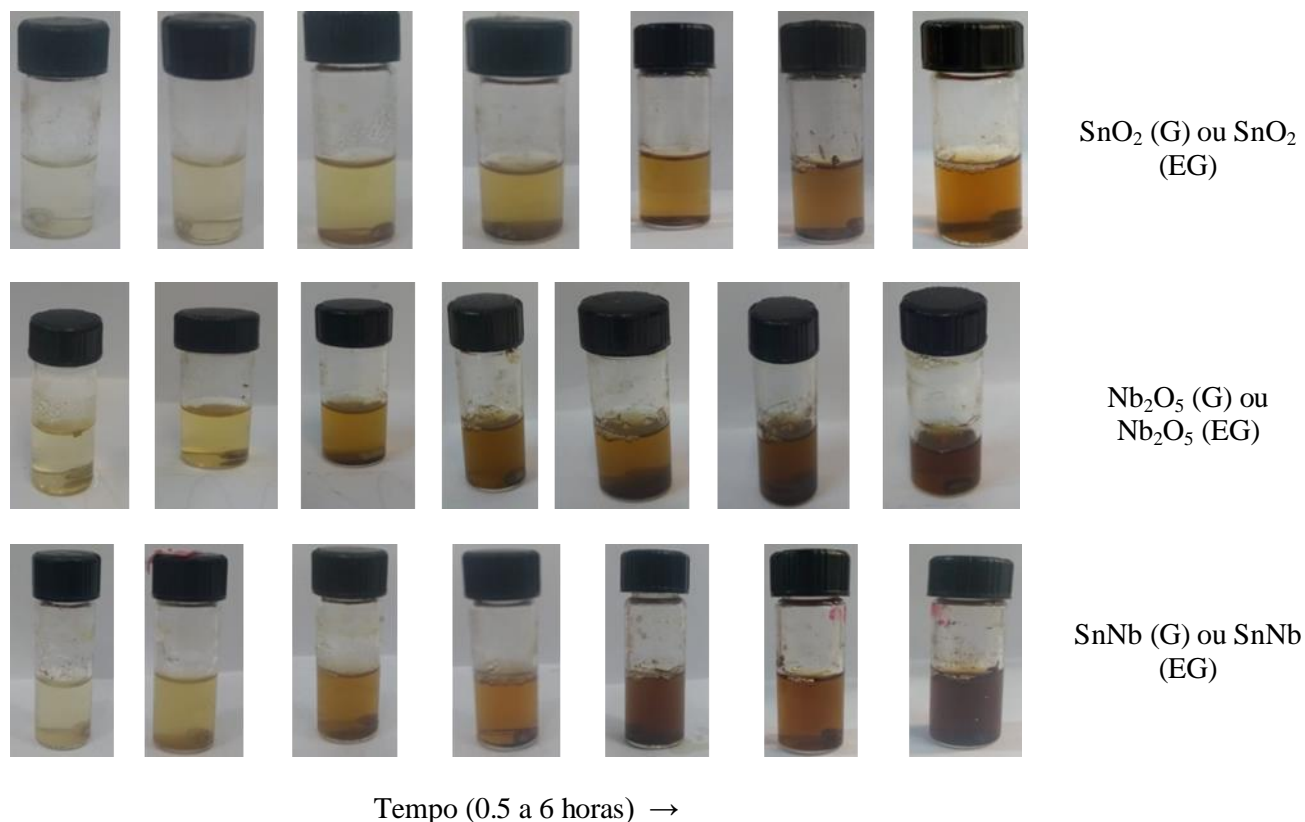


Figura 36. Aspecto das amostras durante a reação, utilizando catalisadores ( $1,5 \times 10^{-3}$  g) e sem catalisador a 150 °C.





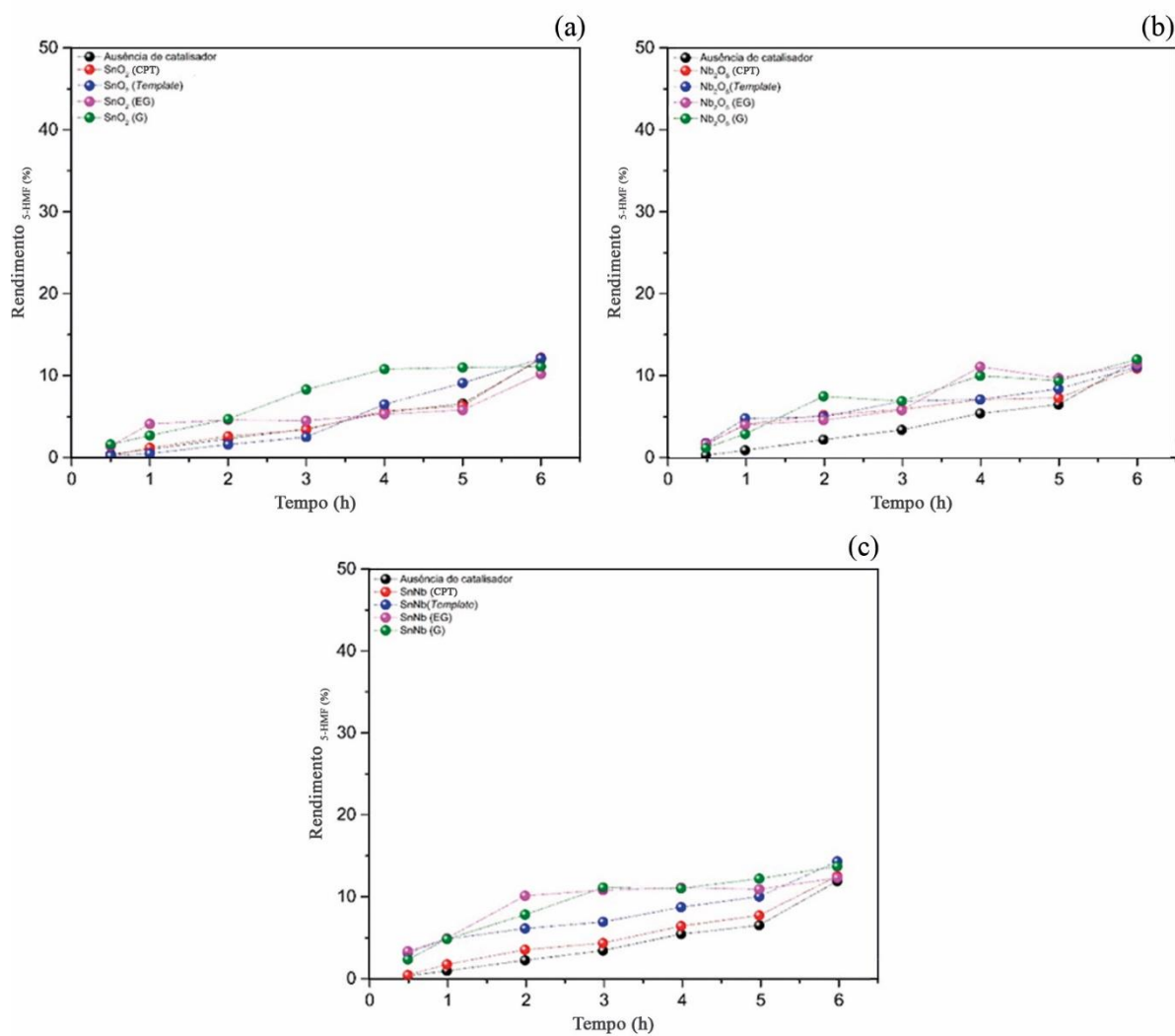
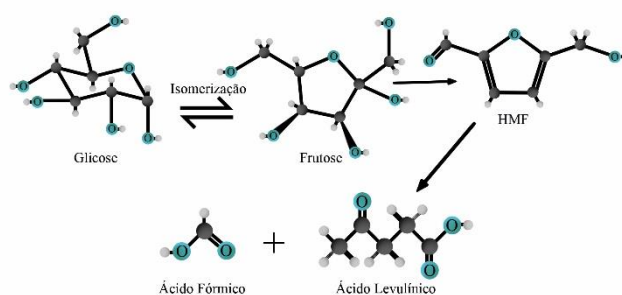
### 5.3.3.2 Desidratação da D-frutose em 5-HMF a 150 °C

Os resultados de rendimento que resultaram na conversão da D-frutose em 5-HMF pelo mecanismo de desidratação da D-frutose, na ausência e presença de catalisador, estão apresentados na Figura 37. Esse mecanismo demonstra que para formação do 5-HMF, inicialmente a D-frutose é protonada pelo grupo hidroxila mais básico da molécula que se liga diretamente ao anel em uma posição alfa em relação ao oxigênio. Esta forma protonada leva à desidratação espontânea gerando o enol intermediário que se reorganiza e então perde outra molécula de água, seguida pela desprotonação regenerando o catalisador e eliminando o HMF (Melo et al. 2014). Ganji (2020) também sugeriu um possível mecanismo de reação utilizando catalisadores à base de Sn. De acordo com o autor os caminhos reacionais podem ser via acíclico ou via intermediário cíclico. Essa desidratação pode ser iniciada pela protonação do grupo hidroxila mais básico da molécula, ligado ao anel na posição alfa para o oxigênio. Consequentemente a molécula protonada sofre desidratação espontânea e gera o enol intermediário cíclico e por fim essa eliminação da água leva a formação do HMF.

Nas reações realizadas na ausência de catalisador a via de desidratação foi privilegiada, podendo ser justificada pelo fato de água estar no estado supercrítico adquirindo, portanto,

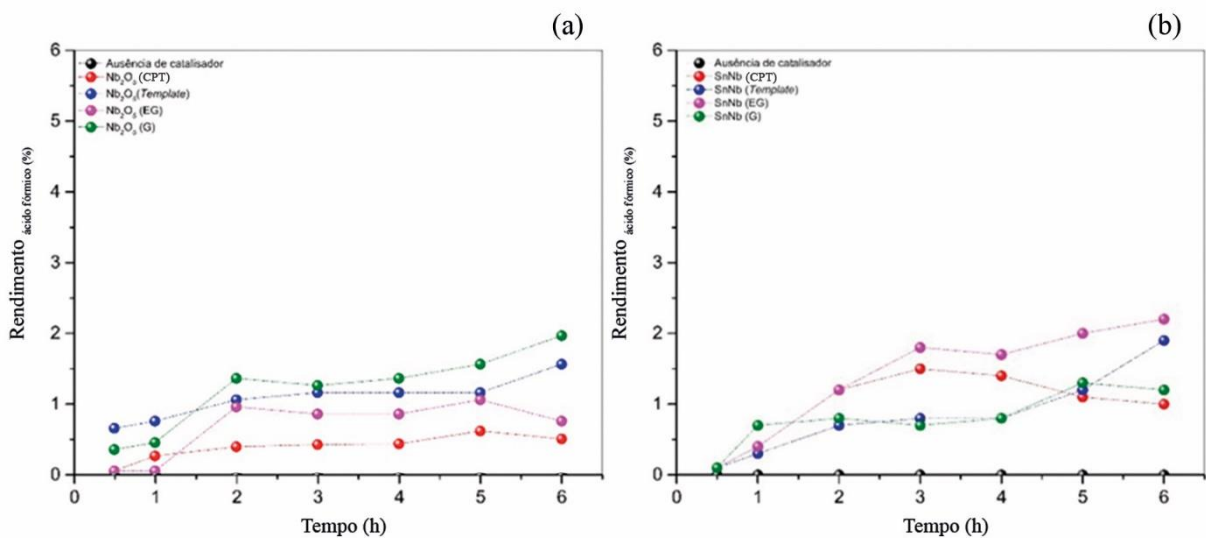
características ácidas e básicas (SANTOS *et al.*, 2015), apresentando um aumento significativo de 0,4-12 % com o tempo variando de 1-6 horas de reação. Para as reações catalisadas com os  $\text{SnO}_2$  o aumento do rendimento com o incremento da temperatura foi exponencial, saindo de 0,4 para 12 %. Ao utilizar o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi observado um crescimento considerável no rendimento de 5-HMF de 1,3 para 12,1 % em 1-6 h de reação. Com a utilização dos óxidos mistos (solução sólida) foi verificada uma variação de 2,4 a 13,8 %, o que é justificado pela formação de matéria orgânica pouco solúvel (*huminas*) e constatado através da turbidez das amostras ao longo do tempo (Figura 36).

Figura 37 – Rendimento da transformação de D-frutose para 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, na presença dos materiais sintetizados pelos diferentes métodos: (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e (d) esquema simplificado do mecanismo de formação do 5-HMF.



Além disso, com o emprego do sistema sem catalisador não foram identificados subprodutos da reidratação do 5-HMF, tais como ácido levulínico e fórmico. Porém, ao utilizar o  $\text{SnO}_2$  em alguns sistemas foram só observados traços desses produtos, com rendimento de  $\leq 0,8\%$ . Todavia, quando foi empregado o óxido de nióbio e o óxido misto, foram observados rendimentos variando de 0,3 a 2,0 % (ver Figura 32). Vale salientar que a reação de desidratação da frutose para produzir o HMF ocorre simultaneamente à reação de hidratação do HMF, gerando o ácido levulínico (ALE) e o ácido fórmico (AF). (HORVAT et al. 1985; LANZIANO, 2014).

**Figura 38 – Rendimento da reidratação do 5-HMF em função do tempo das reações conduzidas na ausência de catalisador, na presença (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (b)  $\text{SnNb}$  pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente.**



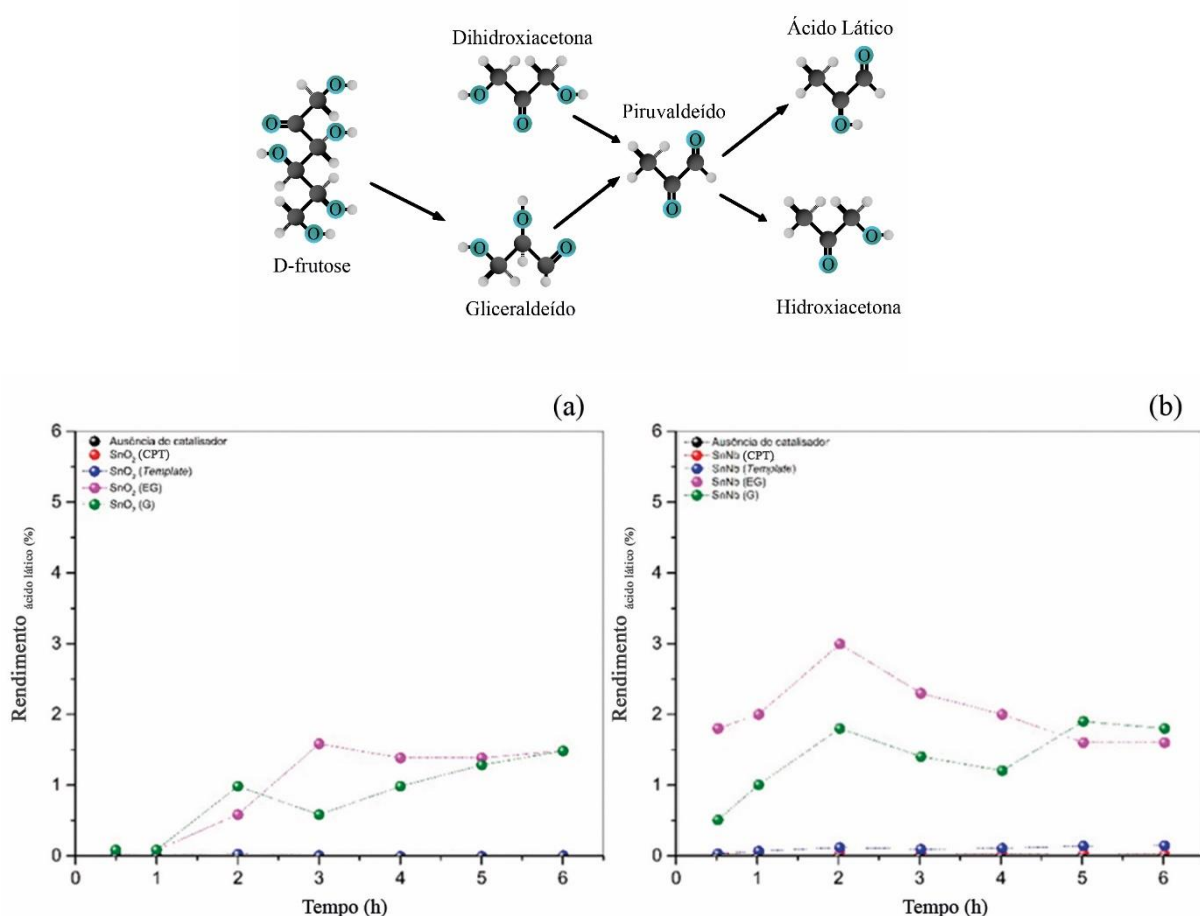
### 5.3.3.3 Fragmentação retro-aldólica da D-frutose a 150 °C

O mecanismo de condensação retro-aldólica da frutose já é bem elucidado na literatura, a qual pode ser clivada nas ligações C-C, originando duas moléculas de hidratos de carbonos menores (C3), havendo a formação de di-hidroxiacetona e o gliceraldeído. O mecanismo de reação proposta para conversão da frutose em ácido láctico em meio aquoso, geralmente envolve a formação de abertura do anel, deslocamento de hidreto e reação intramolecular Cannizzaro. Sequencialmente a dihidroxiacetona e gliceraldeído são então produzidos a partir da forma acíclica de frutose via



condensação retro-aldol, e estes dois produtos do tipo (C3). Além disso, o DHA passa por desidratação intramolecular para formar piruváldo, que é então transformado em ácido láctico (ONDA *et al.*, 2008, LEW *et al.*, 2012, NIKOLLA *et al.*, 2011, ROMAN-LESHKOV *et al.* 2010, BERMEJO-DEVAL *et al.*, 2012, SUN *et al.*, 2019).

**Figura 39 –** Rendimento da fragmentação retroaldólica da D-frutose em função do tempo das reações conduzidas com (a) SnO<sub>2</sub>, (b) SnNb pelo método de co-precipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente e esquema simplificado do mecanismo.



Especificamente nas Figuras 33 (a) e (b), na reação empregando o SnO<sub>2</sub>, o máximo de rendimento de AL alcançado foi de 2 % em 3 h e uma diminuição de 0,5 % em 5 e 6 h de reação; com uso do SnO<sub>2</sub> (EG). Como já reportado na literatura, as reações catalisadas por óxidos a base de

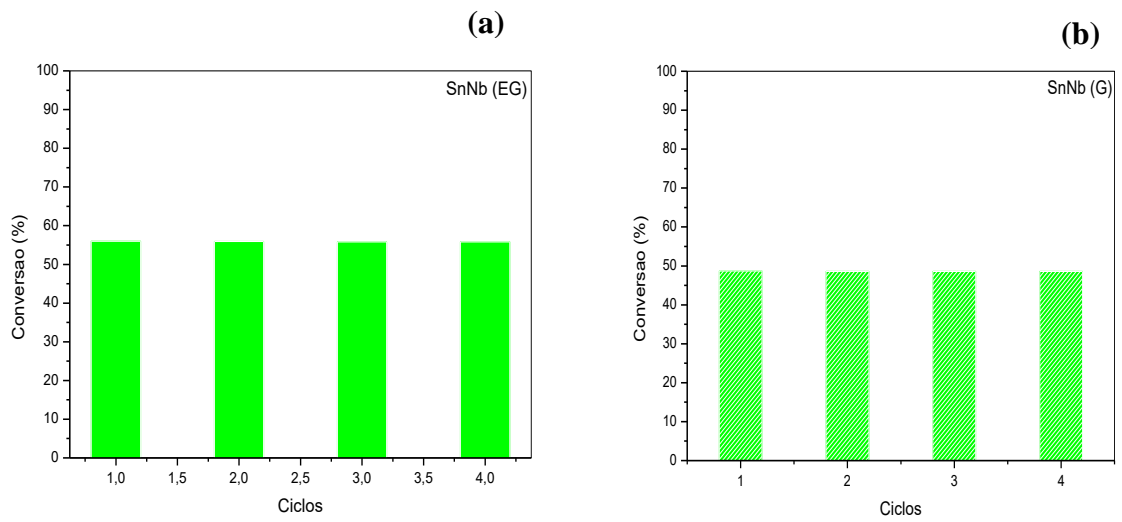
estanho e nióbio favoreceram a formação de AL. Neste contexto, os gráficos da Figura 33 (b) apresentam rendimentos a AL que variaram de 0,1-3,5 % com os sistemas catalíticos SnNb (EG e G) em 0,5-2 h de tempo reacional. Estes resultados apresentam-se como promissores quando os sistemas obtidos pelo método de Pechini modificado, contudo, para os óxidos mistos (solução sólida) sintetizados pelos métodos modelados por surfactante e co-precipitação, pode estar havendo uma competição durante a formação dos demais compostos carbonílicos em solução aquosa (SANTOS *et al.*, 2021).

O teste de reuso para os óxidos mistos (solução sólida) demonstrou estabilidade por 4 ciclos sem redução significativa em termos de conversão, sugeriu que as características hidrofóbicas da estrutura rutílica do SnO<sub>2</sub>, em contraste com a estabilidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resultaram em locais ácidos tolerantes à água.

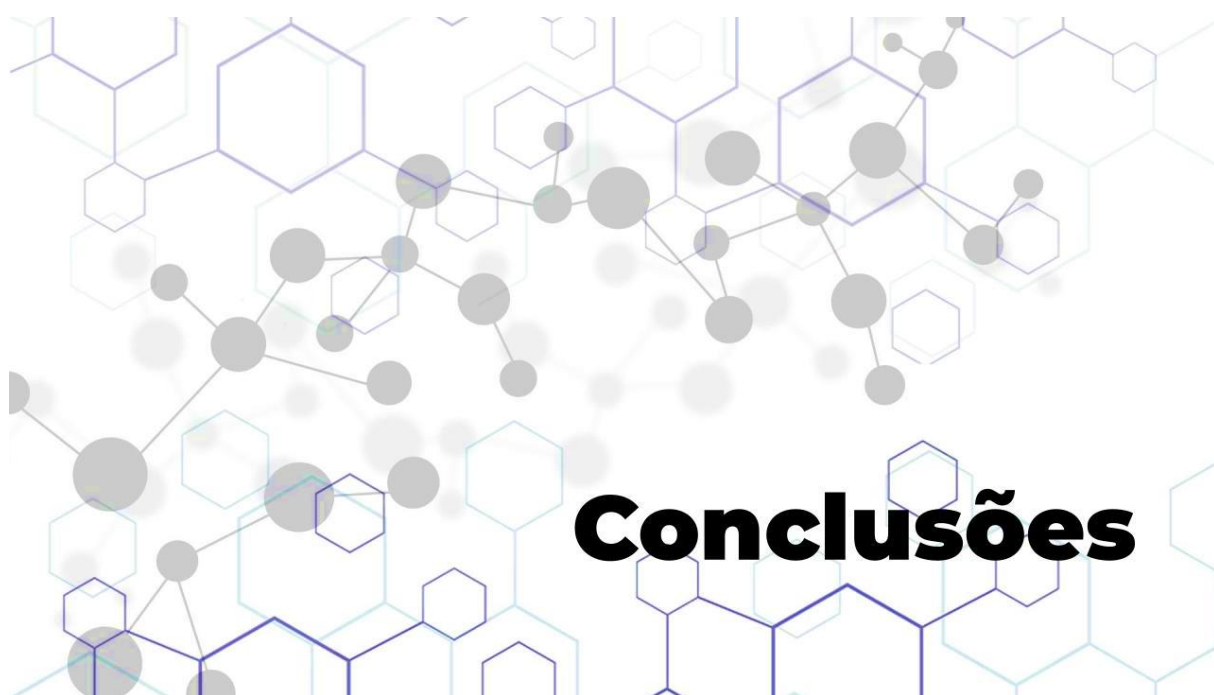
#### 5.4. Testes de reuso e lixiviação

A reciclabilidade do catalisador é de grande importância nos processos das biorrefinarias. Neste estudo, o catalisador foi calcinado para eliminar frações orgânicas e realizar testes de reutilização por 1 hora com  $1,5 \times 10^{-3}$  g de catalisador a 150 °C. Os resultados das experiências de reciclagem são apresentados na Figura 33, e nenhuma variação significativa nos valores de conversão foi observada para SnNb (G) e SnNb (EG) para cada um dos 4 ciclos. Da mesma forma, produtos previamente identificados foram detectados praticamente nas mesmas quantidades em cada ciclo. As amostras líquidas foram coletadas após o último ciclo e analisadas por espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDX), e nenhuma quantidade significativa de estanho ou nióbio foi detectada (Apêndice C). O sólido remanescente após 4 reutilizações foi caracterizado por espectroscopia Raman (Apêndice D), e não foram observadas alterações significativas nas características do catalisador.

Figura 40. Conversão da frutose a 150 °C para os testes de reuso (a) SnNb (EG) e (b) SnNb (G).



Fonte: elaborado pela autora, 2022.



# Conclusões

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada a síntese de uma série de óxidos mono e/ou bimetálicos por vários métodos. Os fatores que influenciaram a transformação da frutose foram as propriedades estruturais, texturais e quantidade dos sítios ácidos. Os materiais que conduziram as melhores conversões da D-(-) - frutose foram os óxidos mistos (solução sólida) SnNb (CTAB), SnNb (EG) e SnNb (G), e isso reflete a importância da modelagem pelo surfactante e da matriz polimérica (polióis). Todos os sistemas foram altamente seletivos a 5-HMF (5-hidroximetilfurfural). Além disso, a proporção de sítios ácidos de Brønsted e Lewis pode ser regulada por meio do controle da composição de Nb e Sn.

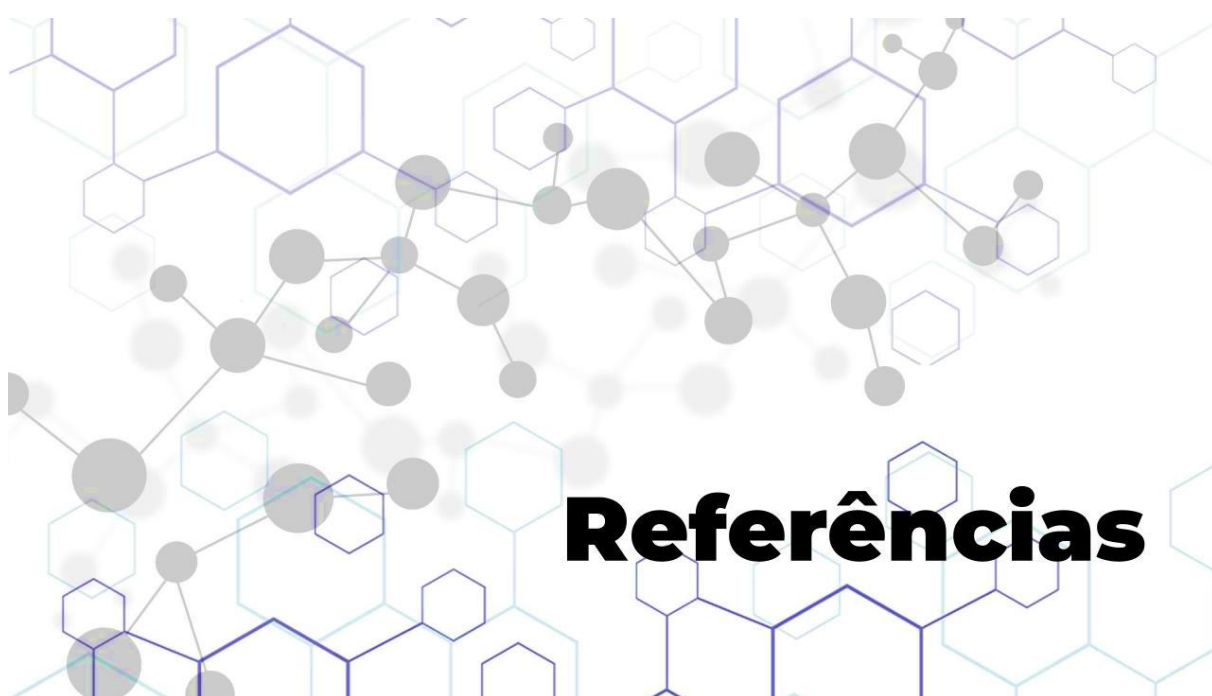
A substituição do etilenoglicol pelo glicerol na síntese de óxido de metal puro e misto, usando o método de Pechini, permite a criação de materiais que exibem áreas superficiais específicas mais altas, mas não levou a diferenças significativas na quantidade e natureza dos sítios ácidos presentes, pois todos os materiais exibem sítios ácidos de força fraca a moderada. Além disso, os óxidos mistos (solução sólida) apresentaram mais sítios de ácido de Lewis, enquanto o número de sítios de Bronsted diminuiu, levando a um aumento na conversão quando os óxidos mistos SnNb (CPT), SnNb (CTAB), SnNb (G) e SnNb (EG) foram utilizados para conversão de frutose em meio aquoso em comparação com óxidos puros. A seletividade a 5-HMF e ácido láctico (e intermediários) foi preservada, independentemente do sistema catalítico utilizado. O teste de reuso para os óxidos mistos demonstrou estabilidade por 4 ciclos sem redução significativa em termos de conversão, sugeriu que as características hidrofóbicas da estrutura rútilica do SnO<sub>2</sub>, em combinação com a estabilidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resultaram em sítios ácidos tolerantes à água.



## 7 PERSPECTIVAS

Dentre os principais estudos necessários para dar sequência a este trabalho pode-se destacar:

- Calcular o valor TOF e TON, de acordo com a IUPAC TOF é definido na catálise heterogênea como o número de moléculas reagentes por sítio ativo e unidade de tempo. E calcular o TON que resulta de multiplicação do volume de frequência (TOF) e o tempo de vida do catalisador. Sendo está uma informação essencial para associar acidez com o valor real de atividade catalítica.
- Aplicação do Método de Rietveld para determinar de forma precisa a estrutura dos óxidos de nióbio. Durante este estudo, observamos que esses sistemas catalíticos apresentam duas fases. Logo, com essa técnica seria possível realizar a porcentagem de cada fase e a influência das fases cristalinas na conversão da D-frutose.
- Realizar testes de reuso dos catalisadores SnNb (CPT) e SnNb (CTAB) sob as mesmas condições reacionais descritas na metodologia deste trabalho e determinar o teor de carbono total durante cada ciclo.
- Utilizar outras fontes de biomassa a fim de obter um estudo sistemático sobre rendimento, conversão e seletividades dos mesmo com outras plataformas. Além disso, realizar um estudo sobre os mecanismos de reação desses sistemas nessas rotas.
- Realização de análises de XPS para determinar as modificações em cada síntese.



## Referências



## REFERÊNCIAS

ABOKYI, Eric; APPIAH-KONADU, Paul; ABOKYI, Francis; et al. Industrial growth and emissions of CO<sub>2</sub> in Ghana: The role of financial development and fossil fuel consumption. **Energy Reports**, v. 5, p. 1339–1353, 2019.

AEGERTER, M. A. Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401–422, 2001.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Exergy-based sustainability analysis of acetins synthesis through continuous esterification of glycerol in acetic acid using Amberlyst®36 as catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1265–1275, 2018.

AIDA, Taku Michael; TAJIMA, Kiyohiko; WATANABE, Masaru; et al. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400°C and pressures up to 100MPa. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 42, n. 1, p. 110–119, 2007.

ALMERINDO, G. I.; PROBST, L. F. D.; CAMPOS, C. E. M.; et al. Magnesium oxide prepared via metal–chitosan complexation method: Application as catalyst for transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 8057–8063, 2011.

AMARASEKARA, Ananda S.; WILLIAMS, LaToya D.; EBEDE, Chidinma C. Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150°C: an NMR study. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 18, p. 3021–3024, 2008.

ANGYAL, S. J.; The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Transformation and Related Reactions, Glycoscience. **Berlin: Springer**, 215, 1–14, 2001.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl) -2-furaldehyde from d-fructose and sucrose. **Carbohydrate Research**, v. 199, p. 91–109, 1990.

ARLINGHAUS, F.J. Energy bands in stannic oxide (SnO<sub>2</sub>). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 8, p. 931–935, 1974.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, p. 3–9, 2011.

ASSANOSI, A.; FARAH, M. M.; WOOD, J.; AL-DURI, B. Fructose dehydration to 5HMF in a green self-catalysed des composed of N,N-diethylethanolammonium chloride and p-toluenesulfonic acid monohydrate (p-TSA). **Comptes Rendus Chim.** v.19, p. 450-456, 2016.

ASSIS, G.C.; SILVA, I.M.A.; DOS SANTOS, T.V.; et al. Photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 407, p. 113035, 2021.

AZAM, A.; HABIB, S.; SALAH, N.; AHMED, F. Microwave-assisted synthesis of SnO<sub>2</sub> nanorods for oxygen gas sensing at room temperature. **International Journal of Nanomedicine**, v.8, p. 3875-3382, 2013.

BABOORAM, K. Novel solution routes to ferroelectrics and relaxors. In: **Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials**. [s.l.]: Elsevier, 2008, p. 852–883.

BAE, Jae-Yoon; PARK, Jozeph; KIM, Hyun You; et al. Facile Route to the Controlled Synthesis of Tetragonal and Orthorhombic SnO<sub>2</sub> Films by Mist Chemical Vapor Deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 12074–12079, 2015.

BAJPAI, P. Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production. **New York, NY: Springer Berlin Heidelberg**, 2016.

BARAKAT, A.; DE VRIES, H.; ROUAU, X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: **A review. Bioresource Technology**, v. 134, p. 362–373, 2013.

BARZETTI, T.; SELLI, E.; MOSCOTTI, D.; FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, p. 1401, 1996.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, p. 47–154, 2005.

Bermejo-Deval, R., Assary, R.S., Nikolla, E., Moliner, M., Roman-Leshkov, Y., Hwang, S.J., Palsdottir, A., Silverman, D., Lobo, R.F., Curtiss, L.A., Davis, M.E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**. 2012, 109, 9727-9732.

BERMEJO-DEVALA, R.; ASSARYB, R. S.; NIKOLLAA, E.; MOLINERA, M.; ROMÁN-LESHKOVA, Y., HWANGA, S.; PALSDOTTIRA, A.; SILVERMANA, D.; LOBOG, R. F.; CURTISS, L. A.; DAVIS, M. E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. **PNAS**, v.109, p. 9727–9732, 2012.

BHATIA, Subhash; HASHIM, Siti Salwa. Catalysts for Biomass Conversion. In: **New and Future Developments in Catalysis**. [s.l.]: Elsevier, 2013, p. 371–389.

BHUYAN, Nilutpal; DUTTA, Anurag; MOHAN, Rajkamal; et al. Advances in nanotechnology for biofuel production. In: **Nanomaterials**. [s.l.]: Elsevier, 2021, p. 533–562.

BILGILI, F.; KOÇAK, E.; BULUT, Ü.; KUŞKAYA, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 71 (2017) 830–845.

BINDER, Joseph B.; RAINES, Ronald T. Transformação química simples de biomassa lignocelulósica em furanos para combustíveis e produtos químicos. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 5, pág. 1979–1985, 2009.

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**, v. 12, p. 539, 2010.

BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 38, p. 361–376, 1997.

BUSCA, Guido. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 191–206, 1998.

CALLE-VALLEJO, Federico; KOPER, Marc T. M.; BANDARENKA, Aliaksandr S. Tailoring the catalytic activity of electrodes with monolayer amounts of foreign metals. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5210, 2013.

CARRAHER, J. M.; FLEITMAN, C. N.; TESSONNIER, J.-P. Kinetic and Mechanistic Study of Glucose Isomerization Using Homogeneous Organic Brønsted Base Catalysts in Water. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3162–3173, 2015.

CASINO, S.; DI LUPO, F.; FRANCIÀ, C.; et al. Surfactant-assisted sol gel preparation of high-surface area mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline Li-ion battery anodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 594, p. 114–121, 2014.

CASTRO, Douçlasse C.; CAVALCANTE, Rodrigo P.; JORGE, Juliana; et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015.

CHAMBON, Flora; RATABOUL, Franck; PINEL, Catherine; et al. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 171–181, 2011.

CHEN, Zhiwen; PAN, Dengyu; LI, Zhen; et al. Recent Advances in Tin Dioxide Materials: Some Developments in Thin Films, Nanowires, and Nanorods. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7442–7486, 2014.

CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chem.**, v. 9, p. 342–350, 2007.

CORMA, Avelino; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Rotas químicas para a transformação de biomassa em produtos químicos. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, pág. 2411–2502, 2007.

COUSIN, P.; ROSS, R. A. Preparation of mixed oxides: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 130, p. 119–125, 1990.

CRUZ, Inês F.; FREIRE, Cristina; ARAÚJO, João P.; et al. Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. In: **Magnetic Nanostructured Materials**. [s.l.]: Elsevier, 2018, p. 59–116.

DA CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael V.; CARNEIRO, Livia M.; RIVALDI, J. Daniel; et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.

DATURI, M.; APPEL, L. G. Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO<sub>2</sub> Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 427–432, 2002.

DE ALBUQUERQUE, Tiago Lima; MARQUES JÚNIOR, José Edvan; DE QUEIROZ, Livia Pinheiro; et al. **Polylactic acid production from biotechnological routes: A review**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 186, p. 933–951, 2021.

DEUS, R.C.; CORTÉS, J.A.; RAMIREZ, M.A.; et al. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 416–423, 2015.

DELGADO, D.; FERNÁNDEZ-ARROYO, A.; DOMINE, M. E.; GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; LÓPEZ NIETO, J. M. W–Nb–O oxides with tunable acid properties as efficient catalysts for the transformation of biomass-derived oxygenates in aqueous systems. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, p. 3126–3136, 2019.

DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R. Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review. **ChemSusChem**, v. 9, p. 547–561, 2016.

DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (Eds.). *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing, p. 1–22, 2016.

DOS SANTOS, Thatiane V.; PRYSTON, Dhara B.A.; ASSIS, Geovânia C.; et al. Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: Synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **Catalysis Today**, v. 379, p. 62–69, 2021.

DOS SANTOS, Thatiane Veríssimo; DA SILVA AVELINO, Débora Olimpio; MENEGHETTI, Mario Roberto; et al. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, 2018.

ELCI, A.; DEMIRTAS, O.; OZTURK, I. M.; BEK, A.; NALBANT ESENTURK, E. Synthesis of tin oxide-coated gold nanostars and evaluation of their surface-enhanced Raman scattering activities. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 16345–16356, 2018.

ESTANHO – Recursos Minerais de Minas Gerais. Disponível em: <<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/estanho/>>. Acesso em: 3 fev. 2022.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova**, v.32, p. 623-638, 2009.

FERRINI, P.; DIJKMANS, J.; CLERCQ, R. D.; VYVER, S. V.; DUSSELIER, M.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Lewis acid catalysis on single site Sn centers incorporated into silica hosts. **Coordination Chemistry Reviews**, 343 (2017) 220-255.

FRIEND, Cynthia M.; XU, Bingjun. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 517–521, 2017.

GALCERAN, M.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd and Yb). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, p. 79–88, 2007.

GANJI, Parameswaram. Synthesis and catalytic performance of Sn<sub>x</sub>STA by microwave-assisted hydrothermal synthesis for fructose to HMF. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 4, p. 823–830, 2020.

GOMES, F. N.D.C.; MENDES, F. M.T.; SOUZA, M.M.V.M., Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid. **Catalysis Today**, v. 279, p. 296–304, 2017.

GRIGOREV, Maxim E.; MIKHAILOV, Stepan P.; BYKOV, Alexey V.; et al. **Surface interactions with the metal oxide surface control Ru nanoparticle formation and catalytic performance**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 610, p. 125722, 2021.

HABER, J.; WITKO, M. Oxidation catalysis—electronic theory revisited. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 416–424, 2003.

HABER, Jerzy. Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3–4, p. 100–113, 2009.

HOLLADAY, J.E., BOZELL, J.J., WHITE J.F., JOHNSON, D. Top value-added chemicals from biomass Volume II - Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin II. PNNL report no. PNNL-16983 (DOE contract no. DE-AC05-76RL01830), **Pacific Northwest National Laboratory**, Richland, WA, USA, 2007.

HORVAT, J.; KLAJČ, B.; METELKO, B.; ŠUNJIĆ, V., Mechanism of levulinic acid formation. **Tetrahedron Letters**, 26, 2111-2114, 1985.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

IHOKURA, K.; WATSON, J. The stannic oxide gas sensor: principles and applications. **Boca Raton: CRC Press**, 1994.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, p. 4497–4559, 2015.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 100–107, 1991.

JIAO, Huanfeng; ZHAO, Xiaoliang; LV, Chunxiao; et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers as heterogeneous catalysts for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 34068, 2016.

KIM, Ju Seong; KIM, Byunghoon; KIM, Hyunah; et al. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 11, p. 1702774, 2018.

KREISSL, H. T.; NAKAGAWA, K.; PENG, Y.-K.; et al. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 329–339, 2016.

KREISSL, H. T.; NAKAGAWA, K.; PENG, Y.-K.; et al. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 329–339, 2016.

KREISSL, Hannah Theresa; NAKAGAWA, Keizo; PENG, Yung-Kang; et al. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 329–339, 2016.

KUMAR, L. R.; YELLAPU, S. K.; TYAGI, R. D.; ZHANG, X. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122155, 2019.

KUPILA, Riikka; LAPPALAINEN, Katja; HU, Tao; et al. Lignin-based activated carbon-supported metal oxide catalysts in lactic acid production from glucose. **Applied Catalysis A: General**, v. 612, p. 118011, 2021.

LAHOUSSE, Christophe; MAUGÉ, Françoise; BACHELIER, Jean; et al. Acidic and basic properties of titania–alumina mixed oxides; active sites for propan-2-ol dehydration. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 91, n. 17, p. 2907–2912, 1995.

LANZIANO, C. A. S., **Avaliação de catalisadores mistos de titânia – zircônia na reação de isomerização da glicose a frutose e ajuste de parâmetros da cinética de reação**, Tese de doutorado (Doutor em ciências), Unicamp 2014.

LAOPAIBOON, P.; THANI, A.; LEELAVATCHARAMAS, V.; LAOPAIBOON, L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1036–1043, 2010.

LAURENT, Sophie; FORGE, Delphine; PORT, Marc; et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.

LEE, Dae-Un; JANG, Song-Rim; VITTAL, R.; et al. CTAB facilitated spherical rutile TiO<sub>2</sub> particles and their advantage in a dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, v. 82, n. 11, p. 1042–1048, 2008.

LEE, HYUNSUK; HONG, M.; BAE, S.; LEE, HEUNGCHAN; PARK, E.; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2626, 2003.

LEW, Christopher M.; RAJABBEIGI, Nafiseh; TSAPATSI, Michael. Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 55–58, 2012.

LI, Meijun; FENG, Zhaochi; XIONG, Guang; et al. Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 34, p. 8107–8111, 2001.

LIN, Yu-Chuan; HUBER, George W. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. **Energy Environ. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 68–80, 2009.

Litchfield JH (2009) **Lactic acid, microbially produced**. In: **Schaechter, Mosel O (eds.) Encyclopedia of Microbiology**. 362–372. Oxford: Academic Press

LOPES, M.; DUSSAN, K.; LEAHY, J. J.; DA SILVA, V. T. Conversion of d -glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -promoted sulphated tin oxide as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 233–243, 2017.

LUCENA, G. L.; SOUZA, J. J. N.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO<sub>3</sub> by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249–253, 2013.

MA, Z.; ZAERA, F. Heterogeneous Catalysis by Metals. In: SCOTT, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. Chichester, UK: **John Wiley & Sons, Ltd**, p. 1–16, 2014.

MABEE, W. E.; SADDLER, J. N. Bioethanol from lignocellulosics: Status and perspectives in Canada. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4806–4813, 2010.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. **Green Chem.**, v. 15, p. 478–489, 2013.

Malveda M, Blagoev M, and Kishi A (2006) **Lactic acid, its salts and esters**. CEH Marketing Research Report.

MAMONOVA, D. V.; KOLESNIKOV, I. E.; MANSHINA, A. A.; MIKHAILOV, M. D.; SMIRNOV, V. M. Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, p. 245–251, 2017.

MANAS, M. G.; CAMPOS, J.; SHARNINGHAUSEN, L. S.; LIN, E.; CRABTREE, R. H. Selective catalytic oxidation of sugar alcohols to lactic acid. **Green Chemistry**, v. 17, p. 594–600, 2015.

MANJUNATHAN, P.; MARAKATTI, V. S.; CHANDRA, P.; et al. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 309, p. 61–76, 2018.

MANJUNATHAN, Pandian; MARAKATTI, Vijaykumar S.; CHANDRA, Prakash; et al. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 309, p. 61–76, 2018.

MARAKATTI, Vijaykumar S.; MANJUNATHAN, Pandian; HALGERI, Anand B.; et al. **Superior performance of mesoporous tin oxide over nano and bulk forms in the activation of a carbonyl group: conversion of bio-renewable feedstock**. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 7, p. 2268–2279, 2016.

MARIAMMAL, R. N.; RAMACHANDRAN, K.; RENGANATHAN, B.; SASTIKUMAR, D. On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO<sub>2</sub> nanoparticles using fiber-optic sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 199–207, 2012.

MARUCCO, J. F. Electrical resistance and defect structure of stable and metastable phases of the system Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> between 800 and 1100 °C. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, p. 649, 1979.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Tech.**, 5 (2015) 765–771.

METZGER, J. O. Production of Liquid Hydrocarbons from Biomass. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 696–698, 2006.

MISONO, Makoto. Chemistry and Catalysis of Mixed Oxides. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.]: Elsevier, 2013, v. 176, p. 25–65.

MOLLER, M.; HARNISCH, F.; SCHRODER, U. Microwave-assisted hydrothermal degradation of fructose and glucose in subcritical water. **Biomass and bioenergy**, v. 39, p. 389–398, 2012.

MORAIS, Lidiane A.; ADÁN, Cristina; ARAUJO, Antonio S.; et al. Synthesis, Characterization, and Photonic Efficiency of Novel Photocatalytic Niobium Oxide Materials. **Global Challenges**, v. 1, n. 9, p. 1700066, 2017.



- MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R., Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do Poli(L-ácido láctico), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 26-32, 2006.
- MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R., Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do Poli(L-ácido láctico), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 26-32, 2006.
- MROWEC, S. On the defect structure in nonstoichiometric metal oxides. **Ceramurgia International**, v. 4, p. 47–58, 1978.
- MUSSATTO, S. I. (ED.). Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery. **Amsterdam: Elsevier**, 2016.
- NAKAJIMA, Kiyotaka; BABA, Yusuke; NOMA, Ryouhei; et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.
- NAKAJIMA, Kiyotaka; HIRATA, Jun; KIM, Minjune; et al. Facile Formation of Lactic Acid from a Triose Sugar in Water over Niobium Oxide with a Deformed Orthorhombic Phase. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 283–290, 2018.
- NIKOLLA, Eranda; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy; MOLINER, Manuel; et al. “One-Pot” Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 408–410, 2011.
- NODA, Lúcia Kiyomi; ALMEIDA, Rusiene Monteiro de; GONÇALVES, Norberto Sanches; et al. **TiO<sub>2</sub> with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity**. *Catalysis Today*, v. 85, n. 1, p. 69–74, 2003.
- NOWAK, Izabela; ZIOLEK, Maria. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.
- of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, **Nanoscale** 8 (2016)
- OKUHARA, Toshio. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3641–3666, 2002.
- Onda, A., Ochi, T., Kajiyoshi, K., Yanagisawa, K. Lactic acid production from glucose over activated hydrotalcites as solid base catalysts in water. **Catal. Commun.** 2008, 9, 1050-1053.
- PAL, N.; BHAUMIK, A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. **RSC Advances**, v. 5, p. 24363–24391, 2015.
- PARK, Y. C.; KIM, J. S. Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 47, p. 31–35, 2012.
- PARLETT, C. M. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 3876–3893, 2013.

- PAUKSHTIS, Evgenii A; YURCHENKO, E N. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy. **Russian Chemical Reviews**, v. 52, p. 242–258, 1983.
- PAŹIK, R.; ZYCH, A.; STREK, W. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  nanocrystallites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 2–3, p. 536–540, 2009.
- PECHINI MP. **Patent CA 759514** (1967a).
- PECHINI MP. **Patent US 3 330 697** (1967b).
- POLIAKOFF, M.; LICENCE, P. Green chemistry. **Nature**, v. 450, p. 810–812, 2007.
- POPOVA, Margarita; SHESTAKOVA, Pavletta; LAZAROVA, Hristina; et al. Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, p. 119–131, 2018.
- POPOVA, Margarita; SHESTAKOVA, Pavletta; LAZAROVA, Hristina; et al. Efficient solid acid catalysts based on sulfated tin oxides for liquid phase esterification of levulinic acid with ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, p. 119–131, 2018.
- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.
- PU, Y.; HU, F. HUANG, F.; RAGAUSKAS, A. J. Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification, **Springer Science**, v. 8, p. 992–1003, 2015.
- QUINELATO, A.L.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A., Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method, **Appl. Organomet. Chem.** v.13 p. 501–507, 1999.
- R. GALLO, Jean Marcel; A. TRAPP, Marilia. The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: an Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017.
- RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O’MULLANE, A. P.; AUSTIN, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 15683–15703, 2014.
- RANI, Rozina Abdul; ZOOLFAKAR, Ahmad Sabirin; O’MULLANE, Anthony P.; et al. **Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications.** *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014.
- RETUERTO, María; PASCUAL, Laura; PIQUÉ, Oriol; et al. How oxidation state and lattice distortion influence the oxygen evolution activity in acid of iridium double perovskites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 5, p. 2980–2990, 2021.

REYES-LUYANDA, Damian; FLORES-CRUZ, Josseant; MORALES-PÉREZ, Pedro J.; et al. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 3–4, p. 148–161, 2012.

RHAMDHANI, M. A.; JAK, E.; HAYES, P. C. Basic Nickel Carbonate: Part I. Microstructure and Phase Changes during Oxidation and Reduction Processes. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, p. 218–233, 2008.

ROMÁN-LESHKOV, Yuriy; MOLINER, Manuel; LABINGER, Jay A.; et al. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 47, p. 8954–8957, 2010.

ROMN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M., Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angew. Chem. Int.*, v. 49, p. 8954 –8957, 2010.

ROONGRAUNG, Kamonchanok; CHUANGCHOTE, Surawut; LAOSIRIPOJANA, Navadol. Enhancement of Photocatalytic Oxidation of Glucose to Value-Added Chemicals on TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by A Zeolite (Type Y) Support and Metal Loading. **Catalysts**, v. 10, n. 4, p. 423, 2020.

ROSATELLA, A. A.; SIMEONOV, S. P.; FRADE, R. F. M.; AFONSO, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, v. 13, p. 754, 2011.

RUDISILL, S. G.; SHAKER, S.; TERZIC, D.; et al. Generalized Approach to the Microstructure Direction in Metal Oxide Ceramics via Polymerization-Induced Phase Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 993–1002, 2015.

RUDISILL, Stephen G.; SHAKER, Sammy; TERZIC, Denis; et al. Generalized Approach to the Microstructure Direction in Metal Oxide Ceramics via Polymerization-Induced Phase Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 993–1002, 2015.

S. Aozasa, **European Patent** EP 0 955 267 B1, 2003.

SAGADEVAN, S.; PODDER, J., Investigation on Structural, Surface Morphological and Dielectric Properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Materials Research**, v. 19, p. 420-425, 2016.

SANTOS, GOMES DOS, Tiago; CORDEIRO DE ASSIS, Geovânia; OSIMAR SOUSA DA SILVA, Antonio; et al. Sn Species as a Potential Catalyst in Fructose Conversion in Molecules of Industrial Interest. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 2, p. 480–493, 2021.

SANTOS, J. B.; ALBUQUERQUE, N. J. A. ZANTA, L. P. S., C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P., **Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid**. *RSC Advances*, v. 5, p. 90952–90959, 2015

SANTOS, T. V.; SANTOS BRAINER, N.; DE AMORIN PRYSTON, D. B.; et al. Study of

- Neat and Mixed Sn(IV) and Mo(VI) Oxides for Transesterification and Esterification: Influence of the Substrate on Leaching. **Catalysis Letters**, v. 149, p. 3132–3137, 2019
- SAVALIYA, M. L.; DHOLAKIYA, B. Z. Eco-friendly process for preparation of biodiesel from WFO over MTSA-Si catalyst: An innovative approach for the utilization of side product. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 64, p. 352–366, 2018.
- SAVALIYA, M. L.; DHOLAKIYA, B. Z. Eco-friendly process for preparation of biodiesel from WFO over MTSA-Si catalyst: An innovative approach for the utilization of side product. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 64, p. 352–366, 2018.
- SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, p. 40–52, 1966.
- SCOTTI, Nicola; RAVASIO, Nicoletta; EVANGELISTI, Claudio; et al. Epoxidation of Karanja (*Millettia pinnata*) Oil Methyl Esters in the Presence of Hydrogen Peroxide over a Simple Niobium-Containing Catalyst. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 344, 2019.
- SHAO, Yi; XIA, Qineng; LIU, Xiaohui; et al. Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst for the Direct Hydrodeoxygenation of Biomass-Related Compounds to Liquid Alkanes under Mild Conditions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 10, p. 1761–1767, 2015.
- SHARMA, Anamika; SINGH, Surender; KHARE, Sunil Kumar; et al. **Green lactic acid production using low-cost renewable sources and potential applications**. In: Production of Top 12 Biochemicals Selected by USDOE from Renewable Resources. [s.l.]: Elsevier, 2022, p. 345–365.
- SIDDIKI, S. M. A. Hakim; RASHED, Md. Nurnobi; ALI, Md. Ayub; et al. Lewis Acid Catalysis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 383–396, 2019.
- SILVA, J. P. V. DA; SERRA, T. M.; GOSSMANN, M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Moringa oleifera oil: Studies of characterization and biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1527–1530, 2010.
- SILVA, M. A. DA; SANTOS, A. S. S. DOS; SANTOS, T. V. DOS; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 5750–5757, 2017.
- SIN, Lee Tin; RAHMAT, Abdul Razak; RAHMAN, Wan Aizan Wan Abdul. **Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications**. First edition. Amsterdam; Boston: Elsevier, WA, 2013.
- SIN, Lee Tin; RAHMAT, Abdul Razak; RAHMAN, Wan Aizan Wan Abdul. **Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications**. First edition. Amsterdam ; Boston: Elsevier, WA, 2013. (Plastics design library).

SKRODCZKY, Kai; ANTUNES, Margarida M.; HAN, Xianying; et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 129, 2019.

SOLTAN, Wissem Ben; LASSOUED, Mohamed Saber; AMMAR, Salah; et al. Vanadium doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 21, p. 15826–15834, 2017.

SOUZANCHI, S.; NAZARI, L.; RAO, K. T. V.; YUAN, Z.; TAN, Z.; XU, C. Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study. **Catalysis Today**, v. 319, p. 76–83, 2019.

SOUZANCHI, S.; NAZARI, L.; RAO, K. T. V.; YUAN, Z.; TAN, Z.; XU, C. Catalytic isomerization of glucose to fructose using heterogeneous solid Base catalysts in a continuous-flow tubular reactor: Catalyst screening study. **Catalysis Today**, v. 319, p. 76–83, 2019.

STEINBACH, David; KLIER, Andreas; KRUSE, Andrea; et al. Isomerization of Glucose to Fructose in Hydrolysates from Lignocellulosic Biomass Using Hydrotalcite. **Processes**, v. 8, n. 6, p. 644, 2020.

STOŠIĆ, Dušan; BENNICI, Simona; PAVLOVIĆ, Vladimir; et al. Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MeO<sub>2</sub> (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 146, n. 3, p. 337–345, 2014.

SUN, Yuanyuan; SHI, Lei; WANG, Hao; et al. Efficient production of lactic acid from sugars over Sn-Beta zeolite in water: catalytic performance and mechanistic insights. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 5, p. 1163–1171, 2019.

TANG, Bo; DAI, Weili; WU, Guangjun; et al. Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 8, p. 2801–2810, 2014.

TAMURA, S.; KATO, K.; GOTO, M. Monocristais de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos pelo método de resfriamento lento sob altas pressões. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 410, n. 3, pág. 313–315, 1974.

THORNBURG, Nicholas E.; NOTESTEIN, Justin M. Rate and Selectivity Control in Thioether and Alkene Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Phosphonate-Modified Niobium(V)-Silica Catalysts. **ChemCatChem**, v. 9, n. 19, p. 3714–3724, 2017.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia: Cristais e estruturas cristalinas**, 1ª edição, Editora Oficina de Textos, São Paulo, p. 01-121, 2014.

TSILOMELEKIS, G.; ORELLA, M. J.; LIN Z.; CHENG, Z.; ZHENG, W.; NIKOLAKIS, W.; VLACHOS, D. G., molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. **Green Chem.**, v. 18, p. 1983-1993, 2016.

VARALA, R.; NARAYANA, V.; KULAKARNI, S. R.; et al. Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 550–573, 2016.

VARALA, Ravi; NARAYANA, Venugopalarao; KULAKARNI, Sripad R.; et al. Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 550–573, 2016.

VARGHESE, B.; HAUR, S. C.; LIM, C.-T. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanowires as Efficient Electron Field Emitters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 10008–10012, 2008.

VASILE, Anca; BRATAN, Veronica; HORNOIU, Cristian; et al. **Electrical and catalytic properties of cerium–tin mixed oxides in CO depollution reaction**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 140–141, p. 25–31, 2013.

VÉDRINE, Jacques C. Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World. **ChemSusChem**, v. 12, n. 3, p. 577–588, 2019.

VIET, A. L.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 664–671, 2010.

W. Wu, C.Z. Jiang, V.A.L. Roy, Designed synthesis and surface engineering strategies

WANG, Liqin; GUO, Heqin; XIE, Qilong; et al. Conversion of fructose into furfural or 5-hydroxymethylfurfural over HY zeolites selectively in  $\gamma$ -butyrolactone. **Applied Catalysis A: General**, v. 572, p. 51–60, 2019.

WANG, Yu-De; MA, Chun-Lai; SUN, Xiao-Dan; et al. **Synthesis of mesostructured SnO<sub>2</sub> with CTAB and hydrous tin chloride**. *Materials Letters*, v. 51, n. 4, p. 285–288, 2001.

WATANABE, M.; AIZAWA, Y.; IIDA, T.; NISHIMURA, R.; INOMATA, H. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in water at 473K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 150–156, 2005.

WEI, W.; YANG, H.; WU, S. Efficient conversion of carbohydrates into levulinic acid over chromium modified niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 256, p. 115940, 2019.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**, 2004.

XIA, G.; CHENA, B.; ZHANGA, R.; ZHANG, Z. C., Catalytic hydrolytic cleavage and oxy-cleavage of lignin linkage. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388, p. 35–40, 2014.

XIA, M.; SHEN, Z.; XIAO, S.; et al. Synergistic effects and kinetic evidence of a transition metal-tin modified Beta zeolite on conversion of Miscanthus to lactic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 583, p. 117126, 2019.

XIA, Qi-Neng; CUAN, Qian; LIU, Xiao-Hui; et al. Pd/NbOPO 4 Multifunctional Catalyst for the Direct Production of Liquid Alkanes from Aldol Adducts of Furans. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 37, p. 9755–9760, 2014.

XU, G.; ZHANG, Y.-W.; SUN, X.; XU, C.-L.; YAN, C.-H. Synthesis, Structure, Texture, and CO Sensing Behavior of Nanocrystalline Tin Oxide Doped with Scandia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 3269–3278, 2005.

YAN, N.; DYSON, P. J. Transformation of biomass via the selective hydrogenolysis of CO bonds by nanoscale metal catalysts. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, p. 178–183, 2013.

YANG, F.; TANG, J.; OU, R.; GUO, Z.; GAO, S.; WANG, Y.; WANG, X.; CHEN, L.; YUAN, A. Fully catalytic upgrading synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-Hydroxymethylfurfural over recyclable layered-niobium-molybdate solid acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117786, 2019.

YANG, Fu; TANG, Jingjing; OU, Rui; et al. Fully catalytic upgrading synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural from biomass-derived 5-Hydroxymethylfurfural over recyclable layered-niobium-molybdate solid acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117786, 2019.

YANG, Wei; LI, Ying; SHI, Shuo; et al. Mercury removal from flue gas by magnetic iron-copper oxide modified porous char derived from biomass materials. **Fuel**, v. 256, p. 115977, 2019.

YAO, Shengxi; WANG, Xicheng; JIANG, Yijun; et al. 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**, v. 2, n. 2, p. 173–180, 2014.

YING, Zhou; CHENJUN, Xu; YEQING, Sheng; et al. Thermal stability of  $\text{MnO}_x$ – $\text{CeO}_2$  mixed oxide for soot combustion: influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$  carriers. **RSC Advances**, v. 5, n. 111, p. 91734–91741, 2015.

YU, A.; FRECH, R. Mesoporous tin oxides as lithium intercalation anode materials. **Journal of Power Sources**, v. 104, p. 97–100, 2002.

YU, Z.; LU, X.; LIU, C.; HAN, Y.; JI, N. Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone from different biomass-derived feedstocks: Recent advances on reaction mechanisms and catalytic systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 140–157, 2019.

YU, Zhihao; LU, Xuebin; LIU, Chen; et al. Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone from different biomass-derived feedstocks: Recent advances on reaction mechanisms and catalytic systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 140–157, 2019.

YUAN, T.-Q.; XU, F.; SUN, R. C. Role of lignin in a biorefinery: Separation characterization and valorization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, p. 346–352, 2013.

YUASA, Masayoshi; SUEMATSU, Koichi; YAMADA, Kiyomi; et al. Thermally Stable SnO<sub>2</sub> Nanocrystals: Synthesis and Application to Gas Sensors. *Crystal Growth & Design*, v. 16, n. 8, p. 4203–4208, 2016.

ZAERA, Francisco. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 7, p. 2746–2762, 2013.

ZAKI, Mohamed I; HASAN, Muhammad A; AL-SAGHEER, Fakhryia A; et al. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 190, p. 261–274, 2001.

ZENG, Xianrong; ZHANG, Rongbin; XU, Xianglan; et al. Study on ceria-modified SnO<sub>2</sub> for CO and CH<sub>4</sub> oxidation. *Journal of Rare Earths*, v. 30, n. 10, p. 1013–1019, 2012.

ZHANG, L.; XIA, G.; YU, K.; YU, H.; WANG, X., Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, v. 98, p. 68–75, 2017.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LIU, M. Nanostructured Columnar Tin Oxide Thin Film Electrode for Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 4643–4646, 2006.

ZHANG, Y.; WANG, J.; REN, J.; LIU, X.; LI, X.; XIA, Y.; LU, G.; WANG, Y. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, p. 2485, 2012.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, p. 17631, 2012.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, p. 17631, 2012.

ZHAO, Yun; ZHOU, Xiwen; YE, Lin; et al. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.

ZHONG, J.; GUO, Y.; CHEN, J. Protonated and layered transition metal oxides as solid acids for dehydration of biomass-based fructose into 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, p. 147–154, 2017.

ZHOU, S.; LAMA, S.; SANKARANARAYANAN, M.; PARK, S. Metabolic engineering of *Pseudomonas denitrificans* for the 1,3-propanediol production from glycerol. *Bioresource Technology*, v. 292, p. 121933, 2019.

ZIOLEK, Maria. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.



## APÊNDICES

### Apêndice A: Tabela

**Tabela 5** - Variação nos parâmetros e volume de célula unitária para os óxidos de estanho.

Catalisador	Parâmetro da célula unitária (Å)			Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
	a	b	c	
SnO <sub>2</sub> (Precipitação)	4,74	4,74	3,19	71,67
SnO <sub>2</sub> ( <i>Template</i> )	4,72	4,72	3,17	70,72
SnO <sub>2</sub> (EG)	4,75	4,75	3,18	71,74
SnO <sub>2</sub> (G)	4,68	4,68	3,15	69,00

<sup>a</sup> Corresponde ao índice (110) → 26,52 °

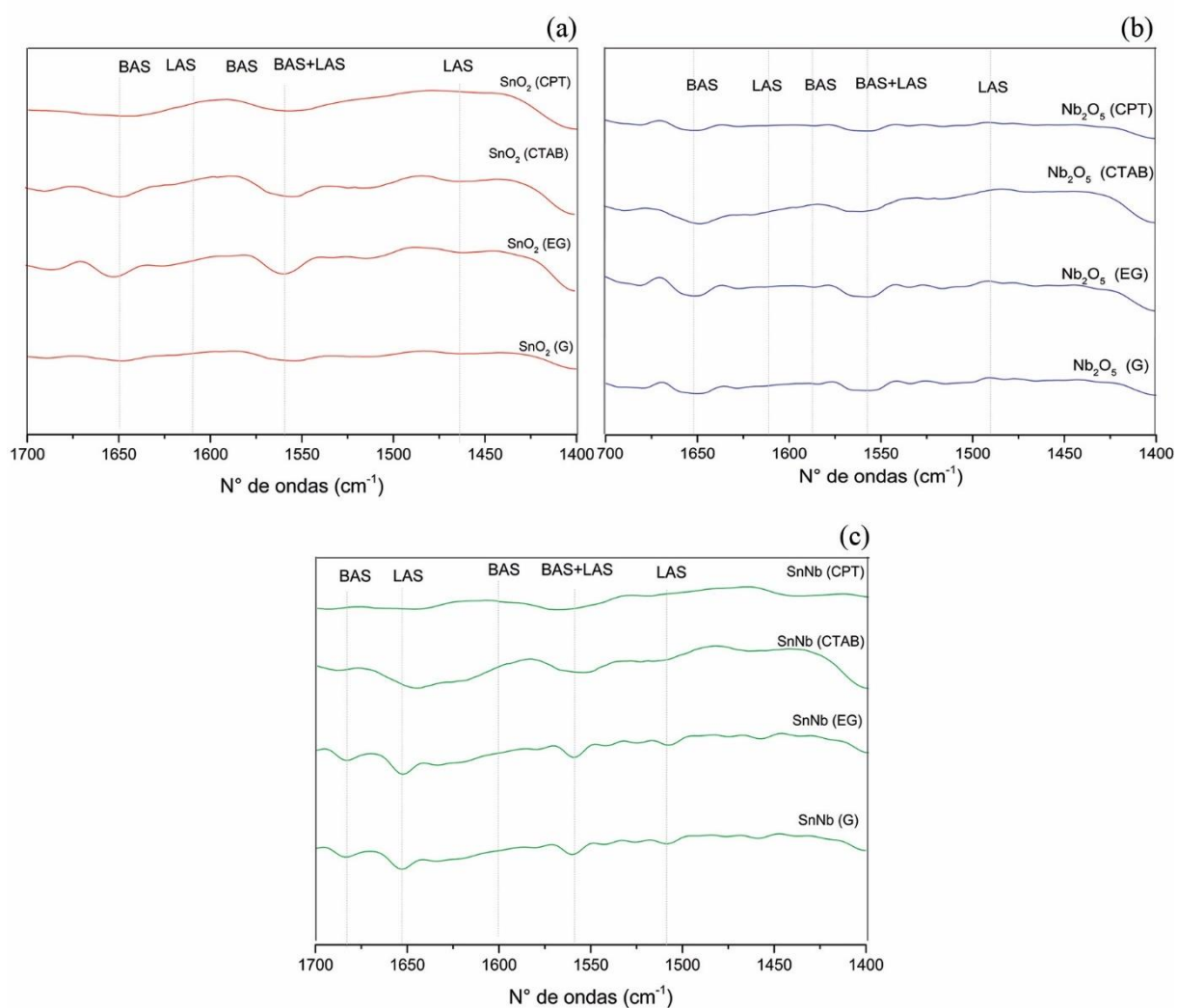
<sup>b</sup> corresponde ao índice (101) → 33,86 °.

<sup>c</sup> corresponde ao índice (200) → 37,86 °.

<sup>e</sup> Determinado por ICP OES.

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

## Apêndice B: Espectros de FTIR de piridina.



**Figura B1.** Espectros FT-IR de piridina adsorvida a 25 ° C a) SnO<sub>2</sub>, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (c) SnNb pelo método de coprecipitação (CPT), modelado por surfactante (CTAB), Pechini modificado com etilenoglicol (EG), Pechini modificado com glicerol (G), respectivamente

## Apêndice C: EDX

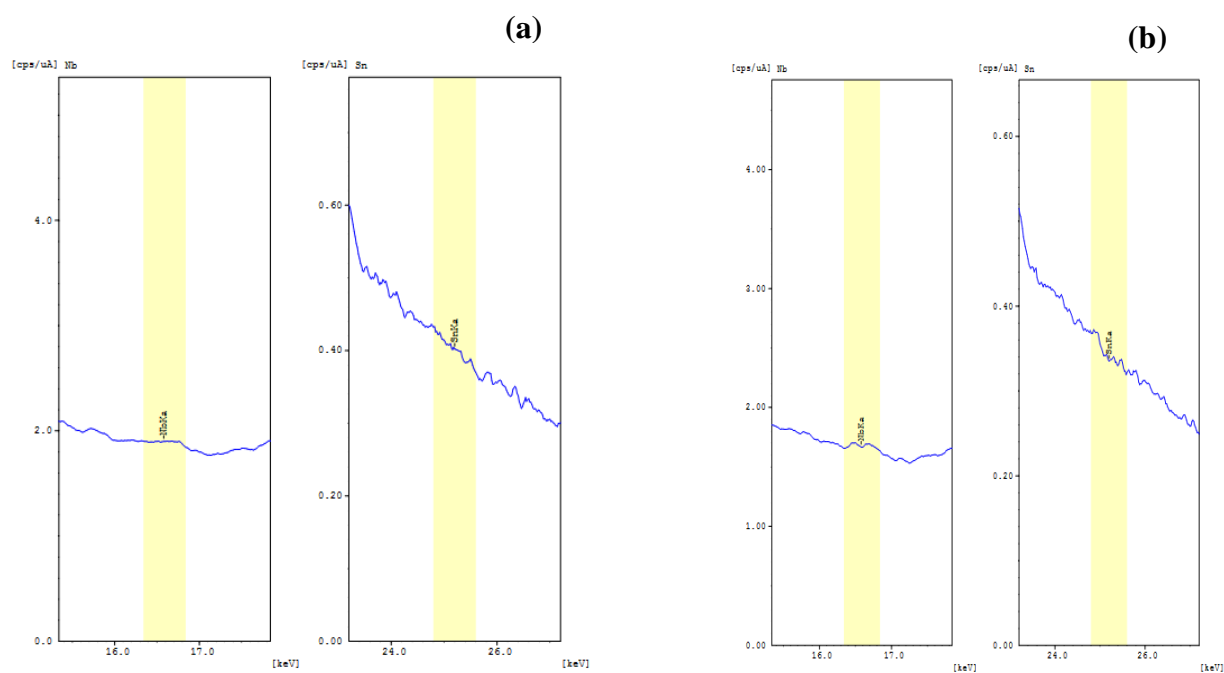


Figura C1. Resultados de EDX para os sistemas (a) SnNb (EG) (ciclo 4) e (b) SnNb (G) (ciclo 4).

## Apêndice D: Raman

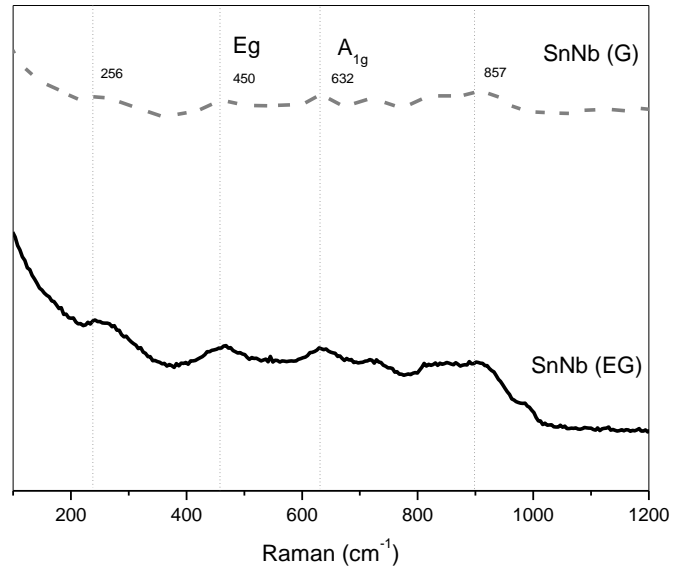


Figura D1. Espectro de espalhamento Raman para o SnNb (EG) e SnNb (G) (Ciclo 6).

## Apêndice E: Tabela

Table E1. Produtos identificados na conversão da D-frutose a 150 °C, sem catalisador ou usando  $1.5 \times 10^{-3}$  g de SnO<sub>2</sub> (CPT), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CPT) and SnNb (CPT) (Yield (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
Sem catalisador	0.5	0.3	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.9	0.8
	1	0.2	1.0	nd	nd	nd	0.3	0.1	nd	nd	18.0	1.6
	2	0.3	2.3	nd	nd	nd	0.5	0.1	nd	nd	22.8	3.2
	3	0.5	3.5	nd	nd	nd	0.6	0.1	nd	nd	29.9	4.8
	4	0.5	5.5	nd	nd	nd	0.9	nd	nd	nd	39.7	6.9
	5	0.5	6.6	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	44.5	7.9
	6	0.4	12.0	nd	nd	nd	0.7	0.1	nd	nd	47.3	13.1
SnO <sub>2</sub>	0.5	0.2	0,2	nd	nd	nd	1,1	0,03	nd	nd	25,5	1,5
	1	0,3	1,2	nd	nd	nd	0,6	0,01	nd	nd	30,2	2,1
	2	0,5	2,6	nd	nd	nd	0,9	0,01	nd	nd	41,4	4,0
	3	0,6	3,4	nd	nd	nd	1,5	0,06	nd	nd	52,7	5,6
	4	0,4	5,7	nd	nd	nd	1,3	0,01	nd	nd	57,7	7,4
	5	0,4	6,3	nd	nd	nd	0,7	0,02	nd	nd	57,8	7,4
	6	0,6	12,2	nd	nd	nd	1,1	0,03	nd	nd	58,2	13,9
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0,6	1,7	nd	nd	nd	1,4	0,11	nd	nd	30,1	3,0
	1	0,5	4,2	nd	0,31	nd	0,4	0,03	nd	0,1	53,7	6,8
	2	0,7	5,3	nd	0,44	nd	0,9	0,05	nd	0,1	61,8	9,8
	3	0,6	6,0	nd	0,47	nd	1,0	0,06	nd	0,1	67,7	9,3
	4	0,7	7,2	nd	0,48	nd	1,0	0,05	nd	0,1	67,7	15,2
	5	0,7	7,4	nd	0,66	nd	1,1	0,07	nd	0,1	67,7	13,4
	6	0,7	11,0	nd	0,55	nd	0,4	0,06	nd	0,1	70,3	14,8
SnNb	0.5	0,3	0,5	nd	nd	0,02	0,5	0,02	0,01	nd	42,1	1,95
	1	0,3	1,8	nd	0,4	0,02	0,6	0,07	0,02	nd	56,3	3,51
	2	0,3	3,6	nd	1,2	0,02	0,8	0,06	0,02	0,1	69,8	5,7
	3	0,4	4,4	nd	1,8	0,02	0,9	0,06	0,02	0,1	74,9	6,6
	4	0,4	6,5	nd	1,1	0,02	1,1	0,08	0,01	0,1	79,4	8,91
	5	0,4	7,8	nd	2,0	0,02	0,7	0,04	0,02	0,1	80,1	9,88
	6	0,45	12,6	nd	2,2	0,02	1,1	0,05	0,01	0,1	81,4	14,58

## Apêndice F: Tabela

**Table F1.** Produtos identificados na conversão da D-frutose a 150 °C, sem catalisador ou usando 150 °C, de SnO<sub>2</sub> (CTAB), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CTAB) and SnNb (CTAB) (Yield (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
<b>Sem catalisador</b>	0.5	0.3	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.9	0.8
	1	0.2	1.0	nd	nd	nd	0.3	0.1	nd	nd	18.0	1.6
	2	0.3	2.3	nd	nd	nd	0.5	0.1	nd	nd	22.8	3.2
	3	0.5	3.5	nd	nd	nd	0.6	0.1	nd	nd	29.9	4.8
	4	0.5	5.5	nd	nd	nd	0.9	nd	nd	nd	39.7	6.9
	5	0.5	6.6	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	44.5	7.9
	6	0.4	12.0	nd	nd	nd	0.7	0.1	nd	nd	47.3	13.1
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.5	0.2	0.2	nd	nd	0,02	nd	0,03	nd	nd	25,7	0,8
	1	0.3	0,5	nd	nd	0,02	nd	0,02	nd	nd	37,6	1,1
	2	0,3	1,6	nd	nd	0,02	nd	0,04	nd	nd	39,7	3,3
	3	0,4	2,5	nd	nd	0,02	0,2	0,02	nd	nd	43,8	3,1
	4	0,4	6,5	nd	nd	0,02	0,3	0,01	nd	nd	48,7	7,2
	5	0,4	9,1	nd	nd	0,02	0,4	0,01	nd	nd	51,8	9,9
	6	0,4	12,1	nd	nd	0,02	0,4	0,02	nd	nd	52,5	13,0
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.5	0,6	1,9	nd	0,7	nd	1,2	0,09	nd	0,2	33,0	4,6
	1	0,6	4,9	nd	0,8	nd	1,5	0,08	nd	0,2	48,1	8,1
	2	0,6	5,1	nd	1,1	nd	1,6	0,06	nd	0,2	56,2	8,7
	3	0,7	7,0	nd	1,2	nd	1,1	0,07	nd	0,2	61,7	10,3
	4	0,5	7,2	nd	1,2	nd	0,9	0,11	nd	0,2	68,0	10,1
	5	0,4	8,5	nd	0,9	nd	1,0	0,06	nd	0,1	73,9	11,0
	6	0,5	11,2	nd	1,6	nd	1,8	0,12	nd	0,2	75,9	15,4
<b>Sn.Nb</b>	0.5	0,4	3,2	nd	nd	nd	0,3	0,02	0,021	nd	46,6	3,941
	1	0,5	4,9	nd	0,3	nd	0,2	0,04	0,056	nd	54,3	5,996
	2	0,7	6,2	nd	0,7	nd	0,5	0,05	0,108	nd	68,9	8,258
	3	1	7	nd	0,8	nd	0,6	0,04	0,083	nd	78,6	9,723
	4	0,9	8,8	nd	0,8	nd	0,2	0,07	0,096	nd	92,3	10,866
	5	0,9	10,1	nd	0,8	nd	0,6	0,04	0,129	nd	93,5	12,569
	6	0,7	14,4	nd	1,9	nd	1,3	0,05	0,136	nd	93,5	18,486

## Apêndice G: Tabela

**Table G1.** Produtos identificados na conversão da D-frutose a 150 °C, sem catalisador ou usando  $1.5 \times 10^{-3}$  g of SnO<sub>2</sub> (EG), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (EG) and SnNb (EG) (Yield (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
Sem catalisador	0.5	0,3	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.9	0.8
	1	0,3	1.0	nd	nd	nd	0.3	0.1	nd	nd	18.0	1.6
	2	0,3	2.3	nd	nd	nd	0.5	0.1	nd	nd	22.8	3.2
	3	0,4	3.5	nd	nd	nd	0.6	0.1	nd	nd	29.9	4.8
	4	0,4	5.5	nd	nd	nd	0.9	nd	nd	nd	39.7	6.9
	5	0,4	6.6	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	44.5	7.9
	6	0,45	12.0	nd	nd	nd	0.7	0.1	nd	nd	47.3	13.1
SnO <sub>2</sub>	0.5	0.3	1.4	nd	nd	nd	0.3	0.2	0.1	nd	2nd	2.2
	1	0.3	4.1	nd	nd	nd	0.4	nd	0.1	0.1	33.7	5.1
	2	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.1	nd	0.6	nd	48.3	5.9
	3	0.5	4.5	nd	nd	nd	0.3	nd	1.6	0.1	54.1	7.0
	4	0.5	5.3	nd	nd	nd	0.4	nd	1.4	0.1	57.0	7.7
	5	0.4	5.8	nd	nd	nd	0.8	0.1	1.4	0.2	60.5	8.9
	6	0.9	10.2	nd	nd	nd	0.6	0.1	1.5	0.2	62.5	13.6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.3	1.8	nd	nd	nd	0.2	0.1	nd	0.6	26.7	3.0
	1	0.6	4.1	nd	nd	nd	0.9	0.2	nd	0.9	40.3	6.8
	2	0.4	4.7	nd	1.6	nd	1.2	0.1	nd	1.5	51.6	9.8
	3	0.4	5.9	nd	0.9	nd	1.0	0.1	nd	1.0	63.0	9.3
	4	0.9	11.2	nd	0.9	nd	0.9	0.1	nd	1.2	66.7	15.2
	5	0.6	9.8	nd	1.1	nd	0.8	nd	nd	0.9	67.2	13.4
	6	0.5	11.5	nd	0.8	nd	1.0	0.1	nd	0.9	70.6	14.8
Sn.Nb	0.5	0,8	3,4	nd	nd	nd	0.7	0.1	1.8	nd	37.3	6.8
	1	0,8	5	nd	0.4	nd	0.5	0.1	2.0	nd	48.7	8.9
	2	1,1	10,2	nd	1.2	nd	1.2	nd	3.0	0.1	78.5	16.8
	3	1	10,9	nd	1.8	nd	0.5	0.1	2.3	0.2	83.7	16.8
	4	1,2	11,2	nd	1.1	nd	0.3	0.1	2.0	0.2	86.8	16.1
	5	1,2	11	nd	2.0	nd	0.4	0.1	1.6	0.2	86.1	13.2
	6	0,7	12,4	nd	2.2	nd	0.5	nd	1.6	0.3	86.3	14.5

## Apêndice H: Tabela

**Table H1.** Produtos identificados na conversão da D-frutose a 150 °C, sem catalisador ou usando  $1.5 \times 10^{-3}$  g of SnO<sub>2</sub> (G), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (G) and SnNb (G) (Yield (%)).

Catalisador	Time (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
<b>Sem catalisador</b>	0.5	0.3	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.9	0.8
	1	0.2	1.0	nd	nd	nd	0.3	0.1	nd	nd	18.0	1.6
	2	0.3	2.3	nd	nd	nd	0.5	0.1	nd	nd	22.8	3.2
	3	0.5	3.5	nd	nd	nd	0.6	0.1	nd	nd	29.9	4.8
	4	0.5	5.5	nd	nd	nd	0.9	nd	nd	nd	39.7	6.9
	5	0.5	6.6	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	44.5	7.9
<b>SnO<sub>2</sub></b>	6	0.4	12.0	nd	nd	nd	0.7	0.1	nd	nd	47.3	13.1
	0.5	2.3	1.6	nd	0.2	nd	0.2	0.1	0.1	0.1	34.8	4.7
	1	2.5	2.7	nd	0.4	nd	0.4	0.1	0.1	nd	48.1	6.1
	2	2.3	4.7	nd	0.5	nd	0.4	0.1	1.0	nd	56.9	9.0
	3	2.1	8.3	nd	1.1	nd	0.7	nd	0.6	0.2	62.0	12.9
	4	1.8	10.8	nd	1.2	nd	0.6	nd	1.0	0.2	68.5	15.6
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	5	1.9	11.0	nd	0.8	nd	1.0	0.1	1.3	0.3	70.8	16.4
	6	2.2	11.1	nd	0.8	nd	0.6	nd	1.5	0.2	71.4	16.4
	0.5	0.4	1.3	nd	0.4	nd	nd	0.2	0.5	nd	33.4	2.9
	1	0.7	3.0	nd	0.5	nd	nd	0.3	0.5	nd	49.6	5.2
	2	0.7	7.6	nd	1.4	nd	nd	0.3	1.6	0.1	59.6	11.7
	3	0.6	7.0	nd	1.2	nd	nd	0.3	1.7	0.1	65.1	10.7
<b>Sn.Nb</b>	4	0.7	10.1	nd	0.5	nd	nd	0.2	1.1	0.1	69.8	12.7
	5	0.7	9.5	nd	1.0	nd	nd	0.2	1.0	nd	75.7	12.4
	6	0.9	12.1	nd	2.0	nd	nd	0.3	1.4	0.1	76.7	16.8
	0.5	0,7	2,4	nd	0.1	nd	0.2	0.1	0.5	nd	41.0	4.1
	1	0,9	4,9	nd	0.7	nd	0.5	0.1	1.0	nd	56.0	8.1
	2	0,9	7,9	nd	0.4	nd	1.5	0.1	1.8	nd	75.7	12.7
<b>Sn.Nb</b>	3	1	11,2	nd	0.3	nd	1.2	0.1	1.4	nd	79.4	17.2
	4	1	11,1	nd	0.6	nd	0.5	0.1	1.2	nd	84.0	19.7
	5	1,2	12,3	nd	1.9	nd	1.4	0.1	1.9	nd	86.2	24.0
	6	0,8	13,8	nd	1.2	nd	0.9	0.1	1.8	nd	86.9	22.2



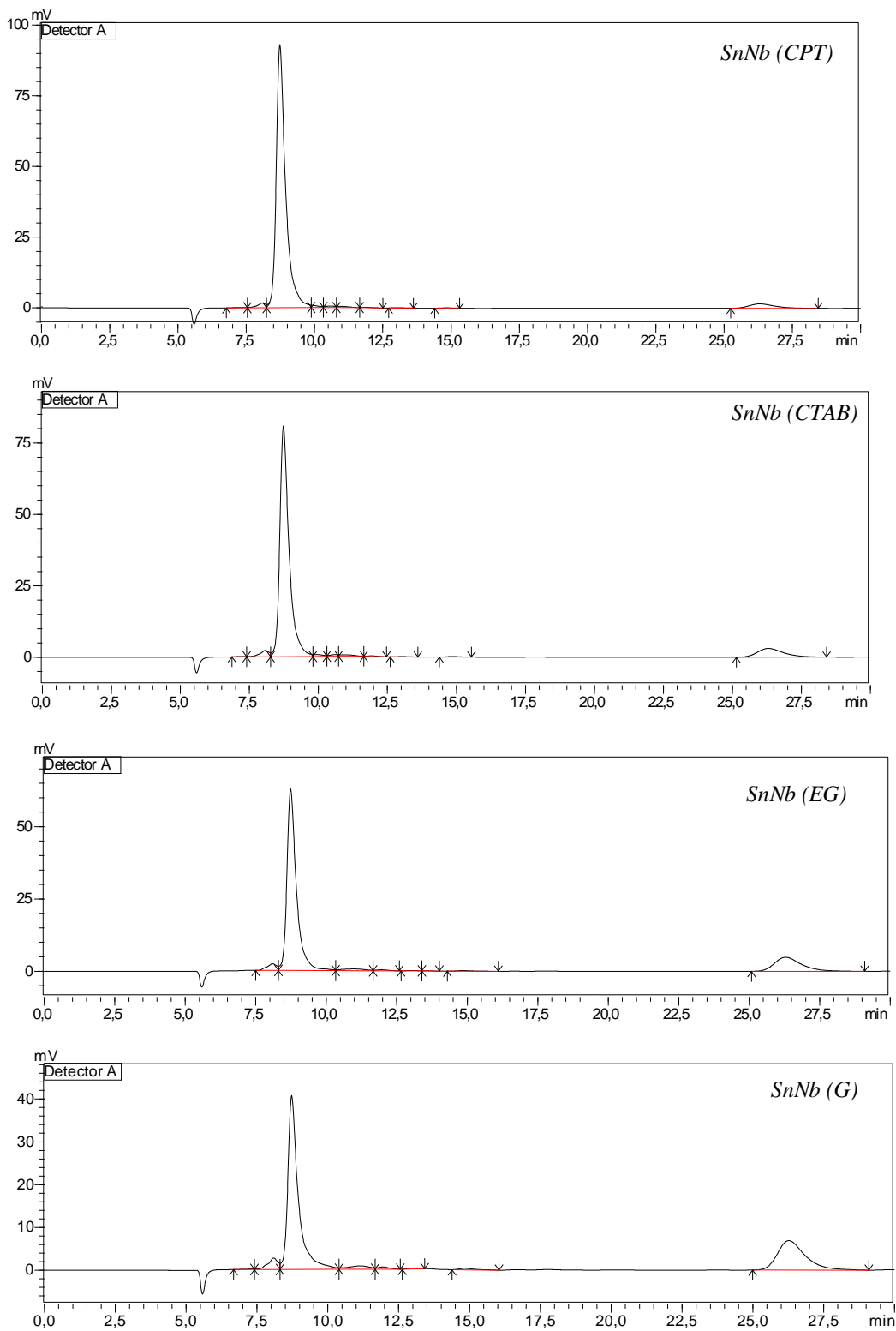


Figura C2 – Cromatogramas obtidos por CLAE das reações de transformação da D-frutose em água a 150 °C para os óxidos mistos no tempo reacional 3 h.

## Anexo A: Ficha cristalográfica

Table 2 X-Ray Powder Data (CuK $\alpha$ ) derived from Single Crystal Measurements of T-Nb $_2$ O $_5$

h	k	l	d <sub>calc</sub>	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	d <sub>calc</sub>	I/I <sub>0</sub>
1	3	0	5.213	8	2	0	2	1.658	10
0	6	0	4.863	2	0	16	1	1.654	13
0	0	1	3.930	84	2	15	0	1.646	2
1	7	0	3.455	2	3	8	1	1.631	17
1	8	0	3.140	100	2	16	0	1.570	12
2	0	0	3.088	38	2	15	1	1.518	2
2	1	0	3.070	3	3	13	0	1.517	2
2	5	0	2.729	4	4	5	0	1.492	3
2	6	0	2.606	3	4	6	0	1.471	2
1	8	1	2.453	49	3	14	0	1.464	2
2	0	1	2.428	19	2	16	1	1.458	10
2	10	0	2.121	2	1	13	2	1.438	2
1	13	0	2.109	6	4	0	1	1.437	2
3	2	0	2.038	2	3	13	1	1.415	2
3	3	0	2.014	9	3	3	2	1.406	3
2	11	0	2.012	2	4	5	1	1.395	2
1	14	0	1.975	3	3	14	1	1.372	2
0	0	2	1.965	23	0	16	2	1.337	8
2	10	1	1.866	2	3	8	2	1.324	11
1	13	1	1.858	5	2	16	2	1.227	7
3	7	0	1.846	3	4	0	2	1.214	2
0	16	0	1.823	17	1	8	3	1.209	2
3	2	1	1.809	2	4	16	0	1.178	2
3	8	0	1.793	23	1	24	1	1.141	4
3	3	1	1.792	6	3	8	3	1.058	2
1	14	1	1.764	2	3	24	0	1.047	2
3	7	1	1.671	2	1	24	2	1.020	3
1	8	2	1.666	25	3	24	1	1.011	2

Figura A1 – Ficha cristalográfica do T-Nb $_2$ O $_5$ .

Tamura et al., 1974.