



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

DÉBORA OLÍMPIO DA SILVA AVELINO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SnO₂, MoO₃ E SnO₂-MoO₃, VIA O
MÉTODO PECHINI EMPREGANDO GLICEROL COMO
POLIÁLCOOL, E SEU EMPREGO NA CONVERSÃO DA XILOSE**

MACEIÓ

2021

DÉBORA OLÍMPIO DA SILVA AVELINO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SnO₂, MoO₃ E SnO₂-MoO₃, VIA O
MÉTODO PECHINI EMPREGANDO GLICEROL COMO
POLIÁLCOOL, E SEU EMPREGO NA CONVERSÃO DA XILOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de pós-graduação em química e biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito de qualificação para obtenção do grau de mestre em ciências

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti

MACEIÓ

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

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

A949s Avelino, Débora Olimpio da Silva.

Síntese e caracterização de SnO₂, MoO₃, SnO₂-MoO₃, via o método Pechini empregando glicerol como poliálcool, e seu emprego na conversão da xilose / Débora Olimpio da Silva Avelino. – 2021.

71 f. : il color.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 65-71.

1. Catalisador. 2. Óxidos. 3. Biomassa. 4. Xilose. 5. Estanho. 6. Molibdênio. I. Título.

CDU: 66.097.3:547.455.526



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**

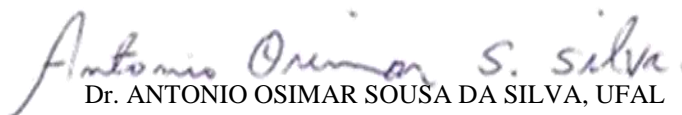


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda **Débora Olímpio da Silva Avelino** intitulada: “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SnO₂, MoO₃ E SnO₂-MoO₃, VIA O MÉTODO PECHINI EMPREGANDO GLICEROL COMO POLIÁLCOOL, E SEU EMPREGO NA CONVERSÃO DA XILOSE**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de julho de 2021, às 14h, por meio de videoconferência pelo *Google Meet*.

Comissão Examinadora:


Dr. ANTONIO OSIMAR SOUSA DA SILVA, UFAL

Examinador Externo ao Programa



Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA, UFAL

Examinadora Interna



Dra. SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI, UFAL

Orientadora - Presidente

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, “Que darei eu ao Senhor, por todos os benefícios que me tem feito?” (Salmos 116:12).

Aos meus pais Dimas e Silvanira e ao meu irmão Douglas por todo amor, compreensão, e apoio aos meus sonhos desde sempre.

À minha orientadora professora Dr^a Simoni Meneghetti. Sou grata por toda compreensão, confiança e ajuda durante esse trabalho, em que todos passaram por um momento atípico devido à pandemia do covid-19. Ela foi sempre muito compreensiva e empática durante o meu processo de amadurecimento científico e pessoal. Muito obrigada por fazer parte da minha trajetória acadêmica, me orientando desde a graduação na iniciação científica, TCC e agora no mestrado. Um exemplo a ser seguido, além de ser uma grande mulher, professora e cientista inspiradora.

Aos professores que aceitaram o convite para participar da minha banca examinadora, prof^a. Dr^a Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa e prof. Dr. Antonio Osimar Silva, obrigada por todas as contribuições para o enriquecimento do trabalho.

Aos demais professores do PPGQB/IQB/UFAL por terem contribuído para minha formação na pós-graduação. Um agradecimento especial para prof. Mario Meneghetti e a prof^a Janaína Bortoluzzi.

Aos meus amigos e colegas do grupo de catálise e reatividade química, em especial as minhas amigas Thatiane Veríssimo e Dhara Beatriz vocês foram muito importantes, obrigada pela amizade, carinho, colaboração e incentivo durante todos esses anos desde a graduação até esse trabalho, agradeço também ao Igor Mateus por ter se tornado um grande amigo, muito obrigada também a Evellyn pela ajuda e companheirismo, a Raysa, ao Jailton, ao Lucas Natã, Estefano, Geovânia nos auxílios de análises, no origin, tirando dúvidas e até mesmo nos momentos de descontração hora do café. Aos meus amigos da UFAL, em especial a Larissa e ao Wallace por sempre estarem presentes de alguma forma na minha vida e me incentivaram.

A minha amiga Lidiane pela amizade e carinho em me ouvir tantas vezes.

A todos que oram e me apoiaram nessa trajetória.

RESUMO

A biomassa lignocelulósica ganhou destaque nos últimos anos não apenas para obtenção de energia, mas para produção de substâncias químicas de interesse industrial. O uso de catalisadores que sejam mais eficientes e seletivos na transformação da D-xilose em moléculas plataformas tem sido alvo de diversas pesquisas. Dentro dessa perspectiva, no presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de óxidos de estanho (Sn100-Pech), molibdênio (Mo100-Pech) e óxido misto (SnMo20-Pech), através do método dos precursores poliméricos (Pechini) utilizando o glicerol como poliálcool, em um estudo comparativo aos óxidos de Dos Santos (2017); (Sn100-Com) (Mo100-Cal), (SnMo25-Impreg). Investigando a influência do método de síntese nas propriedades desses novos catalisadores. Os catalisadores foram caracterizados com as seguintes técnicas: Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA); espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR); difração de raios-X (DRX), análises de fisissorção N_2 na temperatura de 77 K utilizando os métodos de Braunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), foi investigada a acidez dos catalisadores pelo monitoramento de pH ao longo do tempo. Os resultados das análises térmicas apontaram que os novos óxidos apresentaram perfis similares tal qual os óxidos de Dos Santos (2017), com perda de massa referente ao óxido de molibdênio na faixa de temperatura de 800 a 940 °C. Em relação aos resultados de espectroscopia na região do infravermelho, os catalisadores apresentaram bandas de absorções características do metal com o oxigênio. Os difratogramas de raios-X dos óxidos Sn100-Com e Sn100-Pech apresentaram a fase rutilo tetragonal, o Mo100-Cal e Mo100-Pech apresentaram majoritariamente a fase ortorrômbica. Os óxidos mistos SnMo20-Pech e SnMo25-Impreg exibiram as duas fases a tetragonal do estanho e a ortorrômbica do molibdênio. Para o SnMo20-Pech além do possível incremento do Mo^{6+} na rede do Sn^{4+} , foram identificadas também alargamento de picos no esse novo material, o que infere que esse material possua mais defeitos na superfície e seja menos cristalino, ademais o Sn100-Pech e SnMo20-Pech apresentaram menor grau de cristalinidade. Corroborando esses resultados as análises de texturais exibiram áreas superficiais superiores, contraposto aos óxidos de Dos Santos (2017), para Sn100-Pech e SnMo20-Pech 59,2 e 46,2 $m^2.g^{-1}$ respectivamente. Os resultados de monitoramento de pH ao longo do tempo indicam que catalisadores supostamente possuam sítios ácidos e básicos de Lewis e Bronsted na superfície. Em relação à atividade catalítica as reações foram conduzidas a 150 °C com variação de tempo, e os óxidos de estanho Sn100-Pech e Sn100-Com exibiram baixas conversões. Já o Mo100-Pech e o Mo100-Cal exibiram altas conversões e em 3 horas de reação observou-se 95 a 97 % de xilose convertida. Em comparação ao SnMo25-Impreg, a conversão observada com o catalisador misto SnMo20-Pech foi superior, e observou-se de 86,6 % em 3 horas de reação e visivelmente esse sistema produziu uma menor quantidade de matéria orgânica insolúvel. O Sn100-Pech foi bastante seletivo a furfural (rota 1), porém com baixas conversões; o Mo100-Pech e Mo100-Cal conduziram à formação dos produtos das três rotas em estudo. O óxido misto SnMo20-Pech apresentou-se seletivo às rotas do gliceraldeído e furfural com variação da soma total de 40 a 50 % de seletividade na rota 1 e 41 a 49 % na rota 2. Com o emprego do SnMo25-Impreg foi observada seletividade aos intermediários da rota 1. A otimização desses resultados está diretamente relacionada ao método de Pechini, pois gerou catalisadores heterogêneos com disponibilidade de mais sítios ativos e maior área superficial. Assim, a metodologia pode ser utilizada estrategicamente para conversões da biomassa em produtos de alto valor agregado.

Palavras chaves: catalisador, óxidos, biomassa, xilose, estanho, molibdênio.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass has gained prominence in recent years not only for obtaining energy, but for the production of chemical substances of industrial interest. The use of catalysts that are more efficient and selective in transforming D-xylose into platform molecules has been the subject of several researches. Within this perspective, the present work synthesizes and characterizes tin oxides (Sn100-Pech), molybdenum (Mo100-Pech) and mixed oxide (SnMo20-Pech), through the polymeric precursor method (Pechini) using glycerol as polyalcohol, in a comparative study to Dos Santos oxides (2017), investigating the influence of the synthesis method on the properties of these new catalysts. The catalysts were characterized using the following techniques: Thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA); Infrared absorption spectroscopy (FTIR); X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption analysis at a temperature of 77 K using the Braunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method, the acidity of the catalysts was investigated by pH monitoring over time. The results of the thermal analysis showed that the new oxides had similar profiles as the Dos Santos oxides (2017), with mass loss referring to molybdenum oxide in the temperature range from 800 to 940 °C. Regarding the infrared spectroscopy results, the catalysts showed characteristic absorption bands of the metal with oxygen. The X-ray diffractograms of the Sn100-Com and Sn100-Pech oxides showed the tetragonal rutile phase, the Mo100-Cal and Mo100-Pech mostly presented the orthorhombic phase. The mixed oxides SnMo20-Pech and SnMo25-Impreg exhibited the two phases the tetragonal of tin and the orthorhombic of molybdenum. For SnMo20-Pech, in addition to the possible increase in Mo⁶⁺ in the Sn⁴⁺ network, peak broadening was also identified in this new material, which infers that this material has more defects on the surface and is less crystalline, in addition to Sn100-Pech and SnMo20-Pech showed a lower degree of crystallinity. Corroborating these results, textural analyzes showed superior surface areas, as opposed to Dos Santos oxides (2017), for Sn100-Pech and SnMo20-Pech 59,2 and 46,2 m².g⁻¹ respectively. The results of monitoring pH over time indicate that catalysts supposedly have acidic and basic Lewis and Bronsted sites on the surface. Concerning the catalytic activity, the reactions were conducted at 150 °C with time variation, the Sn100-Pech and Sn100-Com tin oxides exhibited low conversions, the Mo100-Pechi and the Mo100-Cal exhibited high conversions in 3 hours of reaction, 95 to 97% of converted xylose was observed. Compared to SnMo25-Impreg, conversion with mixed catalyst SnMo20-Pech was improved for better rates, it was observed 86,6 % in 3 hours of reaction and visibly this system produced a smaller amount of insoluble organic matter. The Sn100-Pech was very selective to furfural, route 1, but with low conversions, the Mo100-Pech and Mo100-Cal led the products of the three study routes. The mixed oxide SnMo20-Pech was selective for the routes of glyceraldehyde and furfural with a total sum variation of 40 to 50% for route 1 and 41 to 49 % for route 2. While the SnMo25-Impreg was selective for the intermediates of the route 1. The optimization of these results is directly related to the Pechini method, as it provided heterogeneous catalysts with availability of more active sites, defects and greater surface area. Also emphasizing the influence of increased acidity with molybdenum oxide, therefore the new methodology can be used strategically for biomass conversions into high added value products.

Keywords: catalyst, oxides, biomass, xylose, tin, molybdenum

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Rota proposta da fração hemicelulósica de materiais lignocelulósicos.....	19
Figura 2-Mecanismo da xilose (a) Mecanismo das reações paralelas de isomerização aldose-cetose epimerização, (b) transformação por LdB-AvE.....	20
Figura 3- Reações da xilose de desidratação e Reto-aldólica	21
Figura 4- Representação da estrutura rutilo tetragonal do SnO₂.....	29
Figura 5- Interação com o centro metálico.....	29
Figura 6- Representação da estrutura ortorrômbica do MoO₃.....	31
Figura 7- Esquema de reação do método Pechini.....	32
Figura 8- Síntese do óxido de estanho (Sn100-Pech).....	36
Figura 9- Síntese do óxido de molibdênio (Mo100-Pech).....	37
Figura 10- Síntese do óxido misto estanho e molibdênio (SnMo20-Pech).....	38
Figura 11-Sistema reacional.....	41
Figura 12- Curvas termogravimétricas Pechini (a) Sn100-Pech e (b) Mo100-Pech.....	44
Figura 13- Curva termogravimétrica (a) SnMo20-Pech e (b) via impregnação úmida SnMo25-Impreg.....	44
Figura 14- Espectroscopia na região do infravermelho (a) via método Pechini e (b) Espectroscopia na região do infravermelho segundo Dos Santos, 2017.....	45
Figura 15- Difração de raios-X (a) via método Pechini e (b) Dos Santos 2017.....	47
Figura 16- Curva de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ e e gráficos de distribuição de tamanho de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Para (a) Sn100-Pech e (b) SnMo20-Pech.....	49
Figura 17- Variação do pH em função do tempo em que (a) Pechini e (b) Dos Santos, 2017.....	51

Figura 18- Conversão da Xilose a 150 °C na ausência de catalisador, empregando Sn100-Pech, Mo100-Pech e SnMo20-Pech (a) e Sn100-Com, Mo100-Calc e (b) SnMo25-Impreg, (Dos Santos, 2017)	53
Figura 19- Aspecto visual das reações a 150 °C em que (a) Pechini e (b) Dos Santos, 2017.....	54
Figura 20- Seletividade para Sn100-Pech e Sn100-Com	56
Figura 21- Seletividade para Mo100-Pech e Mo100-Cal.....	56
Figura 22- Rotas propostas na presença dos sítios ácidos.....	57
Figura 23-Seletividade para SnMo20-Pech e SnMo25-Impreg.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferenças entre as refinarias e biorrefinarias.....	16
Tabela 2- Composição do material lignocelulósico.....	18
Tabela 3- Catalisadores heterogêneos usados na transformação da xilose	26
Tabela 4- Reagentes e solventes.....	34
Tabela 5- Identificação dos catalisadores.....	43
Tabela 6- Grau de cristalinidade.....	49
Tabela 7- Área superficial, diâmetro e volume de poro.....	50
Tabela 8- Produtos solúveis identificados na conversão da xilose a 150 °C (via Pechini)	61
Tabela 9- Produtos solúveis identificados na conversão da xilose a 150 °C (Catalisadores de Dos Santos 2017).....	63

LISTA DE SIGLAS ABREVIACÕES

AA	Ácido acético
AF	Ácido fórmico
AL	Ácido láctico
ALE	Ácido levulínico
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DHA	Di-hidroxiacetona
FTIR	Espectros de absorção na região do infravermelho médio
FUR	Furfural
GL	Gliceraldeído
GLI	Glicolaldeído
ONU	Organização das Nações Unidas
PIR	Pirualdeído
LIX	Lixose
XIL	Xilulose
Mo100-Calc	MoO ₃ Obtido por calcinação (DOS SANTOS, 2017)
Mo-Pech	MoO ₃ obtido pelo método de Pechini modificado
Sn100-Com	SnO ₂ obtido comercialmente (DOS SANTOS, 2017)
Sn100-Pech	SnO ₂ obtido pelo método de Pechini modificado
SnMo20-Pech	SnO ₂ /MoO ₃ obtido pelo método de Pechini modificado
SnMo25-Imperg	SnO ₂ /MoO ₃ obtido pelo método de impregnação úmida (DOS SANTOS, 2017)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	16
2.1	Objetivo geral:	16
2.2	Objetivos específicos:	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.2	Biorrefinaria.....	18
3.3	A Biomassa lignocelulósica.....	19
3.3.1	Produtos decorrentes da conversão catalítica da Xilose.....	21
3.3.2	Aplicação dos produtos obtidos da Xilose	24
3.4	Uso de catalisadores heterogêneos na biorrefinaria.....	27
3.4.1	Óxidos de metal.....	28
3.4.2	Óxido de estanho IV (SnO ₂).....	30
3.4.3	Óxido de molibdênio (MoO ₃).....	31
3.4.4	Óxidos mistos	33
3.4.5	Métodos dos precursores poliméricos (Pechini).....	34
4	METODOLOGIA	36
4.1	Reagentes e solventes	36
4.2	Procedimento de síntese dos óxidos de metais	37
4.3	Síntese do óxido de estanho (Sn100-Pech).....	37
4.4	Procedimento de síntese do Mo100-Pech.....	39
4.5	Procedimento de síntese do SnMo20-Pech.....	40
5	CARACTERIZAÇÕES	41
5.1	Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR).....	41
5.2	Análises termogravimétricas (TG/DTA)	41
5.3	Difração de raios-X (DRX).....	42
5.4	Fisissorção de nitrogênio (BET e BJH)	42
5.5	Monitoramento de pH em função do tempo	42
5.6	Testes Catalíticos	43
5.7	Identificação de produtos formados.....	43
5.8	Nomenclatura dos materiais.....	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46

6.1	Análises termogravimétricas (TG/DTA)	46
6.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	48
6.3	Difração de raios-X (DRX).....	49
6.4	Análise de Fissisorção de N ₂ (BET e BJH).	52
6.5	Monitoramento de pH em função do tempo	54
6.6	Conversão da Xilose	56
6.7	Rendimento e Seletividade	58
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	66
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a dependência da humanidade por combustíveis fósseis provocou diversos problemas ambientais relacionados à sua queima, como o aumento do efeito estufa e as alterações climáticas mais acentuadas. Em relação aos aspectos econômicos e políticos houve o crescimento gradual dos conflitos geopolíticos que influenciam diretamente como, por exemplo, as oscilações do preço do petróleo (CHERUBINI F., 2010).

Diante dos problemas ambientais fez-se necessária à busca por alternativas de energia que tenham menor impacto ambiental e que fossem obtidas de maneira sustentável, e acordos internacionais foram instituídos, como o Protocolo de Kyoto (1997), o Acordo de Paris (2015) e um mais recente a Agenda de 2030 (ONU) esses acordos traçam metas para promover o desenvolvimento sustentável do planeta, como aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética global.

Dentre as energias renováveis a biomassa destaca-se por apresentar uma ampla disponibilidade no globo terrestre para a produção de energia, biocombustíveis e produtos químicos (LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. 2021). Ela por demonstrar um caráter renovável torna-se uma alternativa sustentável às fontes de energia não renováveis; como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural (BHAT, S. N. et al, 2020).

Segundo os dados da Agência Internacional de Energia, a potência energética da biomassa é responsável por cerca de 14% do suprimento total de energia primária do mundo, e conforme dados da agência a matriz energética brasileira teve uma produção média de energia primária de 45,8% de fontes renováveis. As hidrelétricas apresentando 13,4% e a biomassa 27,1%, através dos produtos de cana de açúcar (18,1 %) e lenha (10,7%), tornando-se então um material promissor produção de energia e produtos químicos (DA SILVA, C. M. S. et al., 2018).

A biomassa de origem vegetal é constituída por macromoléculas, carboidratos altamente funcionalizados, a celulose (50 %), hemicelulose (25%) e a lignina (25%). Já a parte da biomassa oriunda da hemicelulose é encontrada principalmente em materiais considerados de descarte agrícola e florestas, como o bagaço de cana por exemplo.

O estudo da conversão de carboidratos provenientes da composição química hemicelulósicos, tais como a D-xilose, tem sido destaque na biorrefinaria sendo responsável pela produção de blocos de construção de alto valor agregado e interesse industrial como o furfural (LI, X.; JIA, P.; WANG, T, 2016). Outros produtos também têm sido estudados na conversão da xilose, pois através da reação retoaldólica e reações paralelas são possíveis obter

gliceraldeído, ácido lático, glicolaldeído, ácido acético entre outros (ANTAL, et al 1991; RAKNGAM, I. et al. 2021).

Essas moléculas podem ser usadas como plataforma para a produção substâncias com uma ampla aplicabilidade, que vão desde cosméticos, fármacos, resinas, bioplásticos até pesticidas de maneira renovável. Atualmente esses produtos são obtidos via catálise homogênea através do uso de catalisadores líquidos ácidos que geram problemas de desgaste nos equipamentos e dificuldades na recuperação. Porém nos últimos anos pesquisadores vem avaliando catalisadores heterogêneos na transformação da D-Xilose, devido às vantagens desses catalisadores (ERSHOVA et al., 2015; FAVEERE, W. H. et al., 2021)

Hoje um campo da química, conhecido como química verde ou química sustentável tem dado atenção à síntese de catalisadores que sejam seletivos e aplicáveis à conversão da biomassa para obtenção de produtos que alto valor agregado. Com base em alguns desses princípios dessa área o desenvolvimento de novos catalisadores nos processos químicos que envolvam a transformação da biomassa para obtenção de produtos de interesse para as biorrefinarias tem sido o foco de diversas pesquisas.

Catalisadores à base de óxidos de metais tem sido alvo de estudo devido as suas possibilidades de variação síntese, propriedades texturais, possibilidade de impregnação em materiais mesoporosos, diversidade de sítios ácidos e estabilidade térmica.

No nosso grupo de pesquisa os óxidos à base de estanho(IV) e molibdênio(VI) sintetizados pelo método de impregnação úmida foram estudados durante a conversão da frutose, devido as suas características químicas, os resultados apontaram que a principal influência na conversão, rendimento e seletividade foi a presença de diversidade de sítios ácidos (DOS SANTOS et al., 2018).

Além da modulação de sítios ácidos, sabe-se que na catálise heterogênea por ser um fenômeno de superfície área superficial é um fator considerável, logo o uso de sínteses que proporcionem melhorias texturais possibilitará melhor adsorção dos reagentes na superfície ativa dos poros, um dos métodos estudados é a síntese de Pechini que proporciona como, por exemplo, alta distribuição de cátions metálicos.

Assim o objetivo do presente trabalho foi sintetizar catalisadores heterogêneos à base de estanho(IV) e molibdênio(VI), pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) modificado, utilizando o glicerol como poliálcool, e aplica-los na conversão da D-xilose em insumos químicos de valor agregado, tento em vista os princípios da química verde, em um estudo comparativo aos catalisadores de Dos Santos (2017).

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1 Objetivo geral:

Sintetizar e caracterizar óxidos de estanho (SnO_2), molibdênio (MoO_3) e $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) utilizando o glicerol como poliálcool. Afim de investigar a influência desse método de síntese, comparativamente aos catalisadores análogos de Dos Santos (2017), em termos de propriedades químicas e texturais, assim como na conversão da xilose. De modo comparativo aos catalisadores

2.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) catalisadores heterogêneos Sn100-Pech, Mo100-Pech, SnMo20-Pech.
- Caracterizar os catalisadores pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG/ DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda e difração de Raios-X (DRX), por fisissorção de nitrogênio (BET e BJH) e monitoramento da variação de pH ao longo do tempo.
- Avaliar a eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) na conversão da xilose, variando as condições reacionais (temperatura e tempo);
- Avaliar e quantificar os produtos obtidos das reações, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Apresentar e discutir os resultados comparativamente aos obtidos para materiais obtidos por Dos Santos (2017).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química Verde

Segundo P. Anastas e J. Warner (1998), os doze princípios da química verde são baseados no bom senso que visam orientar a inovação científica para reações químicas mais seguras e ambientalmente corretas. Esses princípios resumem-se à busca da redução de rejeitos, do maior uso de materiais seguros, aperfeiçoamento no uso de energia – diminuindo a periculosidade – e no custo de processos químicos.

Os doze princípios da Química Verde são: evitar produção de resíduos; maximizar a economia de átomos; reduzir toxicidade; desenvolver produtos seguros e eficientes; eliminar/melhorar solventes e auxiliares de reação; otimizar uso de energia; usar fontes renováveis; evitar derivados e múltiplas etapas; usar catalisadores; desenvolver produtos degradáveis; monitorar/controlar processos em tempo real; e desenvolver processos seguros (ANASTAS, 1998).

O quinto princípio está relacionado com o uso de solventes verdes, como a água, por exemplo, que não agride o meio ambiente, pois diversas reações químicas são realizadas na presença de solventes orgânicos que são descartados no meio ambiente tornando-se agentes poluentes (LENARDAO et al., 2003).

Segundo o sétimo e nono princípio, respectivamente, a utilização de matéria-prima deve ser preferencialmente renovável, e os catalisadores quanto mais seletivos forem, melhores serão comparados aos reagentes presentes nas reações químicas, pois produzirão uma proporção maior do produto final desejado e menor quantidade de produtos secundários (SHELDON, 2008; PRADO, 2003).

Logo, as transformações químicas da biomassa hemicelulósica, por meio da catálise heterogênea, enquadram-se nos princípios da química verde. Essa mudança de atitude visa à utilização de matéria-prima renovável, de modo que se tenham produtos de valor similares àqueles dos derivados do petróleo com menor impacto ambiental. Atualmente, essa transformação é realizada no escopo das biorrefinarias.

3.2 Biorrefinaria

A biorrefinaria tem como papel principal a transformação de materiais abundantes, como a biomassa em produtos úteis. A estrutura de uma refinaria deve ser definida conforme a sua necessidade, podendo ter instalações nos mais variados tamanhos combinando com o fluxo de matéria-prima (RODRIGUES, 2011).

A definição de biorrefinaria apareceu pela primeira vez na política agrícola norte-americana e é regulamentada por lei e reconhecida por Farm Bill em 2002. Nessa definição, as biorrefinarias assumem o significado de instalações, equipamentos e processos que convertem a biomassa em biocombustíveis e produtos químicos e, ainda, podem gerar eletricidade (BASTOS V. D, 2007).

Alguns autores consideram o conceito de biorrefinaria análogo aos das refinarias de petróleo por produzirem combustíveis, que podem complementar ou substituir alguns derivados do petróleo. Porém, o termo biorrefinaria refere-se à conversão da biomassa em uma série de produtos químicos valiosos com o mínimo possível de desperdício e menores emissões de gases poluentes (LIU, Y. et al., 2021). A Tabela 1 mostra um resumo das principais diferenças entre as refinarias e as biorrefinarias.

Tabela 1- Diferenças entre as refinarias e biorrefinarias

REFINARIA	BIORREFINARIA
Matéria-prima relativamente homogênea	Matéria-prima heterogênea
Maior parte dos processos são físico-químicos	Combinação de processos de naturezas distintas (termoquímicos, químicos, bioquímicos)
Geração de muitos intermediários em escala comercial	Geração de poucos intermediários em escala comercial
Processamento primário da matéria-prima gera produtos diferenciados	Processamento primário da matéria-prima geram produtos intermediários que podem ser destinados para produção de um mesmo produto ou produtos distintos

Fonte: CHERUBINI, F. et al., 2010

As mais importantes plataformas, de acordo com Cherubini, F. et al., (2010), são encontradas em biorrefinarias voltadas para produção de biocombustíveis. Algumas dessas plataformas são listadas a seguir:

- Biogás oriundo de digestão anaeróbia;
- Gás hidrogênio (H_2), a partir da reação de deslocamento de água e gás, reforma a vapor, eletrólise da água e fermentação;
- A lignina, a partir do processamento de biomassa lignocelulósica;
- Líquidos oriundos da pirólise;
- Óleo (triglicerídeos) a partir de oleaginosas, algas e resíduos de óleo base, entre outras;
- Açúcares de 6 carbonos (por exemplo, glicose, frutose, galactose: $C_6H_{12}O_6$), a partir da hidrólise da sacarose, amido, celulose e hemicelulose;
- Açúcares de 5 carbonos (por exemplo, xilose, arabinose: $C_5H_{10}O_5$), a partir da hidrólise de hemicelulose.

Em relação à plataforma da biorrefinaria que envolve a biomassa lignocelulósica, compreende-se basicamente 4 estágios: a colheita e armazenamento da biomassa; uma etapa de pré-tratamento; a hidrólise; e, finalmente, a conversão dos açúcares tanto por rotas químicas quanto bioquímicas (ROMANO, 2017).

3.3 A Biomassa lignocelulósica

Biomassa é considerada todo material orgânico que se origina de plantas (incluindo algas, árvores e plantações), que convertem a luz solar em material vegetal por meio da fotossíntese e inclui toda a vegetação terrestre e aquosa, bem como todos os resíduos orgânicos (HOUGHTON, R.A. 2008).

O recurso biomassa pode ser considerado como matéria orgânica, na qual a energia da luz solar é armazenada em ligações químicas. Quando as ligações entre as moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio adjacentes são quebradas pela digestão, combustão ou decomposição, essas substâncias liberam sua energia química armazenada. A biomassa sempre foi uma importante fonte de energia para a humanidade e atualmente estima-se que contribua com cerca de 10–14% do suprimento mundial de energia (MCKENDRY, P., 2002).

A biomassa residual agrícola e florestal recebeu atenção intensiva na última década, e muitos estudos demonstram que ela oferece grande potencial para ser utilizada como matéria-prima. Esse material é comumente denominado de biomassa lignocelulósica e é também o mais abundante no meio ambiente. Basicamente, é composto por polímeros de carboidratos (celulose e hemicelulose) e um polímero aromático (lignina) (CAI, J. et al, 2017). A composição do material lignocelulósico está descrita na Tabela 2.

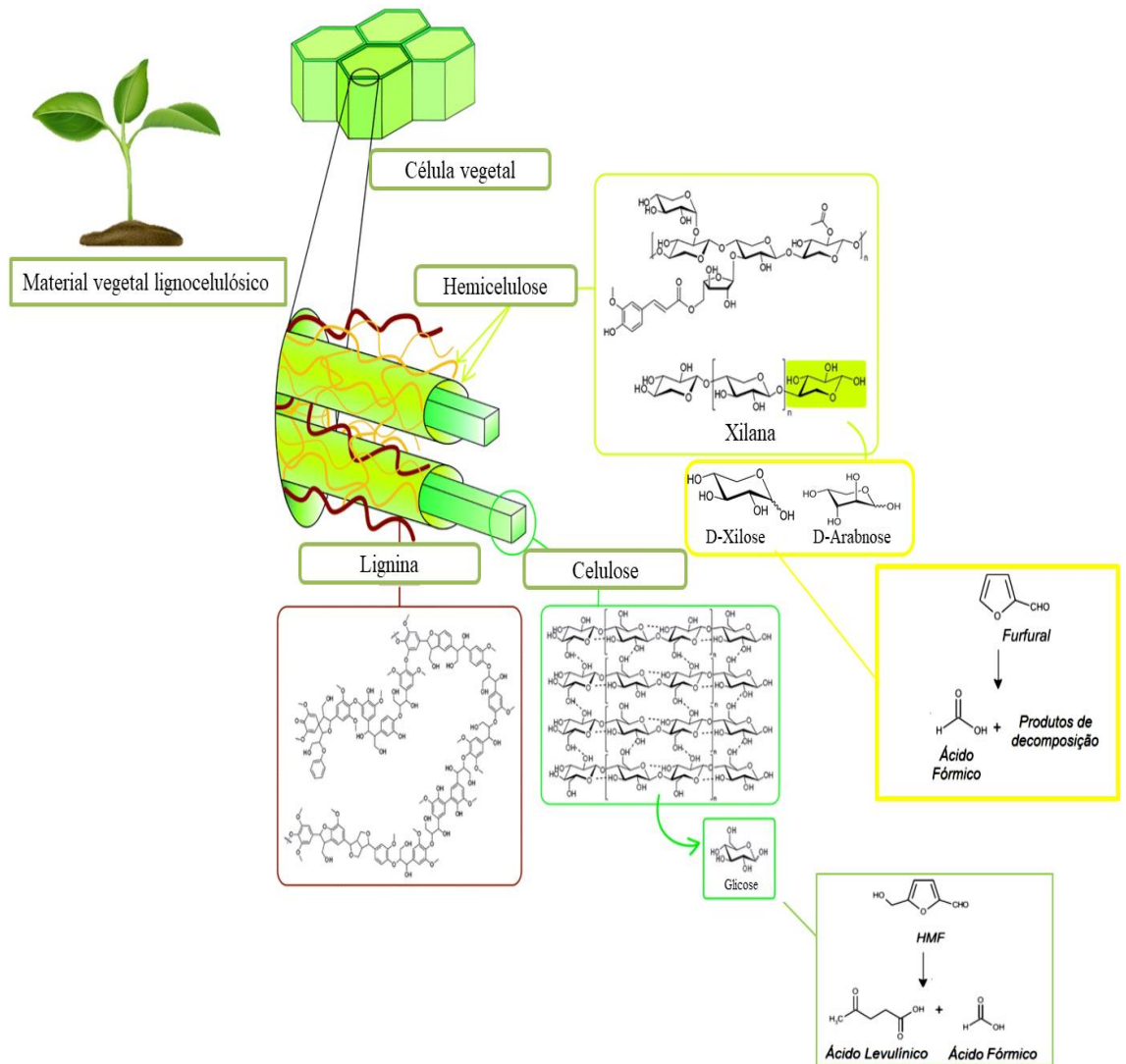
Tabela 2- Composição do material lignocelulósico

COMPOSIÇÃO	%	TIPO DE LIGAÇÃO	DEFINIÇÃO
Celulose	50-30	Glicosídica β -(1 \rightarrow 4) Unidades de glicose.	A celulose é o principal componente dos resíduos lignocelulósicos é um polissacarídeo de cadeia longa. Componente básico dos tecidos vegetais, que dá rigidez e firmeza às plantas.
Hemicelulose	25-30	Glicosídica β -(1 \rightarrow 4) Unidades de: glicose, manose, ou xilose e arabinose.	A hemicelulose é um tipo de polissacarídeo heterogêneo da parede celular vegetal, estruturalmente está associada à celulose e é depositada na parede das células em um estágio anterior à lignina. É o segundo polímero renovável mais abundante do mundo após a celulose.
Lignina	25-30	Éter e C-C. Unidades de fenilpropano	A Lignina é um polímero tridimensional de alta complexidade. A lignina está concentrada entre as camadas externas das fibras das plantas contribuindo para a resistência e rigidez.

Fonte: Adaptado de PENG, F. et al., 2012; ABDELAZIZ, O. Y. et al., 2016.

Vários açúcares poliméricos são obtidos pela hidrólise ácida da fração hemicelulósica da biomassa oriundos de resíduos agrícolas como o bagaço de cana. Segundo Girisuta e colaboradores (2013), são obtidas frações de hexoses, pentoses, ácidos acético e ácido glucurônico. As pentoses, que são na maior parte xilose e arabinose, desidratam-se a furfural e podem vir a formar ácido fórmico e produtos de degradação (Figura 1).

Figura 1- Rota proposta da fração hemicelulósica de materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado de MOLLER, M. ;SCHRÖDER, U., 2013 e GIRISUTA et al., 2013.

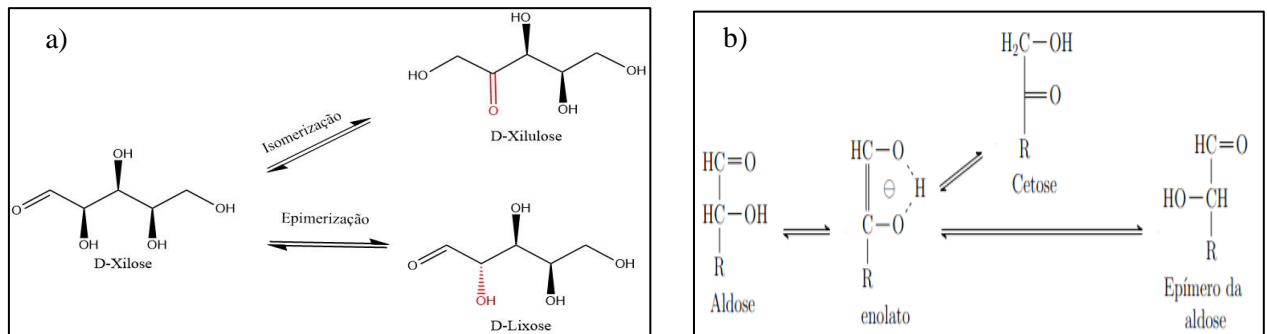
3.3.1 Produtos decorrentes da conversão catalítica da Xilose

A xilose é um monossacarídeo, dentre os demais (manose, arabinose, glicose), que é produzido pela hidrólise ácida da fração hemicelulósica da biomassa lignocelulósica. Conforme um estudo realizado por Rafiqi e Sakinah (2012), foi obtida xilose por hidrólise ácida de resíduos de biomassa lignocelulósica utilizando-se várias concentrações de H_2SO_4 (entre 2 a 6 %) e tempo de reação (de 0 a 120 min) com concentração de 17,9 g/L, o que correspondeu a um rendimento de 86 %.

As unidades da D-xilose presentes na natureza estão unidas através de ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) constituindo as xilanas que são essencialmente polímeros lineares com cadeias ramificadas curtas (HRICOVINIOVA ZUZANA, 2013).

Além de ser um monossacarídeo de 5 carbonos ($C_5H_{10}O_5$), essa molécula possui a função orgânica aldose e pode sofrer reação aldo-cetose isomerizando-se para formar D-xilulose. A xilose também pode epimerizar (modificação na posição da hidroxila) e formar D-Lixose; esta por sua vez é um monossacarídeo raramente encontrado na natureza. O mecanismo está disposto na Figura 2 (a) (CHOUDHARY, V. et al.,2011).

Figura 2-Mecanismo da xilose (a) Mecanismo das reações paralelas de isomerização aldo-cetose e epimerização, (b) transformação por LdB-AvE.



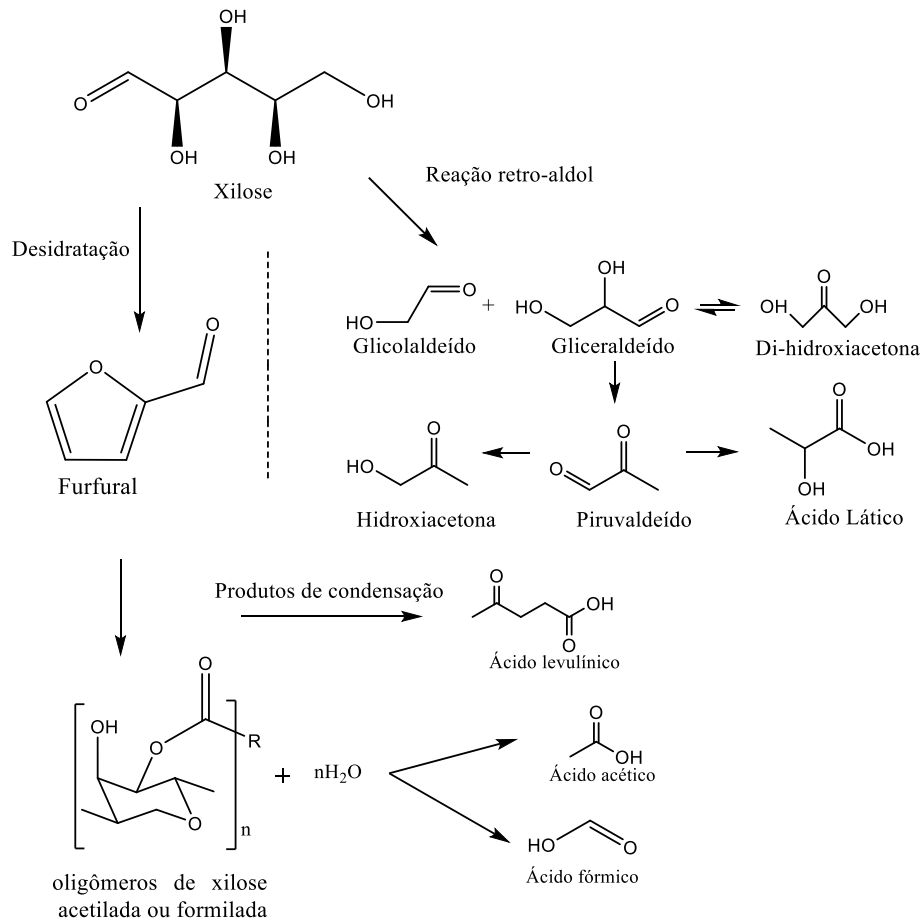
Fonte: Adaptado CHOUDHARY, V. et al.,2011; LdB-Ave (1895)

Na Figura 2 (b) temos o mecanismo de forma detalhada dos primeiros estudos dessa reação foi realizados por Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (1895), essa transformação é aplicável a todos os açúcares.

Durante a conversão da xilose, existe também a produção de coprodutos e produtos de decomposição, produtos de condensação vistos na Figura 1. Coprodutos são produtos secundários desejáveis formados durante o processo reacional; enquanto que os subprodutos são materiais que foram produzidos como resíduos no processo de produção. (QI, J., XIUYANG, L., 2007).

Na Figura 3, temos de forma simplificada os principais produtos obtidos na conversão da xilose, através de reações de desidratação, reação retoaldólica, decomposição e condensação de produtos.

Figura 3- Reações da xilose de desidratação e Reto-aldólica



Fonte: Adaptado de MOLLER, M. ;SCHRÖDER, U., 2013.

De acordo com a Figura 3, os ácidos orgânicos – ácidos acético e fórmico – são produzidos a partir da formação de oligômeros de xilose, de matéria orgânica pouco solúvel sem forma definida. A origem desses ácidos orgânicos provavelmente vem da eliminação de grupos funcionais formil e grupos acetil originalmente ligados aos oligômeros de xilose (QI, J., XIUYANG, L., 2007; RAKNGAM, I. et al. 2021).

Na decomposição da xilose, foi observado que durante a reação ocorre a desidratação da xilose temos a formação de furfural e traços de produtos de condensação (ácido levulínico). Além disso, ocorre a reação retro aldólica (Figura 3) já conhecida na decomposição das hexoses (MOLLER, M., SCHRODER, U., 2013), com produtos análogos: o gliceraldeído e glicolaldeído, di-hidroxiacetona, piruvaldeído, ácido láctico, hidroxiacetona (ANTAL, et al 1991; RAKNGAM, I. et al. 2021).

3.3.2 Aplicação dos produtos obtidos da Xilose

Os produtos químicos obtidos das reações da xilose são materiais considerados blocos de construção valiosos e adequados para a produção de materiais que podem substituir compostos de origem fóssil, esses materiais de partida são altamente funcionalizados com os grupos: C=O, -OH, -CHO e -COOH.

Os produtos de epimerização e isomerização da xilose a xilulose e a xilulose são aldoses importantes, podem ser usadas na produção de antivirais de alto valor agregado, a xilulose também pode ser usada como material de partida para a produção de agentes antitumorais e imunomoduladores (KWON, H.-J. et al., 2010). Já a xilulose é uma molécula que facilmente forma furfural (mais eficientemente que xilose) (NIE, Y et al., 2019).

Os produtos provenientes das reações de oligômeros de xilose, além de serem usados como solventes, o ácido acético e o ácido fórmico podem ser usados como catalisadores no fracionamento catalítico homogêneo na conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis (SCHNEIDER, L. et al., 2016). O ácido acético também pode ser usado na N-acetilação de aminas, essas amidas têm muitas aplicações e são importantes para as indústrias de polímeros, agroquímicas e farmacêuticas (SANZ SHARLEY, D. D.; WILLIAMS, J. M. J., 2017).

Um produto também muito valioso na rota da biomassa lignocelulósica é o ácido levulínico puro que pode ter diversas aplicações de grande interesse na biorrefinaria como na síntese de solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres e na síntese de aditivos de combustíveis. Os compostos possíveis a serem obtidos a partir do ácido levulínico são o 2-metil-tetrahidrofurano (THF) obtido por redução via hidrogenação com aplicação como aditivo oxigenado para combustíveis. Outro derivado bastante discutido na literatura é o γ -valerolactona (GVL) um biocombustível e solvente (VITORIA, 2013; BEVILAQUA, 2010).

Em relação aos produtos obtidos pela reação retroaldólica, o glicolaldeído é a menor molécula que pode ser obtida pela biomassa, é altamente reativa e versátil para ser usada como plataforma de produtos de etilamina, por aminação direta, para obtenção de solventes envolvidos na captura de CO₂, pode produzir tensoativos, fármacos, também na produção de cosméticos, polímeros entre outras aplicações industriais. (FAVEERE, W. et al., 2020).

Outra aplicação do glicolaldeído está na produção de etilenoglicol de origem renovável como precursor de poliuretanos ou bio-poliésteres, como poli(succinato de etileno) e tereftalato de polietileno. Também pode servir como uma plataforma para carbonato de

etileno e éteres de glicol. Além disso, o glicolaldeído desempenha um papel importante nas reações de oxidação para glioxal e ácido glicólico, bem como na criação de novos α -hidroxiácidos e ésteres. Todos esses componentes são monômeros de base biológica e renováveis para bioplásticos, com a possibilidade de serem customizados para funcionalidades e aplicações específicas. (FAVEERE, W. H. et al., 2021)

O gliceraldeído é uma molécula plataforma pode ser obtida através da oxidação do biodiesel e também de reação reto aldólica de carboidratos. Já é um composto químico industrialmente importante, que encontrou aplicações na indústria cosmética, química orgânica e, em aplicações farmacêuticas. (EL ROZ, A. et al., 2019).

O gliceraldeído por isomerizar a di-hidroxiacetona ou formar ácido glicólico. A di-hidroxiacetona vem tornando-se interessante devido às suas aplicações em cosméticos, especialmente é usada como ingrediente ativo em auto bronzamento (EL ROZ, A. et al., 2019). Já o ácido glicólico é atualmente amplamente utilizado na indústria cosmética como uma substância ativa em diferentes produtos de alta demanda, como agentes de peeling, cremes anti-envelhecimento e cremes de remoção de acne, fotoenvelhecimento e outros procedimentos na pele (TAVERA RUIZ, C. P., et al., 2021).

O gliceraldeído também pode sofrer desidratação e formar piruvaldeído, este relatado na literatura como um intermediário a hidroacetona e em presença de sítios de Lewis forma ácido láctico, este em geral é uma molécula de plataforma química chave para a síntese de uma ampla gama de produtos químicos, como o ácido pirúvico ou acrílico. Atualmente, o ácido láctico surgiu como um elemento químico renovável em uma nova geração de materiais, incluindo plásticos biodegradáveis ou solventes (DONG, W. et al., 2016).

Outro fator a ser mencionado é alta reatividade da molécula, nas ligações C-C da xilose, em se romper e através da reação retro-aldol, estudos quânticos experimentais realizados por Hu, B e colaboradores (2019) atribuíram essa reatividade a baixa energia de ativação para essa reação.

O furfural é obtido principalmente em solução aquosa ácida por desidratação direta de pentoses derivadas de diferentes biomassas como: sabugo de milho, bagaço, trigo e palha de arroz. É uma molécula considerada como plataforma química para sintetizar solventes, adesivos, medicamentos e plásticos. Atualmente, o furfural é produzido industrialmente com cerca de 50 mol % de rendimento utilizando ácido sulfúrico ou clorídrico como catalisador (LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. et al., 2021).

Desde o ano de 2004, o Departamento de Energia dos EUA (DOE) menciona o furfural dentre os 12 produtos de alto valor agregado na indústria petroquímica.

Atualmente a tecnologia para sua produção é largamente estabelecida. Os níveis atuais de produção mundial são da ordem de 300 kton/ano, com uma grande capacidade de produção na China. Outros países com uma produção significativa incluem: a República Dominicana, 32 kTon/ano, o maior produtor individual do mundo, e África do Sul, 20 kTon/ano (DALVAND, K. et al., 2018).

Uma visão geral para a implementação na base de biorrefinarias é o número de rotas potenciais para transformar essa substância em produtos químicos com alta aplicação industrial. Existe mais de 80 produtos químicos derivados de maneira direta ou indireta do furfural, a Figura apresenta alguns desses produtos (DANON et al., 2013).

Para obtenção desses compostos, o furfural pode ser convertido a partir de diversos tipos de reações como, por exemplo: hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, oxidação, descarbonilação, esterificação, oligomerização, aminação, condensação, entre outras. Além disso, também é o precursor para obtenção de diversos produtos de interesse através de reações de hidrogenação como: álcool furfurílico, 2-metilfurano, álcool tetraidrofurfurílico, 2-metiltetraidrofurano, entre outros (LUO et al, 2019).

De acordo com a Grand View Research (2020), que é uma empresa de consultoria e pesquisa de mercado com sede na Índia e nos Estados Unidos, registrada no Estado da Califórnia e com sede em San Francisco, o mercado do furfural é moderadamente fragmentado com um grande número de fabricantes de pequeno e médio porte que representam a maioria da participação global.

O tamanho do mercado furfural global foi estimado em US \$ 814,6 milhões em 2019 e deve crescer a uma taxa composta de crescimento anual de 5,0% de 2020 a 2027. Os fabricantes envolvidos no mercado estão integrados em toda a cadeia de valor. As empresas líderes estão bem equipadas com grandes instalações de fabricação e estão envolvidas em várias atividades de pesquisa e desenvolvimento.

A Illovo Sugar Africa (Pty) Ltd. está integrada em toda a cadeia de valor. A empresa utiliza o bagaço da cana-de-açúcar para a produção e, também, fabrica álcool furfurílico. Abaixo são destacadas algumas empresas no mercado de furfural: Illovo Sugar Africa (Pty.) Ltd.; Central Romana Corporation; TransFurans Chemicals bvba; Pennakem, LLC; Hebeichem; Spa Silvateam; Lenzing Ag; Linzi Organic Chemical Inc. Ltd.

3.4 Uso de catalisadores heterogêneos na biorrefinaria

Um catalisador tem a função de diminuir a energia de ativação de uma reação química e aumentar a velocidade em que ele atua, apresentando um mecanismo alternativo para a reação, sendo que nesse a energia de ativação é menor que o mecanismo convencional ou não catalisado, sem alterar o equilíbrio da reação química. Esse fenômeno é denominado de catálise, podendo ser classificada como homogênea, heterogênea e enzimática. Na catálise homogênea a reação química ocorre em uma só fase; enquanto que na heterogênea um dos reagentes está em uma fase diferente e na enzimática a enzima utilizada pode acelerar ou inibir uma reação química (ATKINS, 2008).

Visto isso, à utilização de catalisadores na conversão da biomassa deve seguir princípios da química verde e a busca por novos catalisadores que sejam alternativos e sustentáveis têm grande importância.

No que diz respeito aos catalisadores na transformação da xilose os sistemas homogêneos utilizam catalisadores como o ácido sulfúrico. Esses processos catalíticos homogêneos sofrem a desvantagem de serem ineficientes na recuperação do catalisador, podem também causar desgastes e corrosão nos reatores, além da produção de oligômeros originados das reações paralelas formando huminas (material insolúvel) (ANTUNES, M. et al., 2012).

De uma perspectiva industrial, uma mudança para o uso de catalisadores heterogêneos é desejada para minimizar os custos de recuperação, evitando o uso de materiais resistentes à corrosão e prevenindo problemas de estabilidade durante o bombeamento e armazenamento de misturas ácidas ricas em açúcar. Assim, a pesquisa sobre catalisadores ácidos heterogêneos para conversão da biomassa vem se tornando mais frequente (SUZUKI T, et al., 2011).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com sítios ativos de acidez ótima melhoraria a seletividade do processo resultando em maiores rendimentos aos produtos desejados. Além do mais, se o processo catalítico for sustentável e energeticamente favorável torna-se uma etapa determinante para uma economia baseada em combustíveis não-fósseis (MISHRA et al., 2019).

Logo, emprego de um catalisador heterogêneo seletivo e ativo reduziria substancialmente o custo, além de tornar o processo ambientalmente correto (BENNETT, P. et al., 2016). Para resolver as questões acima mencionadas, vários pesquisadores têm tentado desenvolver um processo catalítico sustentável, conforme resumido na Tabela 3.

Tabela 3- Catalisadores heterogêneos usados na transformação da xilose

Solvente	Catalisador	T (°C)	Duração	Conversão (%)	Referência
H ₂ O/ Tolueno	Carvão- sulfatado	170	30min	82	DULIE et al., 2021
H ₂ O	CuO/Zn	150	12h	~90	MISHRA et al., 2019
H ₂ O	Óxidos mistos Zr-AlW	170	30min	98	ANTUNES, M.M et al., 2012
H ₂ O/Tolueno	TiO ₂ /RGO	170	3,5h	97	RUSSO et al.,2013
H ₂ O	NbO ₄	160	1h	44,1	PHOLJAROEN et al., 2013
H ₂ O	Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	175	40min	48	AGIRREZABAL- TELLERIA et al., 2013
H ₂ O/Tolueno	SnO ₂ /SO ₄ ⁻²	100	48h	60	SUZUKI T, et al., 2011
H ₂ O	SnO ₂ /Al ₂ O ₃	170	4h	99	KOSRI C, et al., 2020
H ₂ O/Tolueno	MoO ₃ /SiO ₂	169,85	8h	70-75	BHAUMIK, P. et al., 2014
H ₂ O	WO ₃ /SiO ₂	169,85	8h	70-75	BHAUMIK, P. et al., 2014

Fonte: Autora, 2021

3.4.1 Óxidos de metal

Os óxidos de metal têm sido amplamente usados como catalisadores sólidos ácidos em uma variedade de transformações orgânicas devido as suas altas eficiências (VENKATESH et al., 1995).

Segundo Suzuki e colaboradores (2011), esses materiais apresentam aspectos não poluentes e não corrosivos, de baixo custo e maior estabilidade. Eles também podem ser facilmente recuperados da mistura de reação por filtração simples e reutilizados após a ativação.

No estudo realizado por Bhaumik, P. et al., (2014), os catalisadores de óxido de W, Mo e Ga suportados em SiO_2 e ZrO_2 foram preparados pelos métodos de sol-gel e impregnação úmida. Os autores descreveram que os catalisadores suportados tiveram propriedades ácidas interessantes e sínteses eficientes de furfural. Os óxidos sintetizados por sol-gel foram mais estáveis e mostraram atividades semelhantes em um mínimo de 8 execuções, evidenciando que a escolha da síntese foi de grande importância, visto que os catalisadores preparados pelo método sol-gel tiveram uma maior quantidade de acidez total e foram desprovidos de qualquer lixiviação de metal.

Conforme a Tabela 3, o óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) foi testado na conversão da xilose apresentando ótimos resultados de conversão. Ele foi reutilizado por mais três vezes e ainda se obteve resultados promissores até a quarta reutilização (conversão de 43,8 % e rendimento de 17,4 % a furfural). Esse mesmo catalisador tem sido usado no hidrocrackeamento de parafinas, desidratação de álcoois, esterificação, alquilação de olefinas, catálise fotoquímica e proteção de aldeídos, cetonas e álcoois e polimerização de olefinas (SUZUKI T, et al., 2011).

Vieira e colaboradores (2020) averiguaram as propriedades ácido-básica de óxido de nióbio, observando que esse óxido atua como um catalisador bifuncional real de ácido de Lewis/Bronsted, sendo eficiente na isomerização / epimerização e na desidratação da xilose, apresentando conversão de 96,8 %, seletividade de furfural de até 46 % no sistema obtido a 130°C, o que é comparável a sistemas catalíticos previamente relatados utilizando ácidos inorgânicos.

Nosso grupo de pesquisa (DOS SANTOS et al., 2018), avaliou os sistemas de óxidos puros e mistos a base de SnO_2 e MoO_3 na reação retro-aldol durante a conversão da frutose e evidenciamos diversidade de sítios ácidos e a redução da formação de materiais insolúveis. Tal desempenho sugere que o sinergismo existente entre os óxidos metálicos exerce um papel importante na reação e seletividade dos processos.

Recentemente, foi reivindicada a importância da presença de sítios ácidos de Lewis, bem como de sítios de ácido de Bronsted na conversão catalítica de açúcares em produtos químicos de valor agregado. Catalisadores heterogêneos a base de óxidos de metais têm sido

destaque na literatura devido a essas propriedades ácidas, apresentando diversidade de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted. (MISHRA et al., 2019)

Por apresentarem propriedades superficiais interessantes, os óxidos de metais há anos têm sido utilizados nos processos industriais como no refino do petróleo, devido à presença de defeitos na superfície onde ocorre a adsorção química, em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos (WACHS, 2005).

3.4.2 Óxido de estanho IV (SnO_2)

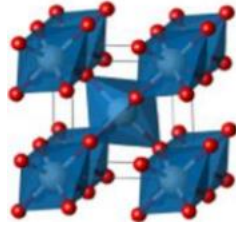
O dióxido de estanho IV tem como sua principal fonte o mineral cassiterita. Esse óxido tem uma vasta aplicação, como por exemplo: sensores químicos, eletrodos para células de combustível, dispositivos de transistor, aplicações eletrocômicas, entre outras. Os óxidos a base de óxido de estanho são relatados como catalisadores altamente eficientes em uma ampla variedade de reações, como conversão de biomassa, síntese de biodiesel e transformações de glicerol. (ORLANDI, 2020; MANJUNATHAN; SHANBHAG, 2020).

Esse óxido atraiu um grande interesse na comunidade científica, pois o estanho possui uma valência dupla, com o estanho atingindo preferencialmente um estado de oxidação de 2^+ ou 4^+ . Essa valência dupla facilita uma variação da composição de oxigênio da superfície, resultando em diferentes propriedades de estrutura-função. A forma de óxido de estanho existem em dois tipos, nomeadamente: óxido estânico (dióxido de estanho, SnO_2) e óxido estanoso (SnO) (MANJUNATHAN;SHANBHAG, 2020).

Esse material possui propriedade de semicondutores tipo-n, tem a aparência de um sólido cristalino, na sua ocorrência natural apresenta-se na cor cinza, seu ponto de fusão é $1.930\text{ }^\circ\text{C}$ e sua densidade é de aproximadamente $6,994\text{ g.cm}^{-3}$ (OHLWEILER, 1973).

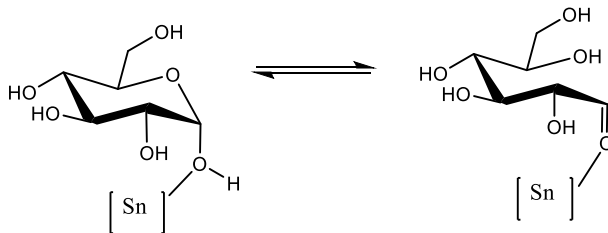
A forma termodinamicamente mais estável do SnO_2 possui um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo, composta por dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido formado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três átomos de estanho, com parâmetros de rede $a= 4,737\text{ \AA}$, $b= 4,737\text{ \AA}$, $c= 3,183\text{ \AA}$ (Figura 4). (ORLANDI, 2020)

Figura 4- Representação da estrutura rutilo tetragonal do SnO₂



Fonte: LANDMANN, 2012

Figura 5- Interação com o centro metálico



Fonte: Adaptado de BARROS DOS SANTOS, J. et al., 2015.

Basicamente, a natureza de sítios ativos em catalisadores ácidos (óxido de metal) varia com base na ligação do metal-oxigênio. Os sítios catiônicos insaturados coordenadamente agem como sítios ácidos de Lewis, onde o M^+ exposto pode vir a interagir com moléculas como um aceptor de par de elétrons. Os sítios de ácido de Bronsted originam-se de grupos hidroxila altamente polarizados, atuando como prótons doadores (MANJUNATHAN;SHANBHAG, 2020).

No caso de reações que envolvem a transformação da biomassa (Glicose e da frutose), um estudo sugeriu a formação de óxidos híbridos que envolvem um mecanismo de reação onde os oxigênios das moléculas altamente funcionalizadas se coordenam aos sítios ácidos de Lewis do centro metálico do óxido de estanho (DOS SANTOS et al., 2015).

3.4.3 Óxido de molibdênio (MoO₃)

O trióxido de molibdênio (MoO₃) exibe interessantes propriedades estruturais, químicas, elétricas e ópticas que podem facilmente encontrar muitas aplicações industriais, como componente ativo para a oxidação de hidrocarbonetos (ITIKA, K. et al., 2017; CHERNOVA, N. A. et al., 2019).

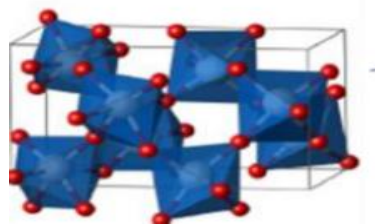
Os óxidos de molibdênio possuem estruturas em camadas ou abertas e mostram uma química cristalina rica devido a uma variedade de estados de oxidação, poliedros de coordenação e conectividade metal-oxigênio. O MoO_3 , têm um tipo de estrutura em camadas e configurações eletrônicas d^0 dos metais de transição. Possuem temperatura de fusão: $795\text{ }^\circ\text{C}$ e densidade: $4,69\text{ g/cm}^3$, têm propriedades de semicondutores tipo-n (CHERNOVA, N. A. et al., 2019).

O MoO_3 é conhecido por apresentar vários polimorfos, que são divididos em cinco fases: uma fase ortorrômbica $\alpha\text{-MoO}_3$, quatro fases metaestáveis, sendo três monoclinicas $\beta\text{-MoO}_3$, $\text{MoO}_3\text{-II}$ e $\text{MoO}_3\text{-III}$ e uma hexagonal h-MoO_3 , além das fases de MoO_3 hidratadas, com fórmula geral $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (SILVA, C. A. A. et al., 2018).

A fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) é a forma mais estudada desse material por apresentar camadas mais estáveis e ser termodinamicamente estável.

O $\alpha\text{-MoO}_3$ cristaliza na célula unitária ortorrômbica (Figura 6) com constantes de rede $a = 13.855\text{ \AA}$, $b = 3.696\text{ \AA}$ e $c = 3.963\text{ \AA}$ com camadas duplas de octaedro MoO_6 distorcido (RAMANA, C. V. et al., 2007).

Figura 6- Representação da estrutura ortorrômbica do MoO_3



Fonte: LANDMANN, 2012.

O óxido de molibdênio tem propriedades ácidas e contém acidez de Lewis e de Bronsted. Foi usado como um catalisador ácido em várias reações: acetalização, transesterificação e esterificação. Para o óxido de molibdênio como um catalisador ácido, diferentes suportes são utilizados como zircônia, γ -alumina, titânia, óxido de grafeno e sílica (MOHEBBI, S. et al., 2020).

3.4.4 Óxidos mistos

Como dito anteriormente os óxidos apresentam propriedades muito interessantes e se caracterizam como bons catalisadores para diversas reações. Nesse sentido pesquisadores tem realizado a síntese de óxidos, agora mistos, para que através de suas características químicas distintas possam dar origem a catalisadores mais eficientes, e na Tabela 3 observamos que Antunes M. e colaboradores (2012) obtiveram resultados interessantes utilizando óxidos mistos em 30 min de reação conversão da xilose de 98 % e 51 % em termos de rendimento aos produtos reacionais.

Alguns grupos de pesquisa também estudam os óxidos mistos a base de vanádio e molibdênio na reação de desidratação oxidativa do glicerol, e de acordo com a literatura o que torna esse material atrativo é a sua propriedade redox, em que o catalisador por possuir uma ligação metal-oxigênio pode acomodar melhor as vacâncias durante os mecanismos reacionais. Uma outra característica seria a presença de sítios ativos multifuncionais (CHIEREGATO, A. et al., 2015).

Assim, empregando metais diferentes, podemos combinar as propriedades desejáveis para que o catalisador possa possuir sítios ativos multifuncionais, em sua maioria ácidos e seletivos. Por exemplo, o óxido de estanho (2+ ou 4+) é mencionado na transformação da biomassa como um catalisador que além de ácido, é altamente seletivo (KOSRI C, et al., 2020). Já acidez do óxido de molibdênio tem sido altamente estudada devido aos bons resultados de conversão da biomassa (MOHEBBI, S. et al., 2020). A alta seletividade do óxido de estanho e a acidez do óxido de molibdênio os tornam ótimos candidatos a um bom catalisador misto bifuncional.

Com o intuito de promover melhores resultados que são expressos em estabilidade térmica, reprodutibilidade, menor percentual de lixiviação, presença de defeitos e promoção de sítios ativos ácidos, alguns métodos são amplamente estudados na síntese de óxidos de metais, como método sol-gel, co-precipitação, impregnação úmida, preparação de óxido em suporte (zéolitas, aluminas) e o método dos precursores poliméricos, conhecido também como Pechini (VÉDRINE, 2017).

3.4.5 Métodos dos precursores poliméricos (Pechini).

Existem atualmente diversos métodos de síntese para obtenção de óxidos, incluindo o método dos precursores poliméricos, com base na origem do processo aliado e delineado por Pechini (1967). Originalmente, o processo consistia em preparar uma grande variedade de óxidos cerâmicos, como titanatos, perovskitas, zicornatos e metais alcalinos terrosos. O método dos precursores poliméricos baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um quelato ácido metálico e um álcool polihidróxido (PECHINI, 1967). Esse método apresenta pontos positivos, dos quais estão listados abaixo:

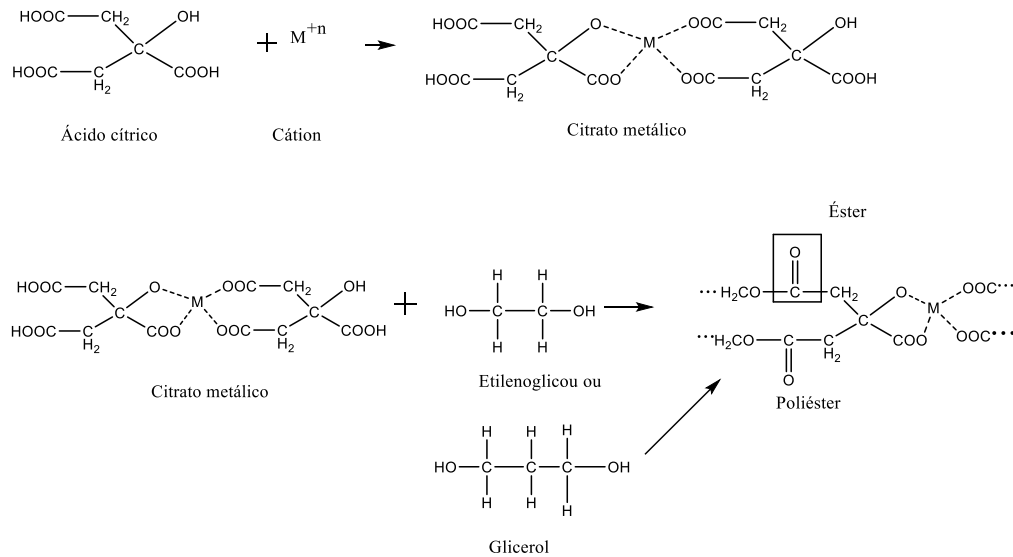
Uso de temperaturas baixas comparado aos métodos convencionais; homogeneidade química na superfície do óxido; controle na estequiometria; flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas por simples ajustes; elevado grau de pureza; custo relativamente baixo, sem necessidade de aparelhagem sofisticada; método que depende das interações químicas entre cátions e os precursores.

No processo original descrito por Pechini, um ácido hidroxicarboxílico, de preferência ácido cítrico, é usado para quelar vários cátions formando um ácido polibásico. Na presença de um álcool poli-hidroxilado, normalmente etilenoglicol, esses quelatos reagem com o álcool para formar uma resina polimérica (Figura 7) .

Na primeira etapa, o ácido cítrico tendo três grupos carboxílicos e um grupo alcoólico na molécula, forma quelatos durante a mistura dos cátions em solução. O ácido cítrico é o quelante mais utilizado na síntese de materiais via método dos precursores poliméricos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil. A presença de um álcool polihidroxil, como etileno glicol, permite a formação de um éster orgânico com o quelato ácido (VIEIRA, 2015).

Na segunda etapa, adiciona-se um poliálcool, como o glicerol ou etilenoglicol, para interconectar essas moléculas complexas através de um processo denominado poliesterificação. Quando a mistura é aquecida, a poliesterificação ocorre na solução líquida e resulta em um sol homogêneo, no qual íons metálicos são uniformemente distribuídos por toda matriz orgânica polimérica. Quando o excesso de solventes é removido, uma resina intermediária é formada. Os íons metálicos permanecem homogeneamente distribuídos na cadeia polimérica devido à alta viscosidade da resina e das fortes interações de coordenação associadas ao complexo (QUINELATO, et al., 1999; ALBARELLI, J. Q et al., 2011).

Figura 7- Esquema de reação do método Pechini



Fonte: Adaptado de VIEIRA, 2015

Após obter a resina polimérica, a mesma passa por um aquecimento (à temperatura aproximada de 300 °C) formando o que se denomina “puff”. Esse processo causa a quebra do polímero e a expansão da resina pelo aprisionamento dos gases na decomposição presente na composição da resina. O material obtido é frágil e esponjoso, normalmente com coloração escura, por constituir-se de material semicarbonizado (SOUZA, 2007) e origina um pó-precursor. O pó-precursor obtido é devidamente macerado e calcinado para remover a matriz orgânica e produzir pós de óxido formando a fase desejada.

Nesse trabalho o glicerol que também é um poliálcool substituirá o etilenoglicol no método dos precursores poliméricos, por apresentar propriedades químicas similares e ser pode ser obtido de fontes renováveis de energia (DOS SANTOS et al., 2020).

O glicerol (glicerina) é o principal subproduto obtido na produção de biodiesel, sendo responsável por aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido (NOBREGA et al., 2012). Logo, a utilização dessa matéria-prima abundante com potencial para ser empregada em produtos e processos com maior valor agregado é uma alternativa interessante e sustentável.

4 METODOLOGIA

O procedimento de síntese dos catalisadores estudados no presente trabalho teve como base o método dos precursores poliméricos, conhecido também como de Pechini modificado, utilizando como poliálcool o glicerol. Os óxidos desse estudo serão chamados de Mo100-Pech (óxido de molibdênio), Sn100-Pech (óxido de estanho), SnMo20-Pech (óxido misto de estanho e molibdênio)

4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados no presente trabalho estão descritos na Tabela 4, bem como suas respectivas fórmulas moleculares, purezas e fornecedores.

Tabela 4- Reagentes e solventes.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedores	Pureza
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	>99 %
Cloreto de estanho IV	$SnCl_4$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Heptamolibdato de amônio	$((NH_4)_6Mo_7O_{24})$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Hidróxido amônio	NH_4OH	Sigma-Aldrich	99,9 %
Ácido Nítrico	HNO_3	Sigma-Aldrich	>65.0 %
Glicerina	$C_3H_8O_3$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Nitrato de prata	$AgNO_3$	Dinâmica	99,8 %
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica	36,5-38 %
Hidróxido de potássio	KOH	Dinâmica	85 %

Fonte: Autora, 2020.

4.2 Procedimento de síntese dos óxidos de metais

Para o óxido de estanho (Sn100-Pech), adotou-se durante as etapas de síntese a metodologia tradicional de Pechini, com a formação do citrato metálico, da resina polimérica e tratamento térmico. Já para a síntese do óxido de molibdênio (Mo100-Pech) e do óxido misto de estanho (SnMo20-Pech), utilizou-se o método de Pechini em uma única etapa, seguida de tratamento térmico. As sínteses serão descritas a seguir, e os óxidos que serão comparados são o óxido de estanho obtido comercialmente e utilizado sem passar por tratamento prévio (Sn100-Com), o óxido de molibdênio obtido através da calcinação a 550 °C por 4 horas do precursor heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) (Mo100-Calc), e o óxido misto sintetizado pelo método de impregnação por via úmida (SnMo25-Impreg) (DOS SANTOS, 2017).

4.3 Síntese do óxido de estanho (Sn100-Pech)

Para a preparação do óxido de estanho, foi utilizado o método Pechini apresentado na Figura 8 e descrito detalhadamente abaixo.

i) Preparo do Citrato metálico:

Inicialmente foram pesados os reagentes na razão molar 3:1 de ácido cítrico e cloreto de estanho IV, respectivamente. Em seguida foi diluído o ácido cítrico em 300 mL de água destilada, essa solução aquosa foi aquecida à temperatura de 70 °C foi adicionado o precursor metálico previamente diluído em 200 mL de água destilada, mantendo essa solução a 70 °C até o início da precipitação.

Após ser observado o início da precipitação, o béquer contendo a solução foi imerso em um banho de gelo, adicionando-se hidróxido amônio (NH₄OH) no intervalo de 4 horas e mantendo a variação de pH <9. Em seguida, o citrato metálico foi filtrado, lavado até a total eliminação de cloretos, através de teste de cloreto com uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) (0,1 mol/L), depois o material obtido foi seco a 120 °C.

ii) Preparação da resina polimérica:

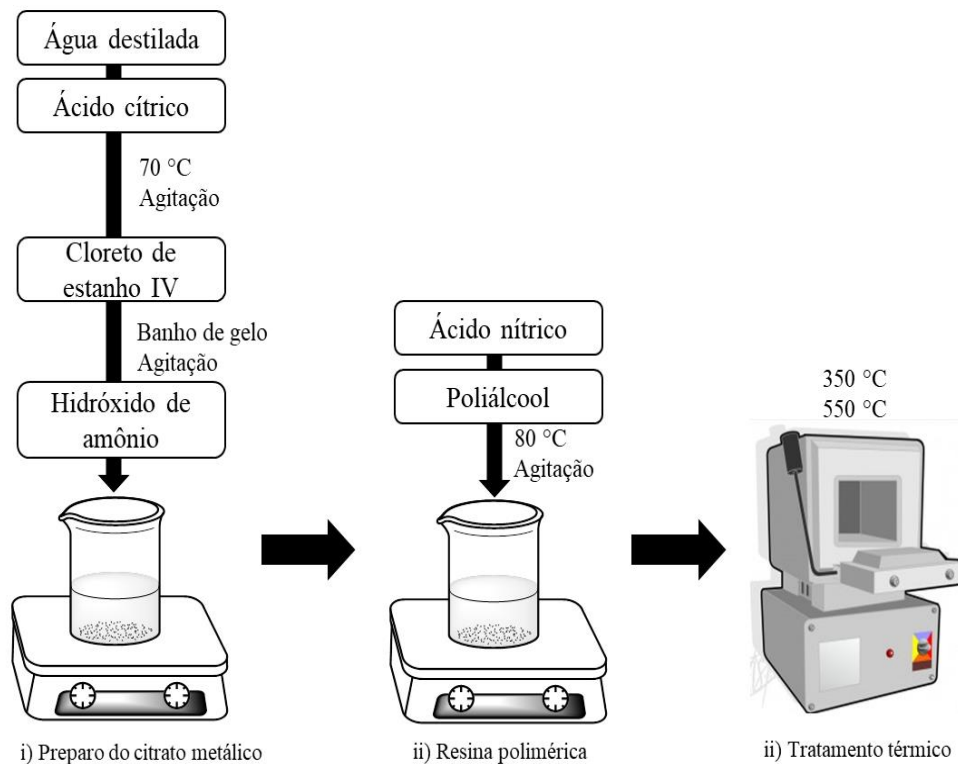
O citrato metálico seco foi dissolvido em água destilada e 2 mL de ácido nítrico, em seguida adicionou-se um poliálcool na proporção molar de 60:40 em relação à quantidade de

ácido cítrico. A solução obtida foi mantida em aquecimento a 80 °C, sob agitação para promover a reação de poliesterificação. Após a eliminação dos óxidos nitrosos e da água, em forma gasosa foi obtida uma resina branca.

iii) *Tratamento térmico:*

A resina polimérica foi tratada termicamente com duas temperaturas, a primeira em 300 °C por 3 h para obtenção do material semicarbonizado, este foi desaglomerado, por almofariz e pistilo e peneirado (100 mesh). Em seguida o pó precursor obtido foi submetido a uma segunda calcinação de 550 °C por 4 horas para a eliminação total da matriz polimérica na qual os íons estão uniformemente distribuídos e obtenção de um material cristalino. Após estas etapas, o material foi armazenado sob argônio, para as posteriores caracterizações.

Figura 8- Síntese do Sn100-Pech



Fonte: Autora, 2020.

4.4 Procedimento de síntese do Mo100-Pech

A síntese do óxido de molibdênio via Pechini modificado, foi obtido por meio de uma etapa única, seguida de tratamento térmico como ilustrado na Figura 9, devido à natureza do precursor metálico usado.

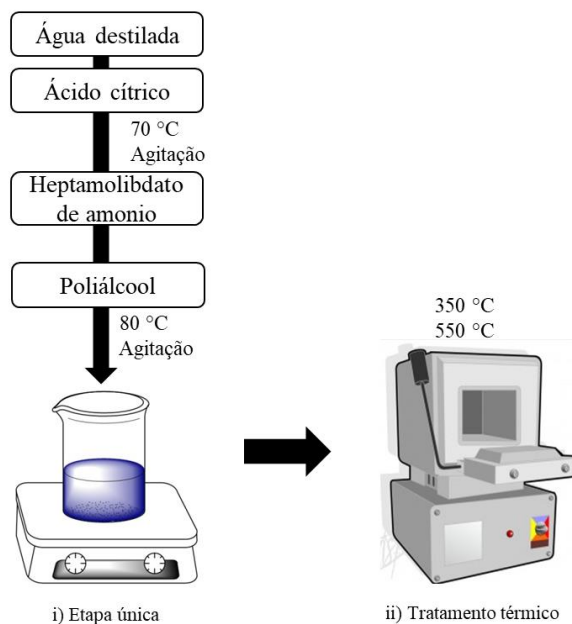
i) Etapa única:

Inicialmente o ácido cítrico e o precursor metálico, heptamolíbato de amônio, foram pesados na razão 3:1, a solução inicial de ácido cítrico foi aquecida a 70 °C sob agitação constante, e o precursor metálico previamente diluído. Posteriormente, o poliálcool foi acrescentado na proporção molar de 60:40 em relação a quantidade de ácido cítrico. A solução foi mantida em aquecimento, 80 °C e agitação até promover a reação de poliesterificação, observando a mudança de coloração da resina polimérica de branca para azul escuro.

ii) Tratamento térmico:

O tratamento térmico da resina polimérica obtida seguiu o mesmo procedimento da síntese descrita anteriormente (Figura 1, etapa iii), em que o material foi tratado em duas temperaturas distintas, 350 °C por 3 h e 550 °C por 4h.

Figura 9-Síntese do óxido de Mo100-Pech



4.5 Procedimento de síntese do SnMo20-Pech

Para a síntese do óxido misto de estanho e molibdênio também foi utilizado o método dos precursores poliméricos sofrendo modificações específicas como demonstrado na Figura 10 e descrito a seguir.

i) Solução aquosa de ácido cítrico e heptamolibdato de amônio

Inicialmente foi preparado na seguinte proporção em massa de óxido de estanho(IV):óxido de molibdênio(VI): 80:20. Para isso foi pesadas as quantidades necessárias de citrato de estanho e heptamolibdato de amônio.

Assim como nos procedimentos dos demais catalisadores, preparou-se uma solução aquosa com razão molar 3:1 de ácido cítrico e precursor heptamolibdato de amônio, seguindo as mesmas condições de temperatura e agitação. Nessa solução foi adicionado citrato de estanho, e posteriormente ácido nítrico para favorecer a solubilização.

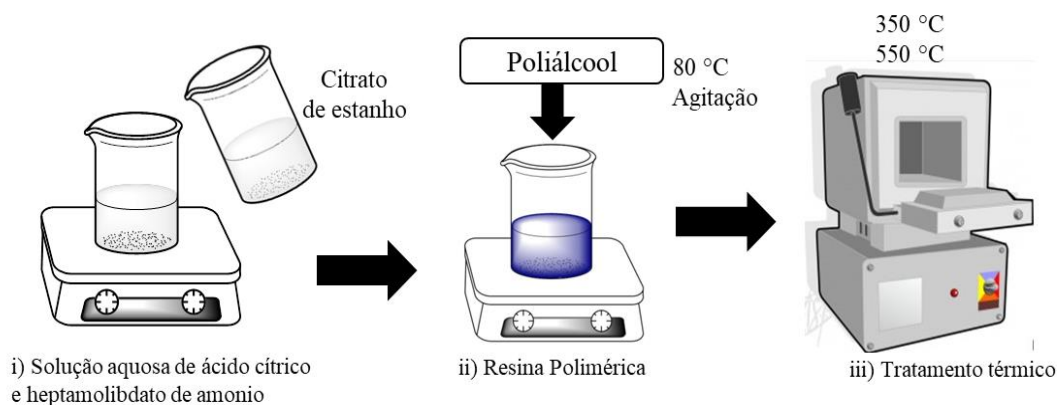
ii) Resina polimérica

Em seguida um poliálcool foi acrescentado na proporção molar de 60:40 em relação à quantidade de ácido cítrico. A solução foi mantida em 80 °C sob agitação até promover a reação de poliesterificação, observando a mudança de coloração da resina polimérica de branca para azul escuro.

iii) Tratamento térmico

O tratamento térmico da resina polimérica para obtenção do óxido misto seguiu o mesmo fim e metodologia das demais sínteses (Figura 7, etapa iii), e o material foi tratado em duas temperaturas distintas, 350 °C por 3 h e 550 °C por 4h.

Figura 10- Síntese do óxido misto estanho e molibdênio (SnMo20-Pech)



Fonte: Autora, 2020.

5 CARACTERIZAÇÕES

Nesse trabalho as técnicas utilizadas para determinação das características químicas e estruturais dos sistemas catalíticos foram a análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Difração de Raio-X (DRX), análise por fisisorção de nitrogênio (BET e BJH) e monitoramento da variação de pH ao longo do tempo.

5.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho médio foram realizadas usando um espectrofotômetro de infravermelho médio modelo Nicolet 200-IR e brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram devidamente confeccionadas macerando as amostras juntamente com o KBr seco previamente em estufa (80 °C). As análises foram feitas com seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , 64 *scans* em modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} .

5.2 Análises termogravimétricas (TG/DTA)

A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizada em um aparelho TA Instruments modelo SDT 650, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , faixa de aquecimento de 25 a 1200 e 1500 °C com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A termogravimetria (TG) permite medir variações na massa de uma amostra quando da variação programada de temperatura. Enquanto a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, quando ambos são submetidos à variação de temperatura em um forno; nesse processo é registrada a diferença entre a temperatura da referência e a temperatura da amostra designando o termo diferencial para a técnica.

5.3 Difração de raios-X (DRX)

A difração de Raios-X foi realizada utilizando o equipamento modelo XRD-7000 da Shimadzu com uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Foi utilizado o método de pó para realização desse procedimento. Os dados foram selecionados na faixa de 2θ de 3 ° a 80 ° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 °.

O valor do grau cristalinidade foi obtido pelo cálculo da área com o DRX conforme a Equação 1:

$$\chi_c = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} A c_i}{A_t}$$

Onde:

$A c_i$ = área de todos os picos

A_t = área total

5.4 Fisissorção de nitrogênio (BET e BJH)

As isotermas de adsorção/dessorção dos materiais foram coletadas utilizando o instrumento da marca nova 2200. Para esse procedimento, todas as amostras foram previamente tratadas a 300°C sob vácuo durante 4 horas. Logo após, os materiais foram submetidos as análise adsorção-dessorção física de nitrogênio a -196 °C. Os valores obtidos foram tratados pelos métodos de Braunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (DOS SANTOS, 2017).

5.5 Monitoramento de pH em função do tempo

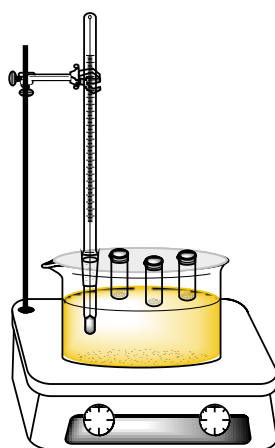
Para a análise de variação de pH foi utilizado um pHmetro Gehaka, com eletrodo de vidro associado ao potenciômetro PG-1800. Os catalisadores, devidamente pesados, foram colocados em solução de ácido clorídrico ou hidróxido de potássio na concentração de 0,005 mol/l, sob agitação constante. A evolução do pH foi medida em função do tempo.

5.6 Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em frascos de vidro tipo *vials* de 4 mL, utilizando 0,016 g de xilose, 2 mL de água deionizada e $1,5 \times 10^{-3}$ g de catalisador sob agitação magnética. Em um sistema constituído por uma chapa de aquecimento com agitador magnético (IKA C-MAG HS 7) e um banho de óleo acoplado a um termômetro digital (IKA ETS-D5) ilustrados na Figura 11.

As reações foram conduzidas a 150 °C em tempos reacionais que variam de 0,5 até 3 horas para todos os catalisadores e até 6 horas para o catalisador misto via Pechini.

Figura 11- Sistema reacional.



Fonte: Autora, 2020

5.7 Identificação de produtos formados

Após as reações a mistura foi filtrada e analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com as especificações: coluna cromatográfica empregada (aço inox 87H MetaCarb), usando a temperatura da coluna: 55 °C, fase móvel (solução de ácido sulfúrico $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$) e o fluxo de $0,700 \text{ mL.min}^{-1}$. Os cromatogramas foram tratados através do software LabSolutions da Shimadzu (LAOPAIBOON et al., 2010; GOUVEIA et al., 2009).

Através de curvas de calibração produzidas foi possível quantificar os produtos reacionais através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), as soluções padrões foram feitas sob as seguintes concentrações: 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm. De acordo com seus tempos de retenção na coluna, foram calibradas as soluções de xilose, lioxose, gliceraldeído, piruvaldeído, glicolaldeído, ácido lático, ácido fórmico, diidroxiacetona, ácido acético, ácido levulínico e furfural.

Após as injeções das amostras, as corridas tiveram duração de 50 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade, utilizando como parâmetro a intensidade dos sinais gerados em cada cromatograma.

A conversão da xilose foi calculada pela razão entre a diferença da concentração da xilose inicial menos a concentração da xilose final e a concentração inicial (Equação 2) (DOGARIS et al., 2009; RODRIGUES et al., 2010).

$$C (\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$C(\%)$ = conversão da xilose;

C_o = concentração inicial da xilose (mol. L^{-1});

C_f = concentração final da xilose (mol. L^{-1}).

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

$$R_i (\%) = \frac{C_i}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$R_i(\%)$ = Rendimento do produto i, por exemplo, i=lixose ou outro produto;

C_i = concentração do produto i em mol.L^{-1} ;

C_o = concentração inicial da xilose.

A seletividade de cada produto solúvel obtido foi identificado e calculado conforma a Equação 4.

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

Onde:

$S_i(\%)$ = Seletividade do produto i;

C_i = concentração final do produto i;

$C_{i1}, C_{i2}, C_{i3}, C_{i4}, C_{i5}$ = concentração dos demais produtos (mol.L^{-1}).

5.8 Nomenclatura dos materiais

Para auxiliar a identificação dos materiais estudados nesse trabalho foram empregadas nomenclaturas para todos os óxidos, apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Identificação dos catalisadores

Catalisador	Nomenclatura
SnO ₂ obtido pelo método de Pechini modificado	Sn100-Pech
MoO ₃ obtido pelo método de Pechini modificado	Mo100-Pech
SnO ₂ /MoO ₃ obtido pelo método de Pechini modificado	SnMo20-Pech
SnO ₂ obtido comercialmente (DOS SANTOS, 2017)	Sn100-Com
MoO ₃ obtido por calcinação (DOS SANTOS, 2017)	Mo100-Calc
SnO ₂ /MoO ₃ obtido pelo método de impregnação úmida (DOS SANTOS, 2017)	SnMo20-Impreg

Fonte: Autora,2021

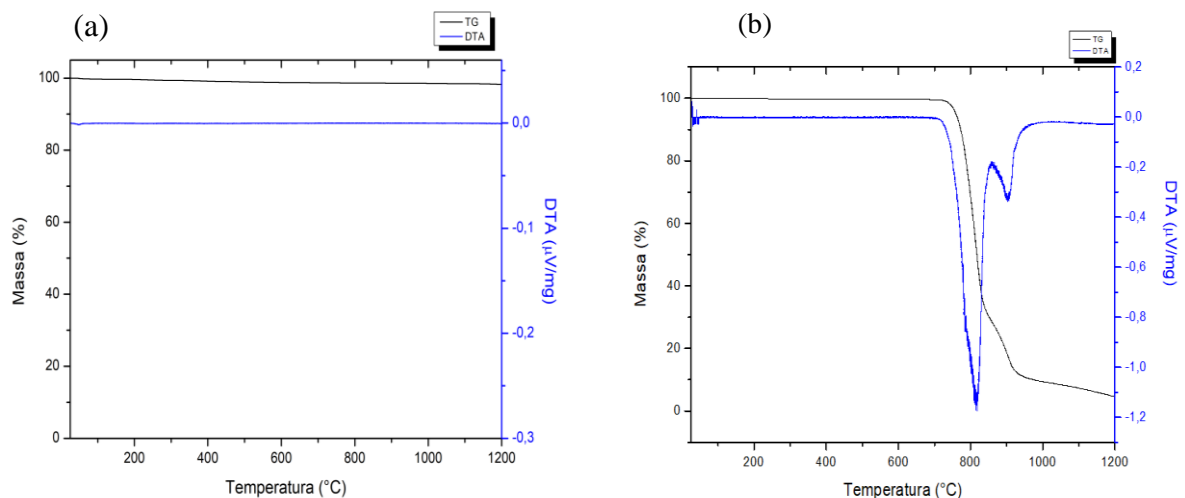
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de avaliar a influência dos métodos de sínteses nas propriedades desses novos materiais, os resultados obtidos para os óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) serão discutidos a seguir, de forma comparativa aos resultados de materiais análogos: o óxido de estanho (SnO_2) obtido comercialmente e utilizado sem passar por tratamento prévio, o óxido de molibdênio obtido através da calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas do precursor heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), e o óxido misto sintetizado pelo método de impregnação por via úmida (DOS SANTOS, 2017).

6.1 Análises termogravimétricas (TG/DTA)

A análise termogravimétrica foi usada com o intuito de investigar a decomposição térmica dos óxidos sintetizados pelo método Pechini modificado, utilizando o glicerol como poliálcool e calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com a análise termogravimétrica da Figura 12 (a), o óxido de estanho (Sn100-Pech) apresentou boa estabilidade térmica sem perda de massa significativa ou eventos térmicos (DOS SANTOS et al., 2020).

Figura 12- Curvas termogravimétricas Pechini (a) Sn100-Pech e (b) Mo100-Pech

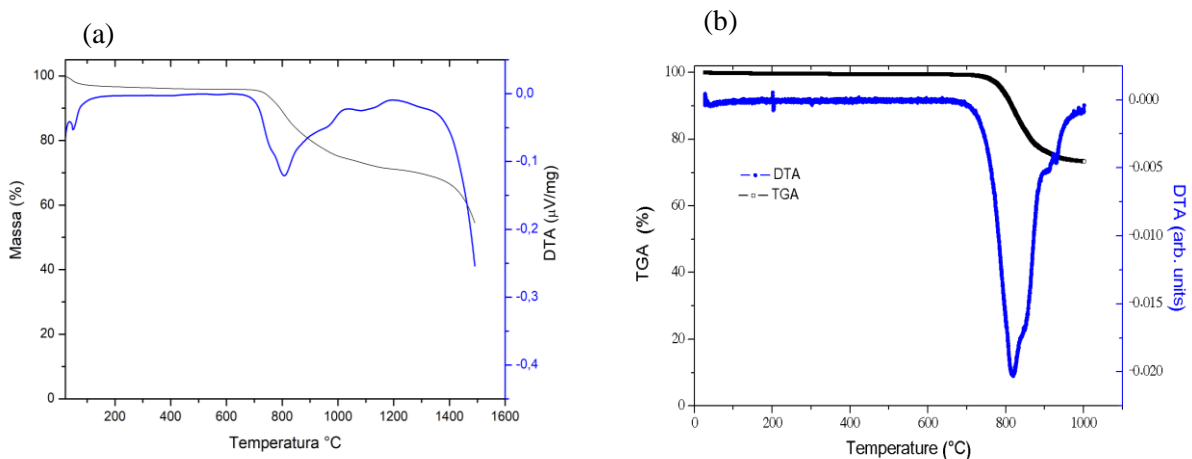


Fonte: Autora, 2020

Observando a Figura 12 (b), a curva termogravimétrica do óxido de molibdênio (Mo100-Pech) exibiu duas perdas de massa, e de acordo com a curva da derivada termogravimétrica (DTA) o material apresentou dois eventos térmicos que se correlacionam.

A primeira perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 800 a 850 °C correspondente à decomposição do óxido de molibdênio (70 %). A segunda (28 %) entre 900 a 940 °C e está relacionada à sublimação do óxido de molibdênio (MoO_3) e das espécies polimolibdatos (ALMEIDA, R. M et al., 2014). Por fim, a queda acentuada a 800 °C indica o final da estabilidade térmica do Mo100-Pech e completa decomposição.

Figura 13- Curva termogravimétrica (a) SnMo20-Pech e (b) via impregnação úmida SnMo25-Impreg



Fonte: Autora, 2021 e Dos Santos, 2017

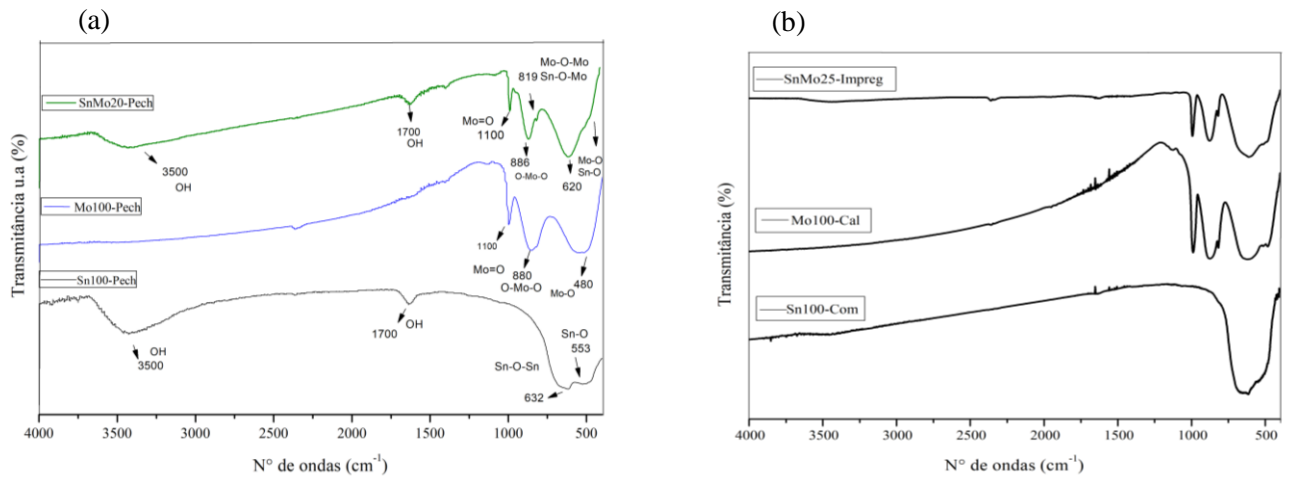
Pelos resultados da Figura 13 (a), para o óxido de misto obtido SnMo20-Pech, se observa na curva termogravimétrica (TG) uma primeira perda de massa de 2 % que pode ser oriunda da presença de moléculas de água, que de acordo com a curva diferencial termogravimétrica (DTA) o evento térmico aconteceu entre 25 a 90 °C.

Também uma segunda zona de perda de massa (que totaliza cerca de 20 %) é observada, de acordo com a curva da derivada termogravimétrica (DTA). Tal evento que ocorreu na faixa de temperatura de 800 até 1500 °C, está relacionado à decomposição do óxido de molibdênio e das espécies polimolibdatos, fato que também é observado no material obtido por impregnação úmida SnMo25-Impreg Figura 13 (b). Porém, a ocorrência desse evento numa faixa mais longa de temperatura sugere que, estruturalmente, o material é diferente daquele obtido por impregnação. A partir desse resultado é possível inferir que o material possui cerca de 20%, expresso em termos de óxido de molibdênio, em sua composição.

6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi usada com o propósito de obter informações sobre os grupos funcionais presentes por meio das vibrações das ligações químicas dos óxidos em estudo.

Figura 14- Espectroscopia na região do infravermelho (a) via método Pechini e (b) Espectroscopia na região do infravermelho segundo Dos Santos, 2017.



Fonte: Autora, 2021 e Dos Santos, 2017

Para os óxidos de estanho (Sn100-Pech) sintetizado e o comercial (Sn100-Com) conforme a Figura 14 observa-se os principais picos de absorção característicos para espectros referentes ao o óxido de estanho (Sn100-Pech e Sn100-Com), as bandas em baixo número de onda próximo de 632 cm^{-1} e 553 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações do oxigênio ligado ao metal, Sn-O-Sn assimétrica e simétrica, respectivamente (ZHANG et al., 2015). Mas no espectro obtido no óxido de estanho Sn100-Pech observa-se uma absorção próximo de 3500 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} relacionado a presença da ligação da O-H, hidroxila no material característico do método de síntese dos precursores poliméricos (LUCENA et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2020).

Para o espectro de FTIR do Mo100-Pech e Mo100-Cal, ambas as sínteses foram detectadas bandas em $480\text{ a }687\text{ cm}^{-1}$, associadas aos alongamentos da ligação do átomo de oxigênio ao molibdênio. As absorções em $880\text{ a }993\text{ cm}^{-1}$ é um indicativo que átomos de oxigênio ligados a unidades de Mo-O-Mo (relacionado à presença de polimolibdatos). E o pico próximo de 1100 cm^{-1} está associado à vibração de Mo=O, modo de alongamento que

especifica a possível formação da fase α - MoO_3 (ortorrômbica) (CHITHAMBARARAJ, A. et al., 2016).

O catalisador misto obtido pelo método dos precursores poliméricos SnMo20 apresentou um sinal deslocado em 620 cm^{-1} associada a vibração da ligação do Sn-O, é notável também a presença de um pequeno sinal próximo de 819 cm^{-1} que pode estar relacionado a modificações na estrutura do óxido que de acordo com Almeida, R. M et al., (2014) essa absorção referencia o estiramento da ligação Mo-O-Mo, visto na estrutura do Mo100-Pech, ou da ligação Mo-O-Sn.

Ademais se observa uma banda a 480 cm^{-1} relacionada à presença da ligação do oxigênio com o molibdênio. Além dessa, as bandas de absorções em 886 e 1100 cm^{-1} estão associadas aos estiramentos das ligações Mo-O-Mo e Mo=O, respectivamente, visto na estrutura do Mo100-Pech. De forma análoga o óxido misto SnMo25 apresentou absorções próximas das citados acima. (DOS SANTOS et al., 2018)

6.3 Difração de raios-X (DRX)

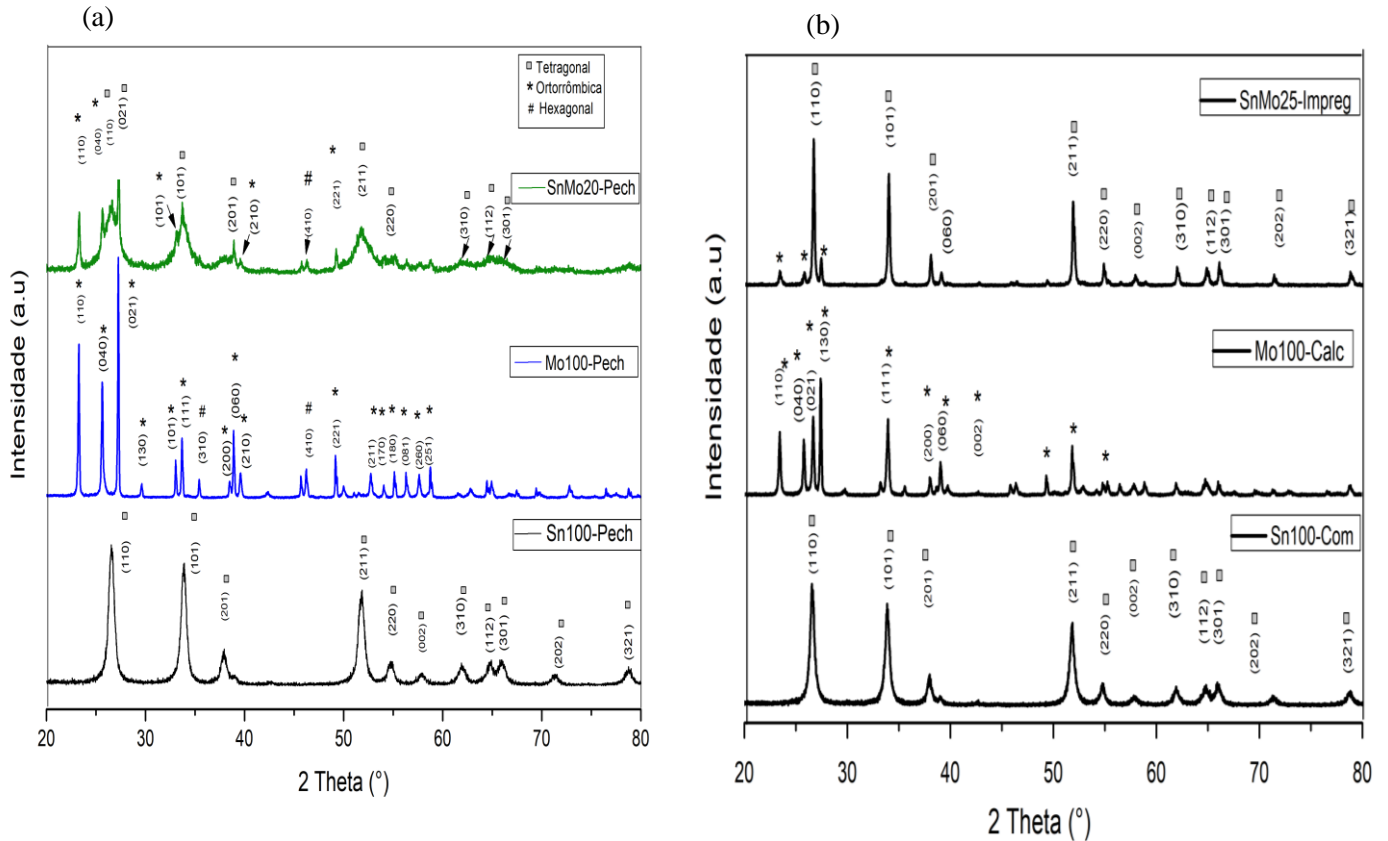
Com o intuito de investigar a estrutura dos óxidos em estudo foi realizada também a técnica de caracterização por meio de difração de raios-X.

Constatam-se nos difratogramas do óxido de estanho (Sn100-Pech) sintetizado e o comercial (Sn100-Com), representados na Figura 15 (a) e (b), picos bem definidos referentes à fase cristalina rutilo tetragonal. Essa observação é confirmada pelos planos cristalinos atribuídos às linhas de reflexão (110), (101), (201), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321) (JCPDS No. 41-1445).

O difratograma do óxido de molibdênio Mo100-Cal na Figura 15 (b) exibiu sinais associados à formação da fase cristalina ortorrômbica, e esse resultado está apoiado nas seguintes linhas de reflexão dos planos cristalinos: (110), (040), (021), (130), (111), (060), (200) e (002) (JCPDS No. 05-0508) (DOS SANTOS, 2017).

Na Figura 15 (a) para o material Mo100-Pech se observa os planos cristalinos da fase ortorrômbica referente aos planos (110), (040), (021), (130), (111), (200), (060), (210), (211), (170), (180), (081), (260), (251) (JCPDS No. 05-0508), e também alguns planos referentes à fase hexagonal tais como (310), (410) (JCPDS No. 00-021-0569), no entanto, a fase ortorrômbica é supostamente majoritária.

Figura 15- Difração de raios-X (a) via método Pechini e (b) Dos Santos 2017



Fonte: Autora, 2021 e Dos Santos, 2017

Esse fato foi também observado em um trabalho recente de Medeiros e colaboradores (2021) que atribuíram à presença dessa fase à temperatura de calcinação utilizada no método de síntese, ocorrendo então uma transição de fase, visto que ocorre a saída de íons amônio (NH_4^+) e moléculas de água (H_2O) da rede cristalina da *h*- MoO_3 .

Para o catalisador misto SnMo25-Impreg (Figura 15 (b)) o difratograma apresentou picos referentes à fase cristalina rutilo tetragonal (JCPDS No. 05-0508). Também houve um sutil deslocamento dos picos para ângulos maiores, que de acordo com Dos Santos (2017), relatando a síntese de catalisadores mistos ($\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$) via impregnação úmida, esse deslocamento para ângulos maiores pode estar relacionado à diferença de raio iônico, devido à substituição de Sn^{4+} ($\sim 0.71 \text{ \AA}$) por Mo^{6+} ($\sim 0.62 \text{ \AA}$) na rede cristalina.

Similarmente para o catalisador misto obtido via Pechini (SnMo20), verifica-se na Figura 15 (a) os planos bem definidos, relacionados ao óxido de estanho, (110), (021), (101), (201), (211), (220), (310), (112), (310). Bem como o alargamento desses sinais referentes à fase rutilo tetragonal presente no Sn100-Pech, apresentando-se então como um material

distinto do catalisador SnMo25 (Figura 15-b). Observam-se também alguns picos do óxido de molibdênio (110), (040), (101), (021), (211) da fase ortorrômbica e um pico relacionado com a fase hexagonal do óxido de molibdênio h-MoO₃ (410). (MEDEIROS A. S. L. et al, 2021; FERNANDES et al., 2015)

Além disso, identifica-se no difratograma do óxido modificado deslocamentos para ângulos maiores dos planos (201) e (211) associados ao óxido de estanho tetragonal, (dados observados com auxílio do programa *HighScore Plus* justamente pelo fato da diferença de raio atômico dos metais em questão. Essa característica sugere que ocorreram distorções na rede cristalina.

Utilizando os difratogramas de DRX foi possível obter informações quanto ao grau de cristalinidade dos óxidos estudados, os resultados estão presentes na Tabela 6

Tabela 6- Grau de cristalinidade

Catalisador	Grau de cristalinidade
Sn100-Pech	48,5 %
Mo100-Pech	74,0 %
SnMo20-Pech	35,0 %
Sn100-Com	74 %
Mo100-Calc	64 %
SnMo25-Impreg	60 %

Fonte: Autora, 2021

Os materiais que tiveram menor grau de cristalinidade foram o Sn100-Pech e o óxido misto SnMo20-Pech, com exceção ao óxido de molibdênio pois nas duas formas de síntese apresentaram maior grau de cristalinidade.

De acordo com a Tabela 6 o SnMo20-Pechi obteve um melhor resultado, esses dados corroboram com os sinais do difratograma pois foi observado alargamento dos sinais, possivelmente esse novo material possui menor tamanho de partícula e mais defeitos na superfície que proporcionaria melhor área superficial do que o SnMo25-Impreg.

6.4 Análise de Fissiorção de N₂ (BET e BJH).

Para adquirir informações texturais a respeito dos óxidos, foi realizada a análise de fissiorção de N₂, que se baseia no processo da absorção e dessorção da molécula de nitrogênio gasoso na superfície do material de estudo. Abaixo temos os dados de área superficial dos óxidos obtidos pelo método Pechini e impregnação úmida, na Tabela 7 respectivamente, calcinados a 550 °C.

Tabela 7- Área superficial, diâmetro e volume de poro.

	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)
Sn100-Pech	59,2	16,5	3,4 x 10 ⁻²
Mo100-Pech	> 5,0*, #	nd	nd
SnMo20-Pech	46,2	3,5	6,5 x 10 ⁻²
Sn100-Com	12,5*	nd	nd
Mo100-Calc	> 5,0*, #	nd	nd
SnMo25-Impreg	9,4*	nd	nd

Nd = não determinado por dificuldades relacionadas à obtenção de isotermas, devido às baixas áreas superficiais; * = determinado pelo método *single point*, # = resultado expresso como > 5,0 em função de limitação e erros do equipamento associados às baixas áreas.

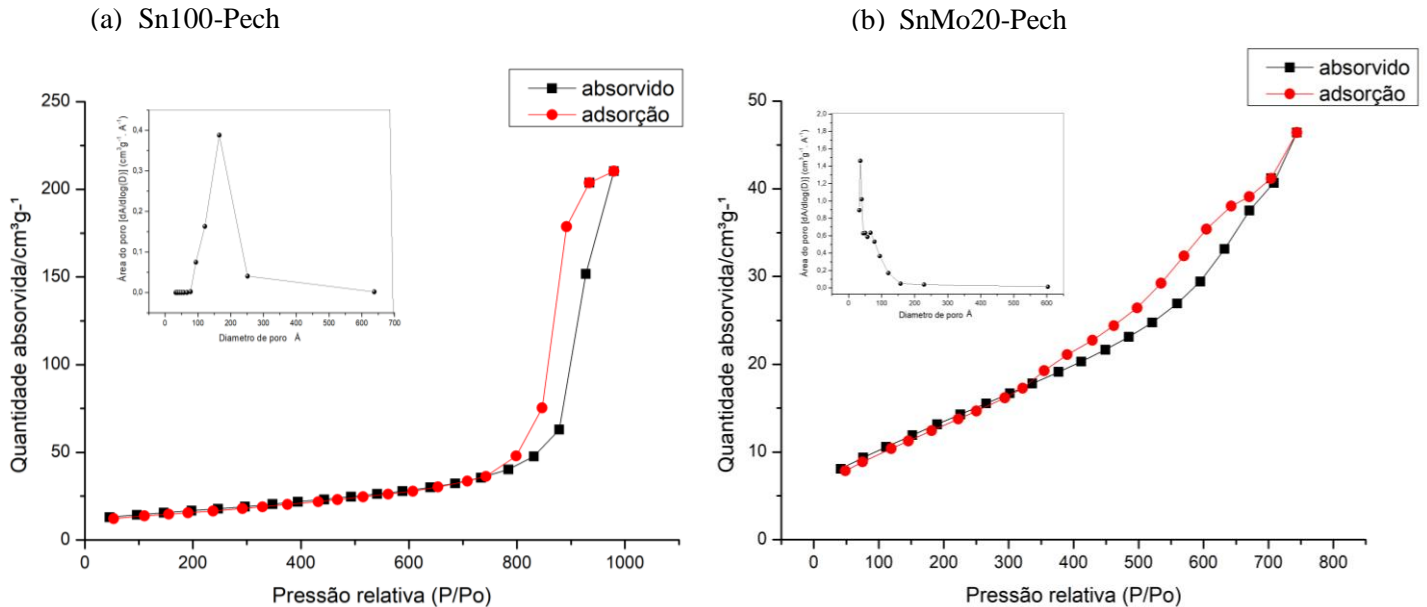
Fonte: Autora, 2021 e Dos Santos, 2017

Não foi possível obter as isotermas das seguintes amostras: Sn100-Com, Mo100-Calc, SnMo25-Impreg e Mo100-Pech. Apenas informações através do método de single-point BET, em que o cálculo de área específica é realizado com apenas um valor coletado. Isso ocorre devido às limitações do equipamento e/ou cálculos matemáticos, e tais limitações são impostas quando se tem um material com características microporosas ou não-porosas de baixa área superficial (ALBURQUERQUE, 2017).

Verificando-se os dados da Tabela 7 acima, para os dados dos óxidos mistos é proposto que a calcinação e a adição de outro óxido tenham causado à contração da rede do óxido de estanho, tornando-se sólidos de menor área superficial. Observa-se que para o

SnMo20-Pech ocorreu uma diminuição na distribuição do diâmetro dos poros, acarretando o consequente aumento do volume (Figura 16 (b) e Tabela 7).

Figura 16- Curva de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ pelo método de Braunauer-Emmett-Teller (BET) e gráficos de distribuição de tamanho de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Para (a) Sn100-Pech e (b) SnMo20-Pech.



Fonte: Autora, 2021

De acordo com a classificação da IUPAC o óxido de estanho Pechini (Sn100-Pech), Figura 16, apresentou uma isoterma do tipo IV, com histerese do tipo H1, característico de um sólido mesoporoso, e o óxido misto SnMo20-Pech gerou uma isoterma do tipo II, com histerese do tipo H1, característico de um sólido que possui mesoporosos associados com microporos, as histereses do tipo H1 representam mesoporos de forma cilíndrica.

Contudo, os resultados obtidos foram promissores, pois de acordo com Dos Santos (2017) dispostos na Tabela 7, visto que o catalisador de maior interesse é o misto (SnMo20) e o mesmo apresentou uma área superficial de $46,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor superior ao do óxido misto obtido pela síntese de impregnação úmida (SnMo25-Impreg) de área superficial de $9,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

De um modo geral, como exceção do óxido de molibdênio, os demais materiais obtidos pelo método de Pechini exibiram maior área superficial do que o óxido de estanho obtido comercialmente e o óxido misto sintetizado por impregnação. Além disso, esses

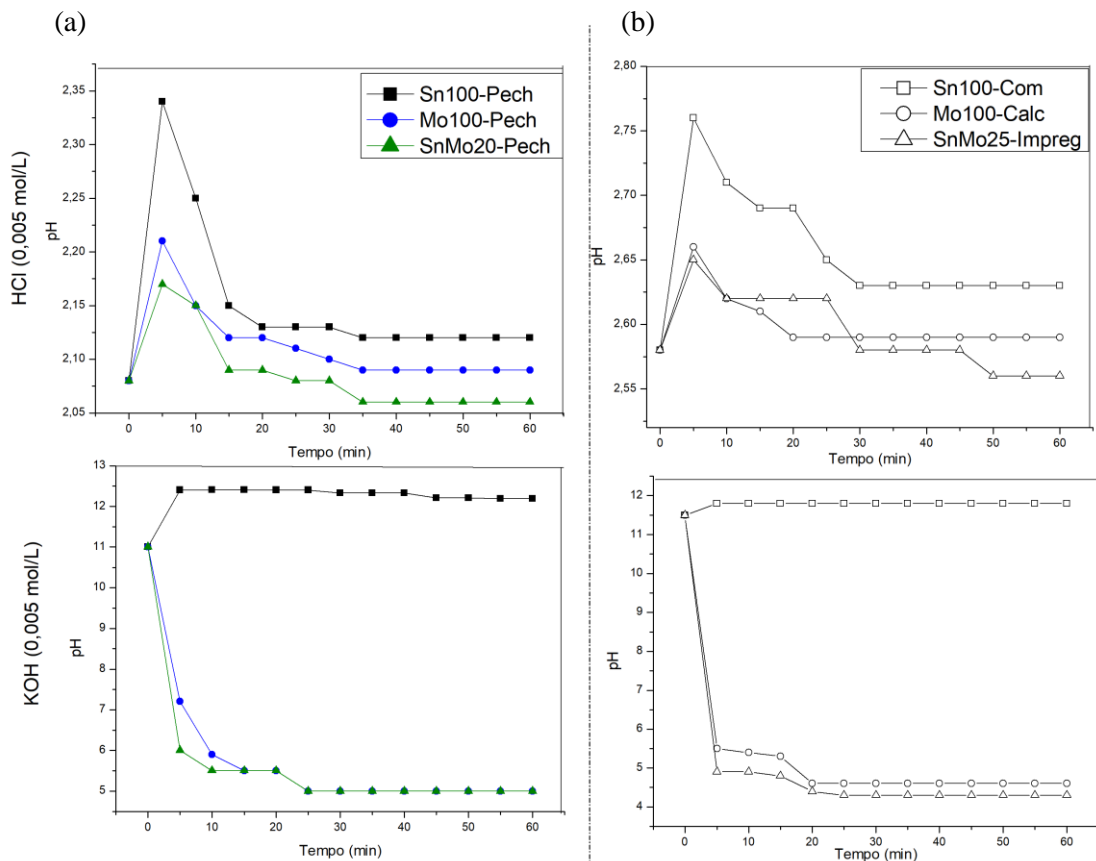
resultados também corroboram com os dados de grau de cristalinidade (Tabela 6) comprovando que o Sn100-Pech e SnMo20-Pech são materiais com características porosas.

Tal comportamento já é esperado, pois durante a síntese ocorre grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e, após o tratamento térmico adequado, a parte orgânica é eliminada, promovendo um material com maior área superficial (DOS SANTOS, 2020). No caso do óxido de molibdênio, devido às baixas áreas superficiais e limitação do método, não se pode tirar conclusões sobre as características texturais (ALBUQUERQUE, A. J. N. 2017).

6.5 Monitoramento de pH em função do tempo

Para examinar a presença de sítios ácidos ou básicos nos catalisadores estudados, foram realizados ensaios na presença de soluções ácidas e básicas observando-se a variação de pH (Potencial Hidrogeniônico) (GOUVÊA, D., et al., 2001; CORRO, G., et al., 2014)

Figura 17- Variação do pH em função do tempo em que (a) Pechini e (b) Dos Santos, 2017



Fonte: Autora, 2021 e Dos Santos, 2017

Na Figura 17 (a) para o óxido Sn100-Pech foi possível observar que na presença da solução de ácida houve alteração de pH indicando o consumo de H_3O^+ da solução, o que pode está associado à presença de sítios básicos na superfície do catalisador. Para o Mo100-Pech e para o catalisador misto constata-se também um aumento de pH nos primeiros tempos de análise. Além disso, com o passar do tempo o catalisador misto (SnMo20-Pech) em contato da solução ácida apresentou pH mais ácido, indicativo que esse material pode conter menos sítios básicos e mais ácidos na superfície, comparativamente aos catalisadores Sn100-Pech e Mo100-Pech, devido a interação de sítios ácidos de Lewis e Bronsted no catalisador misto (GOUVÊA, 2001; RAVARO, L. P. et al., 2010; CORRO et al., 2014).

Observa-se nos resultados relacionados à solução básica que o óxido de estanho Pechini (Sn100-Pech) exibiu um aumento no valor de pH, pelo consumo de espécies OH^- sugerindo que esse material pode apresentar poucos sítios ácidos em sua estrutura como o catalisador comercial (Sn100-Com) (GOUVÊA, 2001).

Para todos os óxidos de molibdênio e mistos é observada uma grande diminuição do pH nos primeiros tempos, relacionada a um grande consumo inicial da solução básica, o que constitui um forte indício de que esses materiais podem apresentar muitos sítios ácidos de Lewis e Bronsted, conforme o esperado (CORRO et al., 2014). Tal fenômeno é mais acentuado para o Mo100-Pech e SnMo20-Pech, sugerindo que o método de síntese induz à formação de mais defeitos na superfície, que são potenciais sítios ácidos.

Levando-se em consideração todos esses aspectos já mencionados, todas as técnicas de caracterizações foram fundamentais para compreender a estrutura química e física dos novos materiais obtidos pela síntese de Pechini, em comparação ao óxido de estanho comercial, o óxido de molibdênio sintetizado via calcinação e o misto obtido por impregnação úmida.

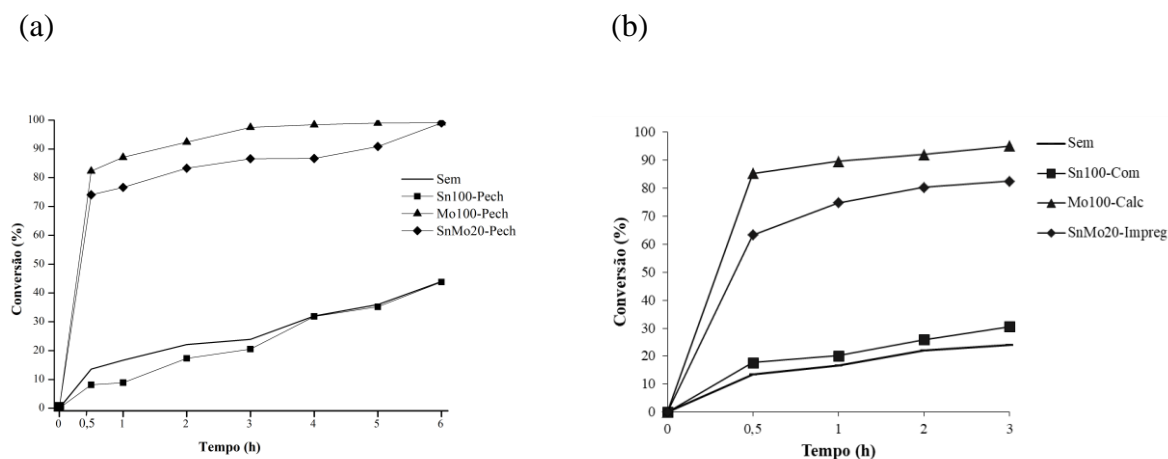
O método de Pechini permitiu a obtenção de materiais com estrutura e propriedades diferentes dos materiais empregados a título de comparação como podem ser visto, principalmente, pelos resultados da análise termogravimétrica, da fisissorção de nitrogênio, do DRX e do monitoramento do pH ao longo do tempo.

6.6 Conversão da Xilose

Após as devidas caracterizações, os catalisadores sintetizados pelo método Pechini adaptado foram avaliados na conversão da xilose. Os resultados serão discutidos comparativamente àqueles obtidos com catalisadores análogos (Dos Santos, 2017), a fim de determinar possíveis relações entre as propriedades e reatividade dos mesmos.

De acordo com o gráfico de conversão de xilose a 150 °C, nos diferentes tempos (Figura 18), nas reações na ausência de catalisador e nas reações na presença do catalisador óxido de estanho (Sn100-Pech e Sn100-Com) constatam-se baixos valores de conversão em relação aos outros catalisadores. É possível destacar também a menor taxa de conversão para o óxido Sn100-Pech, o que corrobora com os resultados encontrados no monitoramento do pH ao longo do tempo, em que esse catalisador pode apresentar menos sítios ácidos.

Figura 18- Conversão da Xilose a 150 °C na ausência de catalisador, empregando Sn100-Pech, Mo100-Pech e SnMo20-Pech (a) e (b) Sn100-Com, Mo100-Calc e SnMo25-Impreg.



Fonte: Autora, 2021

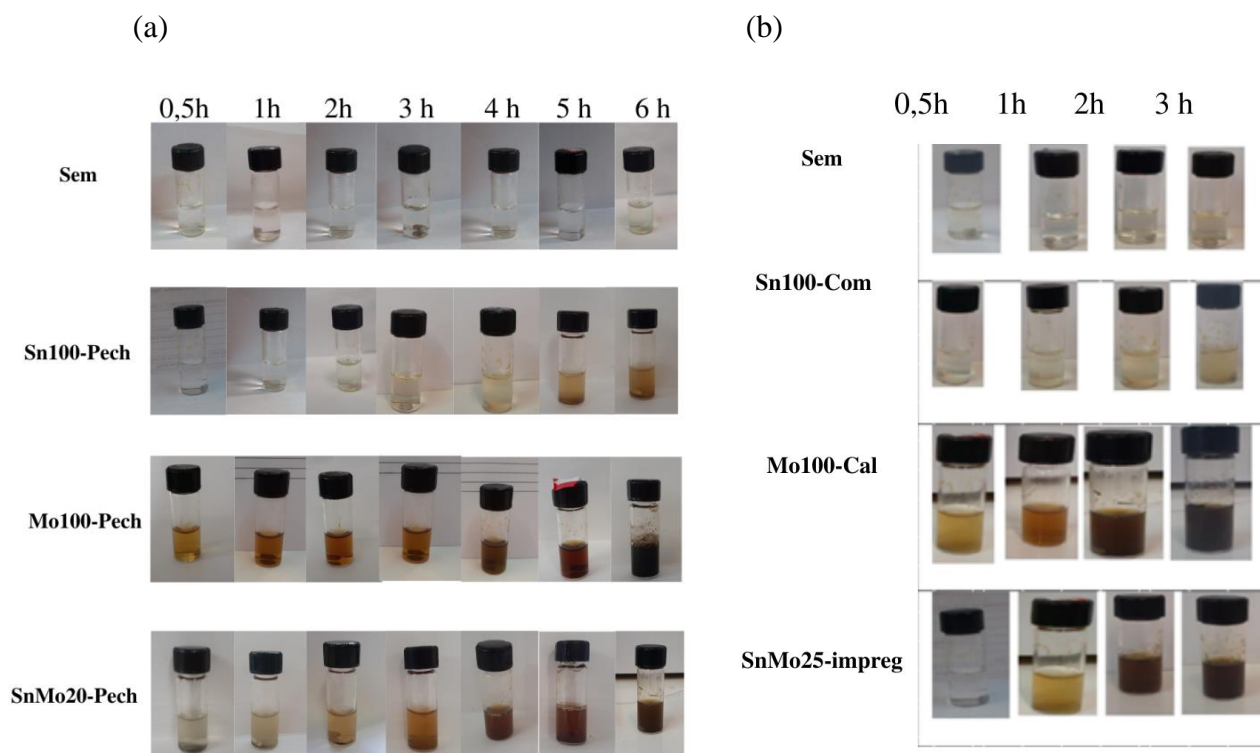
Para os óxidos de molibdênio (Mo100-Pech e Mo100-Calc) observa-se alta atividade catalítica, e em termos de conversão observa-se apenas uma leve tendência a maiores valores para o material obtido por calcinação (Mo100-Calc).

No estudo anterior de Dos Santos et al., 2018 similarmente foram observadas baixas conversões nas reações com a molécula de frutose, empregando o catalisador Sn100-Com, esse resultado foi relacionado aos sítios ácidos mais fracos nesse material. Nas reações com

Mo100-cal houve altas conversões de frutose e maior quantidade de matéria orgânica insolúvel, devido à presença de sítios ácidos fortes. No caso do Mo100-Pech sintetizado via Pechini esse efeito parece menos pronunciado (Figura 19).

Nas reações que envolvem o catalisador misto SnMo20- Pech, percebe-se altas taxas de conversão da xilose, em apenas 3 horas de reação foram observadas 86,6 % de xilose convertida e menor produção de matéria orgânica insolúvel em comparação ao catalisador misto SnMo25-Impreg, para o qual se observou 82,6 % de conversão em 3 horas de reação (Figura 19).

Figura 19- Aspecto visual das reações a 150 °C em que (a) Pechini e (b) Dos Santos, 2017



Fonte: Autora, 2021

Cabe salientar, pelas imagens apresentadas na Figura 19 (a), que para todos os materiais sintetizados via metodologia Pechini, observa-se que houve minimização na formação de material insolúvel ou solúvel que confira coloração à solução reacional. Tal observação está em total consonância com os dados apresentados na Tabela 7 (que serão discutidas a seguir), pois para esses sistemas o teor de material solúvel identificado por cromatografia líquida foi superior ao detectado para os demais sistemas catalíticos (Tabela 8).

O aumento da taxa de conversão para os óxido mistos, em relação ao SnO₂, é devido justamente à modificação com o óxido de molibdênio, pois esse óxido apresenta

características de sítios ácidos o que promovem elevada conversão das moléculas oriundas da biomassa, resultado também encontrado em trabalho recente de Mohebbi e colaboradores (2020), ao investigarem a força e concentração dos sítios ácidos de MoO_3 a 25 % em sílica com conversão de 98 % em reações de transesterificação (MOHEBBI, S. et al., 2020)

De uma maneira geral, tanto o Mo100-Pech assim como o SnMo20-Pech, as conversões observadas foram superiores às obtidas com os catalisadores análogos obtidos por calcinação e impregnação, respectivamente. Tal observação evidencia o impacto das características como maior área superficial, maior acidez e alterações estruturais na reatividade dos materiais.

6.7 Rendimento e Seletividade

Após o estudo da conversão da xilose em presença dos óxidos, os produtos da reação foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência. Para o sistema sem catalisador (Tabela 9) foram identificados e quantificados os seguintes produtos: xilose, gliceraldeído, piruvaldeído, glicolaldeído e furfural. Tanto a conversão da xilose, quanto a formação de produtos, sem que houvesse um catalisador presente está relacionado ao caráter ácido-base da água, e também o efeito da temperatura nesses sistemas, formando o epímero da xilose, seguido da desidratação e ocorreu também o favorecimento da rota retroaldólica (ZHAO, Y. et al., 2021).

Na Tabela 8, em termos de rendimento, nota-se que para o sistema Sn100-Pech, ao longo do tempo reacional, observa-se que houve formação dos seguintes produtos: xilose, piruvaldeído, glicolaldeído, ácido lático, ácido acético e furfural (Tabela 7).

Foram observados melhores rendimentos e seletividades a furfural e glicolaldeído, com esses dados pode-se inferir que a **rota 1** (de epimerização da xilose a xilose identificada como molécula intermediária de desidratação para formação de furfural) e a **rota 2** (retroaldólica com formação de gliceraldeído e piruvaldeído, e de ácido lático) parecem predominar (Tabela 8 e Figura 22). Contudo a reação é majoritariamente seletiva a furfural (**rota 1**), obtendo-se 55 % de seletividade em 3 horas de reação.

É importante destacar que na presença do Sn100-Com (Dos Santos, 2017) a rota predominante foi o epímero da xilose presente na rota **1**, evidenciando que as diferenças estruturais dos óxidos impactam os resultados de rendimento e seletividade.

O óxido de estanho, descrito como um óxido que possui poucos sítios ácidos de Lewis e/ou Bronsted (o que foi confirmado pelos resultados de variação de pH em função do tempo)

conduz a baixa conversão (Figura 18). Porém, os sítios ácidos presentes no material favoreceram a **rota 1 e 2**. (DANON, B. et al., 2014)

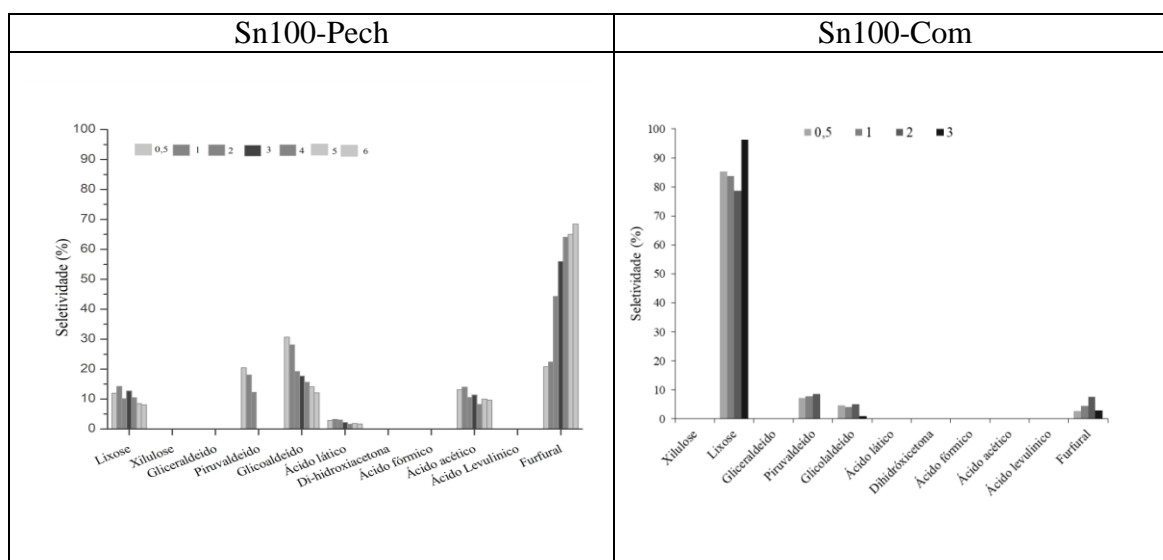
Para as reações utilizando o Mo100-Pech houve a formação dos seguintes produtos: xilose, xilulose, gliceraldeído, glicolaldeído, ácido láctico, ácido acético, ácido levulínico e furfural (Figura 21 e Tabela 8).

Em termos de rendimento observa-se que ao longo do tempo ocorre a diminuição na quantidade de xilose, xilulose e gliceraldeído, com a formação gradativa de furfural, ácido acético, traços de ácido láctico e ácido levulínico. Além disso, têm-se rendimentos maiores que os observados na reação com o óxido de estanho (Sn100-Pech).

Logo, de acordo com esses produtos formados e as rotas propostas na Figura 22 a **rota 1** (epimerização e isomerização da xilose a xilulose e xilulose a xilose, respectivamente em presença de sítios ácidos de Lewis, seguida de desidratação a furfural) e também a **rota 2** (retroaldólica para formação de gliceraldeído e glicolaldeído, seguida da formação de ácido láctico) são as predominantes.

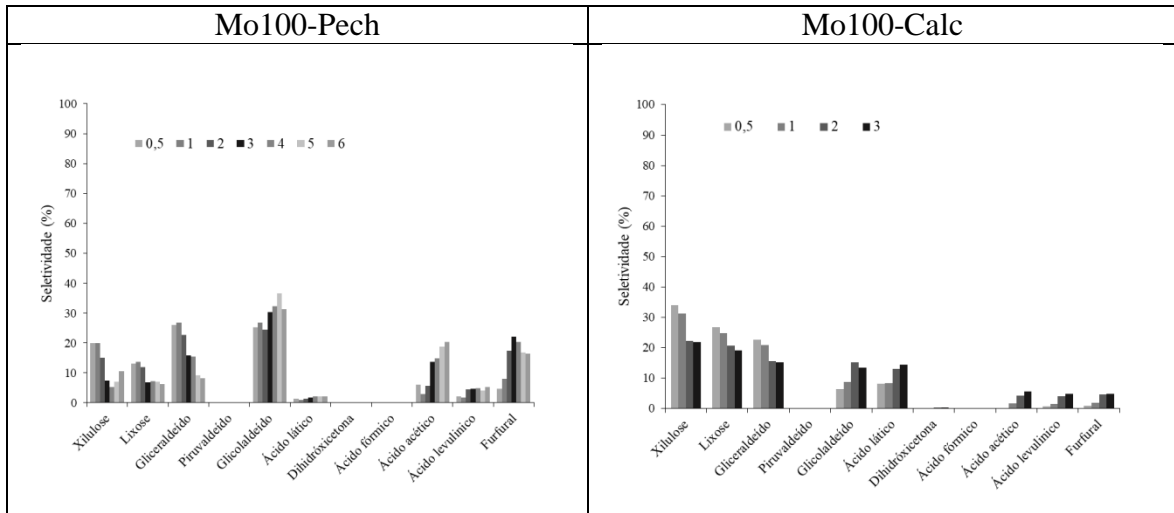
A formação do ácido acético e ácido levulínico, rota **3**, ocorre predominantemente na presença de sítios ácidos de Bronsted, indicando que esses materiais possuem uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis.

Figura 20- Seletividade para Sn100-Pech e Sn100-Com.



Fonte: Autora, 2021

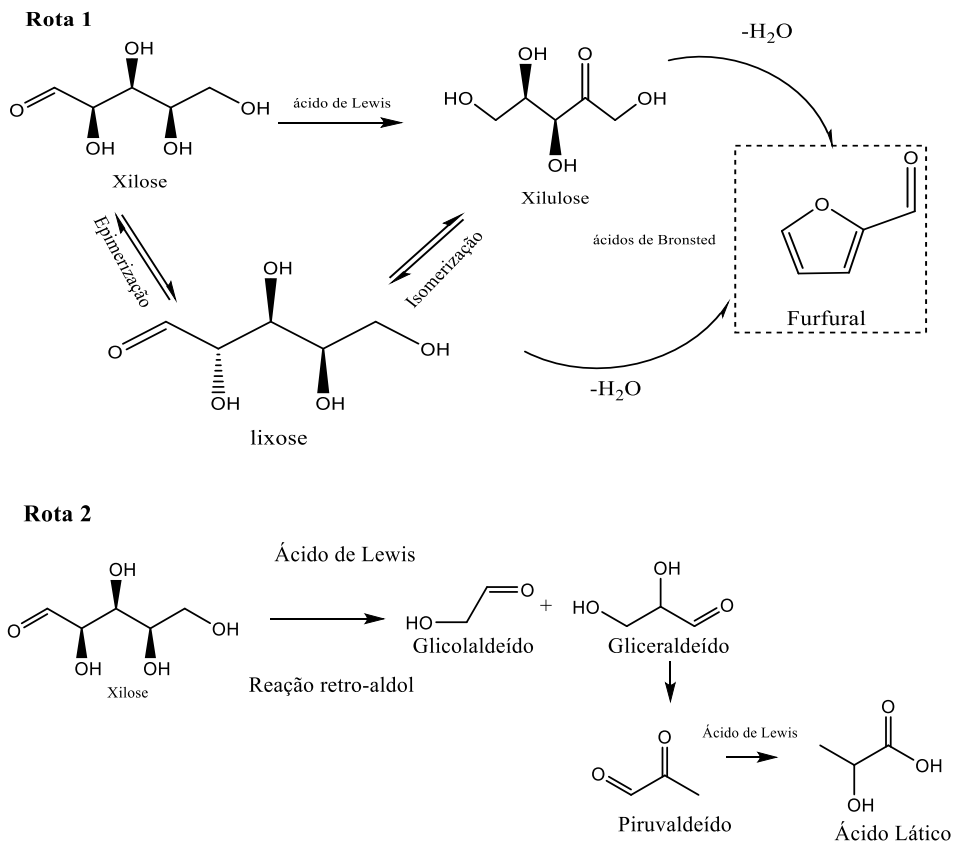
Figura 21- Seletividade para Mo100-Pech e Mo100-Calc

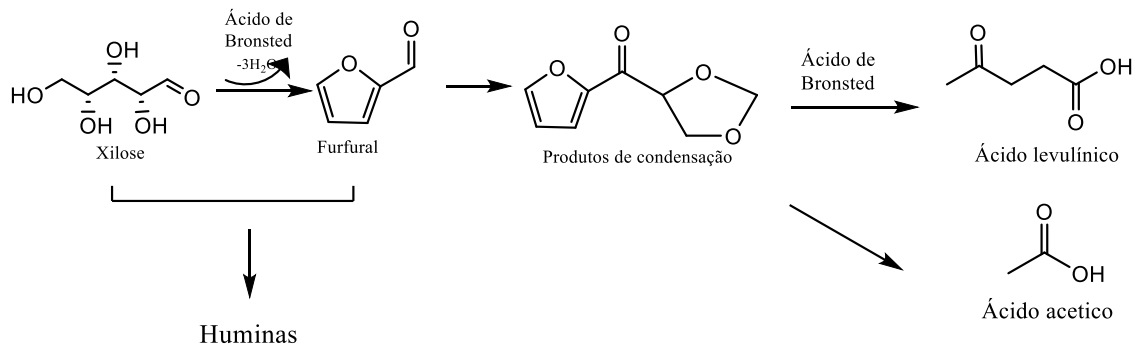


Fonte: Autora, 2021

Cabe salientar que as reações conduzidas na presença do Mo100-Calc foram mais seletivas, comparativamente ao Mo100-Pech, aos produtos intermediários da **rota 1** xilulose e lixose.

Figura 22- Rotas propostas na presença dos sítios ácidos.

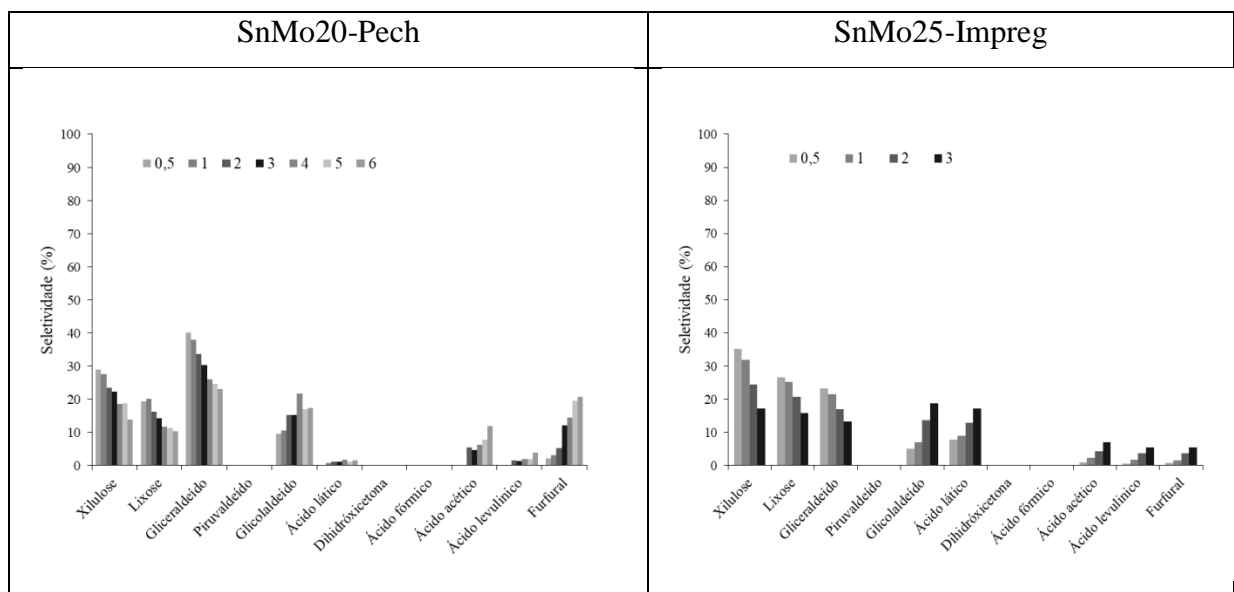


Rota 3

Fonte: Autora, 2021

As características ácidas do material SnMo20-Pech favorecem igualmente a **rota 1** e a **rota 2** (Figura 23). Observa-se a presença dos produtos da **rota 1** (lixose e xilulose produtos de epimerização e isomerização, respectivamente, seguido da formação de furfural), com variação da soma total de 40 a 50%, ao longo da reação. Em relação à **rota 2**, detecta-se seletividade a gliceraldeído, glicolaldeído e ácido láctico (com variação da soma total também de 49,5 a 41,70 % ao longo da reação). Observa-se ácido acético apenas pequenas quantidades de ácido levulínico produtos da **rota 3**.

Figura 23- Seletividade para SnMo20-Pech e SnMo25-Impreg



Fonte: Autora, 2021

Em relação aos resultados obtidos com o catalisador SnMo25-Impreg observa-se que o mesmo apresentou a formação de produtos semelhantes ao SnMo20-Pech (Tabela 9), mas

com maior quantidade de ácido láctico e com baixa seletividade a furfural (Figura 23). Além disso, conforme a Figura 19 (b) esse material produziu uma maior quantidade de matéria orgânica insolúvel. Dessa forma o catalisador SnMo20-Pech obtido pelo método Pechini exibiu resultados promissores, pois a quantidade de furfural observada foi aumentando ao longo do tempo reacional.

A conversão, o rendimento e seletividade apresentaram melhoras significativas com a nova metodologia, o aumento da área superficial promoveu melhores rendimentos aos principais produtos. As conversões de xilose aumentam com a acidez total, no entanto, o rendimento do furfural depende das razões relativas de sítios ácidos de Lewis para Brønsted. Coerentemente os resultados obtidos condizem com relatos da literatura em que os sítios ácidos de Lewis e Brønsted atuam na desidratação da xilose. (WEINGARTEN, R. et al., 2011; RAKNGAM, I. et al. 2021).

Os sítios de Lewis e Brønsted são responsáveis por catalisar a reação de desidratação da xilose para formar furfural (**Rota 1**), bem como a degradação de furfural para formar huminas (**Rota 3**). Rakngam e colaboradores (2021) mencionam que os sítios de Lewis são os principais responsáveis pela diminuição da seletividade do furfural devido à reação entre a xilose e o furfural para formar huminas (**Rota 3**).

Porém os sítios de Lewis também podem diminuir potencialmente a seletividade furfural catalisando a mono-decomposição da xilose durante a reação retroaldólica (**Rota 2**) formando glicolaldeído, piruvaldeído, ácido láctico e gliceraldeído (RAKNGAM, I. et al. 2021).

Entretanto é necessário serem realizadas análises mais sensíveis de acidez para alcançar respostas mais consistentes referentes à força e concentração dos sítios ácidos dos materiais sintetizados por pechini, como a espectroscopia na região do infravermelho médio utilizando piridina.

Tabela 8- Rendimento em produtos solúveis identificados na conversão da xilose a 150 °C (via Pechini).

Catalisador	Tempo(h)	XIL	LIX	GL	PIR	GLI	AL	DHA	AF	AA	ALE	FUR	Conversão (%)	Total identificados
Sn100-Pech	0,5	nd	0,25	nd	0,54	0,65	0,06	nd	nd	0,27	nd	0,43	8,14	2,20
	1	nd	0,29	nd	0,50	0,64	0,06	nd	nd	0,27	nd	0,42	8,88	2,18
	2	nd	0,30	nd	0,43	0,64	0,06	nd	nd	0,27	nd	1,33	17,32	3,03
	3	nd	0,40	nd	nd	0,74	0,07	nd	nd	0,36	nd	1,75	21,54	3,33
	4	nd	0,40	nd	nd	0,85	0,08	nd	nd	0,42	nd	1,80	31,87	3,50
	5	nd	0,33	nd	nd	0,90	0,07	nd	nd	0,41	nd	2,55	35,23	4,26
Mo100-Pech	6	nd	0,32	nd	nd	1,0	0,08	nd	nd	0,44	nd	3,14	43,83	4,98
	0,5	3,83	2,53	5,14	nd	4,84	0,27	nd	nd	0,34	0,40	0,89	82,30	18,28
	1	3,00	2,05	3,91	nd	2,58	0,06	nd	nd	0,43	0,24	1,18	87,05	13,48
	2	1,60	1,26	2,28	nd	2,43	0,13	nd	nd	0,60	0,26	1,83	92,37	10,39
	3	0,63	0,58	1,17	nd	2,60	2,60	nd	nd	0,78	0,27	1,90	97,45	10,46
	4	0,44	0,75	0,81	nd	2,00	0,13	nd	nd	0,90	0,30	1,24	98,40	6,57
	5	0,38	0,37	0,40	nd	1,96	0,11	nd	nd	1,01	0,21	0,90	98,96	5,35
6	0,35	0,35	0,36	nd	0,55	0,11	nd	nd	1,13	0,28	0,85	99,08	3,92	
SnMo20-Pech	0,5	5,41	3,59	7,46	nd	1,80	nd	nd	nd	nd	nd	0,40	74,09	18,66
	1	4,85	3,53	6,70	nd	1,84	0,14	nd	nd	nd	nd	0,56	76,67	17,63
	2	4,61	3,19	6,26	nd	3,02	0,22	nd	nd	1,07	0,29	1,01	83,27	19,70
	3	3,19	2,04	4,14	nd	2,16	0,15	nd	nd	0,66	1,958	1,73	86,57	16,04

4	2,62	1,66	3,43	nd	3,03	0,15	nd	nd	0,87	0,283	2,05	86,67	14,12
5	2,30	1,38	2,77	nd	2,08	0,14	nd	nd	0,94	0,224	2,40	90,86	12,26
6	1,17	0,87	1,72	nd	1,48	0,13	nd	nd	1,01	0,326	1,76	99,01	8,47

Fonte: Autora, 2021

nd = não detectado.

Tabela 9- Rendimento em produtos solúveis identificados na conversão da xilose a 150 °C (Dos Santos 2017).

Catalisador	Tempo (h)	XIL	LIX	GL	PIR	GLI	AL	DHA	AF	AA	ALE	FUR	Conversão (%)	Total identificados
Sem	0.5	nd	1,56	0,06	0,127	0,069	nd	nd	nd	nd	nd	0,00	13,60	1,814
	1	nd	1,04	0,05	0,069	0,033	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	16,70	1,240
	2	nd	0,98	0,06	0,097	0,053	nd	nd	nd	nd	nd	0,09	22,10	1,278
	3	nd	1,06	0,03	0,040	0,037	nd	nd	nd	nd	nd	0,11	23,90	1,274
	4	nd	nd	nd	0,32	0,55	nd	nd	nd	nd	nd	1,07	24,50	1,94
	5	nd	nd	nd	nd	0,55	0,07	nd	nd	0,25	nd	1,03	25,33	1,90
Sn100-Com	0.5	nd	1,23	0,000	0,105	0,068	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	17,70	1,442
	1	nd	1,53	0,000	0,143	0,075	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	20,20	1,831
	2	nd	1,33	0,000	0,144	0,086	nd	nd	nd	nd	nd	0,13	25,90	1,689
	3	nd	1,64	0,000	0,000	0,015	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	30,60	1,699
Mo100-Calc	0.5	2,02	1,59	1,35	0,00	0,38	0,49	0,01	nd	0,00	0,04	0,06	85,30	5,95
	1	1,40	1,11	0,94	0,00	0,39	0,38	0,01	nd	0,08	0,07	0,09	89,70	4,48
	2	0,67	0,62	0,47	0,00	0,46	0,39	0,01	nd	0,13	0,12	0,14	92,10	3,00
	3	0,62	0,54	0,43	0,00	0,38	0,41	0,01	nd	0,16	0,14	0,14	95,10	2,83
SnMo25-Impreg	0.5	2,34	177	1,54	0,00	0,33	0,52	nd	nd	0,06	0,04	0,05	63,40	6,64
	1	1,71	1,35	1,15	0,00	0,38	0,48	nd	nd	0,12	0,09	0,08	74,80	5,35
	2	0,80	0,68	0,56	0,00	0,45	0,42	nd	nd	0,14	0,12	0,12	80,40	3,28
	3	0,47	0,43	0,36	0,00	0,51	0,47	nd	nd	0,19	0,15	0,15	82,60	2,73

Fonte: Autora, 2021

nd = não detectado

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

As caracterizações químicas e físicas dos óxidos obtidos pelo método precursores poliméricos (Pechini), utilizando o glicerol como poliálcool, conduziram a determinação de algumas diferenças em relação aos materiais análogos de Dos Santos, 2017. Em termos estruturais foi possível obter os óxidos puros sem nenhuma fase adicional e os mistos exibiram diferenças quanto ao grau de cristalinidade e composição de fases. O óxido misto obtido via Pechini apresentou um difratograma diferenciado com alargamento de picos, comparado ao análogo obtido via impregnação úmida. Além disso, óxido puro e o misto (via Pechini) apresentaram menor grau de cristalinidade. Corroborando com esses resultados, esses óxidos apresentaram maior área superficial com formação de isothermas características de materiais mesoporosos, com o SnMo20-Pech apresentando uma área superficial de $46,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja, o método influenciou diretamente na formação de catalisador com melhor característica textural.

Já em relação ao comportamento ácido-base, avaliado em termos de variação de pH, quando catalisadores puros foram colocados em contato com soluções ácida ou básica, os resultados foram similares. O óxido misto SnMo20-Pech apresentou variações de pH análogas ao SnMo25-Impreg, o que pode sugerir que eles catalisadores possuem sítios ácidos de Lewis e Bronsted semelhantes.

Quanto à conversão, rendimento e seletividade observou-se que os resultados foram promissores. O Sn100-Pech foi bastante seletivo a furfural, porém apresentou baixas conversões. O Mo100-Pech e o SnMo20-Pech apresentaram altas conversões, e visualmente foi formada menor quantidade de matéria orgânica (huminas) quando comparados aos catalisadores de Dos Santos (2017) o Mo100-Cal e SnMo25-Impreg.

O SnMo20-Pech também foi mais seletivo a gliceraldeído e furfural quando comparado ao misto via impregnação úmida. Logo, pressupõe-se que o fator crucial para a melhora desses resultados foi a rota de síntese escolhida, pois proporcionou aumento da área superficial, tornando o material mais homogêneo superficialmente devido a melhor distribuição dos cátions metálicos, além do incremento do molibdênio que proporcionou diversidade e sinergismo entre os sítios ácidos.

Dessa forma esses catalisadores possuem potencial para ser empregado em conversões da xilose em solução aquosa sem o uso de solventes orgânicos, com

possibilidade de reuso, seguindo os princípios da química verde, com o intuito de se obter insumos químicos valiosos de interesse da biorrefinaria e indústria, tais como gliceraldeído (molécula plataforma na produção produtos cosméticos e farmacêuticos), ácido láctico (empregado fabricação de pet biodegradável), e o furfural (um dos blocos de construção mais estudados da atualidade devido a sua ampla utilidade na obtenção de solventes, resinas, pesticidas, potenciais aditivos verdes e biocombustíveis).

Perspectivas:

- Realizar a análise de espectroscopia na região do infravermelho utilizando a piridina como molécula sonda para avaliar a força ácida dos catalisadores.
- Realizar teste de reuso e lixiviação.
- Realizar variação na porcentagem de molibdênio para quantidades menores, para averiguar a modulação ácida em termos de seletividade.
- Realizar a síntese via Pechini do óxido de estanho seguida de impregnação húmida com o MoO_3

REFERENCIAS

ABDELAZIZ, O. Y. et al. Biological valorization of low molecular weight lignin. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 8, p. 1318–1346, dez. 2016.

AGIRREZABAL-TELLERIA, I. et al. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N₂ stripping. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 7, p. 1402–1406, jul. 2013.

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; HOLANDA, M. R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691-698, 2011.

ALMEIDA, R. M. et al. Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v.46, p.179-182, fev. 2014.

ANASTAS, P.T; WARNER, J. C. Theory and practice, Green Chemistry, **Oxford University Press**, New Youk, USA, 1998.

ANTUNES, M. M. et al. Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. **Catalysis Today**, Catalysis for Biorefineries. v. 195, n. 1, p. 127–135, 15 nov. 2012.

ALBUQUERQUE, A. J. N. Conversão da celulose e glucose em presença de catalisadores sólidos ácidos a base de MoO₃/TiO₂ em insumos químicos, 2017. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL.

BARROS DOS SANTOS, J. et al. Fructose conversion in the presence of Sn(iv) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p. 90952–90959, 2015.

BASTOS, V. D. Etanol, Alcooquímica e Biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, (2007).

BHAT, S. N. et al. Hydrochloric acid-catalyzed coproduction of furfural and 5-(Chloromethyl)furfural assisted by a phase transfer catalyst. **Carbohydrate Research**, v. 496, p. 108105, out. 2020.

BHAUMIK, P.; KANE, T.; DHEPE, P. L. Silica and zirconia supported tungsten, molybdenum and gallium oxide catalysts for the synthesis of furfural. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 2904, 16 jun. 2014.

CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, set. 2017.

CHERNOVA, N. A. et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2526, 2009.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v.51, p. 1412-1421, 2010.

CHITHAMBARARAJ, A.; RAJESWARI YOGAMALAR, N.; BOSE, A. C. Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 4, p. 1984–1995, 6 abr. 2016.

CHOUDHARY, V. et al. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media, **ACS catalysis**, v. 12, p. 1724-1728, 2011.

CHIEREGATO, A.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CAVANI, F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 301/302, p. 3-23, 2015.

DA SILVA, C. M. S. et al. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p.2426–2432, fev. 2018.

DALVAND, K. et al. Economics of biofuels: Market potential of furfural and its derivatives. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 56–63, ago. 2018.

DANON, B.; MARCOTULLIO, G.; DE JONG, W. Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. **Green Chem.**, v. 16, n. 1, p. 39–54, 2014.

DONG, W. et al. Selective Chemical Conversion of Sugars in Aqueous Solutions without Alkali to Lactic Acid Over a Zn-Sn-Beta Lewis Acid-Base Catalyst. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 26713, jul. 2016.

DOS SANTOS, T. V. Avaliação dos catalisadores SnO₂, MoO₃ e SnO₂/MoO₃ na conversão da frutose. 2017.Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL.

DOS SANTOS, T. V. et al. Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, ago. 2018.

DOS SANTOS, T. V. 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**, 23 jul. 2020.

DULIE, N. W.; WOLDEYES, B.; DEMSASH, H. D. Synthesis of lignin-carbohydrate complex-based catalyst from Eragrostis tef straw and its catalytic performance in xylose dehydration to furfural. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 171, p. 10–16, fev. 2021.

EL ROZ, A. et al. Glycerol to Glyceraldehyde Oxidation Reaction Over Pt-Based Catalysts Under Base-Free Conditions. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 156, 27 mar. 2019.

ERSHOVA, O. et al. The role of xylulose as an intermediate in xylose conversion to furfural: insights via experiments and kinetic modelling. **RSC Advances**, v.5, p. 66727-66737, 2015.

FAVEERE, W. et al. Glycolaldehyde as a Bio-Based C₂ Platform Chemical: Catalytic Reductive Amination of Vicinal Hydroxyl Aldehydes. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 1, p. 391–404, 3 jan. 2020.

FAVEERE, W. H. et al. Toward Replacing Ethylene Oxide in a Sustainable World: Glycolaldehyde as a Bio-Based C₂ Platform Molecule. **Angewandte Chemie**, v. 133, n. 22, p. 12312–12331, 25 maio 2021.

FERNANDES, C. I. et al. Highly selective and recyclable MoO₃ nanoparticles in epoxidation catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 344–350, set. 2015.

GIRISUTA, B. et al. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 61–70, fev. 2013.

GIRISUTA, B. et al. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, v.271, p.61-70, 2013.

GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Influence of acid-basic characteristic of Al₂O₃ or SnO₂ surfaces on the stability of ceramic suspensions with commercial dispersants. **Cerâmica**, 47, 51-56, 2001.

GRAND VIEW RESEARCH, Furfural Market Size, Share & Trends Analysis Report By Process, By Raw Material (Corncob, Sugarcane Bagasse), By Application (Furfuryl Alcohol, Solvent), By End-use (Pharmaceutical, Refineries), And Segment Forecasts, 2020 – 2027, p. 110, 2020, Report ID: 978-1-68038-301-0.

HOUGHTON, R. A. Biomass. In: JØRGENSEN, S. E.; FATH, B. D. (Eds.). **Encyclopedia of Ecology**. Oxford: Academic Press, 2008. p. 448–453.

HRICOVINIOVA ZUZANA, Xylans are a valuable alternative resource: Production of D-xylose, D-lyxose and furfural under microwave irradiation, **Carbohydrate Polymers**, v.98, p.1416-1421, 2013.

HU, B. et al. Mechanism insight into the fast pyrolysis of xylose, xylobiose and xylan by combined theoretical and experimental approaches. **Combustion and Flame**, v. 206, p. 177–188, ago. 2019.

ITIKA, K. et al. Synchronized dehydrogenation-hydrogenation reactions over partially reduced MoO₂ based catalyst for simultaneous synthesis of styrene and aniline. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 27–30, fev. 2017.

KOSRI, C. et al. Selective conversion of xylose to lactic acid over metal-based Lewis acid supported on γ -Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, p. S0920586120302704, maio 2020.

KWON, H.-J. et al. Substrate specificity of a recombinant d-lyxose isomerase from *Providencia stuartii* for monosaccharides. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 110, n. 1, p. 26–31, jul. 2010.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 24, n. 19, p. 195503, maio. 2012.

LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110172, mar. 2021.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, jan. 2003.

LI, X.; JIA, P.; WANG, T. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C 4 and C 5 Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7621–7640, 4 nov. 2016.

LIU, Y. et al. Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p.110716, 2021.

LOBRY DE BRUYN, C. A.; ALBERDA VAN EKENSTEIN, W. Action des alcalis sur les sucres. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas Journal of the Royal Netherlands Chemical Society**, vol. 14, n. 7, p. 203–216, 1895.

LUO, Y. et al. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14–24, 2019.

MANJUNATHAN, P.; SHANBHAG, G. V. Application of tin oxide-based materials in catalysis. In: **Tin Oxide Materials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 519–553.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, **Bioresource Technology**, v.85,p.37-46, 2002.

MEDEIROS A. S. L., S.; FARIAS F. F. , A.; DOS SANTOS M. G., I. Synthesis of Molybdenum Trioxide with Different Structures and Microstructures by the Modified Pechini Method: A New Methodological Approach. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 2, p. 494–508, 2021.

MISHRA, R. K. et al. Selective production of furfural from the dehydration of xylose using Zn doped CuO catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 56, p. 55–62, set. 2019.

MOHEBBI, S.; ROSTAMIZADEH, M.; KAHFOROUSHAN, D. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, abr. 2020.

MÖLLER, M.; SCHRÖDER, U. Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses. **RSC Advances**, v. 3, n. 44, p. 22253–22260, 21 out. 2013.

NIE, Y. et al. Efficient Synthesis of Furfural from Biomass Using SnCl₄ as Catalyst in Ionic Liquid. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 594, 7 fev. 2019.

- NIMLOS, M. R.; QIAN, X.; DAVIS, M.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Energetics of Xylose Decomposition as Determined Using Quantum Mechanical Models. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p.11824-11838, 2006.
- NOBREGA, M. M. et al. Glycerol with different purity grades derived from biodiesel: Effect on the mechanical and viscoelastic properties of biodegradable strands and films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 8, p. 2220–2222, 1 dez. 2012.
- OHLWEILER, O, A.; Química Inorgânica, 1.ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
- ORLANDI, M. O. Tin oxide materials. In: Tin Oxide Materials. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 1–9. oxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, p. 79-94, 2005.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Patent U.S. n. 3.330.697, 1967.
- PENG, F.; PENG P.; XU, F.; SUN, R.C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses, **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 879-903, 2012
- PHOLJAROEN, B. et al. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826–832, nov. 2013.
- PRADO, G. S. A. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 1, p. 738-744, 2003.
- QUINELATO, A. L. et al., Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method. **Applied Organometallic Chemistry**, v.13, p. 501-507, july. 1999.
- RAFIQUL, I.S.M., SAKINAH, A.M., Design of process parameters for the production of xylose from wood swdust. **Chemical Engineering Research and Design**, v.90, p.1307-1312, 2012.
- RAMANA, C. V. et al. Structure and chemical properties of molybdenum oxide thin films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 25, n. 4, p. 1166–1171, jul. 2007.
- RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, p.1242-1254, 2011.
- ROMANO, P. N., Seleção de catalisadores para a hidrogenação seletiva de furfural a produtos verdes de interesse, sob aquecimento convencional e assistido por micro-ondas, 2017. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2017.
- RUSSO, P. A. et al. Microwave-assisted coating of carbon nanostructures with titanium dioxide for the catalytic dehydration of d-xylose into furfural. **RSC Advances**, v. 3, n. 8, p. 2595, 2013.

RUSSO, P. A. et al. Microwave-assisted coating of carbon nanostructures with titanium dioxide for the catalytic dehydration of d-xylose into furfural. **RSC Advances**, v. 3, n. 8, p. 2595, 2013.

SALES, H. B. et al. Development of Sustainable Heterogeneous Catalysts for the Photocatalytic Treatment of Effluents. **Sustainability**, v. 12, n. 18, p. 7393, jan. 2020.

SANZ SHARLEY, D. D.; WILLIAMS, J. M. J. Acetic acid as a catalyst for the N-acylation of amines using esters as the acyl source. **Chemical Communications**, v. 53, n. 12, p. 2020–2023, 2017.

SCHNEIDER, L. et al. Efficiency of acetic acid and formic acid as a catalyst in catalytical and mechanocatalytical pretreatment of barley straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 134–142, ago. 2016.

SHELDON, R. A. E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. **Chemical Communications**, v. 0, p. 3352–3365. 2008.

SILVA, C. A. A. et al. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 454–465, set. 2018.

SUZUKI, T. et al. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1–2, p. 117–124, nov. 2011.

TAVERA RUIZ, C. P.; DUMEIGNIL, F.; CAPRON, M. Catalytic Production of Glycolic Acid from Glycerol Oxidation: An Optimization Using Response Surface Methodology. **Catalysts**, v. 11, n. 2, p. 257, 15 fev. 2021.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, dez. 2001.

TENÓRIO, N. V. N. **Síntese de catalisadores pelo método Pechini utilizando glicerol como agente quelante para a decomposição catalítica do metano**. 2019. 110 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018

VÉDRINE, J.C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 341, nov. 2017.

VENKATESH, K. R. et al. Sulfated Metal Oxides and Related Solid Acids: Comparison of Protonic Acid Strengths. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 5, p. 888–893, 1 set. 1995.

VIEIRA, J. L. et al. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. **Catalysis Today**, SI: Catalysis:Academy & Industry. v. 344, p. 92–101, 15 mar. 2020.

WACHS, I. E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 79–94, fev. 2005.

WERPY, T.; , PETERSEN G.; ,ADEN, A.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J; MANHEIM, A. Top value added chemicals from biomass. Vol. 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, **Department of Energy**, Washington, DC (2004).

YAMAKAWA, C. K.; QUIN, F.; MUSSATTO, S., Advances and opportunities in biomass conversion technologies and biorefineries for the development of a bio-based economy, **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 54–60, 2018.

ZAKHAROVA, G.S.; TÄSCHNER, C.; VOLKOV, V. L.; HELLMANN, I.; KLINGELER, R.; LEONHARDT, A.; BÜCHNER, B. MoO_{3-δ} nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. **Solid State Sciences**, v.9, p. 1028-1032, 2007.

ZHANG, Y. et al. Two-Step Grain-Growth Kinetics of Sub-7 nm SnO₂ Nanocrystal under Hydrothermal Condition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 33, p. 19505–19512, 20 ago. 2015.

ZHAO, Y. et al. A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110706, abr. 2021