

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

EVELLYN PATRÍCIA SANTOS DA SILVA

**ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EMPREGANDO CATALISADORES
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS EM MEIO AQUOSO**

MACEIÓ

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

EVELLYN PATRÍCIA SANTOS DA SILVA

**ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EMPREGANDO CATALISADORES
HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Coorientadora: MSc. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins

MACEIÓ
2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA

ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EMPREGANDO CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS EM MEIO AQUOSO

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Aprovado em: ___/___/___

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Universidade Federal de Alagoas
(Orientadora)

Ma. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins, Universidade Federal de Alagoas
(Coorientadora)

Prof.^a Dr.^a Valéria Rodrigues dos Santos Malta, Universidade Federal de Alagoas
(Examinadora Interna)

Prof.^a Dr.^a Jhosianna Patrícia Vilela da Silva Costa,
Secretária de Estado da Educação de Alagoas
(Examinadora Externa)



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 28/12/2018

2. Aluno / matrícula: Evellyn Patricia Santos da Silva

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:

Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Thathiane Verissimo dos Santos Martins

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Simoni M. Plentz Meneghetti	(Presidente)	Nota: 10,0
Thathiane V. dos S. Martins	(1º avaliador)	Nota: 10,0
Valéria B. dos S. Malta	(2º avaliador)	Nota: 10,0
Jhosiana P.V. da Silva Costa	(3º avaliador)	Nota: 10,0

5. Título do Trabalho: Isomenização da glicose empregando catalisadores homogêneos e heterogêneos em meio aquoso.

6. Local: Sala de reuniões, IQB

7. Apresentação: Horário início: 9:30 Horário final: 10:00
Arguição: Horário início: 10:01 Horário final:

8. Nota final: 10,0 (dez)

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

A candidata cumpriu todos os requisitos necessários para apresentação/elaboração do TCC, superando as expectativas, razão da atribuição de nota máxima.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 30 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 30 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 28 de dezembro de 2018

Presidente: Silvina Nepeski
1º Avaliador: Teotônio Veríssimo dos Santos Martins
2º Avaliador: Roberto Leite
3º Avaliador: Leonorina Patrícia Silela da Silva Costa
Candidato: Evelllyn Patrícia Santos da Silva

Com amor, dedico aos meus pais Antonio e Elianai e a minha irmã Emily.

AGRADECIMENTOS

A Deus porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém. (Romanos 11.36);

Aos meus pais Antonio e Elianai e a minha irmã Emilly pela paciência, compreensão, suporte e acima de tudo amor;

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti, por ter me acolhido e depositado confiança em mim para desenvolvimento da pesquisa em um curto tempo. Uma professora muito profissional que me fez despertar o interesse pela Biomassa e pela Catálise, estarei com a senhora novamente no mestrado;

Ao Prof. Dr. Mário Meneghetti pela disponibilidade do laboratório para realização das reações, análises e por sua solicitude;

A minha coorientadora MSc. Thatiane Veríssimo, não tenho palavras para agradecer por toda sua ajuda e atenção;

A Cruzada Estudantil e Profissional para Cristo (Cru Campus) por todas as orações, momentos de comunhão e amparo no ambiente universitário, vocês foram muito importantes para mim;

Ao Grupo de Apologética Cristã Estudantil (GrACE) e ao Núcleo de Estudos Reformados (NER) pelos ensinamentos, serviços prestados ao Reino e as amizades que pude firmar em defesa da fé cristã;

Ao Grupo de Estudos Conservadores (GEC) e o Grupo A Utopia que me fizeram acordar para os verdadeiros ideais e valores filosóficos e políticos, aqueles que vão de encontro a hegemonia, me tornei crítica, percebi que não estava sozinha e fiz muitos amigos que quero levá-los para sempre comigo;

Aos meus colegas do laboratório GCaR pela ajuda na injeção das amostras e manuseio do HPLC: Dhara Pryston, Débora Olímpio, Cristian Giertyas, Débora Soares e Jailton Alves;

Aos meus colegas de curso, em especial Ayrila Camilo, Ilana Carneiro e Douglas Rozendo, os demais não citarei para não esquecer, mas os verdadeiros amigos sei quem são. Obrigada por todas as dúvidas esclarecidas, choros, alegrias, aprovações, resenhas e conselhos;

Meu muito obrigada à Bianca Vasconcelos, Igor Bispo, Joaquim Gomes, Rodrigo Lins, Wanderson Melo, Thiago Souza, Lucas Santos, Sannyele Alcântara e Eudes Ferreira pela lealdade, apoio moral e espiritual.

Aos meus familiares pela torcida e aos professores da UFAL que contribuíram para minha formação, especialmente ao Prof. Dr. Daniel Thiele (in memoriam) e as professoras que aceitaram participar da minha banca examinadora.

“Química sem catálise é como uma espada sem controle, uma lâmpada que não ilumina ou um sino que não tine.”

Paul Alwin Mittasch (1869-1953)

RESUMO

A biomassa tornou-se um importante objeto de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias na tentativa de reduzir nossa dependência em relação aos combustíveis fósseis. O crescente interesse em convertê-la em insumos químicos de maneira sustentável, juntamente com os princípios da química verde, direciona atenção aos carboidratos que são abundantes na biomassa lignocelulósica, constituindo promissores blocos de construção para síntese de uma ampla variedade de produtos de interesse industrial e de alto valor agregado, através de várias rotas sintéticas com o uso de catalisadores químicos e/ou enzimáticos. Dentre essas rotas, a isomerização da glicose à frutose é uma reação importante com inúmeras aplicações em termos de valorização da biomassa. Sendo assim, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a isomerização da glicose à frutose em meio aquoso utilizando e avaliando os catalisadores heterogêneos como óxidos a base de Sn(IV) e Mo(VI) comparativamente ao catalisador homogêneo óxido de dibutil estanho (DBTO) e reações sem o uso de catalisador, para investigar suas atividades catalíticas em termos de conversão e rendimento na temperatura de 70° C em tempos de reação que variaram de 0,25 à 6 h. Os catalisadores foram caracterizados utilizando técnicas como espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTA) e difração de raio-X (DRX). Os resultados demonstram que o fator principal que influencia a conversão da glicose são os sítios ácidos presentes nos sistemas catalíticos, já reportados na literatura. Com esse estudo pode-se constatar que o óxido de molibdênio e o óxido misto conduziram a altas conversões, porém o óxido de molibdênio apresentou melhores resultados em termos de rendimento à frutose. Além disso, foram identificados e quantificados outros produtos minoritários como gliceraldeído e piruvaldeído.

Palavras-chave: biomassa, glicose, frutose, catálise, isomerização.

ABSTRACT

Biomass has become a research object for the development of technologies that can help improve our dependence on fossil fuels. The crescent interest in convert the chemical inputs, sustainable way together with the principles of green chemistry, attract attention to the carbohydrates that are abundant in lignocellulosic biomass, and are promising building blocks for the synthesis of a variety of products of industrial interest and of high added value, through large synthetic routes with the use of chemical and/or enzymatic catalysts. Among these routes, isomerization of glucose to fructose is an important one with some applications in terms of biomass valorization. Thus, the present work has the objective to study the isomerization of glucose in fructose in the aqueous medium and to evaluate the heterogeneous catalysts as oxides and mixed oxides based on Sn(IV) and Mo(VI) compared to the homogeneous dibutyl tin oxide catalyst (DBTO) and the reactions without the use of catalysts to investigate their catalytic activities in terms of conversion and yield at temperature of 70° C in times of variation ranging from 0,25 to 6 h. The catalysts were characterized as absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR), thermogravimetric analysis (TG/DTA) and X-ray diffraction (XRD). The results demonstrate that it is the main reason for the influence of the glucose on conversion are the acid sites present in the catalytic systems, already reported in the literature. With this study it can be verified that molybdenum oxide and mixed oxide obtained high conversions, but the molybdenum oxide of presented better results in terms of yield terms to fructose. In addition, minority products such as glyceraldehyde and pyruvate were found and quantified.

Keywords: biomass, glucose, fructose, catalysis, isomerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Distribuição dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica.....	18
Figura 2. Estruturas parciais dos componentes da biomassa lignocelulósica.....	20
Figura 3. Aplicação do conceito de uma biorrefinaria	26
Figura 4. Os 12 princípios da química verde.....	23
Figura 5. Representação genérica do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica	26
Figura 6. Monossacarídeos representativos. Duas trioses, sendo a da esquerda uma aldose e à direita uma cetose.	28
Figura 7. Estruturas químicas da D-frutose, D-manose e D-glicose respectivamente.....	30
Figura 8. Alguns derivados obtidos a partir de D-glicose de interesse industrial	32
Figura 9. Demonstração dos testes catalíticos	44
Figura 10. Espectros dos catalisadores na região do infravermelho médio. Em (A) os heterogêneos e em (B) o homogêneo	46
Figura 11. Análises termogravimétricas (TG/DTA) do SnMo25	48
Figura 12. Difratoogramas de raio-X para SnMo25, Sn100 e Mo100	49
Figura 13. Conversões da glicose a 70 °C na presença dos sistemas catalíticos Sn100, Mo100, SnMo25, DBTO e na ausência do catalisador	50
Figura 14. Comparação do sistema catalítico Mo100 antes da reação (à esquerda) e após 2 h de reação (à direita)	51
Figura 15. Cromatogramas referentes às reações de 6 h com Mo100. Em (A) 70 °C e em (B) 50 °C	52
Figura 16. Efeito do tempo de reação no rendimento de frutose na isomerização de D-glicose em D-frutose empregando os sistemas catalíticos Sn100, Mo100 e SnMo25	53
Figura 17. Cromatogramas em 5 h das reações do sistema DBTO (A) e sem catalisador (B). ..	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista com as moléculas das plataformas de biomassa, segundo o US Department of Energy.....	22
Tabela 2. Comparação de refinarias e biorrefinarias com relação a alguns aspectos.....	25
Tabela 3. Reagentes e solventes utilizados.....	42
Tabela 4. Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 70 °C (Rendimento (%)).	55

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação esquemática da isomerização da glicose à frutose.....	34
Esquema 2. Mecanismo de reação pela rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB– AvE) para isomerização de glicose à frutose.....	35
Esquema 3. Mecanismo esquemático para a isomerização da glicose à frutose via transferência de hidreto intramolecular.....	36
Esquema 4. Representação esquemática da epimerização da glicose em manose.....	37
Esquema 5. Mecanismo proposto de reação que envolve a coordenação do oxigênio das espécies envolvidas ao centro metálico.....	38
Esquema 6. Vias de reações da glicose.....	55

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	43
Equação 2	45
Equação 3	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF – 5-hidroximetilfurfural

Bio-PM – plataformas da biomassa

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência

DAG - diacetonídeo da glicose

DBTO – óxido de dibutil estanho

DHA - di-hidroxiacetona

EDX - espectrometria de energia dispersiva de raios-X

FTIR - espectros de absorção na região do infravermelho médio

GLI – gliceraldeído

LdB-AvE - transformação de Lobryde Bruyn-Alberda van Ekenstein

Mo100 - óxido de molibdênio(VI) (MoO_3)

Mo - molibdênio

PIR – piruvaldeído

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Sn100 - óxido de estanho(IV) (SnO_2)

SnMo25 - SnO_2 impregnado com 25 % MoO_3

Sn - estanho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Biomassa.....	17
2.1.1 Material Lignocelulósico	18
2.1.2 Transformação da Biomassa: Biorrefinaria e Química Verde.....	20
2.1.3 Biomassa no contexto das mudanças climáticas e demandas energéticas.....	27
2.2 Carboidratos	28
2.2.1 Glicose	30
2.2.2 Frutose	32
2.2.3 Manose	33
2.3 Reação de isomerização da glicose: formação da frutose	34
2.4 Sistemas Catalíticos.....	37
2.4.1 Compostos Organoestânicos	38
2.4.2 Óxidos Metálicos.....	39
3. OBJETIVOS	41
3.1 Objetivo Geral	41
3.2 Objetivos Específicos	41
4. METODOLOGIA	42
4.1 Reagentes e Solventes Utilizados	42
4.2 Catalisadores óxidos	42
4.3 Caracterização dos Catalisadores	42
4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.3.2 Difração de Raio X (DRX).....	43
4.3.3 Análises termogravimétricas TG/DTA.....	43
4.4 Testes Catalíticos.....	43
4.5 Caracterização e quantificação dos produtos de reação	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 Caracterização dos catalisadores	46
5.1.1 Espectroscopia da região do infravermelho.....	46
5.1.2 Análises Termogravimétricas (TG/DTA).....	47
5.1.3 Difração de raio-X (DRX).....	48
5.2 Testes Catalíticos.....	50

5.2.1 Conversão da glicose a 70° C	50
5.2.2 Produtos formados e quantificados na conversão da glicose	53
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	58
6.1 Conclusões.....	58
6.2 Perspectivas	58
REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

A partir de 1973, quando ocorreu a primeira crise do petróleo, é que se teve um grande incentivo mundial pela busca de fontes alternativas na tentativa de substituir e/ou complementar os derivados de fontes fósseis. Nesse contexto, a biorrefinaria é um importante passo na transição para uma indústria química sustentável (LI et al., 2017) enquadrando-se como uma plataforma viável para a transformação em produtos químicos de alto valor agregado, visando à minimização da dependência ao petróleo (RAI et al., 2013).

Porém a indústria química é ainda hoje dependente dos recursos fósseis, como petróleo, carvão e gás natural. No entanto, uma perspectiva de longo prazo prevê que a biomassa se torne uma fonte de carbono para fabricação de insumos químicos, biocombustíveis e energia (LI et al., 2017).

Nesse contexto, a pesquisa tem desenvolvido catalisadores que valorizam os princípios da química verde, apresentando diversas vantagens tais como: minimização do consumo de energia, do uso de solventes e economia atômica (PRADO et al., 2003; LENARDÃO et al., 2003).

Sistemas catalíticos à base de estanho(IV) e molibdênio(VI) são amplamente estudados, devido as suas características ácidas e/ou básicas na conversão de biomassa (DOS SANTOS, 2018). Neste trabalho, foi investigada a isomerização da glicose à frutose em meio aquoso utilizando catalisadores heterogêneos como óxido de molibdênio (MoO_3), óxido de estanho (SnO_2), o óxido misto ($\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$) e o catalisador homogêneo óxido de dibutil estanho (DBTO).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

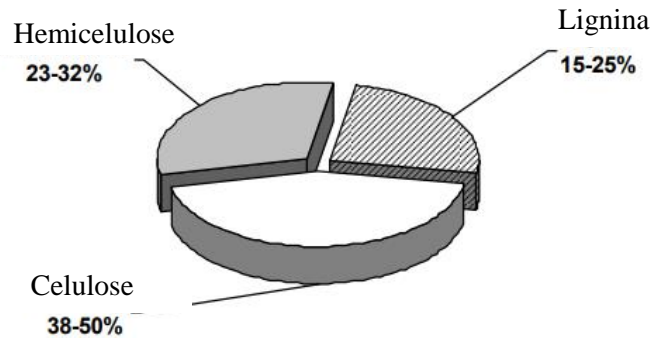
2.1 Biomassa

O termo biomassa é definido como toda e qualquer matéria orgânica de origem renovável que possa ser transformada em energia mecânica, elétrica e térmica ou em insumos químicos (ANEEL, 2008; GIRISUTA, 2007). Proveniente de fontes vegetal e animal, a biomassa de origem vegetal é subdividida em lenhosos como a madeira e seus resíduos e não-lenhosos como os carboidratos. A biomassa de origem animal está inclusa em resíduos orgânicos que são provenientes de setores agrícolas, urbanos e industriais (CORTEZ, et al. 2008).

Os produtos da biomassa dependem tanto da matéria-prima quanto da tecnologia de processamento adotada e condições de operação do processo para obtê-los e a estrutura e composição da biomassa que variam de acordo com o tipo de biomassa, suas condições de crescimento, idade da planta e tipo de tecido celular. Desta forma, um entendimento claro da biomassa em uso é de grande importância nos processos de conversão (CORTEZ, et al. 2008; EICHLER et al. 2015).

A biomassa lignocelulósica consiste de elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre em menor proporção, tendo como seus principais constituintes macromoleculares distribuídos em 38-50 % de celulose, 23-32 % de hemicelulose e 15-25 % de lignina (GIRISUTA, 2007; GUEDES et al., 2010), como mostra a Figura 1. Também estão presentes outras substâncias em menor quantidade como aminoácidos, proteínas, terpenos, lipídeos, vitaminas, carotenoides, alcaloides, pigmentos e flavorizantes (FERREIRA et al., 2009; RODRIGUES, 2011). Os componentes macromoleculares lignocelulósicos são polissacarídeos de cadeia longa que são acumulados nas células vegetais mediante processos de fotossíntese (EICHLER et al. 2015) e apresentam resistência a degradação que são provenientes de três fatores principais: a cristalinidade da celulose, a hidrofobicidade da lignina e o encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (MORAIS, et al., 2012).

Figura 1. Distribuição dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de GIRISUTA, 2007.

Tem grande potencial energético por ser fonte fixa de carbono renovável pois o processo de produção de biomassa vegetal (aquática e terrestre) ocorre por reações fotossintéticas onde a energia solar é disponibilizada pela planta sob forma química que pode ser utilizada para realizar redução do dióxido de carbono para produzir carboidratos (formação da biomassa) e reações de oxidação da água para produzir oxigênio (SOLOMONS, 2012; FERREIRA; SILVA, 2013).

Torna-se um processo cíclico, uma vez que a luz se combina com o dióxido de carbono e a água para formar novamente a biomassa, gerando o oxigênio e os carboidratos $(CH_2O)_n$, armazenados sob formas poliméricas, funcionando como um mecanismo de compensação apresentando baixas emissões de gases de efeito estufa pois, as emissões de CO_2 geradas pela conversão são provenientes da fixação de CO_2 das plantas (HUBER et al., 2006).

2.1.1 Material Lignocelulósico

Os constituintes majoritários da biomassa lignocelulósica formam a parede celular das células vegetais dos quais estão dispostos e se relacionam (hemicelulose e lignina entrelaçadas envolvendo a celulose), além da apresentação dos monômeros (glicose), por exemplo, que compõe a celulose, vide Figura 2.

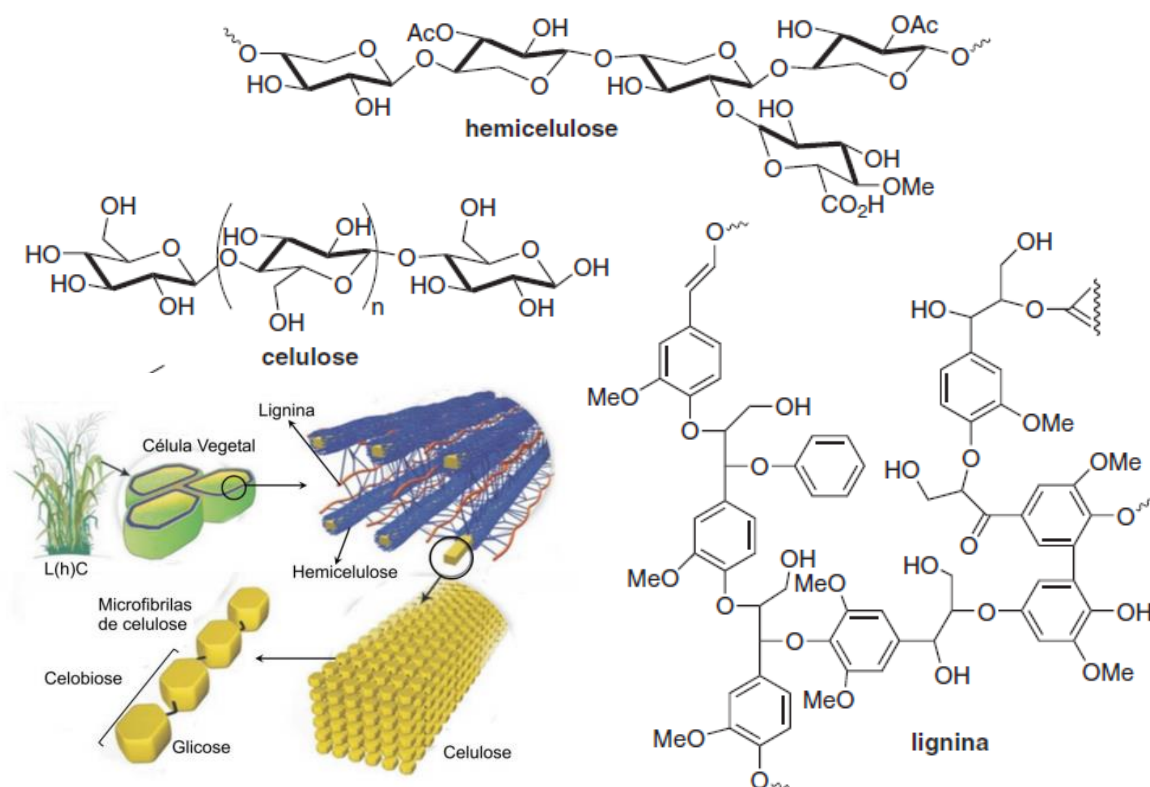
Bioquimicamente, a celulose é um longo polímero natural de cadeia linear de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ no qual suas estruturas são monômeros de D-glicose unidos por ligação glicosídica β -1 \rightarrow 4, onde a glicose é a unidade de repetição da celulose (SOLOMONS et al., 2012). É o homopolissacarídeo mais abundante na natureza pois é comumente encontrado na parede celular de plantas, tanto nas folhas como também em caules e troncos (LEHNINGER, 2014).

A celulose é encontrada sob a forma de microfibrilas, tendo entre 2.000-25.000 de resíduos de glicose. As ligações de hidrogênio intra e intermoleculares mantêm a rede mais fixa e com características hidrofóbicas formando zonas com estruturas cristalinas bem ordenadas. Mas zonas amorfas também são formadas devido aos espaços vazios na estrutura cristalina podendo absorver água e tornar a celulose macia e flexível. Portanto, dependendo do grau de cristalinidade, a celulose pode ser classificada em amorfa (celulose I) e cristalina (celulose II), sendo a última mais estável (FERREIRA; ROCHA, 2009). Para melhorar a reatividade da celulose, ela deve ser separada dos demais componentes do material lignocelulósico para torna-se suscetível a diferentes tipos de reações, das quais destaca-se a hidrólise por gerar glicose e frutose que são importantes para a obtenção de produtos químicos e tem recebido atenção nos últimos anos (DENG et al., 2014; VÁSQUEZ et al., 2007).

Quimicamente, a hemicelulose é um heteropolissacarídeo ramificado formado por ligações β -1 \rightarrow 4 ligados equatorialmente nas regiões em carbono um (C-1) e carbono quatro (C-4). Corresponde a um grupo heterogêneo de polissacarídeos composto por açúcares C6 (D-manose, D-glicose e D-galactose), açúcares C5 (L-arabinose e D-xilose, esse último em maior quantidade) e também os ácidos glucurônico e manurômico (GANDINI, 2011; GIRISUTA, 2007). Sua estrutura é semelhante a celulose tipo I e, portanto, é mais suscetível a hidrólise. Além disso, interage com a celulose e a lignina, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado (SANTOS et al., 2012).

A lignina é um heteropolímero aromático amorfo classificado como um polifenol constituído por unidades de fenilpropano substituídas que são redes poliméricas tridimensionais interligadas. Atua como “cola” unindo as fibras de celulose e hemicelulose, propiciando rigidez estrutural nos vegetais. Possui fórmula empírica $C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$ (GIRISUTA, 2007). Três monômeros compõem a sua estrutura básica: monômero p-fenilo (tipo H) derivado de álcool cumarílico, monômero de guaiacil (tipo G) derivado de álcool coniferílico e monômero de siringilo (tipo S) derivado de álcool sinapílico. Variando de acordo com as diferentes famílias de plantas (PU, et. al 2015).

Figura 2. Estruturas parciais dos componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, et al., 2009; SANTOS et al., 2012.

2.1.2 Transformação da Biomassa: Biorrefinaria e Química Verde

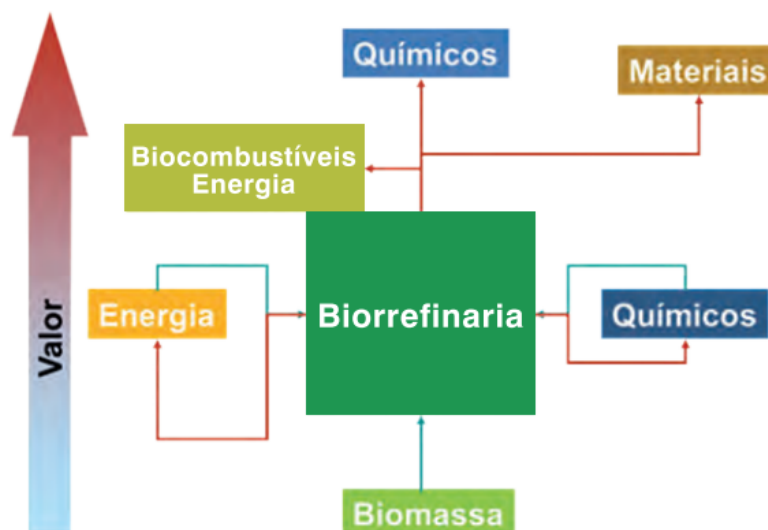
A química vem exercendo um papel sustentável economicamente e ambientalmente com uma crescente tendência à importância de sua aplicação na implantação das biorrefinarias que atrelados aos princípios da química verde produzam moléculas úteis capazes de substituir e/ou complementar àquelas sintetizadas a partir dos recursos fósseis.

Entende-se por biorrefinaria uma unidade industrial capaz de converter biomassa em produtos químicos mais valiosos (NREL, 2004). A biorrefinaria também é definida como sendo um processamento sustentável da biomassa que é produzida em larga escala pela natureza servindo de importante cadeia produtiva para a economia dos países e tem quatro possíveis destinações: alimentação, produção de bioenergia, biocombustíveis e fabricação de insumos químicos como por exemplo fármacos e plásticos (FERREIRA; ROCHA 2009; IEA BIOENERGY, 2014), como mostra a Figura 3.

Para atingir os objetivos de desenvolvimento sustentável, espera-se que as biorrefinarias exerçam um papel protagonista, assegurando um benefício ambiental adicional e segurança energética. O objetivo de uma biorrefinaria é transformar materiais abundantes provenientes de

recursos renováveis em produtos úteis através de uma combinação de tecnologias e processos (RODRIGUES, 2011).

Figura 3. Aplicação do conceito de uma biorrefinaria

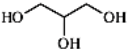
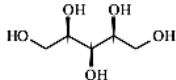
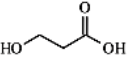
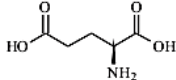
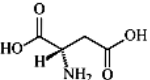
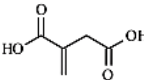
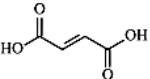
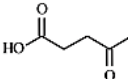


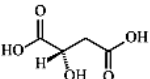
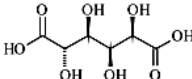
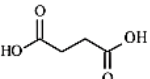
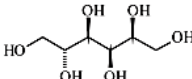


Fonte: TECNICELPA, 2014.

A ampla variedade na composição da biomassa lignocelulósica apresenta vantagens e desvantagens. A principal vantagem é que as biorrefinarias podem produzir um conjunto maior de classes de produtos do que as refinarias de petróleo já que são alimentadas por amplas variedades de matérias-primas, explorando o potencial máximo das biomassas e agregar valor a estas, aumentando rentabilidade, reduzindo demanda energética, emissão de gases do efeito estufa e a dependência nacional dos países exportadores de petróleo (NREL, 2004; CHATTERJEE et al., 2015). Entre as desvantagens, são apontados que um número bem maior de processos tecnológicos é necessário, além do que muitos destes processos ainda se encontram em estágio de desenvolvimento, sendo necessário incentivo econômico para apoiar uma indústria robusta de biorefinamento, meta que pode ser atingida com a produção de química fina e estímulo do desenvolvimento regional e rural (BOZELL, 2008).

Em 2004, uma lista denominada “Produtos químicos de alto valor agregado da biomassa: triagem para potenciais candidatos a partir de açúcares e gás sintético” indicou conforme a Tabela 1, as mais promissoras moléculas da bioplataforma, os chamados “blocos de construção” dos produtos químicos e foi compilada pelo Departamento de Energia dos EUA com a intenção de direcionar a pesquisa em processos viáveis na geração de produtos de interesse industrial a partir de novas rotas sintéticas (NREL, 2004).

Tabela 1. Lista com as moléculas das plataformas de biomassa, segundo o US Department of Energy

Bio-PM	Estrutura	Bio-PM	Estrutura
Glicerol		(S,R,R)-xilitol	
Ácido 3-hidroxi-propiónico		Ácido glutâmico	
Ácido L-aspártico		Ácido itacônico	
Ácido fumárico		Ácido levulínico	
3-hidroxi-butirolactona		Ácido 2,5-furan-di-carboxílico	
Ácido málico		Ácido glucárico	
Ácido succínico		sorbitol	

Fonte: RODRIGUES, 2011.

A futura produção sustentável de insumos químicos e biocombustíveis é muito importante para a integração da química verde com as biorrefinarias através de tecnologias de baixo impacto ambiental. A química verde consiste de uma série princípios aplicados na manufatura de produtos almejando, entre eles, a eliminação do uso ou da geração de produtos químicos ambientalmente perigosos, fabricação de produtos finais não tóxicos, degradáveis e com a mínima produção de resíduos. Esses e outros princípios da química verde podem e devem ser aplicados por qualquer pesquisador no desenvolvimento de biorrefinarias objetivando a síntese de produtos químicos genuinamente verdes e sustentáveis. (RODRIGUES, 2011).

Os benefícios da química verde, dependem das matérias primas usadas, dos processos químicos utilizados e dos produtos obtidos. Os processos que requerem muitas etapas de conversão e de separação afetam de maneira geral a economia de átomos, a demanda de energia e a geração de resíduos. A proporção de carbono renovável nos produtos finais também tende a diminuir com o aumento do número de etapas sintéticas (DONATE, 2014), tais princípios estão dispostos na Figura 4.

Figura 4. Os 12 princípios da química verde.



Fonte: Adaptado de LENARDÃO et al., 2003.

A introdução ao conceito de biorrefinarias nas indústrias produtoras de biocombustíveis, por exemplo, pode levar a uma redução de custos, aumento do lucro e independência econômica, pois não mais estariam sujeitas às flutuações de mercado do preço de somente um produto, o petróleo. Além disso, agrega valor e cria novos produtos a partir de material antes considerado “lixo” evitando assim a poluição ambiental, quando a eliminação não se torna adequada e transforma os antes chamados resíduos no que atualmente são denominados produtos de alto valor agregado (NREL, 2004; PANDEY et al., 2015).

Entre os desafios que a biorrefinaria enfrenta está na necessidade de identificar os grupos de insumos químicos análogos àqueles produzidos e utilizados pela indústria petroquímica (BOZELL; PETERSEN 2010), mas sabe-se que as biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com o tipo de plataforma utilizada, os tipos de produtos a serem produzidos, a matéria-prima em uso e os processos tecnológicos de conversão (ALVIM et al, 2015; PANDEY et al., 2015).

A biorrefinaria envolve diferentes plataformas, e combinação de rotas de processamentos como a lignocelulósica. A plataforma dos carboidratos conhecidos por pentoses (C-5) e hexoses

(C-6) são os componentes majoritários da biomassa vegetal podendo ser transformados por catalisadores biológicos ou químicos (SIKGOR; BECER, 2015). Se tal processo tecnológico utilizado não atinge as metas de preço de um produto, não precisa ser descartado, pois pode ser estudado para ser aplicável na produção de outros materiais (NREL, 2004).

As metas da biorrefinaria devem refletir uma metodologia que inclua fatores como o uso de processos conhecidos, economia, viabilidade industrial, tamanho dos mercados, e a capacidade de um composto que serve de plataforma para a produção de derivados, como fazem a *Dow Chemical Company* e a *Solvay Group – Rhodia* que produzem e utilizam etileno “verde”, onde essa última empresa fabrica polivinilcloreto (PVC) verde a partir do etileno verde no qual são produzidos cerca de 55 mil toneladas anualmente (BOZELL; PETERSEN 2010).

Outras empresas que já utilizam a plataforma de base biológica para produção de insumos químicos de origem verde: A *Badische Anilin & Soda Fabrik* (BASF) com tecnologia desenvolvida pela *Genomatica Inc.* produz butanodiol por hidrogenação do ácido succínico; As empresas *Rennovia Inc.* e *Rivertop Renewables Inc.* que produzem em escala piloto ácido glucônico, glucárico, adípico e 1,6-hexanodiol por oxidação da glicose; A *Global Bioenergies* produz isobutileno pela desidratação do isobutanol e a *Mitsubishi Chemical* que produz isossorbina para a fabricação de policarbonatos (CHATTERJEE et al., 2015).

Os Estados Unidos definiram uma meta para 25 % dos seus produtos químicos produzidos a partir de *commodities* (destaque para o petróleo) serem materiais derivados da biomassa, gerando assim novas oportunidades econômicas e tornando crucial o uso de terras aráveis reguladas por políticas públicas para que não tenha um impacto negativo na sociedade e no meio ambiente (CHATTERJEE et al., 2015).

No Brasil, o baixo custo da cana-de-açúcar no país, o aumento dos preços do petróleo, o clima e o solo favoráveis aumentou o interesse pela desidratação do etanol para a produção de etileno. A empresa brasileira *Braskem*, a maior produtora de plásticos do Brasil, produz polietileno verde *I'm green™* numa capacidade de 200 mil t/ano (CHATTERJEE et al., 2015; BOZELL; PETERSEN 2010).

A produção de insumos químicos de base biológica gera cerca de 10-15 bilhões de dólares para a indústria química global (PANDEY et al., 2015). Quando se comparando o conceito de biorrefinaria com a refinaria petroquímica são observadas semelhanças e dissimilaridades, que estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação de refinarias e biorrefinarias com relação a alguns aspectos

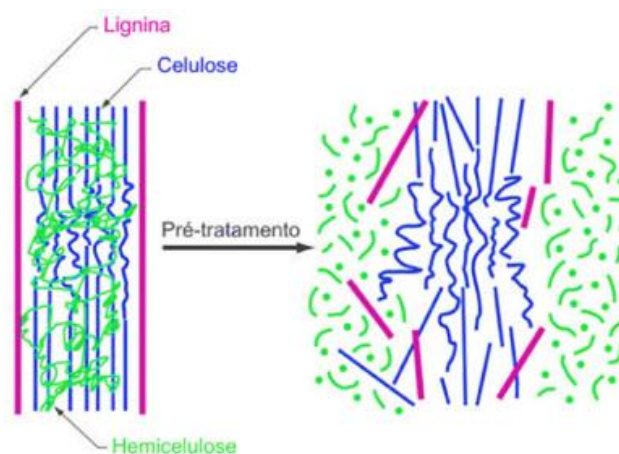
	Refinaria	Biorrefinaria
Matéria-prima	Relativamente homogênea (hidrocarbonetos); Baixo teor de oxigênio; O peso do produto geralmente aumenta com o processamento; Teor de enxofre presente, as vezes rico em enxofre.	Heterogênea (carboidratos, lignina, proteínas, óleos, cinzas). A maioria em forma polimérica; Alto teor de oxigênio; O peso do produto diminui com o processamento; Baixo teor de enxofre, as vezes rico em inorgânicos como a sílica.
Composição dos principais blocos de construção	Etileno, propileno, metano, benzeno, tolueno, xileno isômeros.	Glicose, xilose e ácidos graxos.
Processos bio (químicos)	A maioria dos processos são químicos; Introdução de heteroátomos (N, O, S); Processamento homogêneo para produzir os blocos de construção: reformas catalíticas, e a vapor entre muitas outras.	Combinação de processos químicos e biotecnológicos; Remoção de oxigênio; Processamento heterogêneo para produzir os blocos de construção: poucas conversões entre elas fermentação, hidrogenação e desidratação.
Intermediários químicos produzidos em escala comercial	Muitos.	Poucos, mas com tendência a aumentar. Entre ele etanol, furfural, biodiesel e ácidos orgânicos.

Fonte: Adaptado de PANDEY et al., 2015.

A biorrefinaria compõe várias etapas onde, inicialmente, após a seleção da matéria-prima é realizado o pré-tratamento da biomassa que é um passo que envolve separação física e degradação mecânica, conforme a Figura 5. Após esta etapa, os componentes da biomassa estarão sujeitos a uma combinação de processos biológicos e/ou químicos, onde os produtos de

saída dessa segunda etapa (formação das especialidades químicas) podem ser convertidos em blocos de construção se tornando substratos em novos processamentos químicos (FITZPATRICK et al., 2010).

Figura 5. Representação genérica do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica



Fonte: SANTOS et al., 2012.

Em síntese, esses três estágios podem ser definidos em uma biorrefinaria: (1) separação da biomassa em seus componentes (celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, aminoácidos, óleo vegetal, minerais, etc) em uma unidade de fracionamento e utilizando processos de separação tradicionais; (2) conversão das frações intermédias em produtos finais valiosos e intermediários químicos e (3) processamento catalítico adicional dos intermediários químicos em produtos finais de alto valor agregado. Lembrando que os resíduos de todas as etapas dos processos podem ser aplicados para a produção de energia e calor (GIRISUTA, 2007).

Para a conversão da biomassa em químicos destacam-se duas estratégias: (1) estudos, análises, estabelecimento de metodologia e conhecimento da molécula plataforma, a fim de encontrar a rota sintética mais eficiente para obtenção dos produtos desejados; (2) conhecimento do sistema catalítico e o processo reacional a ser empregado, com objetivo de obter eficiência e melhorias cinéticas na formação dos produtos (GALLEZOT, 2012; BOZELL, 2008).

Diante desse cenário, o Brasil deve desenvolver suas próprias tecnologias capazes de transformar suas biomassas renováveis e abundantes em alternativas economicamente atrativas para a fixação de dióxido de carbono (CO_2), convertendo-as em intermediários de química fina ou insumos básicos para suprir a indústria química (FERREIRA; DA ROCHA, 2009). A posição do país é vantajosa por possuir extensão continental privilegiada, clima favorável e solo

de qualidade para diversas culturas agrícolas e recurso hídrico armazenado em grandes lençóis freáticos (FERREIRA; SILVA, 2013).

2.1.3 Biomassa no contexto das mudanças climáticas e demandas energéticas

De acordo com o relatório de síntese sobre alterações climáticas de 2014 da *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) aumentaram desde o início da era industrial pela combustão de combustíveis fósseis ocasionado em grande parte pelo crescimento econômico e populacional. Ainda segundo a IPCC (2014), alterações no sistema climático e ambiental são observadas seja no aumento do nível médio do mar global, variações de salinidade, acidificação e temperatura nos oceanos, alterações no ciclo global da água, aumento do derretimento dos gelos e etc., afetando assim toda vida aquática e terrestre (IPCC, 2014).

O relatório anual “Principais Estatísticas Mundiais de Energia” da *International Energy Agency* (IEA) de 2017, mostrou que as emissões de CO₂ por combustível fóssil mundialmente em 2015 foram provenientes da queima de 19,9 % gás natural, 34,6 % petróleo, 44,9 % carvão mineral e 0,6 % resíduos industriais e urbanos não renováveis. Conforme este mesmo relatório, o fornecimento da energia primária total mundial por combustível também em 2015 foi mais de 80 % proveniente de combustíveis fósseis em que 31,7 % corresponde ao petróleo, 21,6 % gás natural, 28,1% de carvão mineral e 18,6% de energias: nuclear, hidroelétrica, eólica, geotermal, solar, térmica, maremotriz e biomassa (IEA, 2017).

Devido os acordos internacionais de regulamentação das emissões (Protocolo de Kyoto, Declaração de Copenhague, Emenda de Doha, Acordo de Paris) e incentivos ao desenvolvimento tecnológico sustentável, espera-se uma mudança acentuada para o uso de fontes de energia renováveis.

No Brasil, o relatório anual “Balanço Energético Nacional” que é produzido pela Empresa de Pesquisa Energética do Ministério de Minas e Energia, mostrou que no ano base 2016 a geração elétrica nacional a partir de não renováveis apresentou uma queda de 6,3 % em relação ao ano anterior e que o país dispõe de uma matriz energética (elétrica) de origem renovável, com destaque para a geração hidráulica que possui 68,1 % da oferta interna. A biomassa, por sua vez, apresenta 8,2 % de oferta interna de energia elétrica e 9,4 % como participante das fontes da capacidade instalada de geração de energia elétrica do Brasil. Já em termos de

produção de energia primária, a renovável apresentou 41,5 % contra 58,5 % da demanda não renovável no mesmo ano (EPE, 2017).

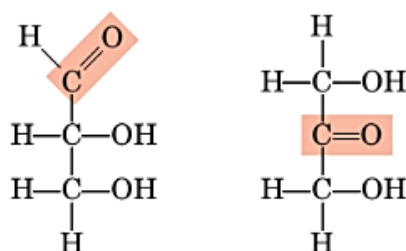
Questões como essas, estimulam a sociedade para mudança na utilização de recursos fósseis por alternativas renováveis, pois com a diminuição da disponibilidade de petróleo, poluição ambiental decorrente da emissão de CO₂ pela queima dos combustíveis fósseis e aumento da demanda mundial pela constante dependência do uso - seja na geração de energia e em produção de insumos químicos - revelam a biomassa como destaque por ser fonte de blocos de construções das biorrefinarias e única fonte orgânica disponível de carbono comparável e equivalente ao petróleo (SERRANO-RUIZ et al., 2011).

2.2 Carboidratos

Os carboidratos são poliidroxiáldeídos ou poliidroxicetonas, ou substâncias que geram esses compostos quando são hidrolisadas. Possuem elementos como carbono, oxigênio e hidrogênio, mas alguns contêm também nitrogênio, fósforo e enxofre e podem ser classificados como monossacarídeos, oligossacarídeos (dissacarídeos) e polissacarídeos (LEHNINGER, 2014).

Os monossacarídeos são compostos por açúcares simples e seus derivados, a partir dos quais se formam compostos mais complexos, com fórmula empírica (CH₂O)_n no qual *n* pode variar de 3 a 8, denominados respectivamente, trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses e octoses. Contêm, em sua estrutura, grupos hidroxílicos e um grupo carbonílico. Quando o grupo carbonila está no fim da cadeia de carbono, isto é, num grupo aldeído o monossacarídeo é classificado como aldose, se o grupo carbonila está em qualquer outra posição, ou seja, um grupo cetona, ele é uma cetose (LEHNINGER, 2014), como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6. Monossacarídeos representativos. Duas trioses, sendo a da esquerda uma aldose e à direita uma cetose.



Fonte: Adaptado de LEHNINGER, 2014.

Devido à alta polaridade, todos os monossacarídeos são sólidos incolores cristalinos em temperatura ambiente, solúveis em água, mas insolúveis em solventes apolares, a maioria possui sabor adocicado e são açúcares redutores, pois por definição são capazes de reduzir agentes oxidantes como o íon cúprico (Cu^{2+}) (LEHNINGER, 2014).

Um monossacarídeo é uma cadeia de carbono não ramificado em que todos os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples. Em cadeia aberta, um dos átomos de carbono unido a um átomo oxigênio através de uma ligação dupla forma o grupo carbonila, cada um dos outros átomos de carbono tem um grupo hidroxila. Possuindo pelo menos um átomo de carbono assimétrico, o que confere formas estereoisoméricas opticamente ativas, exceto a diidroxiacetona (LEHNINGER, 2014).

Os dissacarídeos são compostos por dois monossacarídeos ligados covalentemente por uma ligação glicosídica, que é gerada quando aldoses e cetoses reagem com álcoois para formar hemiacetais e hemicetais, respectivamente.

Tal ligação ocorre pela condensação entre um grupo hidroxila de um monossacarídeo com o carbono anomérico (é aquele no qual está presente o grupo carbonila) de outro monossacarídeo. Como as ligações glicosídicas podem ser hidrolisadas por aquecimento em meio ácido, logo os dissacarídeos podem ser hidrolisados para gerar os monossacarídeos livres. Os dissacarídeos se distinguem pela sua fonte e os mais comuns são a maltose, a lactose e a sacarose (SOLOMONS et al., 2012; JÚNIOR, 2008).

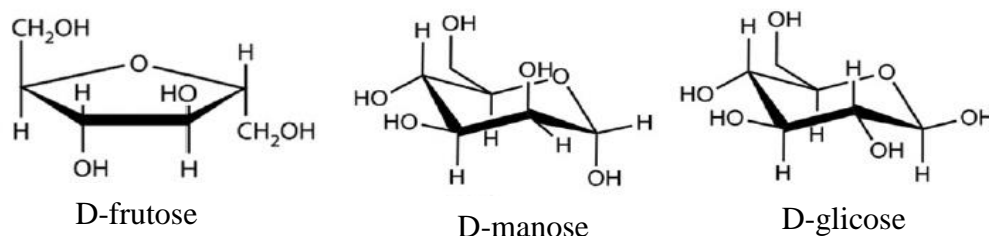
Os polissacarídeos também chamados glicanos são os carboidratos mais abundantes encontrados na natureza e são biopolímeros com médio a alto peso molecular. O que varia entre os principais polissacarídeos são: unidades de monômeros repetidas, comprimento das cadeias, tipos de ligações unindo as unidades e grau de ramificação. São classificados em dois grandes grupos: homopolissacarídeos (composto apenas por um monômero de repetição) e heteropolissacarídeos (formado por dois ou mais monômeros diferentes). Dentre os homopolissacarídeos conhecidos, tem-se a celulose que atua como elemento estrutural em paredes de plantas e exoesqueletos de animais (LEHNINGER, 2014).

Os carboidratos compõem 75% da biomassa da Terra representando a maior fonte renovável do planeta, sendo uma classe de destaque da biomassa lignocelulósica, pois são biomoléculas formadas no processo de fotossíntese. A indústria química tem despertado o interesse nas fontes de matérias-primas renováveis para transformar a biomassa lignocelulósica em carboidratos menores como monossacarídeos (glicose, frutose) e dissacarídeos. Um exemplo é a celulose que pode ser hidrolisada a D-glicose, um monossacarídeo atrativo em

termos de matéria-prima para produzir insumos e compostos intermediários de alto valor agregado, por ser de baixo custo, abundante e renovável (FERREIRA; DA ROCHA, 2009).

Apresentam desse modo, serem fontes viáveis para substituir os atuais derivados petroquímicos que são finitos e que geram no nosso meio ambiente aumento do CO₂ oriundo da queima crescente de combustíveis fósseis. Apesar do papel principal dos carboidratos relacionado com suas diversas funções na bioquímica dos seres vivos e na indústria alimentícia, também são estudados pelos químicos pelos seus diversos aspectos estereoquímicos, mecanísticos, sintéticos e analíticos (FERREIRA; DA ROCHA, 2009), exemplos são a glicose, a frutose e a manose (Figura 7).

Figura 7. Estruturas químicas da D-frutose, D-manose e D-glicose respectivamente.



Fonte: Adaptado de HU et al., 2016.

2.2.1 Glicose

A glicose é uma aldohexose que possui fórmula molecular C₆H₁₂O₆ e em solução possuem quatro estruturas cíclicas e outras também acíclicas e em anel de cinco membros (glicofuranose) (LEHNINGER, 2014). Estruturalmente, a glicose é constituída por uma cadeia principal aberta e não ramificada de seis carbonos no qual o carbono um (C-1) é o grupo aldeído e cada um dos outros cinco átomos de carbono possuem um grupo hidroxila (SOLOMONS, 2012).

O anel de cinco membros dá origem à furanose e o de seis membros é conhecido como piranose cada uma das formas possuem seus dois estereoisômeros α e β (epímeros) que são gerados no carbono hemiacetalico (anomérico). A forma β -D-glicopiranose é a mais abundante em solução (FERREIRA; ROCHA, 2009; LEHNINGER, 2014).

A forma linear da glicose ocorre menos de 3% em solução aquosa, pois a maioria das moléculas está na forma cíclica, pela reação entre um grupo aldeído no carbono um (C-1) e o

grupo hidroxila na posição dos carbonos quatro ou cinco (C-4 ou C-5) gerando um grupo hemiacetal (SOLOMONS, 2012).

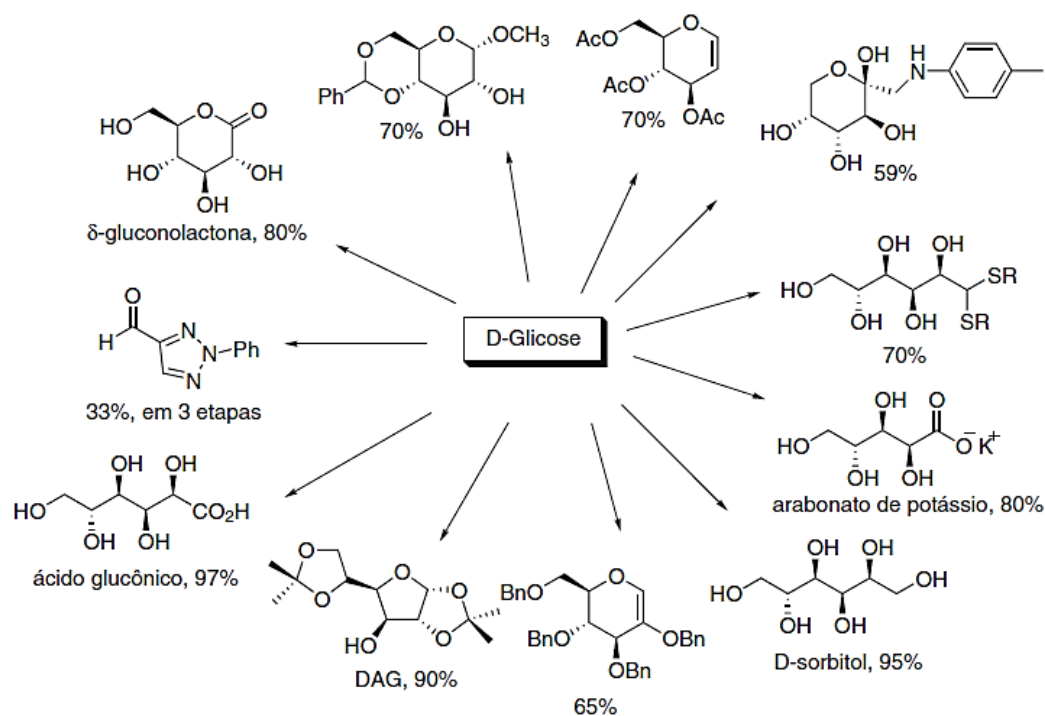
Dos dois enantiômeros dos açúcares aldohexose, D-glicose e L-glicose, apenas D-glicose é biologicamente ativa e amplamente encontrado na natureza. Essa forma D-glicose é muitas vezes referida como dextrose pela indústria alimentícia (KHOWALA et al., 2008). O isômero L-glicose não pode ser metabolizado pelas células no processo bioquímico conhecido como glicólise, ou seja, não pode ser fosforilado pela enzima hexoquinase (LEHNINGER, 2014).

A glicose pode ser obtida através da hidrólise de carboidratos e, dessa forma, 34 % é produzida comercialmente a partir do amido de milho (LEHNINGER, 2014) com numerosas aplicações estabelecidas na sua forma nativa, tanto na indústria alimentícia quanto na medicina (SOLOMONS, 2012).

A glicose é incolor, solúvel em água e pouco solúvel em metanol e etanol. A mesma é a principal fonte de energia para a maioria dos organismos, sendo o monômero básico dos polissacarídeos mais abundantes tais como amido, celulose e glicogênio (LEHNINGER, 2014; SOLOMONS, 2012).

Nos últimos anos, intensos esforços de pesquisa se concentraram na valorização da glicose derivada de resíduos de biomassa lignocelulósica. Existe uma variedade de insumos industriais que podem ser obtidos a partir da glicose onde muitos são utilizados em sua forma final, por exemplo, alguns carboidratos (sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, entre outros), o glicerol e o glicol ou como intermediários para obtenção de outros como alcoóis (etanol, por exemplo), poliálcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (ácido cítrico, láctico e acético) e até mesmo a vitamina C. Alguns derivados da D-glicose são bem conhecidos, tais como o diacetoneo da glicose (DAG), a δ -gluconolactona e o metilglicosídeo-acetal do benzaldeído por serem comercialmente disponíveis ou facilmente preparados em laboratório (FERREIRA; DA ROCHA, 2009). Esses derivados são mostrados na Figura 8.

Figura 8. Alguns derivados obtidos a partir de D-glicose de interesse industrial



Fonte: FERREIRA; DA ROCHA, 2009.

2.2.2 Frutose

A frutose, que também é conhecida como levulose, é solúvel em água e seu nome é originário do latim *fructus* e por isso é conhecida como açúcar das frutas. É comumente encontrada no mel, em árvores, frutas, flores, em grande parte das raízes vegetais e no sêmen humano e bovino, é constituinte da sacarose e de outro polímero denominado frutano ou inulina. No estado puro e seco, ela é um sólido cristalino, inodoro e muito doce (BARREIROS et al., 2005).

É muito utilizada na indústria alimentícia para o melhoramento do sabor dos alimentos e bebidas pois possui alta solubilidade em soluções aquosas e é cerca de 1,7 vezes mais doce que a sacarose, dependendo de sua forma tautomérica em solução e não apresenta problemas de cristalização como a sacarose. Além disso, a frutose é empregada em dietas dietéticas para diabéticos pois não requer o uso da insulina no processo metabólico uma vez que promove a diminuição do nível de glicose plasmática. Também ajuda no aumento de absorção de ferro em crianças (PESSONI et al., 2004). Seu potencial em aplicações industriais tem sido explorado

para a produção de insumos químicos na plataforma biológica e química como, hidroximetilfurfural (HMF) e ácidos orgânicos (ASSANOSI, et. al 2016; FERREIRA; DA ROCHA, 2009).

A frutose cristalina é composta por seis carbonos de forma cíclica, por conta da estabilidade das ligações hemiacetal e do hidrogênio interno, chamada de D-frutopiranoose. Em solução aquosa, a frutose consiste de uma mistura de quatro tautômeros cíclicos nos quais está o equilíbrio de frutopiranoose (70 %), frutofuranose (22 %) e outras espécies incluindo a estrutura acíclica (DOS SANTOS, 2017).

Esse monossacarídeo pode ser preparado em grandes quantidades, onde o principal método se constitui na isomerização da glicose derivada de amido de milho, empregando processos enzimáticos utilizando a enzima isomerase onde se obtém rendimentos máximos de 48 % de frutose (SOUZA et al., 2012; FERREIRA; DA ROCHA, 2009; DESPAX et al., 2013).

Devido aos inconvenientes apresentados quando se utiliza enzimas nestes tipos de reações longas, baixo rendimento, alta pureza do reagente, preparo de soluções tampão para a enzima e faixa de temperatura limitada, torna os processos onerosos. Logo, como alternativa, a catálise química utiliza substâncias inorgânicas do tipo básicas e ácidas por apresentar faixa de temperatura operacional mais ampla, vida útil mais longa e melhores rendimentos para catalisar a isomerização da glicose em frutose (DESPAX et al., 2013; YU et al., 2012).

2.2.3 Manose

A manose é um dos monossacarídeos presentes na hemicelulose da biomassa lignocelulósica, possuindo fórmula $C_6H_{12}O_6$. Com a dificuldade de extração da hemicelulose pura da biomassa devido ligações cruzadas entre a celulose e a lignina, a manose é selecionada como composto modelo para representar a hemicelulose em estudos de transformações da biomassa (WANG et al., 2013).

Bioquimicamente, a D-manose é um epímero da glicose e existe em meio aquoso nas formas alfa-(α) em 67 % com sabor doce e beta-(β) em 33 % com gosto amargo e essa última é o anômero da piranoose; suas formas de furanoose em solução aquosa compreendem valores menores que 2 % (SHARMA et al., 2014).

A manose ocorre em microrganismos, plantas e animais. Sua forma livre pode ser encontrada em pequenas quantidades nas frutas, como laranjas, maçãs e pêssegos e no plasma dos mamíferos. Por exemplo, a L-manose não é normalmente usada em sistemas biológicos, no

entanto, sua estrutura é semelhante com a ocorrência natural de L-ramnose permitindo que algumas enzimas vegetais usem L-manose como um substrato para produção energética (SHARMA et al., 2014).

Freqüentemente, a manose está presente em homo ou heteropolímeros, como os mananoglicosarídeos (α -manose) ou em galactomananas, que podem ser encontrados em grãos de café, feno-grego e goma guar, mas esses polissacarídeos vegetais não são degradados pelo organismo dos mamíferos, portanto forçenem pouca manose biodisponível para a síntese de polissacarídeos porém são parcialmente digeridos pelas bactérias anaeróbicas presentes no cólon dos mamíferos. Pequenas quantidades de manose biodisponível ocorrem também em glicoproteínas (SHARMA et al., 2014).

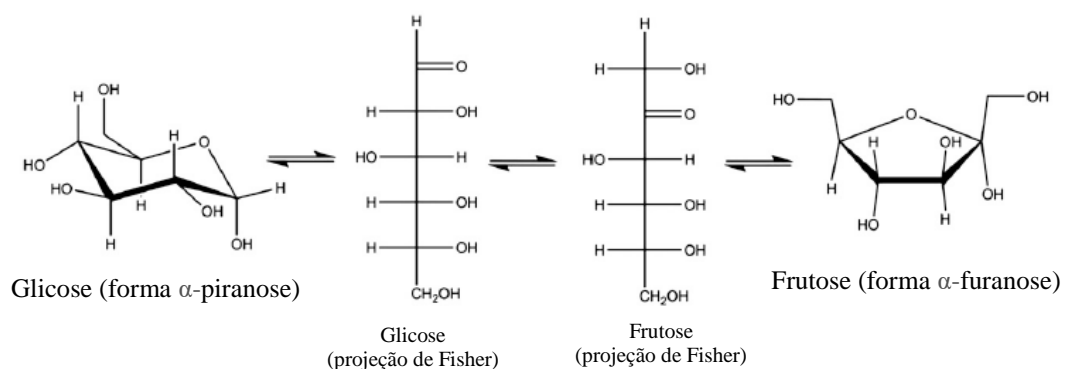
2.3 Reação de isomerização da glicose: formação da frutose

A isomerização é uma reação eficiente para produzir monossacarídeos raros alterando a posição do carbono dois (C-2) dando origem a novos açúcares com propriedades interessantes, possuindo grande demanda na preparação de medicamentos antivirais, antiinflamatórios e blocos de construção quirais (MOLINER, 2014).

Utiliza-se como base os biopolímeros de origem vegetal os quais são fontes de várias aldoses e cetoses, entre elas: D-frutose, D-xilose, D-arabinose, D-manose, D-ribose, D-galactose e D-glicose, sendo essa última um importante bloco de construção para a produção de diversos insumos químicos (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016).

A isomerização de glicose à frutose, conforme o Esquema 1, é uma reação química interessante e com inúmeras aplicações industriais. Embora a frutose esteja presente em grande quantidade como monômero da inulina, ainda sim a isomerização parece ser economicamente mais viável (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016).

Esquema 1. Representação esquemática da isomerização da glicose à frutose



Fonte: Adaptado de MOLINER, 2014.

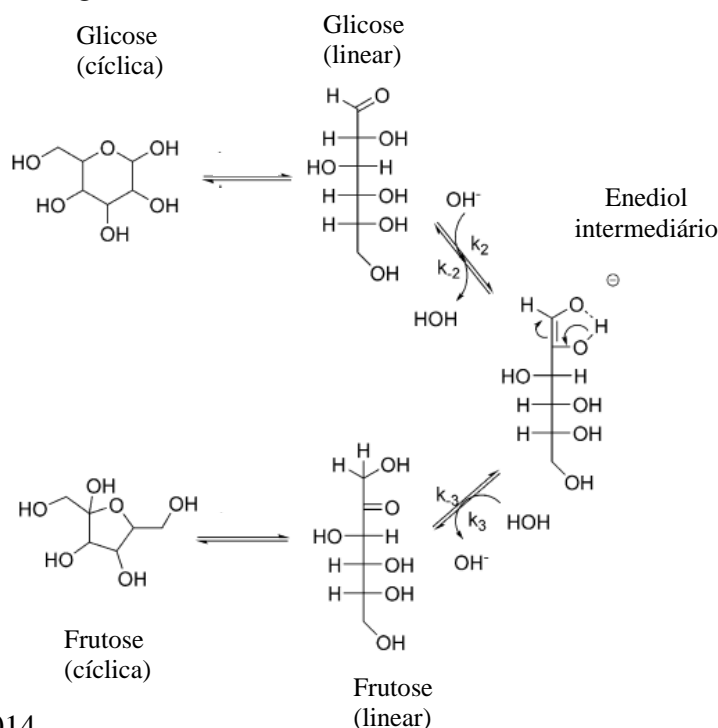
Além de produzir adoçantes, a isomerização da glicose também é aplicável em uma etapa intermediária na produção de insumos químicos e compostos intermediários como o HMF e os ácidos orgânicos, por exemplo o levulínico e o fólico que são centrais para a produção de plásticos, solventes verdes, lubrificantes e biocombustíveis (LI et al., 2017; LIU et al., 2014).

São dois os mecanismos mais propostos descritos na literatura para a isomerização da glicose na presença de catalisadores básicos ou ácidos em temperaturas amenas e diferentes solventes: Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB-AvE) e a isomerização via mudança de hidreto intramolecular.

A rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB-AvE) que é assim denominada em homenagem aos pesquisadores que sugeriram o mecanismo em 1895 (LI et al., 2017) ocorre quando o carbono dois (C-2) da glicose é desprotonado resultando na formação do 1,2-enediol intermediário em forma de cadeia aberta que transforma aldohexoses em cetohexoses (CHATTERJEE et al., 2015), como pode ser visto no Esquema 2.

Para ocorrer à abertura do anel, o próton é removido do oxigênio um (O-1) da glicose, ocorrendo uma transferência de carga para o oxigênio cinco (O-5) que por sua vez extrai um próton do oxigênio dois (O-2) formando o ânion enediol para suceder à formação da frutose (MARIANOU et al., 2016), vale ressaltar que formas cíclicas e acíclicas da glicose coexistem em soluções aquosas (LIU et al., 2014).

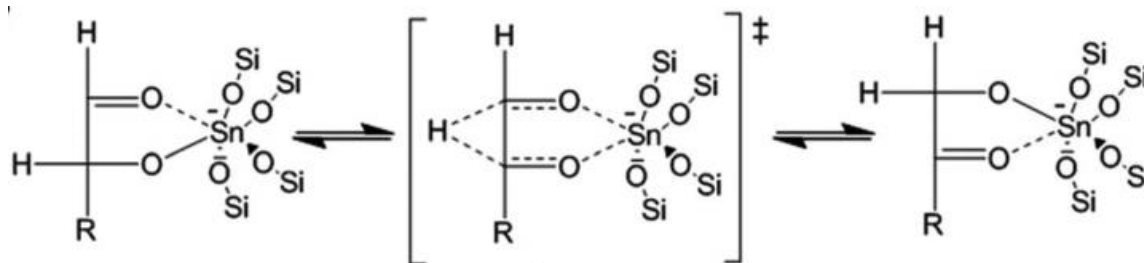
Esquema 2. Mecanismo de reação pela rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB-AvE) para isomerização de glicose à frutose.



Fonte: LIU et al., 2014.

O estudo sobre a isomerização via mudança de 1,2-hidreto intramolecular foi realizado em 1975 por Harris e Feather onde mostraram que o catalisador media a abertura do anel de glicose e se coordena com átomos de glicose no oxigênio um (O-1) e oxigênio dois (O-2) antes da isomerização através de uma troca de hidreto intramolecular da posição do carbono dois (C-2) para o carbono um (C-1) na cadeia acíclica de glicose seguido do fechamento do anel para ceder a forma cíclica da cetose (Esquema 3). Esta via de reação de isomerização da glicose é análoga à observada em metaloenzimas como a isomerase (BERMEJO-DEVAL et al., 2014; ROMÁN-LESHKOV et al., 2010; MOLINER, 2014; HARRIS, 1975).

Esquema 3. Mecanismo esquemático para a isomerização da glicose à frutose via transferência de hidreto intramolecular.



Fonte: MOLINER, 2014.

Ao mesmo tempo, vias de reação mais complexas envolvendo o ânion enediol, aldolização/retraldolização, β -eliminação, rearranjos benzílicos e epimerização da glicose em manose, produzem uma variedade de traços de subprodutos durante a isomerização da glicose (LIU et al., 2014).

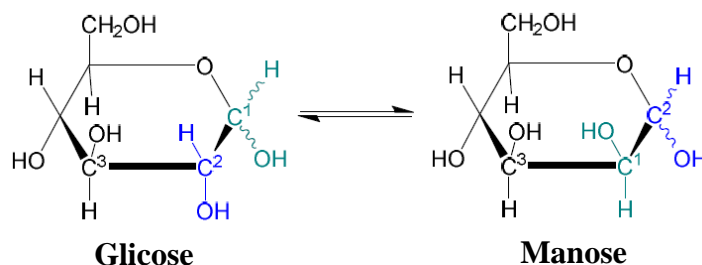
Com relação a epimerização da glicose em manose, estudos cinéticos revelam que a barreira de energia da glicose a frutose é 17 % menor do que a da glicose a manose, portanto a frutose é o produto isomérico dominante sob um controle cinético apropriado (ZHANG et al., 2016).

A epimerização é amplamente aplicada para a síntese dos açúcares raros dos epímeros mais disponíveis, como L-ribose de L-arabinose, D-lixose a partir de D-xilose e D-manose a partir de D-glicose. Estes monossacarídeos são utilizados como antidiabéticos e imunossupressores na indústria farmacêutica e em grande escala são epimerizados por epimerases (CHATTERJEE et al., 2015).

Tal reação segue uma via mecanística diferente da observada na isomerização da glicose. Investigações realizadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^{13}C e ^1H , mostraram que a epimerização ocorre por meio da mudança dos carbonos um (C-1) e dois (C-2) da molécula

de glicose e em alguns casos também por transferência de hidreto dos carbonos um (C-1) e dois (C-2) (RELLÁN-PIÑEIRO et al., 2017).

Esquema 4. Representação esquemática da epimerização da glicose em manose.



Fonte: RELLÁN-PIÑEIRO et al., 2017.

Em 1982, Hayes e colaboradores basearam seus estudos utilizando RMN no qual mostraram uma reação estereoespecífica levando a formação da epimerização do carbono um (C-1) ao carbono dois (C-2) da glicose por deslocamento de carbono (HAYES et al., 1982).

2.4 Sistemas catalíticos

Em 1894, Ostwald definiu um catalisador como uma substância que participa de uma reação química sem ele próprio ser consumido e que são classificados de acordo com as fases do meio reacional: quando reagentes, produtos e catalisador permanecem na mesma fase são homogêneos e quando estão em fase diferentes dos reagentes e produtos são heterogêneos (CHATTERJEE et al., 2015).

Segundo a IUPAC (1976), um catalisador é uma substância que estando presente em pequenas proporções, aumenta a taxa de obtenção do equilíbrio sem passar por uma mudança química e diminui a energia de ativação tornando a reação mais rápida (VÉDRINE, 2017).

Para substituir os processos enzimáticos, a catálise química surge como uma oportunidade benéfica buscando melhores sistemas catalíticos, boas conversões, rendimentos e seletividade, sendo possível ultrapassar temperaturas e pH usuais e optar pela utilização de solventes polares como a água (onde os monossacarídeos são altamente solúveis) ou outros solventes orgânicos (LI et al., 2017).

Para isomerização da glicose são descritos na literatura vários tipos de catalisadores entre eles enzimas, bases e ácidos de Bronsted, resinas funcionalizadas com ácido sulfônico, zeólitas, materiais zeotípicos e óxidos metálicos (LI et al., 2017).

Dentre os catalisadores, os sistemas heterogêneos possuem vantagens mais atraentes em comparação com as enzimas e os sistemas homogêneos pois, oferecem facilidade no manuseio, separação do meio reacional, capacidade de reuso e maior disponibilidade sítios (ativos ou não), portanto em escala industrial são preferíveis. Entre esses catalisadores estão o óxido de estanho (SnO_2) e o Sn- β zeolito, esse último é muito utilizado pois possui estabilidade térmica, tolerância em meio aquoso e boa seletividade (MOLINER, 2014).

Estratégias científicas para sintetizar catalisadores robustos com novos *designs* ainda estão em fases de melhorias almejando eficiência dos sistemas catalíticos para isomerização da glicose. A estabilidade estrutural e os ciclos de reuso dos catalisadores heterogêneos estão atrelados ao uso das tecnologias emergentes, para a preparação de novas metodologias em curto espaço de tempo (LI et al., 2017).

2.4.1 Compostos Organoestânicos

Os organoestânicos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações estanho-carbono e apresentam a fórmula geral $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$, onde R é um grupo alquil ou aril, X é uma espécie aniônica, como cloreto, óxido, hidróxido ou outro grupo funcional, e n varia de 1 a 4. O número de ligações Sn-C tem um grande efeito sobre as propriedades, permitindo uma série de aplicações (GODOI et al., 2003).

Os sistemas baseados em organoestanho(IV) são compostos com diferentes substituintes no centro metálico (oxo, grupos carboxilo, cloro e hidroxilo). Suas propriedades catalíticas são baseadas em Sn(IV) onde a acidez de Lewis atua diretamente no complexo intermediário ácido-base de Lewis que é formado pela interação do substrato com o metal (DA SILVA et al., 2017), também coordenam moléculas adicionais em solução e podem fazer troca associativa de certos ligantes com outros compostos em solução (MENEGHETTI, 2015), tal mecanismo pode ser visualizado no Esquema 5.

Esquema 5. Mecanismo proposto de reação que envolve a coordenação do oxigênio das espécies envolvidas ao centro metálico.



[Sn] = ácido de estanho (IV) ou ácido híbrido de estanho (IV)

Fonte: DOS SANTOS, 2015.

Estas características são observadas porque o estanho é um metal com orbitais 5d vazios, o que permite expandir sua coordenação a um número maior através da interação com elétrons não-ligantes dos pares dos átomos, por exemplo átomos de oxigênio e nitrogênio. Os átomos com pares de elétrons livres não ligados podem atuar como ligantes adicionais resultando em coordenação intramolecular ou associação intermolecular para formar dímeros, oligômeros ou polímeros (MENEGHETTI, 2015).

É notável que os compostos organoestânicos são amplamente utilizados no mundo, seja em fungicidas na agricultura, em revestimentos para conservação da madeira, estabilizadores, catalisadores na fabricação de policloreto de vinila (PVC), na produção de espuma e como componentes ativos em tintas anti-incrustantes dos navios. Também são usados como catalisadores em reações de transesterificação, esterificação, policondensação, polimerização, síntese de poliésteres, lactonas e em conversão da biomassa (MENEGHETTI, 2015).

A adição desse catalisador nessas reações pode melhorar os resultados, e até mesmo na diminuição dos custos e condições de reação. Nesse contexto, catalisadores a base de metais têm se mostrado úteis na seletividade a vários produtos de interesse industrial, demonstrando serem ativos, alcançando altas conversões e rendimento para os produtos desejados (DOS SANTOS, 2015).

Tem-se como exemplo de um organoestanho o catalisador óxido de dibutil-estanho (DBTO). Sistema já reportado na literatura, aplicado em transformação da celulose e seus derivados (DOS SANTOS, 2015).

2.4.2 Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos são empregados amplamente como sensores, adsorventes, células de combustível, semicondutores e em catalisadores na conversão da biomassa. Eles são compostos de cátions metálicos (locais com acidez de Lewis) e ânions de oxigênio (locais com basicidade de Lewis), formados por ligação iônica (VÉDRINE, 2017).

Algumas propriedades são importantes num óxido metálico como a condutividade, a mobilidade dos ânions de oxigênio na rede, a difusão dos átomos e íons, atividade catalítica, ponto de fusão e várias propriedades ópticas que dependem da presença de defeitos no cristal iônico. Esses defeitos podem ser elétrons, vacâncias, átomos intersticiais, átomos de impureza no interstício, luxações e falhas de empilhamento (VÉDRINE, 2017).

Muitas pesquisas com a utilização dos óxidos como catalisadores têm sido desenvolvidas e relatadas na literatura.

De acordo com Parshetti e colaboradores (2015), sítios ácidos diversificados no material melhoram significativamente os resultados de conversão. Guo e colaboradores (2017) estudaram uma série de óxidos mesoporosos de nióbio/tungstênio (Nb/W) e demonstraram que esses óxidos proporcionaram a geração de grande quantidade de sítios de Lewis e Bronsted.

Stošića e colaboradores (2012) também mostraram que a diversidade de óxidos proporciona uma maior diversidade de sítios ácidos na estrutura do catalisador, pois utilizando óxidos de cério-nióbio comprovaram que com o aumento de nióbio na estrutura do catalisador houve aumento dos sítios de Bronsted, auxiliando no processo de desidratação da frutose a HMF.

Malleshram e colaboradores em 2013 apresentaram óxido de estanho (IV) modificado com molibdênio ou tungstênio o qual foi aplicado na acetalização do bioglicerol. Antunes e colaboradores (2012) demonstraram que os óxidos mistos de zircônio/tungstênio (ZrW) são catalisadores eficientes na desidratação da D-Xilose.

Diante do que foi abordado até aqui na revisão bibliográfica, o próximo capítulo apresentará os objetivos do presente trabalho.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar, em termos de conversão e rendimento, a isomerização da glicose à frutose em meio aquoso, utilizando catalisadores heterogêneos como óxido de molibdênio (MoO_3), óxido de estanho (SnO_2), o óxido misto ($\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$) e o catalisador homogêneo óxido de dibutilestanho (DBTO) comparativamente às reações realizadas na ausência de catalisador.

3.2 Objetivos Específicos

- Selecionar os catalisadores com potencial de catalisar reações para a conversão química da glicose;
- Caracterizar os sistemas catalíticos utilizando técnicas, tais como: espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR), difração de raio-x (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTA);
- Identificar e quantificar os produtos formados na conversão da glicose por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Avaliar a atividade e eficiência dos sistemas catalíticos na conversão da glicose, variando as condições reacionais (temperatura e tempo) e determinar conversão e rendimento.

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Solventes Utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos deste trabalho, são apresentados na Tabela 3 com suas fórmulas moleculares, seus respectivos fornecedores e purezas.

Tabela 3. Reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedores	Pureza
D(+)-Glicose anidra P.A ACS	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma-Aldrich	>99 %
D-Frutose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma-Aldrich	>99 %
D-Manose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma-Aldrich	>99 %
Ácido sulfúrico P.A. ACS	H ₂ SO ₄	Dinâmica	95-97%
Água deionizada	H ₂ O	-	-
Óxido de estanho(IV)	SnO ₂	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de dibutil estanho	C ₈ H ₁₈ OSn	Atochem	>98 %, min. 47 % Sn

Fonte: Autora, 2018.

4.2 Catalisadores óxidos

O óxido de estanho foi obtido comercialmente e utilizado como fornecido. O óxido de molibdênio e o óxido misto foram sintetizados por Dos Santos (2017). O primeiro através da calcinação a 550 °C por 4 horas do precursor heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) e o segundo pelo método de impregnação por via úmida, onde foi preparado na proporção em massa de óxido de estanho(IV):óxido de molibdênio(VI): 75:25, correspondendo a 25 % de MoO₃ que foi impregnado ao SnO₂. Tal catalisador misto SnO₂/MoO₃ foi designado SnMo25 segundo a porcentagem de molibdênio incorporado.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

As técnicas e metodologias empregadas para caracterização dos sistemas catalíticos foram análises termogravimétricas (TG/DTA), difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660-IR utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Inicialmente os catalisadores e o KBr foram pesados, para a confecção das pastilhas e através delas foram submetidas à análise de FTIR. Foram utilizados os seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , 65 *scans* em modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2 Difração de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios-X usada na caracterização das amostras foi o método de pó. Nesse método os catalisadores pulverizados foram expostos a uma radiação monocromática. O equipamento utilizado foi da Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$ com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 20° a 80° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02°.

O tamanho dos cristalitos foi calculado pela Equação 1 (Lei de Bragg), em que k é o fator de forma, λ é o comprimento de onda da radiação X incidente, β é a largura a meia altura do pico de difração e o Θ é o ângulo entre a radiação incidente e os planos de espalhamento (posição do pico de difração).

$$d = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

4.3.3 Análises termogravimétricas TG/DTA

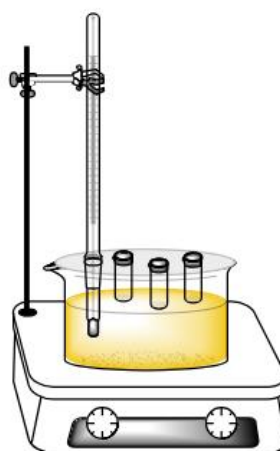
Para o catalisador heterogêneo misto as análises termogravimétricas foram realizadas empregando um equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

4.4 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos ocorreram no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química, onde foram utilizados tubos de Vials de vidro de 4 mL e em cada um deles foram adicionados 2,5 mL de água deionizada medida com auxílio de pipeta automática, 0,02 gramas de glicose e $2,69 \times 10^{-5}$ mol de catalisador. Foi empregado banho de óleo sob agitação

magnética onde as reações foram conduzidas a 50 e 70°C em tempos de 0,25 – 6 h, conforme demonstra a Figura 9. Ao fim das reações, as misturas reacionais foram filtradas em papel de filtro para a retirada do catalisador e de possíveis compostos insolúveis formados. Ao término dessa filtragem, foram novamente filtradas em filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm (Millipore™), para serem analisadas utilizando a técnica analítica de cromatografia de líquida de alta eficiência (CLAE) para identificação e quantificação dos produtos obtidos.

Figura 9. Ilustração do sistema utilizado para realização dos testes catalíticos.



Fonte: Autora, 2018.

4.5 Caracterização e quantificação dos produtos de reação

As misturas reacionais após filtração foram injetadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração (RI). As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido Shimadzu modelo CTO-20A (Japão), com bomba isocrática, detector de índice de refração RID-10A e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20 µL. A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus 300 x 7.8 mm e a pré-coluna Varian MetaCarb H Plus foram obtidas da Varian, operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; para a fase móvel (eluente) foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol L⁻¹) com fluxo de 0,70 mL min⁻¹. Os cromatogramas foram tratados através do software LabSolutions da Shimadzu.

Para quantificar os produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram utilizadas curvas de calibração produzidas por Dos Santos (2017), onde as soluções padrão estavam nas concentrações de 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, de cada composto, para

detecção dos seus respectivos tempos de retenção (glicose, frutose, piruváldo, gliceraldeído, dihidroxiacetona (DHA), HMF e os ácidos orgânicos: láctico, fórmico, acético e levulínico). Após as injeções das amostras as corridas tiveram duração de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão e rendimento, utilizando como parâmetro a intensidade dos sinais gerados em cada cromatograma.

A conversão da glicose foi calculada pela razão entre a diferença da concentração da glicose inicial menos a concentração da glicose final e a concentração inicial (Equação 2).

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

Onde:

C(%) = conversão da glicose;

C_o = concentração inicial da glicose (mol L⁻¹);

C_f = concentração final da glicose (mol L⁻¹).

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

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

Onde:

R_i(%) = Rendimento do produto i, por exemplo, i=frutose ou outro produto;

C_i = concentração do produto i em mol L⁻¹;

C_o = concentração inicial da glicose.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos catalisadores

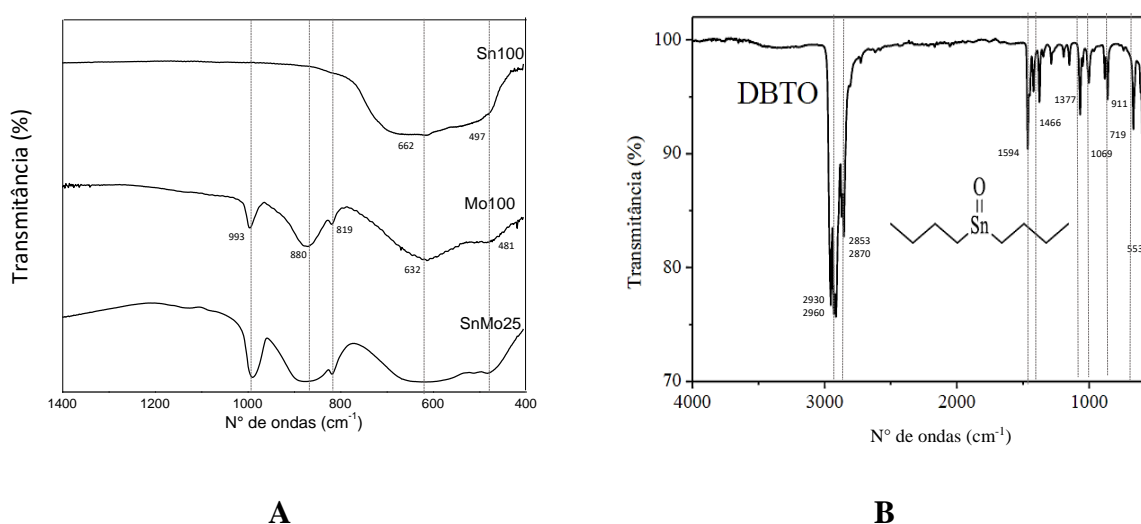
Conforme especificado nos objetivos, os sistemas catalíticos foram caracterizados por diversas técnicas e tais resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1.1 Espectroscopia da região do infravermelho

O catalisador homogêneo DBTO e os catalisadores heterogêneos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio, para confirmar a presença dos principais grupamentos presentes nas suas estruturas.

O espectro dos catalisadores heterogêneos SnO_2 , MoO_3 e o óxido misto $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ contendo 25 %, denominados Sn100, Mo100, SnMo25, respectivamente, assim como o espectro do catalisador homogêneo DBTO mostram as bandas de absorção na região do infravermelho médio e estão apresentados na Figura 10.

Figura 10. Espectros dos catalisadores na região do infravermelho médio. Em (A) os heterogêneos e em (B) o homogêneo



Fonte: Autora, 2018.

Nos espectros da Figura 10A, foram observadas a presença de duas bandas para Sn100 em 497 cm^{-1} e em 662 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (DOS SANTOS, 2017 apud ZHANGA et al., 2011; SAGADEVAN, 2015).

No caso do Mo100 foram observadas as absorções em 481 cm^{-1} e 632 cm^{-1} que representam estiramento do oxigênio ligado a átomos de molibdênio. Já as absorções em 880 cm^{-1} e 819 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação Mo-O-Mo e em 993 cm^{-1} indica estiramento da ligação Mo=O, possivelmente atribuídas aos polimolibdatos (ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS, 2017 apud DHANASANKAR et. al.; 2011; KLINBUMRUNG et al., 2012).

Os sinais de vibração do SnMo25 indicam que estão associadas também ao estiramento das ligações Mo-O-Sn ou Mo-O-Mo presente no Mo100, dos quais os resultados de FTIR não conseguem distinguir essas coordenações (ALMEIDA et al., 2014; MALLESHAM et al., 2013; DOS SANTOS, 2017 apud DATURI et al., 2002).

O espectro da Figura 10B apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho médio no intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. O DBTO apresentou muitas bandas de vibrações mas as principais foram deformação axial simétrica (ν_s), deformação axial assimétrica (ν_{as}), deformação angular simétrica no plano (δ_s), deformação angular assimétrica no plano (ρ_{as}) e deformação axial (ν).

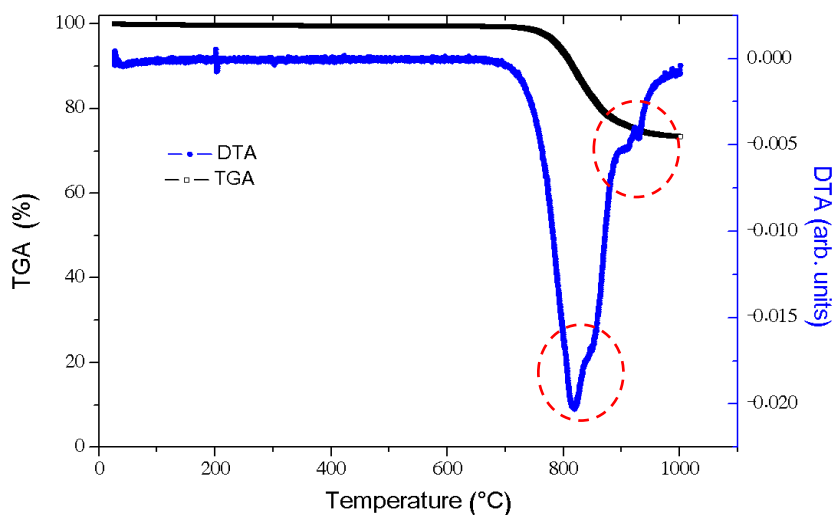
Tais bandas são atribuídas em: $\nu_{as}\text{ CH}_3\ 2960\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}\text{ CH}_2\ 2930\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s\text{ CH}_3\ 2870\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s\text{ CH}_2\ 2853\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{ C-C}\ 1594\text{ cm}^{-1}$; $\delta_s\text{ CH}_2\ 1466\text{ cm}^{-1}$; $\delta_s\text{ CH}_3\ 1377\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{ C-O}\ 1069\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{ C-O}\ 911\text{ cm}^{-1}$; $\rho_{as}\text{ CH}_2\ 719\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s\text{ O-Sn-O}\ 553\text{ cm}^{-1}$. O DBTO apresenta duas cadeias alquílicas coordenadas ao estanho e suas bandas de deformação angular aparecem intensas, mas a ausência de hidroxila causa desaparecimento da banda de estiramento O-H (DOS SANTOS, 2015).

5.1.2 Análises Termogavimétricas (TG/DTA)

As análises termogavimétricas foram importantes para determinar a porcentagem real de óxido de molibdênio que foi impregnada na estrutura do óxido de estanho. Tais análises mostraram que o óxido misto SnMo25 sofreu decomposição térmica entre 780 e $850\text{ }^\circ\text{C}$ referindo-se à sublimação do óxido de molibdênio e em 900 a $940\text{ }^\circ\text{C}$ houve perda de polimolibdatos (regiões indicadas de vermelho na Figura 11). A Figura 11 apresenta os termogramas (TG/TDA) do SnMo25 no qual é observada uma perda de $26,3\%$ indicando o teor de Mo100 em $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, o que concorda com a porcentagem impregnada prevista

(ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS, 2017 apud HERSHFINKEL et al., 1994; DATURI et al., 2002)

Figura 11. Análises termogavimétricas (TG/DTA) do SnMo25



Fonte: Autora, 2018.

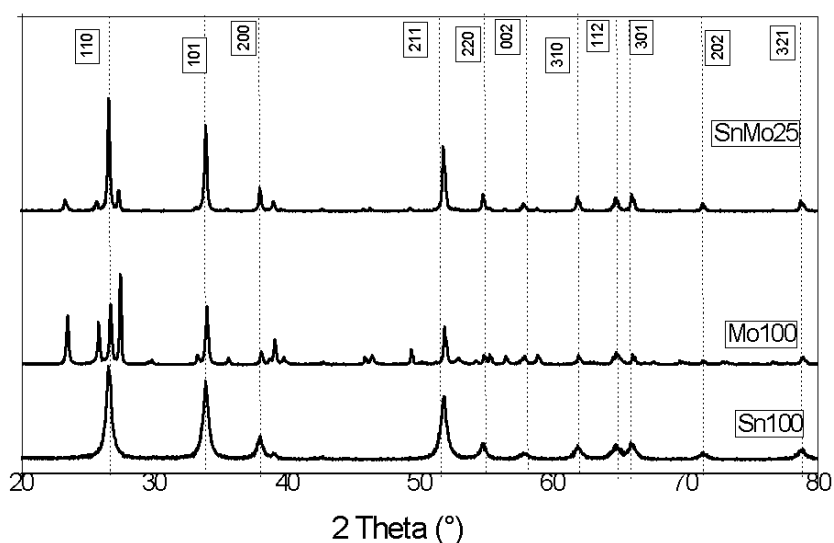
5.1.3 Difração de raio-X (DRX)

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raio-X para Sn100, Mo100 e SnMo25. Os sinais de difração do Sn100 (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) são relacionados aos planos que indicam a fase tetraédrica. É observado que os demais catalisadores impregnados também apresentam essa mesma fase, característica da presença do Sn100. Os sinais para os sistemas impregnados foram deslocados para ângulos maiores e de maiores intensidades quando comparados ao Sn100. Essa intensificação dos sinais pode estar associada à natureza nanoestrutural dos sistemas impregnados. Já o deslocamento para ângulos menores, pode estar relacionado à diferença de raio iônico quando ocorre a impregnação, devido à substituição de Sn^{4+} ($\sim 0.71 \text{ \AA}$) por Mo^{+6} ($\sim 0.62 \text{ \AA}$). Esse tipo de estrutura aumenta a tensão entre as ligações e ocorre também o aumento de defeitos nos materiais. Supõe-se que a forte interação entre os óxidos aumenta o número de defeitos no material e consequentemente, indicativo da presença de sítios ativos. (DOS SANTOS, 2017 apud MALLESHAM et al., 2013).

Analisando os difratogramas de raios-X, observa-se a formação da fase rútilo e $\alpha\text{-MoO}_3$ para os sistemas, Sn100 e Mo100, respectivamente. Essa observação é confirmada pelos planos cristalinos atribuídos às linhas de reflexão (110), (101), (201), (211), (220), (002), (310), (112),

(301), (202), (321) que estão relacionados à fase rutilo do óxido de estanho (JCPDS No. 41-1445) e para o óxido de molibdênio são observadas as seguintes linhas de reflexão: (110), (040), (021), (130), (111), (060), (200) e (002) (JCPDS No. 05-0508). Os sinais de difração apresentam uma alta intensidade, o que pode estar associado às características nanométricas desses materiais.

Figura 12. Difratomogramas de raio-X para SnMo25, Sn100 e Mo100



Fonte: Autora, 2018.

A partir dos difratogramas, foi possível calcular o tamanho do cristalito utilizando a Equação 1 (citada na metodologia), a partir da linha de reflexão (110). As amostras de Sn100, Mo100 e SnMo25 apresentaram tamanho médio do cristalito 7,1; 5,6 e 6,0 nm respectivamente.

Foi observado que o tamanho do cristalito é diminuído após a impregnação com íons molibdênio. Tal associação está relacionada aos dopantes que foram benéficos impedindo o crescimento de cristais de polimolibdato, os quais podem ser lixiviados no meio reacional. Além disso, essa diminuição pode ser associada à distorção induzida pela dopagem do íon Mo^{+6} na rede do óxido de estanho, como já foi mencionado (DOS SANTOS, 2017 apud MALLESHAM et al., 2013).

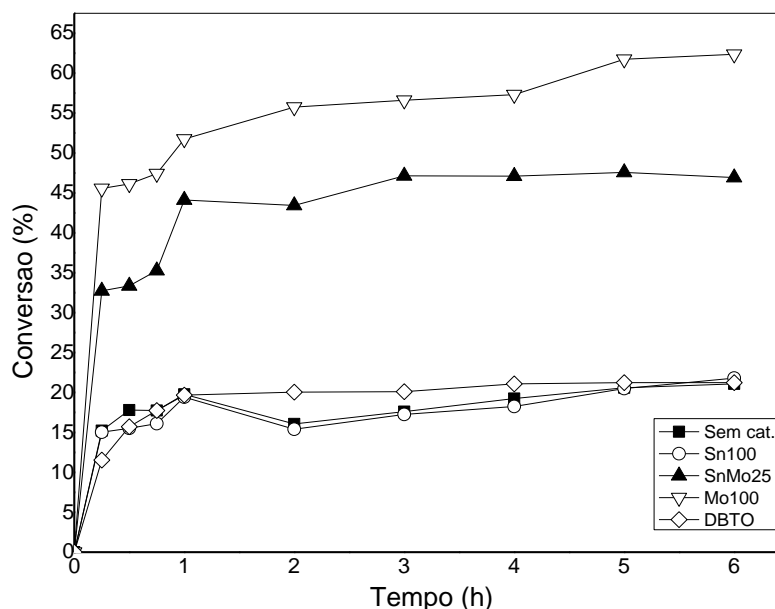
5.2 Testes Catalíticos

5.2.1 Conversão da glicose a 70° C

Os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos foram avaliados na isomerização da glicose em meio aquoso. Os compostos a base de Sn(IV) e Mo(VI) foram amplamente estudados pelo nosso grupo de pesquisa (DA SILVA, 2017; DOS SANTOS 2015) sendo empregados em reações de transesterificação, esterificação e conversão de biomassa (DA SILVA et al., 2017; ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2015; DA SILVA et al., 2016).

Devido a isso, despertou-se o interesse de investigar o comportamento catalítico desses óxidos e do composto organoestânico em substratos simples como a glicose e avaliar sua capacidade de catalisar a isomerização à frutose, pois essa reação intermediária é de grande interesse industrial. Na Figura 13 estão apresentados os resultados de conversão da glicose a 70 °C para os sistemas catalíticos utilizados.

Figura 13. Conversões da glicose a 70 °C na presença dos sistemas catalíticos Sn100, Mo100, SnMo25, DBTO e na ausência do catalisador



Fonte: Autora, 2018.

Observa-se que para as reações na ausência de catalisador e na presença de Sn100 e DBTO, apresentaram perfil cinético semelhantes com valores próximos de conversões, não ultrapassando 22 %. É possível observar que a partir de 3 h, os sistemas apresentaram valores de conversões constantes, comprovando que após esse tempo o sistema entra em equilíbrio.

O sistema misto SnMo25 mostrou maiores conversões em relação ao Sn100 com 21,8 %, DBTO com 21,3 % e na ausência de catalisador apresentando 21 % ambos em 6 h de reação. Isso pode ser explicado pelo aumento da acidez de Lewis do Sn100 com a impregnação de 25 % de MoO₃ (DOS SANTOS, 2017). Já o DBTO obteve melhores resultados quando comparado ao Sn100. Importante mencionar que no sistema heterogêneo Mo100 (Figura 14) foi observado a mudança de coloração da mistura reacional, que se tornou levemente azulada a partir de 2 h de reação. Uma explicação para este fato, pode ser o crescimento de cristais de polimolibdato, os quais podem estar sendo lixiviados para o meio reacional (MALLESHAM, 2013). Nenhum sistema ultrapassou os valores de conversão do Mo100 com 63 %, seguido do SnMo25 com 47 % ambos em 6 h de reação.

Figura 14. Comparação do sistema catalítico Mo100 antes da reação (à esquerda) e após 2 h de reação (à direita)

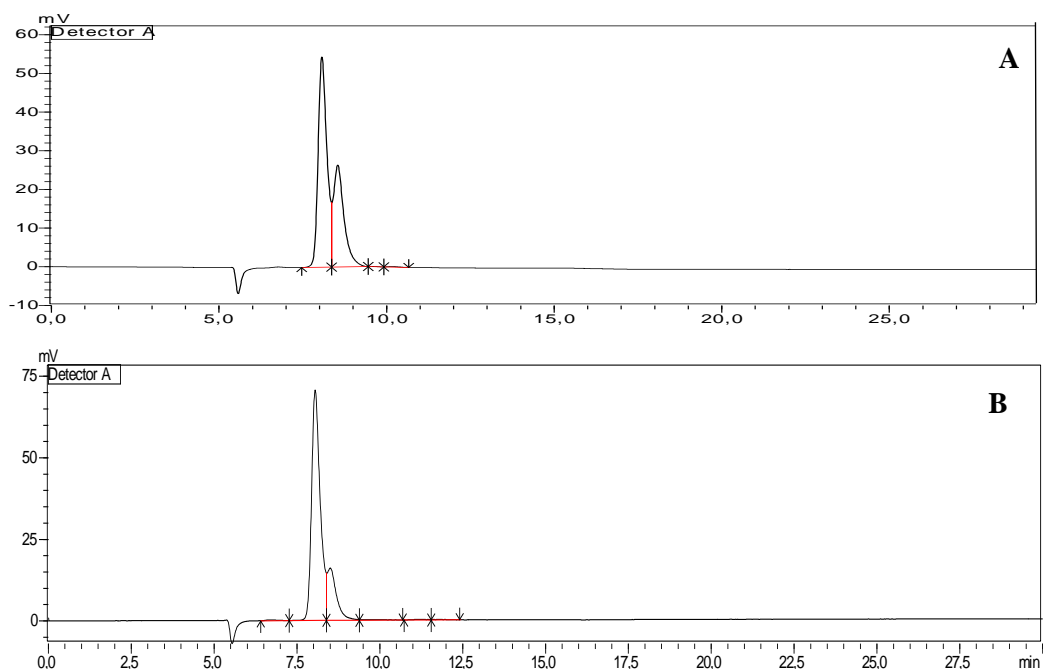


Fonte: Autora, 2018.

Esses sistemas catalíticos também foram testados a 50 °C, porém não ocorreu isomerização da glicose à frutose (Figura 15), fato observado quando as misturas reacionais foram analisadas por CLAE, onde o primeiro sinal é o tempo de retenção referente à glicose em 8 min e o segundo, a frutose em 8,7 min. Os cromatogramas apresentaram sinal pouco definidos correspondente à frutose, identificando apenas o início da isomerização, o que impediu a utilização dessa temperatura para o prosseguimento do estudo. Após esse teste, a temperatura de 70 °C foi escolhida e utilizada como parâmetro de condição reacional, visto que a literatura reporta vários artigos que obtiveram boas conversões de glicose a partir dessa temperatura com

diferentes sistemas catalíticos (GAILY et al., 2010; MARIANOU et al., 2016; CHHEDA et al., 2007; LIU et al., 2014). A Figura 15 mostra os cromatogramas das reações com Mo100 em comparativo às temperaturas de 50 °C e 70 °C em 6 h.

Figura 15. Cromatogramas referentes às reações de 6 h com Mo100. Em (A) 70 °C e em (B) 50 °C



Fonte: Autora, 2018.

Com esse aumento de temperatura, foi observada a conversão da glicose à frutose via isomerização através de análises no CLAE, o que já era esperado pois uma maior temperatura resulta numa maior conversão (DOS SANTOS, et. al 2015). Segundo Parshetti e colaboradores, foi verificado que a conversão da glicose também está relacionada à concentração de sítios ácidos nos catalisadores (PARSHETTI et al., 2015).

Despax e colaboradores afirmam que devido ao alto teor de grupos hidroxilas, a glicose tem baixa volatilidade e alta reatividade, sendo dissolvida com facilidade em poucos solventes como água, dimetilformamida e dimetilsulfóxido (DESPAX, et al., 2013).

Catalisadores químicos estão sendo muito utilizados para conversão da biomassa em substituição aos catalisadores enzimáticos devidos seus inconvenientes que já foram citados na revisão deste trabalho. Mas, dentre esses catalisadores químicos, a classe dos heterogêneos (óxidos) tem recebido atenção.

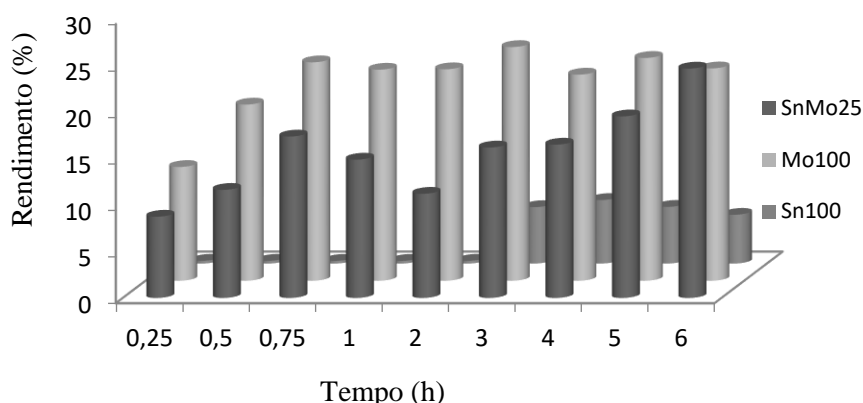
Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos apresentam muitas vantagens em comparação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de separação do meio reacional, a possibilidade do reuso desses materiais e a ausência de corrosão dos equipamentos na indústria, com redução do custo final do produto (MOREAU et al., 2000; YU et al., 2012; RAJABBEIGI et al., 2014; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016; CHATTERJEE et al., 2015; DESPAX et al., 2013; MOLINER, 2014).

5.2.2 Produtos formados e quantificados na conversão da glicose

Já é conhecido que a glicose pode se isomerizar a frutose e epimerizar à manose e/ou a frutose (MOLINER et al., 2010). No presente trabalho, não foi descartado a possibilidade da formação de manose. Porém, foram realizadas análises em CLAE dos padrões de D-manose, D-frutose e D-glicose (proporção iguais em massa) e foi observado que a frutose e a manose apresentam sinais sobrepostos. Para uma separação eficiente, seria necessário à mudança de diversos parâmetros relacionados à análise, com combinações apropriadas (PAULI et al., 2011; NREL, 2008).

Os rendimentos de frutose, na presença dos catalisadores heterogêneos, são apresentados na Figura 16 e mais detalhes são apresentados na Tabela 4.

Figura 16. Efeito do tempo de reação no rendimento de frutose na isomerização de D-glicose em D-frutose empregando os sistemas catalíticos Sn100, Mo100 e SnMo25.

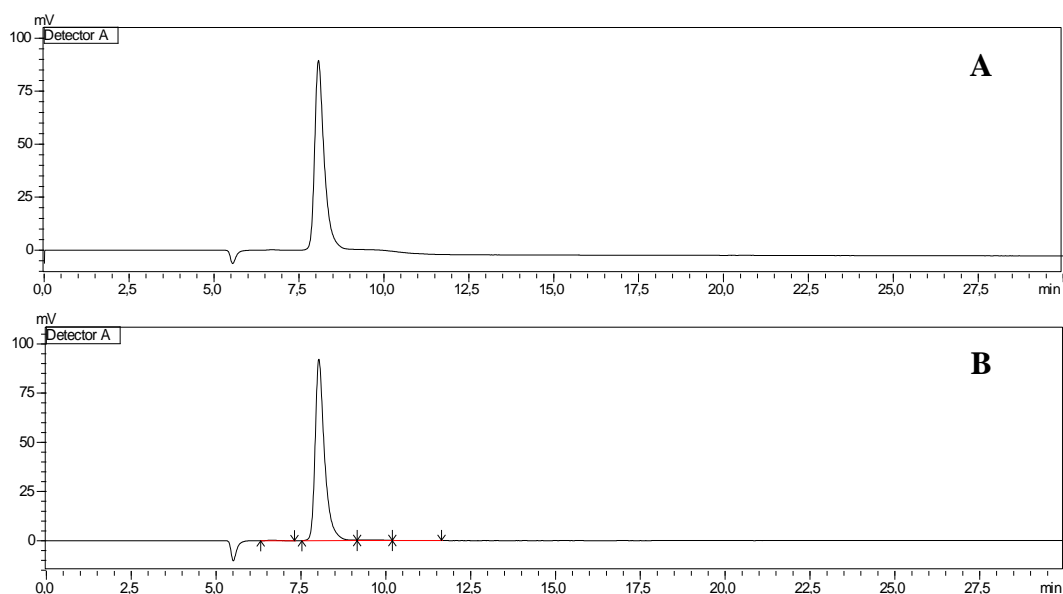


Fonte: Autora, 2018.

Em geral, o rendimento a frutose aumentou progressivamente com a evolução do tempo reacional. O sistema Sn100 obteve máximo de 6,8 % de rendimento a frutose em 4 h. Os

sistemas Mo100 e SnMo25 apresentaram rendimento máximo de 24 % em 3 h e 24,7 % em 6 h, respectivamente. As reações com sistema homogêneo DBTO e sem catalisador não exibiram isomerização de glicose à frutose, como pode ser visto na Figura 17, portanto para esses casos não foram realizados cálculos de rendimento referentes a frutose.

Figura 17. Cromatogramas em 5 h das reações do sistema DBTO (A) e sem catalisador (B)



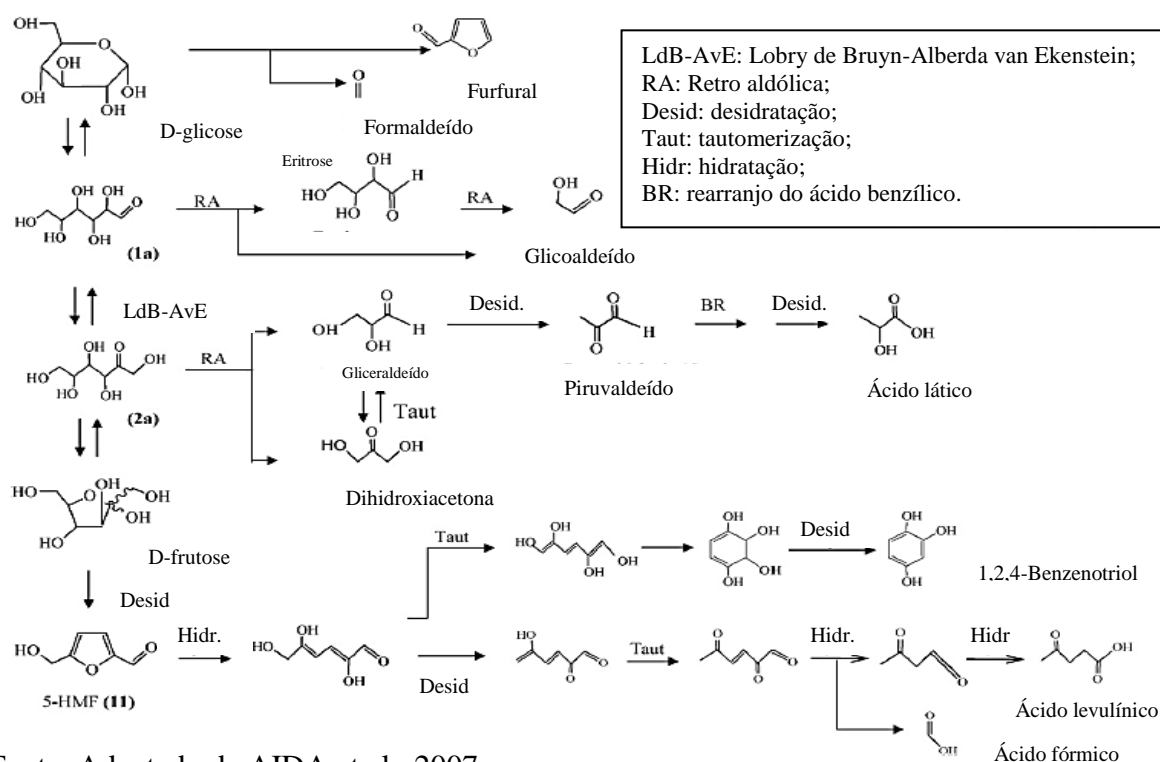
Fonte: Autora, 2018.

Comparando valores de rendimento (Figura 16) desses mesmos sistemas com seus valores máximos de conversão da glicose (Figura 13) – 47 % para SnMo25, 63 % para Mo100 e 22 % para Sn100 – foi notado uma discrepância no balanço de massa. Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de produtos insolúveis e indesejados (materiais poliméricos como huminas e oligômeros) nesse tipo de reação, pela rota de decomposição do HMF, reidratação da glicose e polimerização da frutose. Tais produtos não são identificados por CLAE, pois ficam retidos nos filtros (DOS SANTOS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2015).

Os produtos insolúveis se tornam indesejáveis porque há consumo de substrato e menor rendimento ao produto desejado, nesse caso a frutose. Sabe-se que longos tempos de reação ou mesmo a natureza do catalisador, pode levar à formação de tais produtos em diferentes quantidades (DOS SANTOS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2015).

Outros produtos como o gliceraldeído e o piruvaldeído foram detectados na conversão da glicose nas condições reacionais empregadas e seus rendimentos estão apresentados na Tabela 4. Esses compostos são formados por outras vias mecanísticas como as retro aldólicas (DOS SANTOS et al., 2015; AIDA et al., 2007), que são mostradas no Esquema 6.

Esquema 6. Vias de reações da glicose.



Fonte: Adaptado de AIDA et al., 2007.

Tabela 4. Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 70 °C (Rendimento (%))

Catalisador	Tempo (h)	FRU	GLI	PIR	Conversão	Total identificados
S/catalisador	0,25	-	0,1	0,5	15,22	0,6
	0,5	-	0,2	0,9	17,79	1,1
	0,75	-	0,1	1,0	17,74	1,1
	1	-	0,1	0,9	19,77	1,0
	2	-	0,2	0,7	16,06	0,9
	3	-	0,7	0,6	17,60	1,3
	4	-	0,6	0,3	19,23	0,9
	5	-	0,4	0,3	20,58	0,7
	6	-	0,5	0,2	21,09	0,7

Catalisador	Tempo (h)	FRU	GLI	PIR	Conversão	Total identificados
Sn100	0,25	0,3	-	0,5	15,04	0,8
	0,5	0,3	-	0,6	15,52	0,9
	0,75	0,29	-	1,1	16,11	1,4
	1	0,29	-	1,0	19,43	1,3
	2	0,3	-	1,1	15,41	1,4
	3	6,1	-	2,7	17,25	8,8
	4	6,8	-	2,7	18,25	9,5
	5	6,1	-	2,8	20,49	8,9
	6	5,2	-	1,3	21,80	6,5
DBTO	0,25	-	0,5	-	11,53	0,5
	0,5	-	0,5	-	15,73	0,5
	0,75	-	0,3	-	17,75	0,3
	1	-	0,7	-	19,68	0,7
	2	-	0,9	-	20,06	0,9
	3	-	1,3	1,8	20,09	3,6
	4	-	2,9	1,2	21,08	4,1
	5	-	2,7	1,0	21,25	3,7
	6	-	1,9	1,1	21,26	3,0
Mo100	0,25	12,24	-	-	45,56	12,24
	0,5	18,93	-	-	46,13	18,93
	0,75	23,48	-	-	47,41	23,48
	1	22,69	0,5	1,2	51,75	25,19
	2	22,74	3,9	0,8	55,75	27,44
	3	25,12	2,5	0,3	56,61	27,92
	4	22,16	1,0	1,9	57,30	25,06
	5	23,95	0,7	1,2	61,75	25,85
	6	22,83	1,9	1,0	62,37	25,73

Catalisador	Tempo (h)	FRU	GLI	PIR	Conversão	Total identificados
SnMo25	0,25	8,73	0,7	1,0	32,74	10,43
	0,5	11,62	0,8	1,0	33,36	13,42
	0,75	17,35	2,5	1,6	35,27	21,45
	1	14,87	0,8	0,6	44,13	16,27
	2	11,20	2,1	1,3	43,44	14,60
	3	16,18	0,5	1,0	47,14	17,68
	4	16,48	0,4	0,6	47,09	17,48
	5	19,52	0,6	0,8	47,58	20,92
	6	24,65	0,6	0,9	46,93	26,15

Fonte: Autora, 2018

Como observado na Tabela 4 o sistema DBTO e as reações sem catalisadores não isomerizaram a glicose em frutose, diferente dos sistemas heterogêneos Sn100, Mo100 e SnMo25 que apresentaram rendimento em frutose com valores máximos com 6,8 % em 4 h, 25,12 % em 3 h e 24,65 % em 6 h de reação, respectivamente. Além disso, foi observada a formação de produtos como gliceraldeído e piruvaleído.

A conversão e o rendimento da frutose via isomerização da glicose empregando óxidos em diferentes parâmetros reacionais é amplamente reportado na literatura como por exemplo: óxido de titânio (TiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), sílica (SiO_2) suportada com TiO_2 e óxido de ferro (Fe_2O_3) e os óxidos mistos de sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), zircônia-titânio ($\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$), magnésio-alumina ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), nióbio-tungstênio ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_2$), cério-nióbio ($\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$), zircônia-tungstênio (ZrO_2/WO_2) entre outros (MARIANOU et al., 2016; CHATTERJEE et al., 2015; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016; GUO et al., 2017; STOŠIĆA et al., 2012; ANTUNES et al., 2012).

Portanto, o presente estudo soma-se aos diversos já realizados em busca de catalisadores heterogêneos robustos que apresentem boas atividades catalíticas para ocorrer a isomerização de glicose à frutose em meio aquoso com expectativa de rendimentos e conversões de valores satisfatórios.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

As técnicas de caracterizações contribuíram para um estudo detalhado dos materiais.

Foi observada a isomerização a frutose para os sistemas como: Sn100, Mo100 e SnMo25.

O Sn100 promoveu rendimentos satisfatórios para frutose. Para o Mo100 e SnMo25 foi observado altas conversões e bons rendimentos.

Por outro lado, com o DBTO e as reações sem catalisador não foram observados a isomerização a frutose. Além disso, produtos minoritários como gliceraldeído e piruvaldeído também são identificados e quantificados. Os baixos valores de rendimento podem estar associados à produção de compostos insolúveis e possivelmente a ocorrência da epimerização da glicose à manose.

6.2 Perspectivas

Diante do que foi exposto, tem-se como perspectiva para obtenção de melhores resultados, algumas sugestões:

- Utilizar diferentes sistemas, para avaliação da atividade catalítica frente à isomerização da glicose em meio aquoso;
- Empregar temperaturas acima de 70 °C, pois a literatura reporta que maiores temperaturas auxiliam na conversão da glicose;
- Alterar o método da CLAE para identificar os isômeros com melhores resoluções;
- Caracterizar a glicose deuterada em C-2 por RMN ^1H e ^{13}C para analisar por qual via mecanística a frutose é formada;
- Caracterizar os catalisadores por outras técnicas, como FTIR utilizando a piridina como molécula sonda para análise dos sítios ácidos dos catalisadores heterogêneos, espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) para analisar o caso de lixiviação do Mo100, entre outras como análise por fisissorção de nitrogênio e espectroscopia Raman, para melhor elucidá-los;
- Obter monocristais dos catalisadores óxidos e serem analisados por cristalografia para compreender melhor suas estruturas químicas.

REFERÊNCIAS

AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M., et al. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. **J. of Supercritical Fluids**, 42, p. 110–119, 2007.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R.; Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **J. Bioen. Food Sci**, 01, 3, p. 61-77, 2015.

ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; JÚNIOR, M. A. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids, **Catalysis Communications**, 46, p. 179–182, 2014.

ANEEL - **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Atlas de energia elétrica do Brasil. Brasília, 3. ed., 236p., 2008, ISBN: 978-85-87491-10-7.

ANTUNES, M. M.; LIMA, S.; FERNANDES, A.; CANDEIAS, J.; PILLINGER, M.; ROCHAC, S. M.; RIBEIRO, M. F.; VALENTE, A. A.; 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**, 195, p. 127–135, 2012.

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

BARREIROS, G.; BOSSOLAN, C.; TRINDADE, E. P.; Frutose em humanos: efeitos metabólicos, utilização clínica e erros inatos associados. **Rev. Nutr.**, 18, 3, p. 377-389, 2005.

BERMEJO-DEVAL, R.; ORAZOV, M.; GOUNDER, R.; HWANG, S.; DAVIS, M. E.; Active sites in Sn-Beta for glucose isomerization to fructose and epimerization to mannose. **ACS Catal.**, 4, 7, p. 2288–2297, 2014.

BOZELL, J. J.; Feedstocks for the Future - Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon. **Clean - Soil, Air, Water**, 36, 8, p. 641–647, 2008.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R.; Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chem.**, 12, 4, p. 539-554, 2010.

CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.; Chemical conversion pathways for carbohydrates, **Green Chem.**, 17, p. 40–71, 2015.

CHHEDA, J.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A.; Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46, p. 7164–7183, 2007.

CORTEZ, L. A. B.; ELECTRO, E. S. L.; GÓMEZ, E. O. (Org.); **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Ed. Unicamp, ISBN 978-85-268-0783-9, 2008.

DA SILVA, M. A.; DOS SANTOS, A. S. S.; DOS SANTOS, T. V.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catal. Sci. Technol.**, 7, p. 5750-5757, 2017.

DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R.; Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review. **ChemSusChem**, 9, p. 547–561, 2016.

DENG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**, 234, p. 31–41, 2014.

DESPAX, S.; ESTRINE, B.; HOFFMANN, N.; BRAS, J. L.; MARINKOVIC, S.; MUZART, J.; Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents. **Catalysis Communications**, 39, p. 35–38, 2013.

DONATE, P. M.; Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electron. J. Chem.**, 6, 2, p. 101-117, 2014.

DOS SANTOS, J. B.; **Conversão catalítica de frutose e glicose em presença de catalisadores de Sn(IV)**, 2015. Tese (Doutorado em Química Inorgânica e Catálise), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2015.

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

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, 2017.

DOS SANTOS, T. V.; AVELINO, D. O. da S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃ A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, 114, p. 120-123, 2018.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F.; Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica, **Quim. Nova**, 38, 6, p. 828-835, 2015.

DA SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P.; Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin(IV) catalysts. **Catalysis Communications**, 78, p. 7-10, 2016.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório final do Balanço Energético Nacional ano base 2016**. Ministério de Minas e Energia, Brasil, 296p., 2017.

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

FERREIRA, V. F.; DA SILVA, F. de C; FERREIRA, P. G.; Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina, **Quim. Nova**, 36, 10, p. 1514-1519, 2013.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A.; A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, 101, 23, p. 8915–8922, 2010.

GAILY, M. H.; ELHASSAN, B. M.; ABASAEED, A. E.; AL-SHRHAN, M. Isomerization and kinetics of glucose into fructose. **International Journal of Engineering & Technology** v. 10, n. 3, p. 1-6, 2010.

GALLEZOT, P.; Conversion of biomass to selected chemical products, **Chem. Soc. Rev.**, 41, p. 1538–1558, 2012.

GANDINI, A.; The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chem.**, 13, p. 1061-1083, 2011.

GIRISUTA, B.; **Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass**. 2007. Tese (Doutorado em Filosofia) - University of Groningen, Holanda, 2007.

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M.; Contaminação ambiental por compostos organoestânicos, **Quim Nova**, 26, 5, p. 708-716, 2003.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Quim. Nova**, 33, 4, p. 781-786, 2010.

GUO, J.; ZHUA, S.; CENA, Y.; QINA, Z.; WANG, J.; FAN, W.; Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, p. 611–619, 2017.

HARRIS, D.; FEATHER, W.; MILTON, S.; Mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. **J. Am. Chem. Soc.**, 97, p. 178–181, 1975.

HAYES, M. L.; PENNING, N. J.; SERIANNI, A. S.; BARKER, R.; Epimerization of aldoses by molybdate involving a novel rearrangement of the carbon skeleton. **Journal of the American Chemical Society**, 104, 24, p. 6764–6769, 1982.

HU, X.; SHI, Y.; ZHANG, P.; MIAO, M.; ZHANG, T.; JIANG, B.; D-mannose: properties, production, and applications: an overview, 15, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, p. 773-785, 2016.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A.; Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chem. Rev.**, 106, p. 4044-4098, 2006.

IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics**, 97p, Paris, France, 2017.

IEA (International Energy Agency) **BIOENERGY - Task42 biorefining**; Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food e feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat), Wageningen, Netherlands, 64p, 2014.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Geneva, Switzerland, 151p, 2014.

ISIKGOR, F. K.; BECER, C. R.; Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers, **Polym. Chem.**, 6, p. 4497-4559, 2015.

JÚNIOR, W. E. F.; Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Quim. Nova na Escola**, 29, p. 8-13, 2008.

KHOWALA, S.; VERMA, D.; BANIK, S. P.; Biomolecules: introduction, structure & function. **Indian Institute of Chemical Biology**, 4, Kolkata, Índia, 2008.

LEHNINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2014.
LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C.; SILVEIRA, C. C. “Green chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim. Nova**, 26, 1, p. 123-129, 2003.

LI, H.; YANG, S.; SARAVANAMURUGAN, S.; RIISAGER, A.; Glucose isomerization by enzymes and chemo-catalysts: status and current advances, **ACS Catal.**, 7, 4, p. 3010-3029, 2017.

LI, S.; JOSEPHSON, T.; VLACHOS, D. G.; CARATZOULAS, S.; The origin of selectivity in the conversion of glucose to fructose and mannose in Sn-BEA and Na-exchanged Sn-BEA zeolites. **Journal of Catalysis**, 355, p. 11-16, 2017.

LIU, C.; CARRAHER, J. M.; SWEDBERG, J. L.; HERNDON, C. R.; FLEITMAN, C. N.; TESSONNIER, J. P.; Selective Base-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose, **ACS Catal.**, 4, p. 4295–4298, 2014.

LOQUÉ, D.; SCHELLER, V. H.; PAULY, M., Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. **Current Opinion in Plant Biology**, 25, p. 151–161, 2015.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; RAJU, B.; REDDY, B. M.; Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol, **Green Chem.**, 15, p. 478-490, 2013.

MARIANOU, A. A.; MICHAÏLOF, C. M.; PINEDA, A.; ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; Glucose to fructose isomerization in aqueous media over homogeneous and heterogeneous catalysts. **ChemCatChem**, 8, p. 1100 – 1110, 2016.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Technol.**, 5, 2, p. 765–771, 2015

MOLINER, M.; State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes, **Dalton Trans.**, 43, p. 4197-4208, 2014.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **PNAS**, 107, 14, p. 6164–6168, 2010.

MORAIS, S.; MORAGC, E.; BARAKA, Y.; GOLDMANE, D.; HADARB, Y.; LAMEDF, R.; SHOHAME, Y.; WILSONG, D. B.; BAYERA, E. A.; Deconstruction of Lignocellulose into Soluble Sugars by Native and Designer Cellulosomes. **Mbio**, 3, p. 1-9, 2012.

MOREAU, C.; DURAND, R.; ROUX, A.; TICHIT, D., Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, 193, p. 257–264, 2000.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Top value added chemicals from biomass - Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **U.S. Department of Energy**, Tennessee, EUA, 2004.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. **U.S. Department of Energy**, Colorado, EUA, 2008.

PANDEY, A.; HÖFER, R.; TAHERZADEH, M.; NAMPOOTHIRI, K. M.; LARROCHE, C.; (Ed.), Biorefinery concepts in comparison to petrochemical refineries In_____. **Industrial biorefineries and white biotechnology**. Elsevier, p. 3-33, 2015.

PARSHETTI, G. K.; SURYADHARMA, M. S.; PHAM, T. P. T.; MAHMOOD, R.; BALASUBRAMANIAN, R., Heterogeneous catalyst-assisted thermochemical conversion of food waste biomass into 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, 178, p. 19–27, 2015.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L.; Método para determinação de carboidratos empregado na triagem de adulterações em café, **Quim. Nova**, 34, 4, p. 689-694, 2011.

PESSONI, R. A. B.; OLMEDO, P. M. O.; FILHA, A. C. C.; FIGUEIREDO-RIBEIRO, R. C. L.; Produção de concentrados de frutose por inulinasas de *Penicillium janczewskii* e atividade sobre o nível de glicose plasmática em ratos diabéticos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 24(3): 373-377, 2004.

PRADO, A. G. S., Química verde, os desafios da química do novo milênio, **Quim. Nova**, 2003, 26, p. 738-744.

PU, Y.; HU, F.; HUANG, F.; RAGAUSKAS, A. J.; Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification, **Springer Science**, 8, p. 992-1003, 2015.

RAI, N.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G.; Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions, **ACS Catal.**, 3, 10, p. 2294–2298, 2013.

RAJABBEIGI, N.; TORRES, A. I.; LEW, C. M.; ELYASSI, B.; REN, L.; WANG, Z.; CHO, H. C.; FAN, W.; DAOUTIDIS, P.; TSAPATSIS, M.; On the kinetics of the isomerization of glucose to fructose using Sn-Beta, **Chemical Engineering Science**, 6, 116, p. 235-242, 2014.

RELLÁN-PIÑEIRO, M.; GARCIA-RATÉS, M.; LÓPEZ, N.; A mechanism for the selective epimerization of the glucose mannose pair by Mo-based compounds: towards catalyst optimization, **Green Chem.**, 19, p. 5932-5939, 2017.

RODRIGUES, J. A. R.; Do engenho à biorrefinaria. a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, **Quim. Nova**, 34, 7, p. 1242-1254, 2011.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M., Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angew. Chem. Int.**, 49, p. 8954 –8957, 2010.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T.; Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quim. Nova**, 35, 5, p. 1004-1010, 2012.

SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A.; Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. **Energy Environ. Sci.**, 4 (1), 83–99, 2011.
SHARMA, V.; ICHIKAWA, M.; FREEZE, H. H.; Mannose metabolism: more than meets the eye, **Biochem Biophys Res Commun**, 453, 2, p. 220–228, 2014.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SOUZA, R. O. L.; FABIANO, D. P.; FECHE, C.; RATABOUL, F.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N.; Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**, 195, p. 114– 119, 2012.

STOŠIĆA, D.; BENNICIA, S.; RAKIĆ, V.; AUROUX, A.; CeO₂–Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction, **Catalysis Today**, 192, p. 160–168, 2012.

TECNICELPA - Associação Portuguesa dos Técnicos das Indústrias de Celulose e Papel.
Infor @Tecnicepa.42 (A Biorrefinaria), 80p, 2014.

VÁSQUEZ, M. P.; DA SILVA, J. N. C.; DE SOUZA, M. B. Jr.; PEREIRA, N. Jr.; Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production simultaneous sccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 12, p. 137-140, 2007.

VÉDRINE, J. C.; Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides, **Catalysts**, 7 (11), 341, p. 1-25, 2017.

WANG, S.; ZHOU, Y.; LIANG, T.; GUO, X.; Catalytic pyrolysis of mannose as a model compound of hemicellulose over zeolites. **Biomass and Bioenergy**, 57, p. 106–112, 2013.

YU, S.; KIM, E.; PARK, S.; SONG, I. K.; JUNG, J. C.; Isomerization of glucose into fructose over Mg–Al hydrotalcite catalysts, **Catalysis Communications**, 29, p. 63–67, 2012.

ZHANG, X.; WILSON, K.; LEE, A. F.; Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C₅–C₆ Sugars, **Chem. Rev.**, 116, p. 12328–12368, 2016.