



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO PELO MÉTODO DE PECHINI MODIFICADO:
CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÕES NA CONVERSÃO DA FRUTOSE**

Maceió
2020

DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO PELO MÉTODO DE PECHINI
MODIFICADO: CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÕES NA CONVERSÃO
DA FRUTOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química licenciatura da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

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

Coorientador: Me. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins

Maceió

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

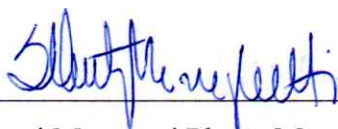
DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO PELO MÉTODO DE PECHINI
MODIFICADO: CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÕES NA CONVERSÃO DA
FRUTOSE**

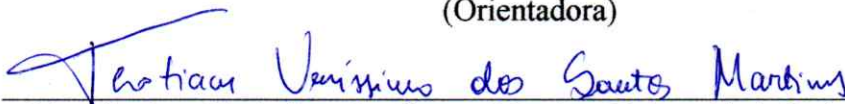
Trabalho de conclusão de curso submetida ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do grau de licenciatura em Química.

Aprovado em: 26/02/2020

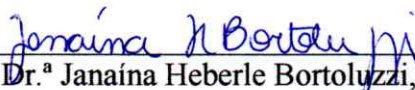
Banca Examinadora



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



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



Prof.ª Dr.ª Janaina Heberle Bortoluzzi, Universidade Federal de Alagoas
(Examinador)



Prof.ª Dr.ª Cintya D' Angeles do Espirito Santo Barbosa, Universidade Federal de Alagoas
(Examinador)

Com amor, dedico a Deus e aos meus pais Maria e Keiser (In memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as maravilhas que tem feito na minha vida. Ao longo do caminho tiveram inúmeras adversidades, mas até aqui o Senhor me sustentou. Hoje, com o coração alegre faço das palavras do salmista Davi, as minhas: “Que darei eu ao Senhor por todos os benefícios que me tem feito?” (Sl 116.12)

A minha mãe pelo amor, paciência, amizade e apoio. Eu serei eternamente grata pelos seus conselhos, orações e cuidados. Eu te amo infinitamente, vida.

A Prof.^a Dr.^a. Simoni Meneghetti pela disponibilidade e orientação que foram essenciais para realização deste trabalho. Sou muito grata pela compreensão, paciência e confiança fornecida. Agradeço também ao prof. Dr. Mário pelo incentivo e contribuições.

A minha Coorientadora Me. Thatiane Veríssimo por todo carinho, risadas, paciência e encorajamento. Eu serei eternamente grata por cada conhecimento transferido, pela compreensão e amizade. Ao seu lado enfrentei os meus medos e venci todos. Nunca esquecerei de você.

Aos meus primos Malu, Eduarda, André, Alyson e Tália pelas risadas e incentivo.

A minha irmã Kamylla e ao meu cunhado Vilson por toda paciência, amizade, compreensão e apoio prestado. Eu amo vocês.

As minhas tias Kátia, Augusta, Ligia e Luciana por todo carinho e amor. A vocês, minha eterna gratidão.

Aos meus queridos amigos da longa jornada Maragogi-Maceió, Danielle, Dara, Antonio, Uilma e Erick. Juntos vivemos muitas emoções e eu serei eternamente grata pelo apoio. Amo vocês.

Aos amigos e colegas do Gcar pelo incentivo e aprendizado diário. Em especial, Eid, Ábner Nunes, Francielle Moura, Geraldo, Anderson, Talia, Igor, Vitor, Eduardo, Debora Lopes, Delma, Antony, Jailton, Cristian, Geovânia e Evellyn Patrícia. Vocês são especiais demais.

Ao meu amigo Kleyton por todo carinho e compreensão. A Debora Olimpio pela sua amizade, paciência e apoio emocional. Vocês são incríveis, obrigada por todos os momentos felizes e de reflexões proporcionados.

Aos amigos que a UFAL me presenteou Tiago Antonio, Venâncio Vitor (físico-químico raiz), Glen, Maiara Ingrid e Poliana. A minha eterna gratidão por todo apoio.

Agradeço também a CNPQ pelo apoio financeiro à pesquisa.

RESUMO

O emprego da biomassa lignocelulósica para suprir a crescente demanda por energia e insumos químicos tem emergido como uma área de pesquisa de grande relevância, por se tratar de um recurso renovável e abundante. Nesse contexto, a conversão dos carboidratos mostra-se com um potencial imenso para gerar uma gama de produtos importantes para as indústrias, dentre eles destaca-se o 5-HMF. Devido a sua versatilidade, esse produto é considerado um bloco de construção para obtenção de biocombustíveis, solventes e monômeros. Atualmente, a principal rota usada para sua produção é a desidratação de hexose, especialmente da frutose, em meio ácido. Vários catalisadores homogêneos (Ex: ácidos minerais) são usados nesse processo, no entanto, problemas operacionais como corrosão de equipamentos e dificuldade de separação são relatados. A fim de contornar as desvantagens citadas, destaca-se o uso de sistemas heterogêneos, uma vez que são menos corrosivos, recuperáveis e reutilizáveis. Dentre eles, os óxidos de nióbio vêm ganhando grande ênfase para novas pesquisas e aplicações, pois apresentam alta estabilidade em meio aquoso e diversidade de sítios ácidos. Assim, este trabalho propõe a síntese e caracterização de óxidos de nióbio para aplicação na reação de conversão da frutose. Os testes reacionais foram realizados em uma temperatura otimizada de 150 °C, nos tempos de 0,5 a 6 h. Os sistemas catalíticos foram obtidos pelo método de Pechini usando glicerol e etilenoglicol como poliálcoois na etapa de poliesterificação e os materiais foram nomeados como Nb₂O₅(G) e Nb₂O₅(EG), respectivamente. Com o intuito de elucidar as propriedades estruturais, os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FTIR), espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando piridina como molécula sonda (FTIR-piridina) e análise de fisissorção de N₂ (BET e BJH). Com o auxílio dessas técnicas, constatou-se que ambos apresentaram somente bandas de absorções referentes aos distintos modos de vibração do metal com o oxigênio (Nb-O), isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1 (característico de materiais mesoporosos), foi observado a presença de duas fases (isto é, ortorrômbica e pseudo-hexagonal) em sua estrutura, elevadas áreas superficiais comparados ao Nb₂O₅ comercial e sítios ácidos de Lewis e Bronsted fracos e moderados. Os catalisadores exibiram resultados satisfatórios em termos de frutose convertida, alcançando 76,7 % para o Nb₂O₅(G) e 70,64% para Nb₂O₅(EG) em 6 horas de reação, e seletividade a 5- HMF com rendimento máximo de 12,1 % para o Nb₂O₅(G) e 11,5% para Nb₂O₅(EG) em 6 horas. Esses resultados sugerem que a matriz polimérica (formada pela poliesterificação do citrato de metal com etilenoglicol ou glicerol), pode ser alterada para obter ganhos ambientais. Apesar do alto consumo do etilenoglicol pelas indústrias, o mesmo apresenta algumas desvantagens (isto é, tóxico e oriundo de fontes fósseis). Como alternativa, o glicerol pode ser usado como um substituto verde nessa síntese, sem afetar a eficiência dos sistemas catalíticos sintetizados.

Palavras chaves: Biomassa, Frutose, Catálise Heterogênea, Óxidos de Nióbio.

ABSTRACT

The use of lignocellulosic biomass to meet the growing demand for energy and chemical inputs has emerged as an area of great importance to research, because it is a renewable and abundant resource. In this context, the conversion of carbohydrates shows an immense potential to generate a range of important products for the industries, among them the 5-HMF stands out. Due to its versatility, this product is considered a building block for obtaining biofuels, solvents and monomers. Currently, the main route used for its production is the dehydration of hexose, especially fructose, in an acid medium. Several homogeneous catalysts (Ex.: mineral acids) are used in this process, however, operational problems such as equipment corrosion and separation difficulties are reported. In order to circumvent the mentioned disadvantages, the use of heterogeneous systems stands out, since they are less corrosive, recoverable and reusable. Among them, niobium-based compounds are gaining great emphasis in the academic field, as they have high stability in aqueous media and diversity of acidic sites. Thus, this work proposes the synthesis and characterization of niobium oxides for application in the fructose conversion reaction. Reaction tests were carried out at 150 °C, from 0.5 to 6 h. The catalytic systems were obtained by the Pechini method using glycerol and ethylene glycol as polyalcohols in the polyesterification step and the materials were named Nb₂O₅ (G) and Nb₂O₅ (EG), respectively. In order to elucidate the structural properties of the catalysts were characterized by diffraction techniques X-ray (XRD) absorption spectroscopy in the medium infrared (FTIR) absorption spectroscopy in the infrared region using pyridine as probe molecule (FTIR-pyridine) and analysis of N₂ physisorption (BET and BJH). With the aid of these techniques, it was found that both had only absorption bands referring to the different modes of metal vibration with oxygen (Nb-O), isotherms of type IV with hysteresis of type H1 (characteristic of mesoporous materials). observed the presence of two phases (that is, orthorhombic and pseudo-hexagonal) in its structure, high surface areas compared to commercial Nb₂O₅ and weak and moderate Lewis and Bronsted acid sites. The catalysts showed satisfactory results in terms of converted fructose, reaching 76.7% for Nb₂O₅ (G) and 70.64% for Nb₂O₅ (EG) in 6 hours of reaction, and selectivity at 5- HMF with maximum yield of 12, 1% for Nb₂O₅ (G) and 11.5% for Nb₂O₅ (EG) in 6 hours. These results suggest that the polymeric matrix (glycerol and ethylene glycol) used in the second stage of Pechini's synthesis, can be changed to obtain environmental gains. Despite the high consumption of ethylene glycol by industries, it has some disadvantages (that is, toxic and comes from fossil sources). Alternatively, glycerol can be used as a green substitute in this synthesis, without affecting the efficiency of the synthesized catalytic systems

Keywords: Biomass, Fructose, Heterogeneous Catalysis, Niobium Oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fontes de biomassa.	14
Figura 2 – Os 12 princípios da química verde.....	16
Figura 3 – Constituição da biomassa lignocelulósica.....	18
Figura 4 – Ligações de hidrogênio na estrutura da celulose.....	18
Figura 5 – Rotas de conversões nas biorrefinarias.	20
Figura 6 – Localização dos grupos funcionais das aldoses e cetoses.....	22
Figura 7 – Representação da estrutura química das moléculas de D-glicose e D-frutose.....	23
Figura 8 – Ácido levulínico e 5-HMF: blocos de construção derivados da frutose.	24
Figura 9 – Alguns derivados de interesse industriais obtidos a partir do 5-HMF.....	25
Figura 10 – Estrutura química do 5-HMF	26
Figura 11 – Esquema das rotas reacionais na desidratação da frutose.	26
Figura 12 – Formação da resina polimérica.	30
Figura 13 – Sistema reacional.	35
Figura 14 – Espectros de infravermelho médio (FT-IR) do Nb ₂ O ₅ (G) e Nb ₂ O ₅ (EG).....	38
Figura 15 – Difratogramas de raios-X para o Nb ₂ O ₅ (G) e Nb ₂ O ₅ (EG).....	39
Figura 16 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso para os catalisadores (A) Nb ₂ O ₅ (EG) e (B) Nb ₂ O ₅ (G).....	40
Figura 17 – Etapas da síntese de Pechini.....	41
Figura 18 – Estrutura química do etilenoglicol e Glicerol.	42
Figura 19 – Interação da piridina com sítios de Lewis (A) e com os sítios de Bronsted (B). ..	43
Figura 20 – FTIR de piridina para os catalisadores Nb ₂ O ₅ (G) e Nb ₂ O ₅ (EG).....	43
Figura 21 – (A) Quantidade de sítios ácidos de Lewis e (B) Quantidade de sítios ácidos de Bronsted, cálculos realizados a partir dos espectros de FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os sistemas Nb ₂ O ₅ (G) E Nb ₂ O ₅ (EG).	44
Figura 22 – Conversão da frutose a 150°C na ausência e presença dos catalisadores Nb ₂ O ₅ (G) e Nb ₂ O ₅ (EG).....	45
Figura 23 – Esquema das possíveis rotas na conversão da frutose.	47
Figura 24 – Seletividade dos produtos solúveis quantificados a 150 °C para (A) Nb ₂ O ₅ (G) e (B) Nb ₂ O ₅ (EG).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- As possíveis rotas reacionais na conversão da frutose, bem como os precursores formados e suas aplicações.....	27
Tabela 2- Reagentes e solventes.....	32
Tabela 3- Área de superfície (A), volume de poro (V), diâmetro de poro (P).	40
Tabela 4- Rendimento (%) dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

5-HMF- [5-(hidroximetil)-2-furaldeído]

AA- Ácido acético

AF- Ácido fórmico

AL- Ácido lático

BET- método de Braunauer-Emmett-Teller

BJH- método Barrett-Joyner-Halenda

CLAE- cromatografia líquida de alta eficiência

DI- dihidroxiacetona

DRX- Difração de raios-X

FTIR- espectroscopia de absorção na região do infravermelho

FTIR de Piridina- FTIR utilizando a piridina como molécula sonda

G- glicose

GL- gliceraldeído

Gt- gigatonelada

Nb₂O₅ (G)- Nióbio sintetizado utilizando glicerol

Nb₂O₅(EG)- Nióbio sintetizado utilizando etilenoglicol

PIR- piruvaldeído

Ton- tonelada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Biomassa	13
2.2	Impactos ambientais e a química verde	14
2.3	Material Lignocelulósico	17
2.4	Biorrefinarias	19
2.5	Carboidratos	21
2.6	Frutose	23
2.7	Reação de desidratação: formação do 5-HMF	25
2.8	Catalisadores	28
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos específicos	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	Reagentes e solventes	32
4.2	Procedimento de síntese dos óxidos de nióbio	32
4.3	Caracterizações	33
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)	33
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho com piridina	34
4.3.3	Difração de raios-X (DRX)	34
4.3.4	Análise por fissionamento de nitrogênio	35
4.4	Testes Catalíticos	35
4.5	Caracterização e quantificação dos produtos de reação	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	38
5.2	Difração de Raios-X (DRX)	39
5.3	Análises de Fisissorção de N ₂	40
5.4	FTIR de Piridina	42
5.5	Conversão da Frutose	45

5.5.1	Produtos quantificados na conversão da frutose.....	46
6	CONCLUSÃO	52
7	PERSPECTIVAS	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Ao decorrer dos anos, a matriz energética mundial e a síntese de vários produtos químicos foram se tornando cada vez mais dependentes de fontes fósseis, tais como o petróleo, carvão e gás natural. No entanto, a escassez das reservas petrolíferas, o aumento da demanda energética, e o acúmulo dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera direcionaram para o desenvolvimento de soluções inovadoras que possibilitem a substituição desses recursos por fontes renováveis (MIKA et al., 2018).

A biomassa é considerada como uma alternativa promissora para suprir a demanda do setor energético e de insumos químicos (CORTEZ et al., 2008). Dentre os inúmeros processos de transformação dos recursos renováveis para diversos fins, o uso dos carboidratos como matéria-prima vem se destacando como uma importante área de pesquisa. Estes compostos, em particular, ao serem convertidos por rotas químicas ou biotecnológicas nas denominadas biorrefinarias, geram um leque de produtos com alto valor agregado (GALAVARNA et al., 2017).

Um dos blocos de construção de maior versatilidade que pode ser obtido por meio da conversão de carboidratos, especialmente da frutose, é o 5- HMF. Por ser considerado um substituto propício para fabricação de diversos compostos químicos que são originalmente gerados pelas rotas petroquímicas tradicionais, é produzido largamente em escala industrial usando hexoses como matéria-prima e ácidos minerais fortes como catalisadores. No entanto, a utilização desses sistemas homogêneos provoca problemas operacionais associados à corrosão dos equipamentos e dificuldade de separação do meio reacional (DUTTA et al., 2012; MENDES, 2012).

Neste contexto, os catalisadores heterogêneos apresentam atributos mais atrativos para o setor industrial, uma vez que são menos corrosivos, recuperáveis e reutilizáveis (XU et al., 2018). Atualmente, vários sistemas ácidos sólidos são explorados na literatura nas reações de desidratação da frutose em 5-HMF, com altos rendimentos ao produto desejado. (XUE et al., 2016).

Dentre eles, destacam-se os óxidos de nióbio, uma vez que apresentam vantajosas propriedades catalíticas associadas à sua alta estabilidade em meio aquoso e diversidade de sítios ácidos (XUE et al., 2016). Além disso, esses materiais conseguem combinar os benefícios dos sistemas homogêneos (maior disponibilidade de sítios catalíticos) e dos heterogêneos (possibilidade de reuso), principalmente quando obtidos em escala nanométrica. Uma das metodologias de síntese mais utilizadas para o desenvolvimento de catalisadores é o método de

Pechini devido à sua simplicidade e o uso de temperaturas brandas. Portanto, no presente trabalho foram estudados sólidos ácidos a base de nióbio, obtidos por meio da síntese dos precursores poliméricos, na conversão da frutose (RIBEIRO et al., 2011; SILVA et al., 2014; CAFÉ et al., 2018).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

Na sociedade primitiva, a demanda do setor energético era suprida pelo aproveitamento de biomassas tradicionais, tal como a madeira na forma de lenha. Porém, no decorrer dos anos, houve uma intensificação do consumo diário de energia e a busca por novas fontes mais eficientes se tornou essencial para o avanço da sociedade moderna. A introdução do petróleo na matriz mundial marcou o início da era dos recursos fósseis que perdura até os dias atuais. No entanto, o uso excessivo de produtos oriundos das indústrias petrolíferas ocasionou graves consequências ambientais e isso vem direcionando o incremento de matérias-primas renováveis no cenário energético (CARDOSO, 2012).

As tecnologias avançadas permitem a conversão da biomassa moderna e suas aplicações no setor energético, de transporte e na obtenção de vários insumos químicos. A biomassa é considerada como um potencial substituto aos derivados do petróleo, uma vez que é uma fonte natural de carbono renovável e abundante (CORTEZ et al., 2008). Um dos principais benefícios de sua utilização é a redução da emissão de gases do efeito estufa, pois o dióxido de carbono que é liberado para atmosfera na combustão da matéria orgânica para geração de energia, é consumido no processo de fotossíntese dos vegetais (MORAES et al., 2017).

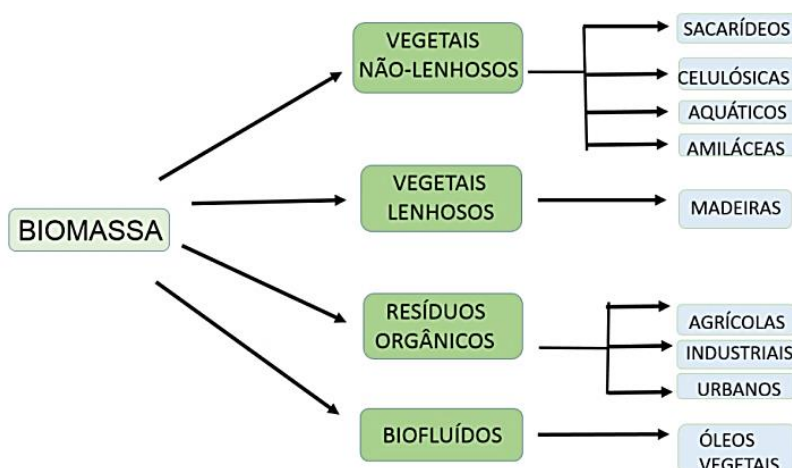
Qualquer matéria orgânica de origem renovável suscetível a ser transformada em energia ou em insumos químicos pode ser considerada como biomassa (ANEEL, 2008). Suas diversas formas de obtenção são provenientes de fontes vegetais, resíduos orgânicos (subdivididos em agrícolas, urbanos e industriais) e biofluidos. Estes resíduos vegetais são classificados como lenhosos (madeira) e não lenhosos (os carboidratos), conforme a Figura 1 (CORTEZ et al., 2008). Em uma relação simples, considera-se que 1 ton de biomassa é equivalente a cerca de 2,9 barris de petróleo. Por ano, o Brasil consome 90×10^6 barris de petróleo e tem uma produção de aproximadamente 21×10^9 ton de biomassa (no mundo é cerca de 100×10^9 ton). Dessa forma, estima-se que apenas 1% de toda biomassa produzida anualmente seria suficiente para substituir os derivados petrolíferos (SCHUCHARDT et al., 2001).

Em vista disso, o país é considerado um dos maiores produtores de biomassa. As condições climáticas favoráveis e as diversas fontes de matéria-prima reúnem condições para haja uma enorme geração e aproveitamento desses biomateriais em larga escala. De acordo com o ministério de Minas e energia (2007), a oferta líquida de biomassa em 2005 resultou em 558

milhões de toneladas, com uma estimativa de crescimento para 1402 milhões de toneladas em 2030 (MORAES et al., 2017).

A matriz energética brasileira, considerada atualmente como uma das maiores do mundo em termos de sustentabilidade, dispõe em 39,4 % de energia produzida oriundas de fontes renováveis, tais como a biomassa, hidráulica, carvão vegetal entre outras (MORAES et al., 2017). Os processos de conversão da biomassa resultam em cadeias de valores similares aquelas obtidas por meio da indústria petrolífera. No entanto, apresentam menor produção de resíduos e impactos ao ecossistema visando o desenvolvimento de processos químicos sustentáveis (EMPRAPA, 2012).

Figura 1 – Fontes de biomassa.



Fonte: Adaptado de VIEIRA et al., 2014.

2.2 Impactos ambientais e a química verde

A matriz energética e a síntese de uma gama de insumos químicos essenciais para a sociedade contemporânea são dependentes de recursos fósseis, tais como o petróleo, carvão e gás natural. Atualmente, cerca de 80% do consumo mundial de energia são provenientes do uso de fontes finitas em processos químicos industriais. No entanto, a intensa exploração das matérias-primas não renováveis convencionais desencadearam uma série de problemas atrelados às questões socioeconômicas e ambientais (MOTA et al., 2013).

A combustão das fontes fósseis e seus derivados estão intimamente relacionados com a emissão excessiva de gases causadores do efeito estufa (GEE), tal como o dióxido de carbono (CO₂) que atingiu uma concentração de 33,4 Gt na atmosfera no ano de 2016 (MIKA et al.,

2018). As alterações no sistema climático causadas pelas ações antrópicas resultam em impactos negativos à saúde humana e ao ecossistema do planeta (ESPARTA, 2008).

Outro aspecto a ser observado é que a crescente demanda energética e o declínio acentuado das reservas petrolíferas mundiais ocasionam as flutuações dos preços do petróleo no mercado provocando instabilidade política e econômica dos países produtores. Todos esses fatos evidenciam a fundamental transição para uma economia de base renovável, tal temática tem direcionado inúmeras discussões internacionais (COSTA et al., 2005).

Diante desse contexto, várias medidas e acordos internacionais foram instituídos com o principal objetivo de mitigar os impactos ambientais causados pela combustão do petróleo e seus derivados. Dentre eles, destacam-se: i) protocolo de Kyoto, com a finalidade de reduzir os níveis de emissões dos gases de efeito estufa, GEE, para atmosfera. ii) O segmento do livro branco das energias renováveis de 1977, cujo objetivo era que no ano de 2010 a união europeia tivesse 12% do consumo de energia e 22,1% do consumo de eletricidade provenientes de fontes renováveis. iii) E a diretiva europeia 2009/28/CE que compromete os países da união europeia a ter 20% da energia gerada obtida a partir de fontes renováveis e 10% destinada à implementação de biocombustíveis nos transportes em geral, até o ano de 2020 (ZUBURI, 2012; MUYLAERT, 2000).

Com a intenção de estabelecer um novo acordo climático internacional, ocorreu em 2015 a 21ª conferência das partes (COP-21), realizada na cidade de Paris. Essa conferência histórica reuniu 196 Estados-Partes, no qual cada um contribuiu com uma proposta para minimizar as emissões dos gases de efeito estufa. O Brasil, uma das partes, propôs uma redução de 37% até 2025 pretendendo atingir 43% até o ano de 2030, tendo 2005 como ano-base. Uma das ações previstas para possibilitar tal mitigação foi à diversificação da matriz energética brasileira, estimando uma participação de 45% de energias renováveis em sua composição (PELEGRINI et al., 2018). Esta crescente preocupação ambiental já enfatizava a gradual transição para uma economia sustentável.

A indústria química é a base para o desenvolvimento das inúmeras atividades econômicas mundiais. Quase todas as cadeias produtivas, mais de 70.000 compostos comerciais, são originadas a partir de processos químicos industriais. No entanto, a geração e descarte de resíduos tóxicos no meio ambiente e o acúmulo excessivo de gases causadores do efeito estufa na atmosfera promoveu a emergência de um movimento inovador, vasto e complexo que buscava ganhos ambientais, além de econômicos (FARIAS et al., 2011).

No início do ano de 1990, em países como os Estados Unidos, Inglaterra e Itália, começavam a surgir um movimento que englobavam novos conceitos e valores para viabilizar,

em termos ambientais, as diversas atividades fundamentais da química e do setor industrial, que ficou conhecido como Química verde. Esse movimento pode ser definido como um campo emergente que atua com a finalidade de obter ações científicas e/ou processos químicos que previnam a poluição ambiental (SOUSSA-AGUIAR et al., 2014).

A química verde tem como principal objetivo reduzir os vários inconvenientes resultantes dos processos industriais, tais como a geração de resíduos e efluentes tóxicos, como também a produção de gases relacionados à degradação ambiental, por meio de tecnologias, sínteses e processos sustentáveis. O progresso do movimento demandou por fundamentos tangíveis, que foram introduzidos em 1998 por Anastas y Warner, denominado como os doze princípios da química verde e estão apresentados na Figura 2 (SERRANO, 2009).

Figura 2 – Os 12 princípios da química verde.



Fonte: LENARDÃO et al., 2003.

Dentre as diversas linhas de pesquisas, o uso de sistemas catalíticos heterogêneos tem ganhado grande destaque nos últimos anos. Catalisadores mais seletivos que proporcionem uma redução da formação de subprodutos indesejáveis e que possam ser reutilizados tangem os princípios de processos industriais ambientalmente amigáveis. Além desse, existem duas outras

vias principais, o uso de matéria-prima renovável (biomassa) e a extinção de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (SOUSSA-AGUIAR et al., 2014; PRADO, 2003).

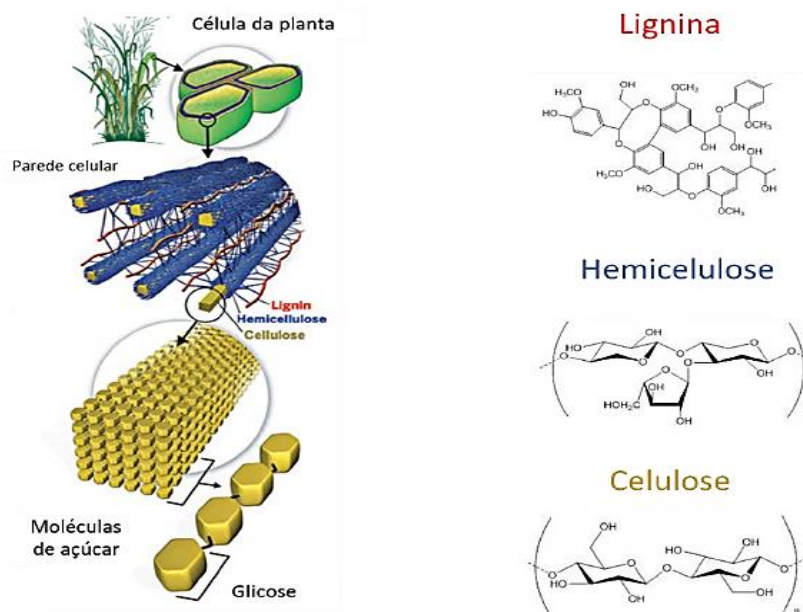
Alguns polissacarídeos naturais podem ser encontrados na composição da biomassa, denominados como celulose, hemicelulose e lignina. O aproveitamento e conversões desses compostos resultam em importantes intermediários para obtenção de variados produtos com aplicabilidade industrial (EMBRAPA, 2011).

2.3 Material Lignocelulósico

O Brasil desfruta de uma posição mundial privilegiada em relação a sua atividade industrial e agrícola. Associado a isso, estão às grandes quantidades de resíduos e rejeitos agroindustriais formados por esses setores, cerca de 330 milhões de toneladas por ano. Estes dejetos são compostos majoritariamente por materiais lignocelulósicos e fornecem oportunidades de reaproveitamento para geração de energia e insumos químicos. (SOUZA et al., 2012; VAZ, 2017).

A biomassa é constituída por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio podendo ter enxofre em pequenas proporções. Os resíduos lignocelulósicos são compostos predominantemente por polímeros de diferentes pesos moleculares, conhecidos como celulose (40 a 60%), hemicelulose (20 a 40%) e lignina (15 a 25%), como mostra a Figura 3 (SOUZA et al., 2012; VIEIRA, 2014).

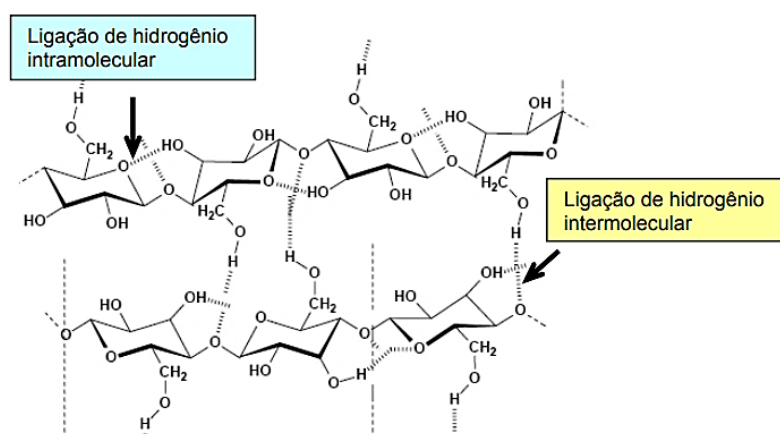
Figura 3 – Constituição da biomassa lignocelulósica.



Fonte: MARTINS, 2017.

A celulose, principal constituinte da parede celular do vegetal, é um polímero linear e não ramificado formado pela união de até 15.000 monômeros de D-glicose por meio de ligações glicosídicas β -1,4 (LEHNINGER, 2014). Sua estabilização estrutural também está relacionada às ligações de hidrogênio inter e intramoleculares resultantes dos grupos hidroxilas presentes na molécula, conforme representado na Figura 4 (DA SILVA, 2010).

Figura 4 – Ligações de hidrogênio na estrutura da celulose.



Fonte: DA SILVA, 2010.

A hemicelulose é um polímero constituído por diferentes unidades monoméricas que podem ser pentoses (como xilose e arabinose), hexoses (como glicose, manose e galactose) e ácidos Urônicos (β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β -D-galacturânico). Este heteropolissacarídeo ramificado é unido por meio de ligações β -1 $\rightarrow$ 4 ligados equatorialmente nas regiões em C1 e C4. Além disso, apresentam uma estrutura amorfa e possui uma semelhança estrutural maior com a celulose se aderindo às paredes celulares em um estágio anterior a lignina (OGATA, 2013; SHIMIZU, 2018).

A lignina, por sua vez, é uma macromolécula heterogênea muito ramificada formada exclusivamente por diversas combinações de três monômeros nos quais suas concentrações dependem do tipo do vegetal, denominados como p-hidroxifenil (tipo H), guaiacil (tipo G), e siringil (tipo S). Este polímero polifenólico apresenta uma estrutura amorfa e tridimensional, sendo considerado o terceiro constituinte de maior concentração na biosfera. Devido a sua característica hidrofóbica, a lignina possui funções relacionadas ao transporte de água e nutrientes, como também conferem resistência mecânica e elástica às plantas (OGATA, 2013; PRADO et al., 2016).

Esses polímeros podem ser convertidos em produtos de valores similares aos derivados petrolíferos nas denominadas biorrefinarias. Estas são definidas como plataformas biotecnológicas baseadas no aproveitamento da biomassa que têm como finalidade promover maior segurança energética e menor dano ao meio ambiente (ALVIM, 2014).

2.4 Biorrefinarias

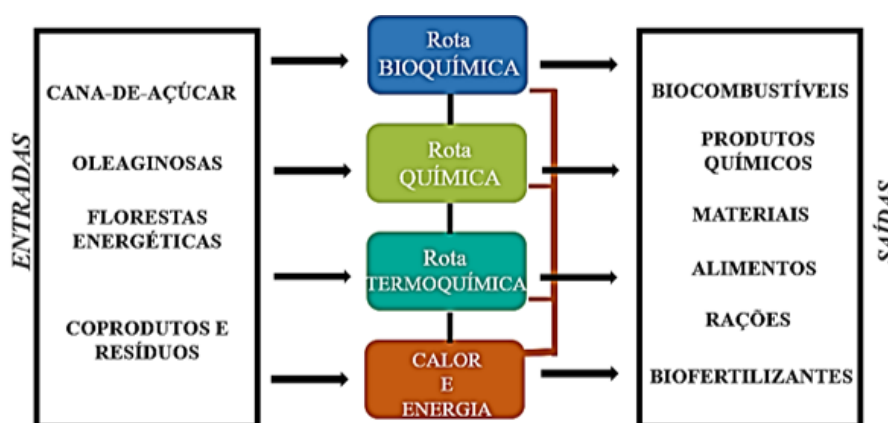
As biorrefinarias são instalações que utilizam uma combinação de processos e tecnologias para promover a conversão da biomassa em energia, combustíveis e insumos químicos. As mesmas surgiram em meados da década de 1990 como uma alternativa sustentável às indústrias petroquímicas e seus impactos ambientais negativos. Normalmente, são conceituadas de modo equivalente as refinarias de petróleo, uma vez que ambas usufruem de uma matéria-prima para gerar variados produtos intermediários (ALVIM, 2014; OLIVEIRA, 2016.).

A biomassa é uma matéria-prima heterogênea formada por carboidratos, lignina, proteínas, gorduras e outros constituintes. A consequência disso é a existência de uma natureza altamente complexa, fator que atribui vantagem e desvantagem para as biorrefinarias. Como vantagem, enfatiza-se o possível emprego de qualquer recurso renovável orgânico como fonte de alimento para essas instalações. No entanto, a necessidade de diversificados processos

tecnológicos para a conversão dos biomateriais atua como uma desvantagem, uma vez que estimulam os custos operacionais (RODRIGUES, 2011).

As biorrefinarias podem ser especificadas em função do tipo de matéria-prima empregada, da espécie de plataforma usada, pelos processos de conversões e pelo direcionamento dos produtos obtidos (Energia ou bioprodutos). O principal intuito dessas instalações é promover a desoxigenação e a despolimerização da biomassa. Para isso utiliza-se de processos de conversões que são identificados como termoquímicos, bioquímicos e químicos, conforme mostrado na Figura 5 (ALVIM, 2014).

Figura 5 – Rotas de conversões nas biorrefinarias.



Fonte: Embrapa, 2016.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no requisito de desenvolvimento econômico sustentável. Uma das contribuições mais significativas para esse protagonismo, além das centrais hidrelétricas para geração de eletricidade, é a produção de biocombustíveis líquidos. O bioetanol, um dos combustíveis renováveis mais usados mundialmente, é principalmente produzido a partir da cana-de-açúcar usando processos bioquímicos (hidrólise/ fermentação). Com essa cultura, o bioetanol obtido é conhecido como de primeira geração (EMBRAPA, 2016).

No entanto, o progressivo aumento da demanda energética mundial estimulou o desenvolvimento de biorrefinarias integradas. Essas instalações promovem um maior aproveitamento da biomassa, agregando aplicabilidades para resíduos e co-produtos gerados nos processos. Nesse contexto, emerge o bioetanol oriundo dos resíduos de matéria-prima

lignocelulósica, tais como o bagaço e a palha da cana de açúcar, que são conhecidos como de segunda geração (CARREIRO et al., 2018).

Outra vertente atribuída à conversão da cana-de-açúcar, biomassa de ampla disponibilidade no país, é a produção de biopolímeros. A Braskem, a maior produtora de resinas termoplásticas, transforma o bioetanol gerado em polietileno verde, também conhecido como plástico biodegradável. Com uma capacidade de produção anual de 200 mil toneladas do biopolímero, a empresa alcançou liderança no mercado internacional. Os produtos sustentáveis da companhia, são diferenciados pelo selo I'm green™ (BRASKEM).

2.5 Carboidratos

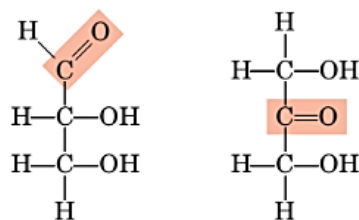
Os carboidratos são as biomoléculas de maior abundância na superfície terrestre. Por ano são geradas cerca de 200 mil toneladas de celulose e outros produtos vegetais por meio da fotossíntese das algas e plantas superiores, processo que usam moléculas de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) como reagentes. Esses compostos são responsáveis pelo desempenho de várias funções biológicas, tendo como principais a produção energética (por exemplo, Amido e glicose) e os materiais estruturais, tal como a celulose. (FERREIRA, 2013; LEHNINGER, 2014).

Os carboidratos são constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentando como fórmula empírica básica $(\text{CH}_2\text{O})_N$. No entanto, também podem conter em sua composição nitrogênio, fósforo ou enxofre. São comumente definidos de acordo com sua função orgânica podendo ser poli-hidroxialdeídos (aldeído) ou poli-hidroxiketonas (cetona). Todas as biomoléculas pertencentes a este grupo podem ser distribuídas em três classes principais: os monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos (LEHNINGER, 2014).

Os monossacarídeos são formados somente por uma unidade de poli-hidroxiketona (cetose) ou poli-hidroxialdeído(aldose). Podem possuir de três a sete átomos de carbono em sua estrutura e são classificados de acordo com estas quantidades, isto é, como trioses, tetroses, pentoses, hexoses e heptoses, respectivamente (LEHNINGER, 2014).

Como mencionado, os monossacarídeos são definidos pela posição do grupo carbonila em sua estrutura. Quando localizado em uma das extremidades da cadeia gera uma aldose devido à formação de grupo aldeído. Por sua vez, quando o grupo está em qualquer outra posição no composto resultando na função orgânica cetona, então será nomeado como Cetose, conforme mostrado pelo esquema estrutural na Figura 6 (WANG et al., 2011).

Figura 6 – Localização dos grupos funcionais das aldoses e cetoses.



Fonte: LEHNINGER, 2014.

Normalmente, quando em solução aquosa, açúcares com mais de cinco átomos de carbono (pentoses) são encontrados em sua estrutura cíclica. A formação do anel é resultante da reação intramolecular entre as hidroxilas presentes na cadeia carbônica (alcoóis) com o grupo carbonila dos aldeídos ou cetonas gerando os denominados hemiacetais (aldeído) e hemicetais (cetona). Esses anéis formados são classificados de acordo com as quantidades de átomos que os compõem. Assim, são chamados de piranose, quando contém seis membros, ou furanose, cinco membros (WANG et al., 2011).

Por sua vez, os dissacarídeos são formados por duas unidades de monossacarídeos. Essa união é originada pela reação de condensação entre um grupo hidroxila pertencente a uma molécula de açúcar e o carbono anomérico de uma molécula adjacente, em uma ligação denominada de ligação glicosídica (LEHNINGER, 2014).

Os polissacarídeos são macromoléculas geradas pela junção de mais de 20 unidades de monossacarídeos por meio de ligações glicosídicas. Esses polímeros dispõem de média à alta massa molecular e é a classe dos carboidratos que apresentam maior abundância na natureza. As diferenciações estruturais desses compostos são por meio das unidades de monômeros repetidas, comprimento das cadeias, tipos de ligações unindo os monossacarídeos e do grau de ramificação. São essenciais para os seres vivos, pois exercem importantes funções biológicas, tais como de armazenamento de combustível (como o amido e glicogênio) e estrutural (celulose) (JUNIOR, 2008).

A biomassa terrestre é composta por 75% de carboidratos. Diante do cenário atual sobre o uso de fontes fósseis convencionais, este grupo destaca-se como biomateriais de ampla disponibilidade que podem ser destinados a produção energética (biocombustíveis) e produtos da química fina. No ano de 2004 foi elaborado pelo “Pacific Northwest National Laboratory” do “US Department of Energy (DOE)” um relatório sobre os quinze blocos de construção que poderiam ser gerados pelo uso de carboidratos (FERREIRA, 2013).

Esses blocos de construção propostos, tais como ácido levulínico e o fumárico, quando submetidos às rotas de conversões originam importantes insumos químicos e materiais de base biológica. Dessa forma, os carboidratos já são caracterizados como matérias-primas promissoras para substituição gradual dos atuais derivados petroquímicos (FERREIRA, 2013).

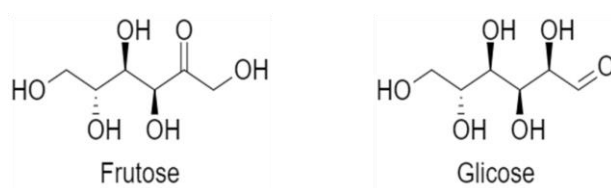
2.6 Frutose

A frutose, termo derivado do latim *fructus* que significa “açúcar da fruta”, é um carboidrato simples encontrado naturalmente em frutas, mel, árvores, flores e legumes (KLURFELD, 2016). Na forma pura e seca apresenta-se como um sólido branco, higroscópico e cristalino que exibe elevada solubilidade em água, no entanto é pouco solúvel em álcoois (DA SILVA, 2010).

Um dos seus principais usos é como adoçante na indústria alimentar, preferencialmente para bebidas. Isto porque é cerca de 1,3 a 1,8 vezes mais doce do que a sacarose podendo ser utilizada em quantidades inferiores para manter o mesmo poder dulcificante (DA SILVA, 2010). Também é bastante comum o emprego da frutose como açúcar benéfico na dieta específica para diabéticos por não necessitar do hormônio insulina para a sua metabolização (CRESTANI, 2012).

A frutose cristalina é formada por seis átomos de carbono e apresenta a mesma composição química que a glicose ($C_6H_{12}O_6$). A diferença entre ambas é na posição do grupo carbonila, sendo a molécula de frutose classificada como uma cetose (Figura 7). Esse agrupamento confere a este monossacarídeo uma maior reatividade quando comparado a glicose (aldose). Em contrapartida, na natureza, a glicose apresenta maior disponibilidade e menor custo, deste modo sua isomerização é enfatizada como uma fonte eficiente de frutose (AHMED et al., 2019).

Figura 7 – Representação da estrutura química das moléculas de D-glicose e D-frutose.

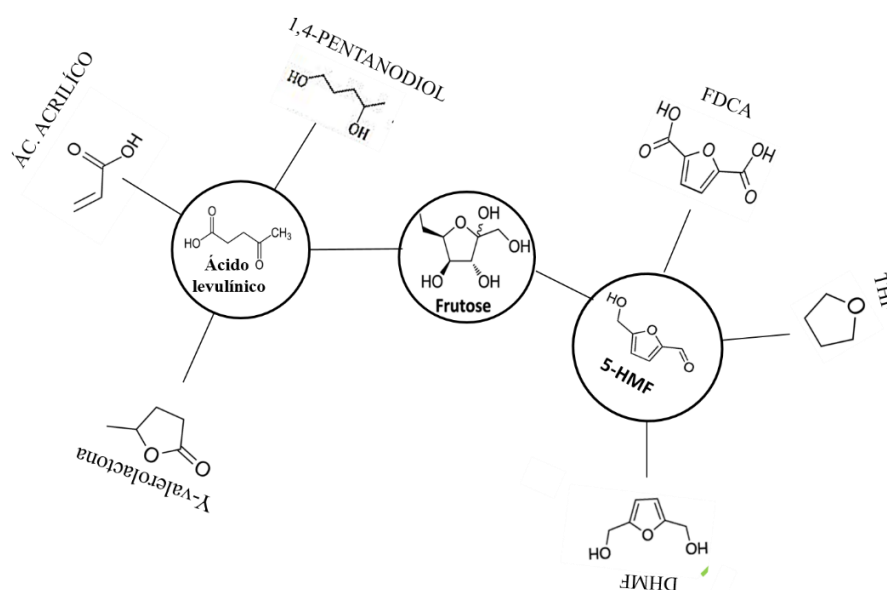


Fonte: adaptado de JUNIOR, 2008.

Como mencionado anteriormente, em solução aquosa as hexoses são encontradas predominantemente em sua forma cíclica. Essa reação intramolecular é proveniente da interação entre a hidroxila do carbono cinco (C-5) ou do carbono seis (C-6) com o grupo funcional cetona em C-2, levando a formação de um anel piranose (seis membros) ou furanose (cinco membros). Com isso, no meio aquoso, a frutose pode ser encontrada como uma mistura de fructopiranosose (70%), frutofuranose (22%) e outras espécies incluindo a estrutura acíclica (DOS SANTOS, 2017; LEHNINGER, 2014).

Sendo comercializada a cerca de 50 anos, a frutose é encontrada com facilidade em supermercados e farmácias. Como contribui para o aumento da palatabilidade alimentar, já é imprescindível na elaboração dos mais variados doces e bebidas. No entanto, sua aplicação ultrapassa as fronteiras alimentícias e nos últimos anos vem sendo explorada como precursora valiosa para síntese de diversos produtos e intermediários químicos de elevado interesse comercial. Dentre eles, pode-se ressaltar a produção dos blocos de construção 5-hidroxi metilfurfural (5-HMF) e ácido levulínico, conforme Figura 8 (FERREIRA et al., 2009; CRESTANI, 2012).

Figura 8 – Ácido levulínico e 5-HMF: blocos de construção derivados da frutose.



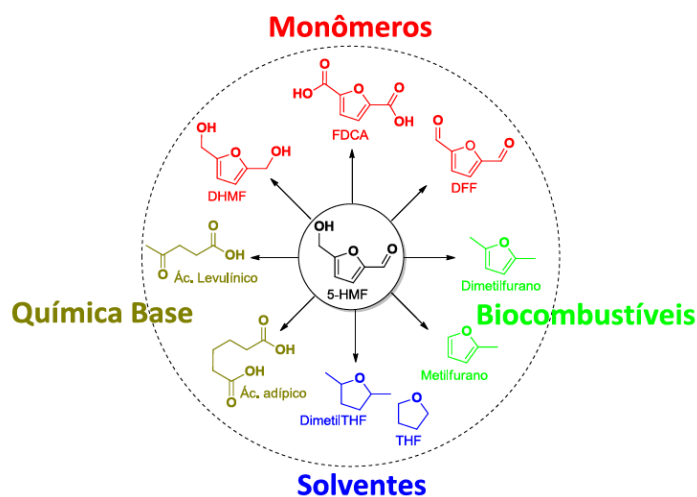
Fonte: Adaptado de FERREIRA, et al., 2013.

A seguir será detalhada uma das principais reações que podem ocorrer na conversão da frutose, isto é, a produção do 5-HMF que é uma molécula de grande interesse econômico devido ao seu elevado potencial industrial.

2.7 Reação de desidratação: formação do 5-HMF

Em meados do século XX, ocorreu um aumento significativo de pesquisas no setor científico buscando o desenvolvimento de metodologias eficazes para obtenção do 5-(hidroximetil) -2-furaldeído, conhecido popularmente por 5-HMF, a partir de açúcares. Isso porque esta molécula é considerada como um promissor bloco de construção para síntese de diversos intermediários que são usados na fabricação de polímeros, solventes, combustíveis e compostos de química base, como mostra a Figura 9 (GALAVARNA et al., 2017).

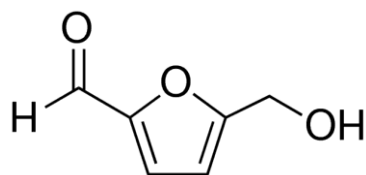
Figura 9 – Alguns derivados de interesse industriais obtidos a partir do 5-HMF.



Fonte: GALAVARNA, 2017.

Quimicamente, o 5- (HMF) é constituído por seis átomos de carbono e apresenta como fórmula molecular $C_6H_6O_3$. Exibe características como alta solubilidade em água e solventes polares, bem como alto ponto de ebulição. Estruturalmente, é formado por um anel furânico que contém duas funções orgânicas, aldeído e álcool (Figura 10). A presença desses grupos funcionais proporciona elevada reatividade a esta molécula (MELO, 2016).

Figura 10 – Estrutura química do 5-HMF

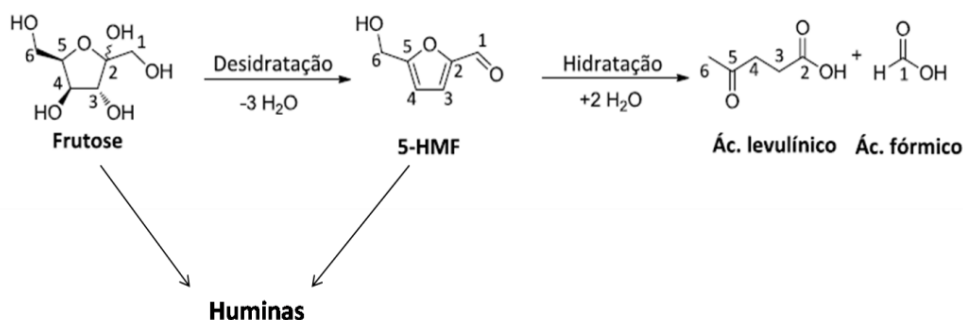


Fonte: MELO, 2016.

A principal forma de obtenção do 5-HMF é pela desidratação de hexoses por catálise ácida, particularmente da frutose. Quando o substrato utilizado é a glicose, açúcar de maior abundância na natureza, a síntese é menos seletiva devido à presença de uma etapa adicional de isomerização para a formação da frutose. Os tipos de sistemas catalíticos mais usados nessas reações são ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos de Lewis e entre outros (MELO, 2016).

O mecanismo reacional proposto na literatura sugere que a formação do 5-HMF ocorre pela perda consecutiva de três moléculas de água. No entanto, a elevada instabilidade química deste composto faz com que a síntese seja acompanhada pela produção de ácidos orgânicos como co-produtos (ácidos levulínico e fórmico) resultantes da rota de reidratação do 5-HMF (Figura 11). Além desses, também podem ser gerados subprodutos sólidos de baixa solubilidade, denominados como huminas, por meio das reações de auto-polimerização ou polimerização com a molécula precursora (DOS SANTOS, 2017; MELO, 2016).

Figura 11 – Esquema das rotas reacionais na desidratação da frutose.



Fonte: adaptado de GALAVERNA, 2017.

A existência dessas vias reacionais paralelas faz com que baixos rendimentos sejam esperados quando a água é usada como solvente. Todas as principais reações que podem ocorrer na conversão da frutose estão apresentadas na Tabela 1, bem como as devidas aplicações dos precursores formados (GALAVARNA et al., 2017).

Tabela 1 – As possíveis rotas reacionais na conversão da frutose, bem como os precursores formados e suas aplicações.

REAÇÕES	PRECURSORES FORMADOS	APLICAÇÕES
Isomerização	Glicose	Polímeros, solventes, resinas, tensoativos, hidrogel e Combustíveis.
Desidratação	5-hidroximetilfurfural	Solventes, polímeros, aditivos compostos de química base e Combustíveis
Hidratação	Ácido levulínico	¹ Polímeros, aditivos para combustíveis, produtos de química fina.
	Ácido fórmico	Química fina, catalisadores, aditivos e Combustíveis.
Degradação	Huminas	Produção de compósitos e termofixos.
Retro-aldólica	Ácido láctico	Polímeros, solvente verde e composto da química fina

Fontes: Adaptado de QI et al., 2018; GALAVARNA et al., 2017; THAPA et al., 2017; HAYES et al., 2005; DOS SANTOS, 2017; BENEVENUTI et al., 2016; ZHANG et al., 2014.

Como mencionado, a molécula de 5-HMF é um importante bloco de construção empregado para produção de polímeros, aditivos de combustíveis e outros produtos químicos valiosos (THAPA et al., 2017). Dentre seus principais derivados, destaca-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). Isto porque a reação entre o FDCA, gerado por meio da oxidação seletiva do 5-HMF, e o etilenoglicol resulta no polímero biorenovável polietilenofuranoato (PEF). Por apresentar o mesmo desempenho e propriedades do politereftalato de etileno (PET),

surge como alternativa verde a este material produzido por fontes fósseis. (ALVARÃES et al., 2015).

Por ser um bloco de construção versátil e promissor, o foco do setor científico consiste na produção eficiente do 5-HMF a partir da biomassa. Porém, até o presente momento, rendimentos insatisfatórios vêm sendo relatados e para contornar tal problemática, são usados sistemas catalíticos que proporcionem altas conversões e aumento da seletividade na desidratação de carboidratos (WANG et al., 2011).

2.8 Catalisadores

A catálise é vista como um campo da química que apresenta um papel fundamental no avanço da sociedade moderna, uma vez que o tempo de reação e o consumo de energia são as variáveis de maior interesse para o setor industrial (DIAS et al., 2012). O catalisador é definido como qualquer substância que apresente função de diminuir a barreira de energia necessária para conversão dos reagentes, influenciando de forma positiva na velocidade da reação. Estão presentes em pequenas proporções no meio reacional, não interferem nos parâmetros termodinâmicos ou no equilíbrio químico e em teoria são recuperados intactos no final do processo. Os tipos de sistemas catalíticos estão inseridos em três categorias: homogêneos, heterogêneos e enzimáticos (ATKINS, 2008). No entanto, no presente trabalho, será enfatizada a catálise heterogênea, com especial atenção aos óxidos de metais.

Os óxidos de metais vêm ganhando grande enfoque como catalisadores sólidos atrativos para conversão da biomassa, uma vez que apresentam diversidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted. Dos santos e colaboradores (2018) relataram uma conversão significativa, alta seletividade aos produtos obtidos pela reação retro-aldol e redução da formação de materiais insolúveis ao investigarem os sistemas de SnO_2 modificado com MoO_3 na conversão da frutose. Tal desempenho sugere que o sinergismo existente entre os óxidos metálicos exerce um papel importante na reação e seletividade dos processos (DOS SANTOS et al., 2018).

Uma das principais vias da catálise heterogênea por óxidos de metais é na conversão da biomassa. Recentemente, vem ocorrendo um avanço considerável de pesquisas no setor científico que tem como objetivo primordial os ajustes das propriedades estruturais e texturais dos mais diversos sistemas. Dentro desse contexto, os óxidos de nióbio têm exercido papel de destaque como sólidos ácidos (MARTINS, 2017).

Mesmo o Brasil sendo o principal detentor das reservas mundiais exploráveis de nióbio (mais de 90%), o protagonismo dos óxidos de nióbio para o setor científico é referente às suas

propriedades catalíticas, tais como elevada acidez e estabilidade em meio aquoso, bem como a forte interação metal-suporte. Esses compostos podem agir como fase ativa, suporte e dopante, proporcionando expressivo desempenho do ponto de vista catalítico em várias reações (MARTINS, 2017).

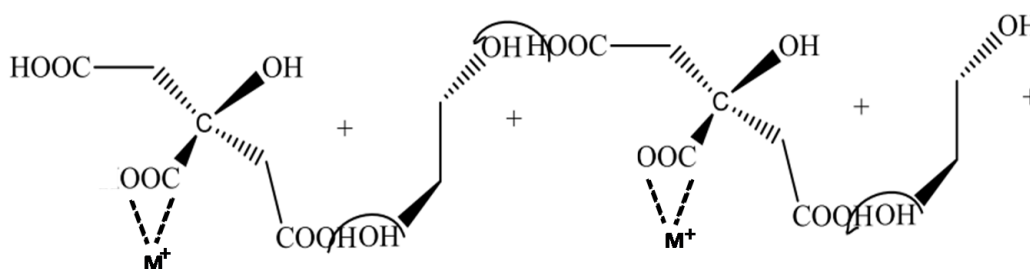
Stošića e colaboradores (2012), avaliaram sistemas catalíticos de cério-nióbio ($\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$), obtidos pelo método de coprecipitação, na reação de desidratação da frutose a HMF. Observaram que o acréscimo do teor de nióbio resultava em pronunciadas quantidades de sítios de Bronsted na estrutura do material, fazendo com que ótimas conversões fossem observadas. Em outro estudo, Guo e colaboradores (2017) sintetizaram uma série de óxidos mesoporosos de Nióbio-tungstênio ($\text{Nb}_x\text{W}_{(8-x)}$) e concluíram que essa combinação de óxidos proporcionou um aumento dos sítios ácidos de lewis e Bronsted na superfície desses materiais (STOŠIĆA, 2012; GUO, et al., 2017).

Os óxidos de metais tornaram-se, ao longo dos anos, o tipo de sistema catalítico mais usado nos processos industriais. Este fato pode ser relacionado às propriedades peculiares da superfície desses materiais, isto é a presença de defeitos e a exposição de locais específicos (sítios catalíticos) que levam a maiores rendimentos e seletividade nos processos. (VÉDRINE, 2017). Vários métodos de síntese são usados para obtenção de catalisadores eficazes e seletivos em relação aos sistemas tradicionais (SOARES, 2017).

Algumas das técnicas relatadas na literatura são as sínteses hidrotermais e modelada por surfactantes, sol-gel, método dos precursores poliméricos e coprecipitação (STOŠIĆA, 2012). Dentre estas, o método dos precursores poliméricos, conhecido também como de Pechini, vêm sendo apontado como uma boa estratégia por se tratar de um método simplificado (ZAREI et al., 2019; MARTINS, 2017).

A síntese consiste na formação de uma rede polimérica gerada pela policondensação entre o Citrato metálico (com íons do interesse) e um álcool poli-hidroxílico, normalmente o etilenoglicol, conforme Figura 12. De uma forma geral, os cátions metálicos são incorporados e distribuídos ao longo do polímero. Algumas vantagens são associadas a esse método, tais como baixo custo, tratamento térmico realizado em temperatura branda e materiais com alta pureza (OCHOA et al., 2009; MOTA et al., 2013).

Figura 12 – Formação da resina polimérica.



Fonte: Adaptado de MOTA et al., 2013.

Para obtenção de materiais com propriedades catalíticas aprimoradas, várias modificações podem ser realizadas na metodologia original desenvolvida por Pechini. O presente trabalho propõe um estudo comparativo entre óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, adicionando diferentes agentes polimerizantes para formação da resina polimérica.

Frente aos problemas ambientais relacionados à utilização de recursos fósseis, a substituição do etilenoglicol, principal poliálcool usados nesta etapa de síntese, pelo glicerol, um co-produto da reação de transesterificação, é considerada como alternativa ambientalmente amigável. O glicerol é uma matéria-prima de significativa importância para a biorrefinaria (DE SENA, 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Realizar um estudo comparativo entre os sistemas catalíticos de nióbio sintetizados pelo método de Pechini modificado (usando distintos poliálcoois) e avaliar a eficiência desses catalisadores frente à conversão da frutose.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os óxidos de nióbio utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini).
- ✓ Analisar a aplicação do glicerol como possível substituinte do etilenoglicol na síntese de Pechini.
- ✓ Caracterizar os sistemas catalíticos, por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FTIR), FTIR de piridina adsorvida, adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) e difração de raio-X (DRX).
- ✓ Avaliar a atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) na conversão da frutose, variando o tempo reacional.
- ✓ Identificar e quantificar os produtos formados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados no presente trabalho estão descritos na tabela 2, bem como suas respectivas fórmulas moleculares, purezas e fornecedores.

Tabela 2- Reagentes e solventes.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedores	Pureza
D(-)frutose	$C_6H_{12}O_6$	Sigma-Aldrich	100%
Ácido Sulfúrico P.A. ACS	H_2SO_4	Dinâmica	95-97%
Água deionizada	H_2O	n/a	n/a
Cloreto de Nióbio (V)	$NbCl_5$	Sigma-Aldrich	99,9%
Glicerol	$C_3H_8O_3$	Sigma-Aldrich	99,9%
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Sigma-Aldrich	>99%
Ácido Nítrico	HNO_3	Sigma-Aldrich	>65.0%
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	>99%

Fonte: Autora, 2020.

4.2 Procedimento de síntese dos óxidos de nióbio

Os óxidos de nióbio estudados foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (QUINELATO et al., 1999). Esse processo consistiu em três etapas:

i) Preparo do Citrato de Nióbio

Soluções de ácido cítrico e de cloreto de nióbio foram misturadas em um béquer. Em seguida esse material é deixado sob agitação, à mistura foi aquecida a cerca de 70 °C. Ao atingir a temperatura, o béquer foi retirado do sistema e imerso em um banho de gelo, para promover

o início da precipitação. Posteriormente, a solução retornou ao sistema de agitação e foi adicionado hidróxido amônio, de forma gradual, no intervalo de 4 horas, até a precipitação completa. Em seguida, o citrato de nióbio foi filtrado, lavado e seco a 120°C.

ii) Preparação da resina polimérica

Para formação da resina polimérica, o citrato de nióbio obtido foi dissolvido em água destilada e em ácido nítrico. Em seguida, foi adicionado um poliálcool na proporção molar de 60:40 em relação a quantidade de ácido cítrico. A solução foi aquecida a 70°C, sob agitação, para promover a reação de poliesterificação. Após a eliminação dos óxidos nitrosos e da água, foi obtida uma resina branca.

iii) Tratamento térmico

Por último, o sólido foi triturado e calcinado a uma temperatura de 500 °C durante 4 horas.

4.3 Caracterizações

As técnicas utilizadas para determinação das características químicas e estruturais dos sistemas catalíticos foram: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), FTIR usando piridina como molécula sonda, difração de raios- X (DRX) e análise por fisissorção de nitrogênio (BET).

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

As análises de espectroscopia na região do infravermelho médio foram realizadas usando um espectrofotômetro de infravermelho médio modelo varian 660-IR e brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram devidamente confeccionadas macerando as amostras juntamente com o KBr seco previamente em estufa (80 °C). As análises foram feitas com seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , 65 *scans* em modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} (DOS SANTOS, 2017).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com piridina

A fim de realizar um estudo sobre os sítios ácido presentes nos óxidos de nióbio foram feitas análises de FTIR usando piridina como molécula sonda. As pastilhas de KBr confeccionadas foram deixadas durante 24 horas em um dessecador que continha piridina líquida no fundo. Para obter uma atmosfera de piridina foi realizado vácuo no sistema. O equipamento utilizado para análise foi o espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 com leituras feitas na faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} (DOS SANTOS, 2017).

Para obter informações sobre a força ácida dos sítios, as pastilhas de KBr foram submetidas ao processo de calcinação por 20 minutos em diferentes temperaturas (100, 200 e 300 °C). O intuito foi verificar o grau de dessorção da piridina por meio dos espectros obtidos.

As quantidades dos sítios ácidos foram calculadas usando a equação descrita por REY-PEREZ-CABALLERO (2000):

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

Onde:

D = diâmetro da pastilha(cm);

W = massa da amostra(g);

$A_{B,L}$ = integração das áreas das bandas características de Lewis e Bronsted que corresponde as faixa de 1435-1445 cm^{-1} e 1580-1588 cm^{-1} respectivamente;

$E_{B,L}$ = coeficiente de extinção da interação da piridina com os sítios ácido de Bronsted = $1,67 \pm 0,12 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e Lewis = $2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

4.3.3 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos empregando um equipamento modelo XDR-6000 da shimadzu com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Para o presente trabalho, foi utilizado o método de pó e os dados foram coletados com ângulo inicial de $\theta = 3$ e final de $\theta = 80$, velocidade de goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e com um passo de $0,02^\circ$ (DOS SANTOS, 2017).

4.3.4 Análise por fissisorção de nitrogênio

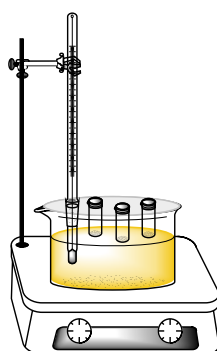
As isothermas de adsorção/dessorção dos materiais foram coletadas utilizando o instrumento da marca nova 2200. Para esse procedimento, todas as amostras foram previamente tratadas a 300°C sob vácuo durante 4 horas. Logo após, os materiais foram submetidos as análises adsorção/dessorção física de nitrogênio a -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Já para determinar o tamanho e volume dos poros foi usado o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (DOS SANTOS, 2017).

4.4 Testes Catalíticos

Nas reações foram utilizadas 0,016g de frutose, 2 mL de água deionizada e $1,5 \times 10^{-4}$ g de catalisador. As reações foram conduzidas a 150°C, em tempos reacionais que variaram de 0,5 até 6 horas.

Para os testes catalíticos foi utilizado um sistema constituído por uma chapa de aquecimento e um banho de óleo acoplado a um termômetro digital. Nesse sistema, os vidros do tipo *vials*, foram submersos no óleo (Figura 14).

Figura 13 – Sistema reacional.



Fonte: Autora, 2020.

4.5 Caracterização e quantificação dos produtos de reação

No término de cada reação foi feita a centrifugação para a retirada do catalisador e uma posterior filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 μ m (Millipore™), para retirada de compostos insolúveis. Em seguida, as soluções foram injetadas e analisadas por

cromatografia de líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração (RI). O cromatógrafo líquido usado foi SHIMADZU (Japão) modelo CTO- 20A, com bomba isocrática, detector de índice de refração RID-10A e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20 µL. A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus 300x7.8mm e pré-coluna Varian MetaCarb H Plus foram obtidas da Varian (USA). Os seguintes parâmetros operacionais foram usados: temperatura da coluna: 55 °C, fase móvel (solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.L⁻¹) e o fluxo utilizado foi de 0,700 mL.min.⁻¹. O software LabSolutions, Shimadzu Corporation 2010 foi utilizado para tratar todos os cromatogramas coletados (DOS SANTOS, 2017).

Os produtos reacionais foram quantificados por meio das curvas de calibração elaboradas por DOS SANTOS, 2017. Para sua construção foram preparadas soluções padrão nas concentrações de 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm de glicose, frutose, piruvaldeído, gliceraldeído, DHA, HMF e ácidos orgânicos (lático, fórmico, acético e levulínico). Conhecido o tempo de retenção para cada produto, as reações filtradas foram injetadas e analisadas em corridas de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade, utilizando como parâmetro a intensidade do sinal gerado no cromatograma correspondente (DOS SANTOS, 2017).

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

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

Sendo:

C (%) = conversão da frutose;

C_o = concentração inicial da frutose (ppm);

C_f = concentração final da frutose (ppm).

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

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

Onde:

R_i (%) = Rendimento do produto i;

C_i = concentração obtida do produto i (ppm);

C_0 = concentração inicial da frutose;

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 4.

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

Onde:

S_i (%) = Seletividade do produto i;

C_i = Concentração final do produto i;

$C_{i1}, C_{i2}, C_{i3}, C_{i4}, C_{i5}$ = Concentração dos demais produtos (ppm)

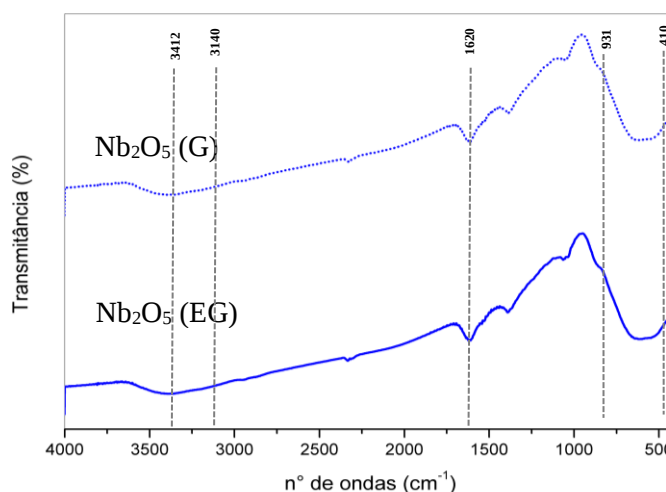
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No método dos precursores poliméricos, o ácido cítrico é usado para quelar os cátions metálicos. Os álcoois poli-hidroxílicos reagem com esses quelatos formando uma matriz polimérica na qual os íons estão uniformemente distribuídos. No presente trabalho, dois poliálcoois foram utilizados, o glicerol e o etilenoglicol, resultando nos sistemas catalíticos, nomeados como Nb₂O₅ (G) e Nb₂O₅ (EG), respectivamente.

5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi usada com o propósito de obter informações sobre os grupos funcionais presentes por meio da interação entre a radiação eletromagnética com os sistemas sintetizados. Os resultados de FTIR demonstraram que os sistemas apresentam apenas bandas características das distintas vibrações do metal com o oxigênio (Nb-O) e ausência de bandas relacionadas as vibrações do carbono com o hidrogênio, indicando a eliminação de toda matéria orgânica durante o tratamento térmico (Figura 14). Foram observadas vibrações no intervalo de 410 a 931 cm⁻¹ dando origem a uma banda larga que é atribuída ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações Nb-Nb-O e -O-Nb-O, respectivamente (BURCHAM et al., 1999). A vibração em 1620 cm⁻¹ é referente a deformação angular da água adsorvida no material (CASTRO et al., 2015). A banda em 3412 cm⁻¹ é relacionada ao alongamento OH de Nb-OH e um sinal típico a 3140 cm⁻¹ é devido ao alongamento da hidroxila (CASTRO et al., 2015).

Figura 14 – Espectros de infravermelho médio (FT-IR) do Nb₂O₅(G) e Nb₂O₅ (EG).



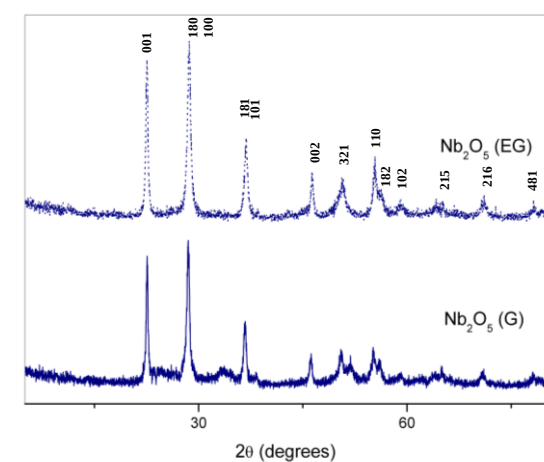
Fonte: Autora, 2020.

5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o intuito de obter informações químicas e estruturais da matéria. Os sinais de difração do Nb_2O_5 (EG e/ou G) são indexados de acordo com os planos cristalinos (001), (180), (181), (002), (321), (182), (215) e (216), (481) (T Nb_2O_5 JPPDS-30-0873) indicando a fase ortorrômbica para esses sistemas. Por outro lado, não é possível descartar a presença, em menor proporção da fase pseudo-hexagonal com linhas de reflexão em (001), (100), (101), (002), (110) e (102) (TT Nb_2O_5 - JCPDS 280317) (Figura 15).

É interessante observar que as posições dos sinais referentes à fase hexagonal e as fases ortorrômbicas são tão próximas que é difícil estabelecer uma diferença entre eles. A fase pseudo-hexagonal é estabilizada pela substituição de alguns átomos de oxigênio da estrutura por outras espécies (impurezas) ou pela sua retirada (surgimento de vacâncias), levando a formação de uma fase menos cristalina quando comparada a ortorrômbica. Tal fato pode justificar a coexistência dessas fases nos sistemas catalíticos sintetizados (WANG, 2013; FALK et al., 2014).

Figura 15 – Difratomogramas de raios-X para o Nb_2O_5 (G) e Nb_2O_5 (EG).



Fonte: Autora, 2020.

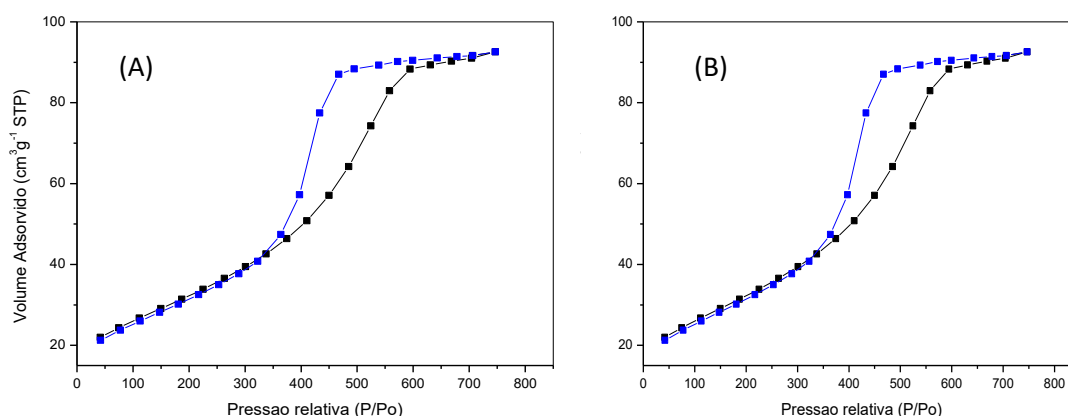
De acordo com a literatura, os picos mais intensos e bem definidos sugerem uma maior cristalinidade ao material (MARTINS, 2017). A síntese realizada com glicerol apresentou sinais

mais largos e menos intensos, isso possivelmente está associado ao aumento de defeitos na superfície do sólido decorrente da diferença de hidroxilas entre os substratos.

5.3 Análises de Fisissorção de N₂

A fim de obter informações texturais da matéria, foi realizada a análise de fisissorção de N₂. Esta técnica consiste no processo de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso sob uma dada superfície. Ambos os sistemas, apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo H1, conforme mostra a Figura 16. De acordo com a classificação da IUPAC, esses resultados são específicos de sólidos mesoporosos, isto é, com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm (BRUNAUER et al., 1940).

Figura 16 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso para os catalisadores (A) Nb₂O₅ (EG) e (B) Nb₂O₅(G).



Fonte: Autora, 2020.

Os laços de histerese resultam da diferença entre as curvas de adsorção e dessorção. A depender da forma dos poros, apresentam formatos e classificações variadas. A literatura sugere que o tipo H1 relaciona-se a materiais constituídos de aglomerados ou esferas uniformes (ZHANG et al., 2012). A Tabela 3 fornece um resumo das principais propriedades texturais obtidas.

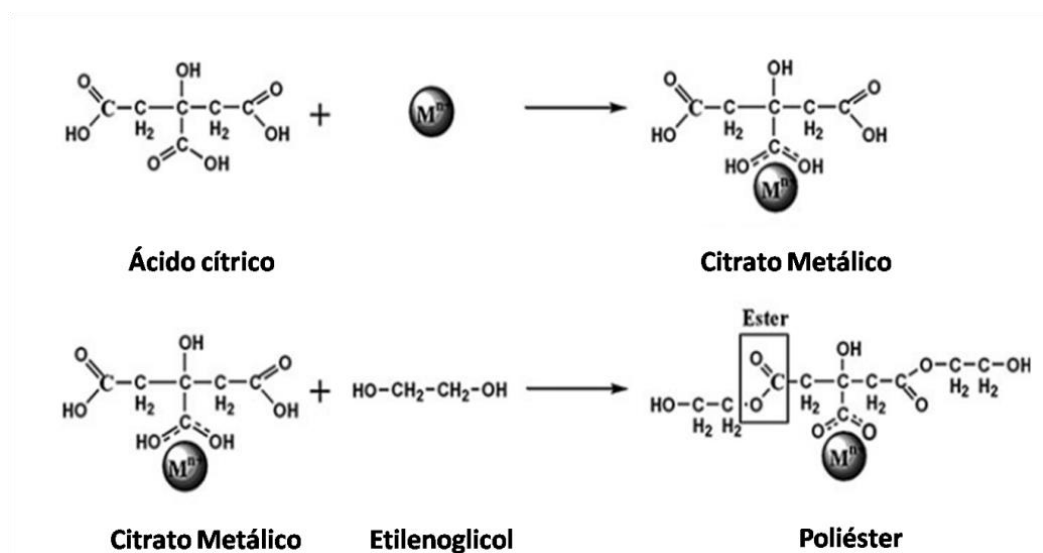
Tabela 3 – Área de superfície (A), volume de poro (V), diâmetro de poro (P).

Amostras	A (m ² .g ⁻¹)	V (cm ³ .g ⁻¹)	P(Å)
Nb ₂ O ₅ (EG)	68,5	0,124	36
Nb ₂ O ₅ (G)	85,2	0,129	51

Fonte: Autora, 2020.

É importante salientar que ambos os catalisadores apresentaram consideráveis áreas superficiais quando comparados ao nióbio comercial (14,52 m²/g) e isso pode estar relacionado ao processo de síntese (RABA et al., 2016). O método dos precursores poliméricos consiste em duas etapas principais (Figura 17). Na primeira, ocorre a reação entre cátions metálicos e ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, formando o citrato metálico. Na segunda, adiciona-se um poliáccool, como o glicerol e o etilenoglicol, para interconectar essas moléculas complexas por meio de um processo denominado de poliesterificação (QUINELATO et al., 1999; DIMESSO, 2016).

Figura 17 – Etapas da síntese de Pechini.

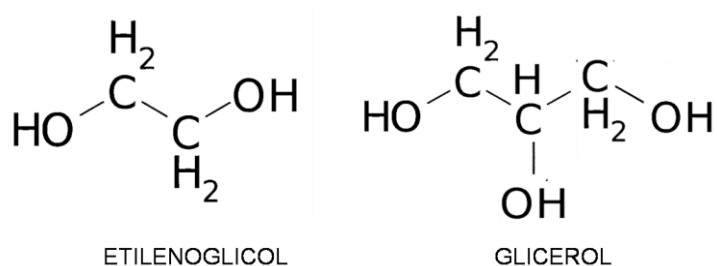


Fonte: DIMESSO, 2016.

As vantagens mais enfatizadas do método de Pechini é o uso de temperaturas mais brandas para a realização da síntese e a forte interação entre o ácido cítrico e íon metálico que resulta na formação de uma resina de alta viscosidade. Esse fato mantém os cátions que estão distribuídos pela matriz polimérica isolados entre si. (ZOOCCAL, 2010; CAFÉ et al., 2018).

Comparando os valores expostos na Tabela 3, existe uma considerável diferença nas áreas superficiais dos sólidos obtidos, sendo a do $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ maior quando comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$. Os dois poliálcoois usados como reagentes no presente trabalho tem diferentes estruturas moleculares (Figura 18). Resultado semelhante foi observado por Tenório (2018), ao estudar a síntese de catalisadores pelo método de Pechini usando como agente polimerizante o glicerol. Ele observou que o aumento da quantidade de carbono na segunda etapa da síntese proporcionava a formação de cadeias poliméricas maiores o que explica o aumento da área superficial para $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$.

Figura 18 – Estrutura química do etilenoglicol e Glicerol.



Fonte: modificado de Google imagens.

A literatura reporta que a área superficial é um parâmetro de grande influência para a catálise heterogênea. Quanto maior for a exposição dos sítios ácidos na superfície do material mais favorecida será a cinética reacional (LOPES, 2013).

5.4 FTIR de Piridina

Com o intuito de investigar a natureza, a força e a concentração dos sítios ácidos dos óxidos sintetizados, foi realizada a técnica de FTIR utilizando a piridina como molécula sonda. Esse parâmetro é de suma importância para as reações de conversão de açúcares, uma vez que promove o direcionamento para as rotas desejadas. A piridina é uma base forte e interage de

forma distinta com os sítios ácidos de Lewis e Bronsted, permitindo distingui-los pelo surgimento de sinais específicos, no espectro de infravermelho (CORTES et al., 2017).

Assim, foi observado que as bandas entre 1488 cm^{-1} , 1575 e 1589 cm^{-1} e 1600 e 1620 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração da piridina quando coordenada aos sítios ácidos de Lewis (Figura 19 A). E os sinais entre 1537 e 1565 cm^{-1} e em 1635 cm^{-1} são associados à interação da piridina com os sítios de Bronsted para formar o íon piridínio (Figura 20 B). Ademais, também pode existir banda de absorção característica da sobreposição dos dois sítios sendo encontrada próxima a 1487 cm^{-1} (DOS SANTOS, 2017).

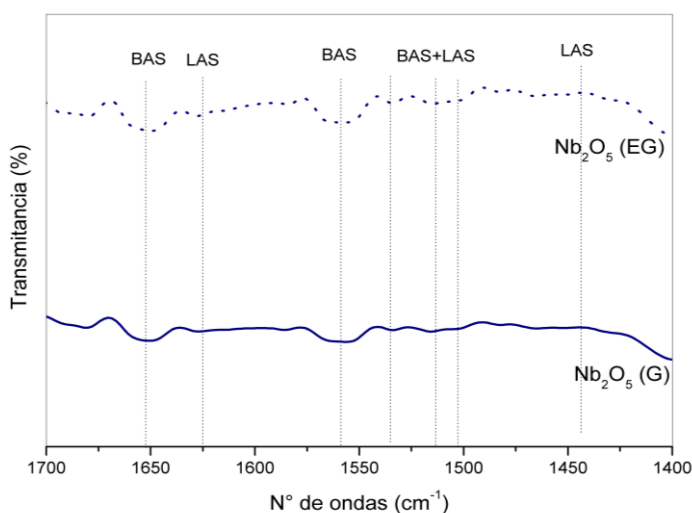
Figura 19 – Interação da piridina com sítios de Lewis (A) e com os sítios de Bronsted (B).



Fonte: DOS SANTOS, 2017.

Os espectros de infravermelho usando piridina adsorvida sobre os óxidos de nióbio sintetizados estão apresentados na Figura 20 e sugerem a existência de sítios ácidos de Lewis e Bronsted na superfície dos materiais.

Figura 20 – FTIR de piridina para os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$.



Fonte: Autora, 2020.

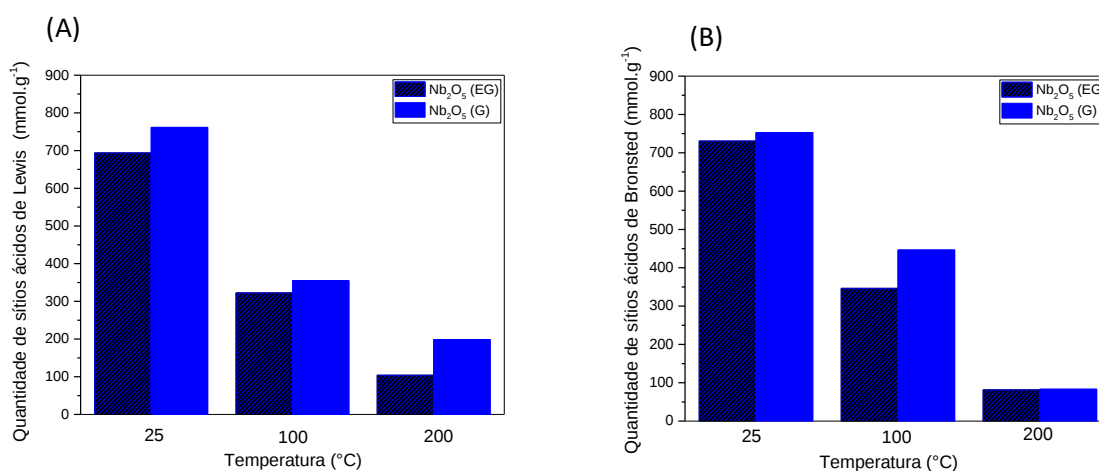
Outro parâmetro avaliado foi a força dos sítios ácidos por meio da temperatura na qual ocorre a dessorção da piridina. Baseada nessa variável, os sítios podem ser categorizados como fracos ($<200^{\circ}\text{C}$), moderados (200°C a 300°C) e fortes ($>300^{\circ}\text{C}$) (CABRAL, 2008). A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que os sistemas sintetizados apresentam somente interações fracas a moderadas dos sítios ácidos com a piridina.

Na Figura 21 (A) e (B) são apresentadas as concentrações dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted para óxidos de nióbio sintetizados. Pode-se observar que na temperatura ambiente, ambos os catalisadores apresentaram concentrações superiores quando comparados a maiores temperaturas de dessorção. No entanto, esse resultado já era esperado uma vez que o incremento da temperatura provoca o rompimento da interação da piridina com os sítios ácidos, que está diretamente relacionado a força desses locais.

Todavia, pelos resultados obtidos é possível concluir que os sistemas catalíticos sintetizados apresentam quantidades consideráveis de sítios ácidos de Lewis e Bronsted de força fraca e moderada em sua estrutura, o que pode influenciar diretamente nas vias de transformação da frutose (DOS SANTOS, et al. 2018)

Além disso, os óxidos de nióbio apresentaram perfil de concentração similar para ambos sítios ácidos. No entanto, pode-se observar que $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ apresentou quantidades de sítios de Lewis ligeiramente maior quando comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$, isto para todas as temperaturas analisadas (ver Figura 21 (A)).,

Figura 21 – (A) Quantidade de sítios ácidos de Lewis e (B) Quantidade de sítios ácidos de Bronsted, cálculos realizados a partir dos espectros de FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ E $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$.



Fonte: Autora, 2020.

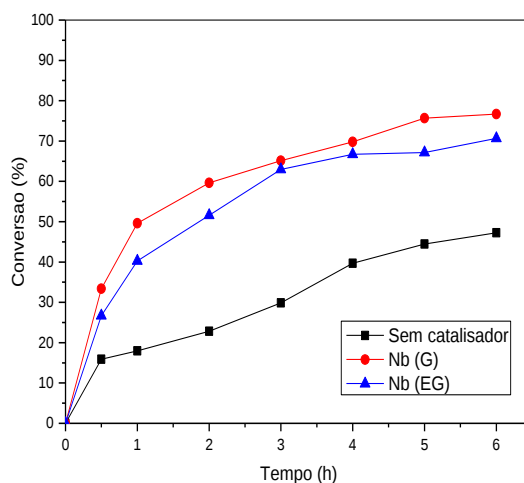
5.5 Conversão da Frutose

Os óxidos de nióbio sintetizados foram avaliados na conversão da frutose a 5-HMF, em uma temperatura de 150 °C e nos tempos reacionais de 0,5 a 6 horas. Diversos solventes são continuamente estudados e aplicados para essas reações. No entanto, a água foi selecionada para ser o meio reacional no presente trabalho, uma vez que exibe características peculiares, tais como alta solubilidade para açúcares, menor impacto ao meio ambiente e maior viabilidade econômica (MARTINS, 2017).

Os solventes possuem efeitos importantes na conversão e seletividade das reações que envolvam transformação da biomassa. Geralmente, a maioria dos catalisadores ácidos sólidos é instável no meio aquoso e isso implica na perda de sua atividade catalítica. Entretanto, a literatura reporta que os óxidos de nióbio apresentam propriedades ácidas tolerantes a água, as quais proporcionam uma maior estabilidade contornando problemas associados à lixiviação no meio reacional (MARTINS, 2017).

A Figura 22 apresenta a conversão da frutose na ausência e presença dos óxidos de nióbio sintetizados. Observou-se que mesmo para reação conduzida sem a adição do catalisador houve conversões de 47 %. Isso pode ser associado ao fato da água está no estado subcrítico exibindo características ácidas e básicas. (DOS SANTOS, 2017; JADHAV et al., 2013; VAZ, 2017).

Figura 22 – Conversão da frutose a 150°C na ausência e presença dos catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$.



Fonte: Autora, 2020.

Para o Nb_2O_5 (G) e Nb_2O_5 (EG) foi observado um aumento gradual da conversão alcançando 76,7 e 70,6 %, respectivamente em 6 h de reação. Compreende-se que as rotas de conversão de frutose são influenciadas tanto pela diversidade de sítios ácidos, como também pela disponibilidade desses sítios (isto é, elevadas áreas superficiais).

Por exemplo, Guo e colaboradores (2017), empregando a Técnica de FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, demonstraram que as superfícies dos sólidos mesoporosos de nióbio e tungstênio (Nb-W) são cobertas por uma grande quantidade de ambos sítios ácidos. O forte desempenho catalítico para esses sistemas foi correlacionado com essa diversidade da acidez superficial (GUO et al., 2017).

Observou-se que maiores conversões foram alcançadas em tempos mais longos (ver Figura 22). A literatura reporta que esse parâmetro exerce influência importante na conversão de carboidratos. Além desse, outros fatores são considerados essenciais para a compreensão dessas reações, são eles: as variações na força e no tipo de sítios ácidos. Catalisadores sólidos ácidos de nióbio possuem sítios de Lewis e Bronsted que, dependendo do processo de síntese, apresentam alta acidez efetiva. (WANG et al., 2013; JADHAV et al., 2013; VIEIRA et al., 2014).

Pelo FTIR de piridina observou-se também a coexistência dos sítios ácidos de Lewis e de Bronsted fracos e moderados nos óxidos de nióbio sintetizados. É sabido que os sítios de Bronsted favorecem a rota de desidratação da frutose a 5-HMF. No entanto, essa diversidade permite que matérias-primas mais baratas possam ser empregadas, atribuindo maior viabilidade econômica para o processo de transformação de biomassa. (ZHANG et al.; 2015; JADHAV et al., 2013).

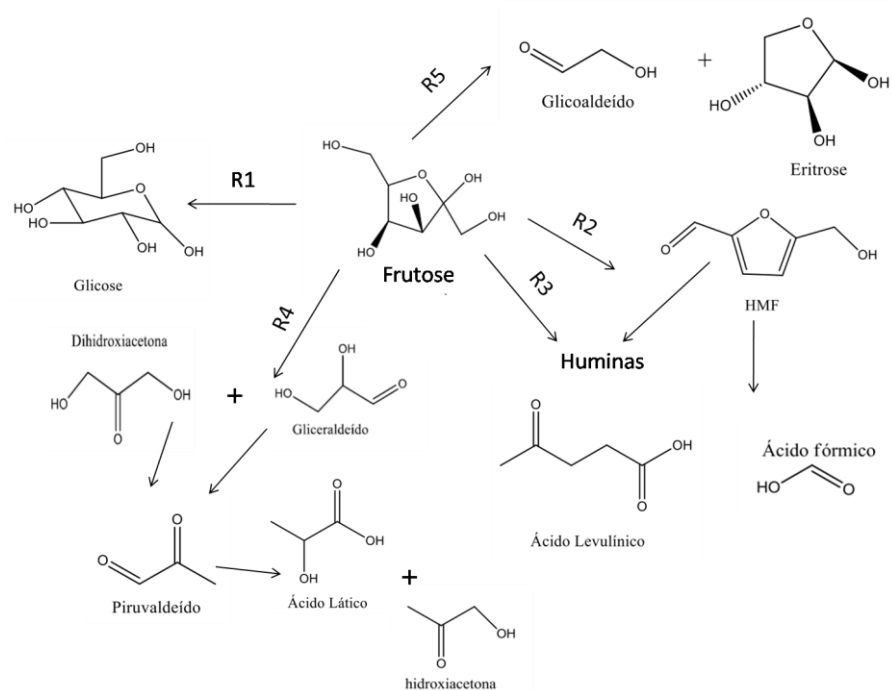
5.5.1 Produtos quantificados na conversão da frutose

As moléculas de carboidratos exibem em sua estrutura vários grupos funcionais. Por conseguinte, em solução aquosa, na ausência de catalisador, a conversão de açúcares dispõe de baixa seletividade, sendo o uso de catalisadores uma alternativa viável para contornar esse problema. De acordo com estudos cinéticos, a desidratação da frutose em 5-HMF tem uma energia de ativação em torno de 140 kJ/mol, em contrapartida as reações colaterais possuem uma menor energia de ativação, sendo próximo de 60 kJ/mol. Portanto, o desenvolvimento de sistemas catalíticos seletivos é de crucial importância para fornecer resultado eficiente do produto desejado (PRADO et al., 2016).

Sabe-se que o processo de desidratação de hexoses é complexo e envolve a formação de diversas etapas paralelas. Na Tabela 1 foram descritas as possíveis reações que podem ocorrer na desidratação da frutose (VAZ, 2017). A seguir serão elucidadas de forma simplificada as possíveis rotas reacionais para facilitar a compreensão dos produtos formados (Figura 23). Em condições semelhantes a empregadas no presente trabalho, DOS SANTOS (2015) reporta que a frutose pode:

- ✓ Se isomerizar a glicose (Rota 1);
- ✓ Desidratar para formar 5-HMF. No entanto o 5-HMF pode reidratar aos ácidos levulínico e fórmico (Rota 2);
- ✓ Se degradar para gerar sólidos insolúveis (Rota 3);
- ✓ Se decompor em gliceraldeído e dihidroxiacetona. Estes podem ser desidratados a piruvaldeído que segue para rota de formação do ácido láctico e da hidroxiaçetona (Rota 4);
- ✓ Sofrer reação retro-aldol e gerar glicolaldeído e eritrose. Esta última pode ser novamente quebrada formando ácido fórmico e acético (Rota 5).

Figura 23 – Esquema das possíveis rotas na conversão da frutose.



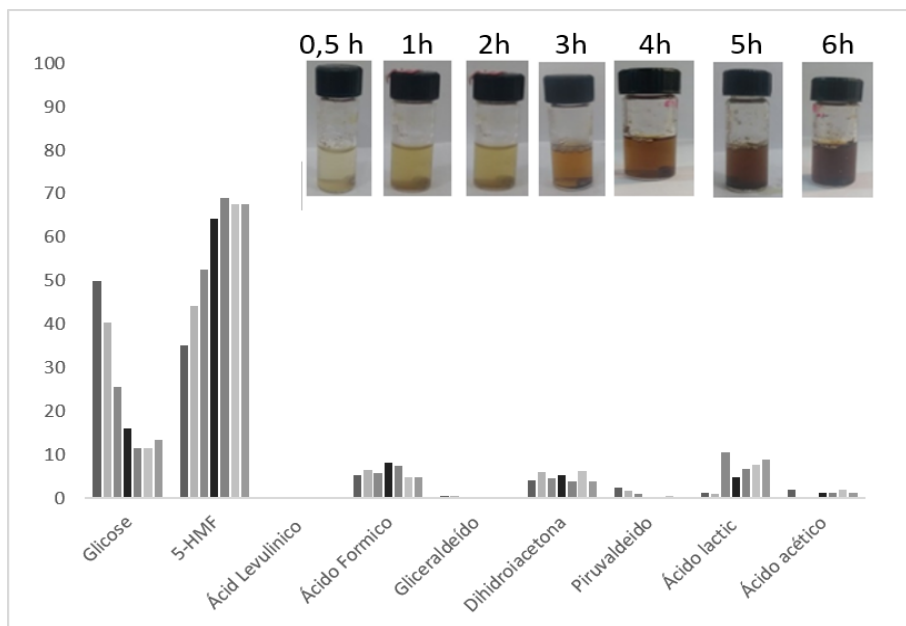
Fonte: Adaptado de ALBUQUERQUE, 2017.

A formação do 5-HMF, foco do presente trabalho, segue a rota de desidratação da molécula de frutose. Esta reação ocorre, quando em meio ácido, pela perda consecutiva de três moléculas de água. No entanto, a alta instabilidade do 5-HMF em solução aquosa beneficia a geração de ácidos orgânicos (Rota 2) e/ou sua polimerização formando sólidos insolúveis (Rota 3). (QIU et al.,2018; GOMES et al.,2017; VAZ, 2017).

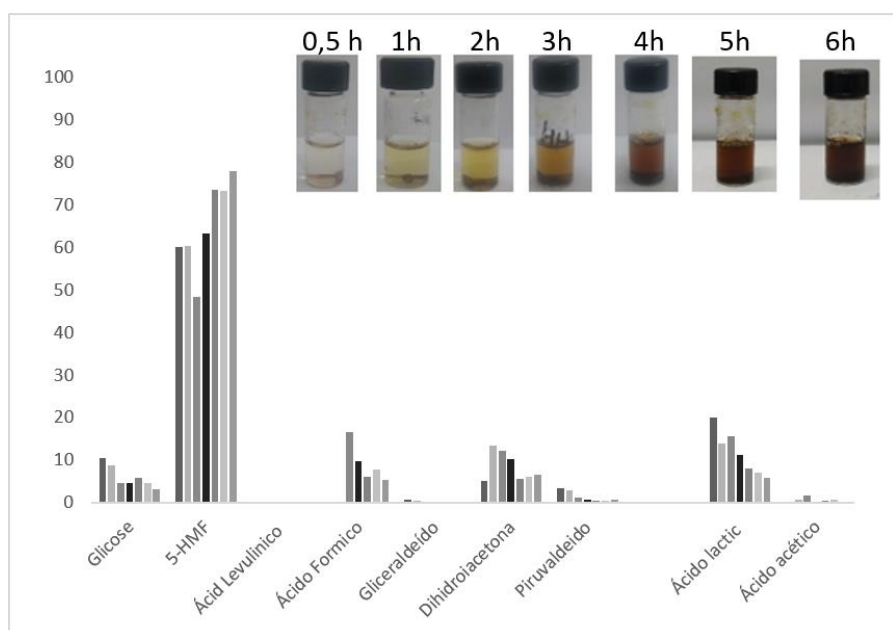
Os produtos detectados nas condições reacionais do presente trabalho foram: ácido acético (AA), ácido fórmico (AF), ácido láctico (AL), gliceraldeído (GL), piruvaldeído (PIR), dihidroxiacetona (DI), glicose (G) e 5-HMF. Na Figura 24 estão apresentados os resultados da seletividade e na Tabela 4 o rendimento para cada sistema catalítico empregado.

Figura 24 – Seletividade dos produtos solúveis quantificados a 150 °C para (A) Nb₂O₅ (G) e (B) Nb₂O₅ (EG).

(A)



(B)



Fonte: Autora, 2020.

Tabela 4 - Rendimento (%) dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C.

Catalisador	Tempo(h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
Nb₂O₅ (EG)	0,5	0,3	1,8	nd	Nd	nd	0,2	0,1	nd	0,6	26,7	3,0
	1	0,6	4,1	nd	nd	nd	0,9	0,2	nd	0,9	40,3	6,8
	2	0,4	4,7	nd	1,6	nd	1,2	0,1	nd	1,5	51,6	9,8
	3	0,4	5,9	nd	0,9	nd	1,0	0,1	nd	1,0	63,0	9,3
	4	0,9	11,2	nd	0,9	nd	0,9	0,1	nd	1,2	66,7	15,2
	5	0,6	9,8	nd	1,1	nd	0,8	nd	nd	0,9	67,2	13,4
	6	0,5	11,5	nd	0,8	nd	1,0	0,1	nd	0,9	70,6	14,8
Nb₂O₅ (G)	0,5	0,4	1,3	nd	0,4	nd	nd	0,2	0,5	nd	33,4	2,9
	1	0,7	3,0	nd	0,5	nd	nd	0,3	0,5	nd	49,6	5,2
	2	0,7	7,6	nd	1,4	nd	nd	0,3	1,6	0,1	59,6	11,7
	3	0,6	7,0	nd	1,2	nd	nd	0,3	1,7	0,1	65,1	10,7
	4	0,7	10,1	nd	0,5	nd	nd	0,2	1,1	0,1	69,8	12,7
	5	0,7	9,5	nd	1,0	nd	nd	0,2	1,0	nd	75,7	12,4
	6	0,9	12,1	nd	2,0	nd	nd	0,3	1,4	0,1	76,7	16,8

Fonte: Autora, 2020.

Verificou-se que os sistemas catalíticos foram seletivos a 5- HMF, com rendimento máximo de 12,1 % para o Nb_2O_5 (G) e 11,5% para Nb_2O_5 (EG) em 6 horas, indicando que o catalisador é ativo para desidratação da frutose. Tem-se conhecimento que são as propriedades ácidas e básicas dos catalisadores que determinam o direcionamento das rotas (QIU et al.,2018). É importante mencionar que o aumento da conversão da frutose, implica no acréscimo significativo do rendimento a 5-HMF, fator que não é observado para os demais produtos (Tabela 4).

Foi observado que nestas condições reacionais nenhum teor de ácido levulínico foi quantificado e que mínimas quantidades de ácido fórmico foram identificadas (seletividade baixa). Ambos como mencionado, são produtos gerados pela reidratação do 5-HMF. Este fato pode ser associado à ausência de sítios ácidos fortes nos catalisadores sintetizados. (QIU et al., 2018).

Outro aspecto observado foi a importante seletividade do Nb_2O_5 (G) a glicose (Figura 24 A). Este resultado sugere sua possível aplicação em reações de conversão da glicose a 5-HMF, um fator que é de grande interesse para indústria química. A glicose é a hexose mais abundante na natureza e por isso é uma matéria-prima de menor custo quando comparado à frutose, sendo considerada mais atrativa em termos econômicos. São os sítios de Lewis que direcionam para a rota de isomerização e para o Nb_2O_5 (G) quantidades significativas foram quantificadas em todas as temperaturas (Figura 21 A) (ZHANG et al., 2015).

Rendimentos satisfatórios de 5-HMF foram obtidos no presente trabalho, uma vez que a água foi usada como solvente verde (ver Tabela 4). No entanto, porcentagens superiores não foram verificadas devido às reações secundárias, tal como a formação de Huminas. Estes compostos são sólidos insolúveis de estrutura complexa, gerados por reações de polimerização da molécula de frutose com os produtos. Como apresentam coloração marrom escuro são identificadas visualmente pela evolução da tonalidade das reações (ver Figura 24). Pode-se perceber que na catálise heterogênea tempos reacionais mais longos são favoráveis para melhores conversões da frutose, mas também beneficia a formação desses subprodutos (TACACIMA, 2017).

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho consistiu em um estudo sobre a viabilidade da utilização dos óxidos de nióbio, na conversão de frutose. Os sólidos foram sintetizados pelo método dos precursores polimérico e demonstraram constituir catalisadores ativos para o processo de transformação desse monossacarídeo.

Em relação às caracterizações, verificou-se que os sistemas catalíticos sintetizados apresentaram somente bandas de absorções referentes aos distintos modos de vibração do metal com o oxigênio, isothermas do tipo IV com histerese do tipo H1 (característico de materiais mesoporosos), bem como fases ortorrômbica e pseudo-hexagonal em sua estrutura e áreas superficiais específicas altas quando comparados ao óxido de nióbio comercial. Nos espectros obtidos empregando FTIR de piridina, constatou-se que ambos os sistemas contêm combinações adequadas de sítios ácidos. Essas características observadas exercem influência significativa no desempenho catalítico dos óxidos estudados.

Para o $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{G})$ observou-se conversão de 76,7 % e seletividade de 5-HMF de 67,48 % em 6 h de reação. Já para o sistema catalítico $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{EG})$ foram observadas significativas conversões (70,64%) e seletividade de 77,96 % a 5-HMF no tempo reacional de 6 h. Além desses produtos, foram identificados e quantificados ácidos orgânicos (fórmico, láctico e acético), glicose, dihidroxicetona e piruvaldeído.

Diante disso, é plausível inferir que os óxidos de nióbio sintetizados são catalisadores eficientes na conversão da frutose. Vale ressaltar que os fatores determinantes na desidratação catalítica de açúcares são as propriedades ácidas e as texturais.

Os resultados obtidos pelos testes catalíticos sugerem também que os reagentes usados na segunda etapa da síntese de Pechini, podem ser alterados para obter ganhos ambientais. O etilenoglicol, poliálcool tóxico gerado pelos derivados do petróleo, pode ser substituído pelo glicerol, co-produto da reação de transesterificação, sem afetar a eficiência dos sistemas catalíticos sintetizados.

7 PERSPECTIVAS

Para continuação do presente trabalho, sugere-se:

- Avaliar a conversão de outras biomassas empregando os óxidos de nióbio sintetizados, tal como a molécula de glicose.
- Realizar o teste de reuso para avaliar a atividade catalítica dos sistemas sintetizados.
- Utilizar o método de Pechini modificado com outros precursores de metais.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 341–352, 2019.
- ALVARÃES, A. DE. O.; GONÇALVES, I.S.; PEIXOTO, L.B. **Análise termodinâmica da produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da glicose**. 2015. 101 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em engenharia química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2015.
- ALVIM, J.C. et al. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v.1, n.3, p. 61-77, 2014.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de energia elétrica do Brasil. 3. ed., Brasília: ANEEL, 2008. 236p. ISBN: 978-85-87491-10-7.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BENEVENUTI, C. S.J.; Jr. PEREIRA, N. Technological forecasting of lactic acid production within the context of biorefinery: Trends and opportunities. **Espacios**, v.37, n.23, p.10, 2016.
- BOLZON, L.B. Nb₂O₅ como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina. 2007. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BRASKEM. O polietileno verde I'm Green. Disponível em: <<http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>. Acesso em: 10 de nov. de 2019.
- BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, jul. 1940.
- BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6015–6024, 1999.
- CABRAL, R. P. B. **Síntese e avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocrackeamento do cumeno com piridina**. 2008. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2008.
- CAFÉ, Y. et al. Síntese de Nb₂O₅, Al₂O₃ e Nb₂O₅/Al₂O₃ via método de Pechini como pré-tratamento alternativo para esquemas de pintura do aço carbono AISI 1005. **Química Nova**, v.41, n. 10, p. 1101-1108, dec. 2018.
- CARDOSO, B. M. **Uso da biomassa como alternativa energética**. 2012. 98 f. Monografia (graduação em engenharia elétrica)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- CARREIRO, F.B. et al. Estudo de mercado da produção de etanol a partir de lodo celulósico gerado em indústria de papel e celulose. In FIEP- congresso internacional de biomassa Cibio,

2018, Curitiba-PR. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/florestas/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1103743/estudo-de-mercado-da-producao-de-etanol-a-partir-de-lodo-celulosico-gerado-em-industrias-de-papel-e-celulose>> Acesso em: 20 de abr. de 2019.

CASTRO, D. C.; CAVALCANTE, R. P.; JORGE, J.; MARTINES, M. A. U.; OLIVEIRA, L. C. S.; CASAGRANDE, G. A.; MACHULEK JR., A. Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.27, p. 303-313, 2015.

CORTES, J.K.C; PENSO, F.M.C. **Implementacion De Una Metodologia Para La Medicion De La Acidez De Catalizadores Por Analisis FTIR De Piridina Adsorbida En El Icp Y Transferencia Tecnologica de Esta Tecnica Al Cicat-Uis**. 2017. 62 f. Trabalho (graduação em Ingeniería Química) - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.

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.

COSTA, R.C.DA.; PRATES, C.P.T. **O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 5-30, 2005. Disponível em: < https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2102.pdf>. Acesso em 12 de dez. de 2019.

CRESTANI, C.E. **Integração do processo de cristalização de frutose por adição de antissolvente**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2012.

DA SILVA, A.T.C. R. **Estudo da cristalização da frutose em diferentes meios**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

DE SENA, R.D. **Purificação adsortiva da glicerina proveniente da produção de biodiesel**. 2008. 61 f. Dissertação (mestrado em engenharia química)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2008.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 840-871, Nov. 2012.

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

DO PRADO, N. T. et al. Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 23–34, out. 2016.

DOS SANTOS, J.B. **Conversão catalítica de frutose e glicose em presença de catalisadores de Sn (IV)**. 2015. 145 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 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. et al. Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, ago. 2018.

DUTTA, S. et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2025-2036, jun, 2012.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Contextualização, Mercado e Gargalos de P&D do Etanol Lignocelulósico**. Brasília, 2016. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1054229/contextualizacao-mercado-e-gargalos-de-pd-do-etanol-lignocelulosico>>. Acesso em: 20 de Abr. de 2019.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Estratégias para o Uso de Biomassa em Química Renovável**. Brasília, 2012. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/933480/1/ESTRATEGIASPARAOU SODEBIOMASSAEMQUIMICARENOVAVEL.pdf>>. Acesso em: 10 dez.2019.

EMBRAPA AGROENERGIA. **O conceito de biorrefinaria; O potencial e a importância das biorrefinarias; Os resíduos lignocelulósicos**. Brasília, 2011, Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf>>. Acesso em: 19 de abr. de 2019.

ESPARTA, A. R. J. **Redução de emissões de gases de efeito estufa no setor elétrico brasileiro: a experiência do mecanismo de desenvolvimento limpo do protocolo de Quioto e uma visão futura**. 2008. 111 f. Tese (Doutorado em energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

FALK, G.S. et al. Síntese e caracterização de Nb₂O₅ por rota coloidal. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21, 2014, Cuiabá. **Anais eletrônicos**. Cuiabá, 2014. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/102-037.pdf>>. Acesso em: 02 jan.2020.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089–1093, mar. 2011.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. DA.; SILVA, F. DE C. DA. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, Abr. 2009.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. DE C. DA; FERREIRA, P. G. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1514–1519, out. 2013.

GALAVARNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa:Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, nov. 2017.

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

GUO, J. et al. Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 611–619, jan. 2017.

HAYES, D. J. et al. The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. (Eds.). **Biorefineries - Industrial Processes and Products**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. p. 139–164.

JADHAV, A. H.; KIM, H.; HWANG, I. T. An efficient and heterogeneous recyclable silicotungstic acid with modified acid sites as a catalyst for conversion of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in superheated water. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 342–350, mar. 2013.

JIN, X. et al. Size-controlled synthesis of mesoporous Nb₂O₅ microspheres for dye sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 67, p. 35546–35553, jul. 2014.

JUNIOR, W.E.F. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. **Química nova na escola**, n.29. p. 8-13, ago. 2008.

KLURFELD, D. M. Fructose: Sources, Metabolism, and Health. In: **Encyclopedia of Food and Health**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 125–129

LEHNINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2014.

LOPES, O.S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo das suas propriedades fotocatalíticas**. 2013. 74 f. (mestrado em química)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

MARTINS, N.T.P.M. **Síntese Hidrotermal de Catalisadores Nanoestruturados de Nióbio aplicados na Conversão de Frutose, Glicose, Glicerina e na Degradação de Contaminantes Orgânicos**. 2017. 142 f. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MELO, F.C. DE. **Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos**. 2016. 122 f. Tese (Doutorado em ciências dos materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio grande do sul, Porto Alegre -RS.

MENDES, L.V.P. **Produção de 5-Hidroximetilfurfural por Desidratação da Frutose através da Catálise Heterogênea e Homogênea**. 2012.123 f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 505–613, jan. 2018.

MORAES, S.L. et al. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT Tecnologia e Inovação**, v.1, n.4, p. 58-73, abr. 2017.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483–1490, set. 2013.

MOTA, M.L. et al. Desarrollo de substratos transparentes a base de óxido de Lantano por el método de pechini. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.14, n.1, p. 50–57, jan. 2013.

MUYLAERT, M.S. **Análise dos Acordos Internacionais sobre Mudanças Climáticas sob o ponto de vista do uso do conceito de Ética**. 2000. 250 f. Tese (Doutorado em ciências em planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

OCHOA, Y. et al. Síntese de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 3, p. 931-937, jul. 2009.

OGATA, B.H. **Caracterizações das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial em uso em biorrefinarias**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2013.

OLIVEIRA, B.C. **Complexidade em biorrefinarias**. 2016. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2016.

PELEGRINI, M.; ARAÚJO, W.R.B.DE. Efeito estufa e camada de ozônio sob a perspectiva da interação Radiação- Matéria e uma abordagem dos acordos internacionais sobre o clima. **Química nova na escola**, v.40, n.2, p. 72-78, mai. 2018.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738–744, out. 2003.

QI, B. et al. Glucose production from lignocellulosic biomass using a membrane-based polymeric solid acid catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 137–145, out. 2018.

QIU, G. et al. Niobium phosphotungstates: excellent solid acid catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions. **RSC Advances**, v. 8, n. 57, p. 32423–32433, set. 2018.

QUINELATO, A.L. et al. Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method. **Y Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 501–507, 1999.

RABA, A. M. et al. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, dez. 2016.

REY-PEREZ-CABALLERO, F. J. DEL; PONCELET, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 3, p. 313–327, jun. 2000.

RIBEIRO, N. F.P; SOUZA, M.V.M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**. n .130, 2011. ISSN 1519-7654.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, mai. 2011.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia editora, 2012.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247–251, abr. 2001.

SERRANO, MA. D. C.D. Química verde: Un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. **Educación Química**, v. 20, n. 4, p. 412–420, out. 2009.

SHIMIZU, F.L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 73 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2018.

SILVA, M.C. et al. Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico: efeito da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 130–136, set. 2014.

SILVA, N.L.C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOARES, P.M. **Estudo catalítico de compostos à base de Nióbio na esterificação do ácido oléico com etanol**. 2017. 53 f. Trabalho de conclusão de curso (graduação em química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PN, 2017.

SOUSSA-AGUIAR, E.F. et al. Química verde: a evolução de um conceito. **Química nova**, v.37, n. 7, p. 1257-1261, jul. 2014.

SOUZA, O. et al. Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 8, p. 915–921, ago. 2012.

STOŠIĆ, D. et al. CeO₂-Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 160–168, set. 2012.

TACACIMA, J. **Obtenção de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a partir da desidratação catalítica de açúcares**. 2017. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química)- Centro Universitário FEI. São Bernardo do campo, 2017.

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

THAPA, I. et al. Efficient green catalysis for the conversion of fructose to levulinic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 539, p. 70–79, jun. 2017.

VAZ, S. Jr. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.1, p. 238-247, fev. 2017.

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

VIEIRA, G.E.G. et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 167–178, out. 2014.

WANG, F. et al. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. **Carbohydrate Research**, v. 368, p. 78–83, mar. 2013.

WANG, J. et al. Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2678, ago. 2011.

XIE, Y. et al. Zirconyl schiff base complex-functionalized MCM-41 catalyzes dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in organic solvents. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 2, p. 359–362, fev. 2019.

XU, S. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using an efficient and inexpensive manganese phosphate catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 199–206, dez. 2018.

XUE, Z. et al. Heterogeneous Nb-containing catalyst/N,N-dimethylacetamide–salt mixtures: novel and efficient catalytic systems for the dehydration of fructose. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64338–64343, jun. 2016.

ZAREI, M.; BORHANI ZARANDI, M.; ALIZADEH, M. Preparation of CuO/CeO₂ composites by the Pechini method and investigation of their structural and electrical properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 1991–1997, fev. 2019.

ZHANG, J. et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. **Catalysis Today**, v. 233, p. 77–82, set. 2014.

ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, jan. 2015.

ZHANG, Y.; WANG, J.; REN, J.; LIU, X.; LI, X.; XIA, Y.; LU, G.; WANG, Y.. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catalysis Science & Technology**, n.2, v.12, p. 2485-2491, 2012.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

ZUBURI, I.S. **Catalizadores para biorrefinaria: obtención de furfural y su transformación a productos de condensación aldólica**. 2012. 279 f. Tese (Doutorado) - Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2012.