

UFAL

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

Avaliação dos catalisadores SnO_2 , MoO_3 e $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ na conversão da frutose

THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia

Avaliação dos catalisadores SnO_2 , MoO_3 e $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ na
conversão da frutose

THATIANE VERÍSSIMO DOS SANTOS

Dissertação apresentada no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos créditos para o título de mestre em ciências.

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

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S586c Santos, Thatiane Veríssimo dos.
Avaliação dos catalisadores SnO₂, MoO₃ e SnO₂/MoO₃ na conversão da frutose / Thatiane Veríssimo dos Santos. – 2017.
125 f.: il.

Orientadora: Simoni Margareti Plenz Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.

Bibliografia: f.108-119.
Apêndices: 120-125.

1. Catalisador heterogêneo – Conversão - Frutose. 2. Óxido de estanho.
3. Óxido de molibdênio. 4. Química verde. 3. Biomassa vegetal. I. Título.

CDU: 544.478



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **Thatiane Veríssimo dos Santos**, intitulada: **“Avaliação dos Catalisadores SnO₂, MoO₃ e MoO₃/SnO₂, na Conversão da Frutose”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 28 de julho de 2017, às 9h, na sala de aulas da pós-graduação do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

COMISSÃO JULGADORA

Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Antônio Osimar de Sousa
(PPGEQ/CTEC/UFAL)

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/UFAL - Arapiraca)

“Não pretendemos que as coisas mudem se sempre fazemos o mesmo. A crise é a melhor benção que pode ocorrer com as pessoas e países, porque a crise traz progressos. A criatividade nasce da angústia, como o dia nasce da noite escura. É na crise que nascem as invenções, os descobrimentos e as grandes estratégias. Quem supera a crise, supera a si mesmo sem ficar ‘superado’. Quem atribui à crise seus fracassos e penúrias, violenta seu próprio talento e respeita mais os problemas do que as soluções. A verdadeira crise é a crise da incompetência. Sem crise não há desafios; sem desafios, a vida é uma rotina, uma lenta agonia. Sem crise não há mérito. É na crise que se aflora o melhor de cada um.”

Baseado no livro “The World as I See It” de Albert Einstein (1949)

Ao meu pai e Meu amor Luan Martins

*“Love is not accepting everything. In fact, where everything
is accepted, I suspect that there is a lack of love.”*

Vladimir Mayakovsky

AGRADECIMENTOS

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

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, José Antônio e Rosicleide, por todo amor, educação e incentivo.

A minha avó, Josefa Veríssimo (in memoriam) mulher batalhadora que me ensinou muito sobre dedicação e trabalho.

A minha irmã, Thayna, pelo amor, amizade e apoio.

Ao meu namorado Luan Martins minha eterna gratidão! Por estar presente em todos os momentos, por torcer por mim sempre, pela paciência nos momentos difíceis e por todo amor.

Aos Professores Antonio Osimar Sousa da Silva e Wander Gustavo Botero pela participação na banca examinadora.

A Professora Simoni Meneghetti, que me orientou na iniciação científica e agora no mestrado agradeço pela paciência, interesse e as inúmeras contribuições na realização desse trabalho. A ela ainda agradeço pela compreensão e pelos ensinamentos. Sua competência profissional é um exemplo a ser seguido.

Ao Prof. Mario Meneghetti, pela prestatividade de sempre.

As profas. Janaína e Rusiene, por estarem disponíveis a discussões e pelas contribuições.

Aos professores Marília Goulart, Josealdo Tonholo, Simoni Meneghetti, Mario Meneghetti e Rusiene Monteiro pelas aulas ministradas durante o mestrado.

A Profa. Camila Dornelas e a técnica Valcilaine pelas análises de EDX.

Ao Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA), da UnB, nas pessoas da Professora Ingrid Távora Weber e de Idio Filho, pelas análises de TOC.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes Flávio, Alan, Viviane e Thalys.

A minhas amigas, Beatriz e Katiane, pelo carinho e pelos inúmeros momentos de felicidades.

Aos meus amigos da graduação, Jaelson, Ricardo, Fábio, Débora e Danielle que sempre me apoiaram e me proporcionaram muitos momentos de descontração.

A Débora Olímpio pelo suporte no desenvolvimento desse trabalho e pela amizade.

A todos os meus colegas do Gcar. Em especial aos que se tornaram amigos próximos, Mônica Araújo, Ícaro Oliveira, Marcos Antônio, Débora Olímpio, Lucas Araújo, Francielle Moura, Claudia Calado, Ábner Magalhães, Sarah Morais, Carmem Santana, Jailma Barros, Nilson Albuquerque, Yariadner Costa, Daisy Brêda, Daniela Costa e Danielle Munick.

Ao CNPQ, CAPES, FINEP e FAPEAL pelo suporte financeiro à pesquisa.

Aos funcionários do IQB-UFAL, sem os quais não teria o apoio necessário para realização desse trabalho.

Enfim a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Dos Santos, T. V. Avaliação dos catalisadores SnO₂, MoO₃ e SnO₂/ MoO₃ na conversão da frutose. Maceió: Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) Julho. 2017.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, que sejam eficientes e de fácil recuperação, é um dos principais desafios tecnológicos enfrentados atualmente, atrelado às preocupações ambientais e econômicas. Assim, no presente trabalho foram estudados os sistemas catalíticos SnO₂, MoO₃ e SnO₂/MoO₃ na conversão da frutose, com especial atenção ao sistema SnO₂/MoO₃, os quais foram sintetizados em diversas proporções em massa de óxido de molibdênio, utilizando a técnica de impregnação por via úmida, visando obter materiais com alta aplicabilidade industrial. Os catalisadores foram caracterizados utilizando várias técnicas, nomeadamente, análise termogravimétrica (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raio-x (DRX), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS) e análises de fisissorção (BET). Além dessas técnicas, os sítios dos catalisadores foram medidos pelo método aquoso utilizando hidróxido de sódio e ácido clorídrico como agente de titulação. Os resultados mostram que o principal fator que influencia a conversão da frutose são os sítios ácidos presentes nos catalisadores. Com esse estudo pode-se constatar que o óxido de molibdênio obteve altas conversões de frutose nas temperaturas de 150 °C e 190 °C, porém isso não reflete os produtos quantificados por HPLC, havendo grande produção de materiais insolúveis, que são a principal causa de incrustação dos catalisadores. Por outro lado, o óxido de estanho apresentou baixa atividade na conversão da frutose, porém alta seletividade a Hidroximetilfurfural (HMF). Nesse contexto, o catalisador que proporcionou boas conversões e menor formação de materiais insolúveis foi o SnMo25, sendo seletivo a HMF. Por outro lado, o SnMo50 e SnMo75 proporcionaram altas seletividade a ácidos orgânicos, porém com o inconveniente da formação de produtos insolúveis em quantidade apreciável. A impregnação foi uma estratégia eficiente, para a formação de novos sítios e os testes de reuso e lixiviação exibiram resultados promissores.

Palavras chaves: catalisador heterogêneo, óxido de estanho, óxido de molibdênio, biomassa e frutose.

Abstract

Dos Santos, T. V. Evaluation of SnO₂, MoO₃ and SnO₂/MoO₃ catalysts in the conversion of fructose. Maceió: Federal University of Alagoas (UFAL), Institute of Chemistry and Biotechnology (IQB) July. 2017.

The development of heterogeneous catalysts, which are efficient and easy recovery, is major technological challenges faced, linked to environmental and economic concerns. In the present work we studied the catalytic SnO₂ systems, MoO₃ and SnO₂/MoO₃ in the conversion of fructose, with particular attention to SnO₂/MoO₃ systems, which were synthesized in various proportions by weight of molybdenum oxide, using the impregnation technique By wet method, aiming to obtain materials with high industrial applicability. The catalysts were characterized using various techniques, including, thermogravimetric analysis (TG/DTA), absorption spectroscopy in the infrared (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, diffraction X-ray (XRD), FTIR using pyridine as probe molecule spectroscopy Diffuse ultraviolet-visible reflectance (DRS) and fisition analysis (BET). In addition to these techniques, the acid sites of the catalysts were measured by the aqueous method using sodium hydroxide and hydrochloric acid as the titrant. The results show that the main factor that influences the conversion of fructose are present the acid sites in the catalysts. This study shows that the molybdenum oxide obtained high fructose conversions at temperatures of 150 ° C and 190 ° C, but this does not reflect the products quantified by HPLC, with a large production of insoluble materials in the reaction medium, which are the main cause fouling of catalysts. On the other hand, tin oxide presented low activity in the conversion of fructose, but high selectivity to Hydroxymethylfurfural (HMF). In this context, the catalyst that provided good conversions and less formation of insoluble materials was SnMo25, being HMF selective. On the other hand, SnMo50 and SnMo75 provided high selectivity to lactic acid, but with the inconvenience of formation of insoluble products in appreciable quantity. The impregnation was an effective strategy for the formation of new sites and reuse leaching test and showed promising results.

Keywords: heterogeneous catalyst, tin oxide (IV), molybdenum oxide (VI), biomass and fructose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo esquemático das paredes celulares de plantas.....	21
Figura 2. Esquema representativo da família das D-Aldoses.....	22
Figura 3. Alguns dissacarídeos comuns	24
Figura 4 Composição e organização da celulose e a formação das microfibrilas.	26
Figura 5 Composição da lignina	27
Figura 6 Representação estrutural de uma secção de lignina de cortiça	28
Figura 7 Isômeros cíclicos da D-glicose.....	29
Figura 8. Transformações da celulose, sacarose, glicose e frutose	31
Figura 9. Plataformas químicas de alguns produtos obtidos na conversão da biomassa	32
Figura 10. Mecanismo de reação da isomerização aldose-cetose de LdV-AvE.	33
Figura 11. Mecanismos de isomerização da glicose por meio de (A) transferência de prótons e (B) deslocamento de hidreto intramolecular.	34
Figura 12. Formação de HMF a partir da frutose e sua transformação em ácidos orgânicos.	35
Figura 13. Alguns produtos formados a partir do HMF.	36
Figura 14 Esquema de Reidratação do HMF.	37
Figura 15. Esquema de formação de huminas por diversas rotas.	38
Figura 16 Esquema de formação do ácido láctico.	39
Figura 17. Esquema de formação do ácido láctico usando ácidos de Lewis e Bronsted.	40
Figura 18. Esquema de formação do ácido acético e fórmico.	41
Figura 19 Mecanismo de atuação do óxido de estanho ou óxido misto.	43
Figura 20 Reator de inox (A) e esquema de montagem (B)	51
Figura 21 Análise termogravimétrica (A) MoSn5(B), MoSn25, (C) MoSn50 e (D) MoSn75.	56
Figura 22 Espectros na região do infravermelho médio para o Sn100, Mo100, MoSn5, SnMo25, SnMo50, SnMo75.....	57
Figura 23 Espectros Raman para o Sn100, Mo100, SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75.	59
Figura 24 Espectroscopia Raman Mo+Sn 5 (mistura física) e MoSn 5 (impregnados).	60
Figura 25 Difractogramas de raio-X para Sn100, Mo100 e MoSn5, MoSn25 MoSn50 e MoSn75	61

Figura 26 Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível para Sn100, Mo100, SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75.....	63
Figura 27 Evolução do pH em função do tempo para Sn100, Mo100 e MoSn5, 25, 50 e 75% em (A) meio básico (KOH) e (B) meio ácido (HCl).	65
Figura 28 Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (A) e de Bronsted (B)	66
Figura 29 FTIR de piridina para os catalisadores Sn100, Mo100, (MoSn) de 5, 25, 50 e 75%.....	68
Figura 30 FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os catalisadores Sn100 (A), Mo100 (B), SnMo5 (C), SnMo25 (D), SnMo50 (E) e SnMo75 (F).....	70
Figura 31 (A) Quantidade de locais ácidos de Lewis e (B) Quantidade de locais ácidos de Bronsted, cálculos realizados através dos espectros de absorção no infravermelho médio com adsorção de piridina como molécula sonda com gradiente de temperatura para os catalisadores: Sn100, Mo100, SnMo5, 25, 50 e 75%..	72
Figura 32 Conversões da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100, SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente).....	74
Figura 33 Aspecto visual das reações de conversão da frutose empregando o Mo100 a 150 °C, após 2 h de reação: (A) alíquota da reação sem filtração, (B) após filtração e (C) material recuperado após filtração.	75
Figura 34 Conversões da frutose a 190°C empregando Sn, Mo, SnMo (5, 25, 50 e 75% respectivamente).....	76
Figura 35 Esquema de isomerização da glicose em frutose e/ou vice-versa.....	78
Figura 36 (Rota 2). Reação de desidratação da frutose: formação do HMF e conseqüentemente a hidratação do HMF: formação do ácido levulínico e fórmico.....	78
Figura 37 (Rota 3): Esquema de formação da humina a partir do HMF.....	79
Figura 38 (Rota 4) Esquema de formação do gliceraldeído (GL) e dihidroxiacetoa (DHA).....	79
Figura 39 Esquema de formação do ácido láctico empregando sítios de Lewis ou Bronsted.....	80
Figura 40 (Rota 5) Esquema de formação do ácido acético e ácido fórmico.....	80

Figura 41 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C: (A) ausência de catalisador, (B) Sn100 e (C) Mo100.....	82
Figura 42 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo5, (B) SnMo25 e (C) SnMo50 e SnMo75.....	84
Figura 43 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 190 °C, (A) Ausência de catalisador (B) Sn100 e (C) Mo100	88
Figura 44 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 190 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo5, (B) SnMo25 e (C) SnMo50 e (D) SnMo75.	90
Figura 45 Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas, após 1 h de reação a 190 °C	92
Figura 46 (A) Conversão da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores impregnados SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente) (B). Conversão da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores em mistura física SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente).....	94
Figura 47 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo25, (B) Sn+Mo25.....	97
Figura 48 Conversão da frutose a 150 °C para os testes de reuso (A) sem calcinação e (B) com calcinação.	99
Figura 49 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose nos testes de reuso a 150 °C empregando os sistemas (A) SnMo25 sem calcinar, (B) SnMo25 efetuando calcinação entre os ciclos	101
Figura 50 Conversão da frutose nos teste de reuso a 150°C empregando Sn100, Mo100 e SnMo25 (A) sistemas calcinados e (B) teste de lixiviação	102
Figura 51 Cromatogramas do sexto ciclo (A) sem calcinação e (B) com calcinação.	118
Figura 52 Resultados de EDX para os sistemas (A) Sn100 (ciclo 1), (B) Sn100 (ciclo 6), (C) Mo100 (cilo 1), (D) Mo100 (ciclo 6), (E) SnMo25 (ciclo 1) e (F) SnMo25 (ciclo 6)	119
Figura 53 Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas, após 3 h de reação a 190 °C	120
Figura 54 Espectro de infravermelho para o SnMo25 (Sem calcinação-6° Ciclo)	121
Figura 55 Espectro de infravermelho para o SnMo25 (Com calcinação-6° Ciclo)	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados	46
Tabela 2: Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.....	55
Tabela 3. Cálculo do tamanho médio do cristalito	62
Tabela 4. Valores de <i>bandgap</i> (eV) impregnação versus mistura física.....	64
Tabela 5. Frequências de infravermelho para piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis e Bronsted, para os catalisadores estudados	67
Tabela 6. Área superficial BET dos sistemas catalíticos.....	73
Tabela 7 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C (Rendimento (%))	83
Tabela 8 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 190 °C (Rendimento (%))	86
Tabela 9. Resultados de TOC (%) para reações de 1 h a 190 °C	91
Tabela 10. Conversão da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores impregnados SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente)	93
Tabela 11 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os catalisadores impregnados e as respectivas misturas físicas (Rendimento (%)).....	96
Tabela 12. Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os catalisadores sem calcinação e os calcinados (Rendimento (%)).....	100
Tabela 13 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C para os catalisadores calcinados e os respectivos teste de lixiviação. (Rendimento (%))	103

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

G- glicose

HMF- 5-hidroximetilfurfural

FDCA-2,5-furanodicarboxílico

GVL-gama-valerolactona

ALE-ácido levulínico

ALE-ácido levulínico

AF-ácido fórmico

AL-ácido láctico

AA-ácido acético

DHH-2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal

DHA-di-hidroxiacetona

GL-gliceraldeído

PIR-pirivaldeído

PLA- ácido poli(ácido láctico)

PP-polipropileno

PET-poli (tereftalato de etileno)

TOC-teor de carbono

EDX-espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

FTIR-espectros de absorção na região do infravermelho médio

DRS-espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível

HPLC-cromatografia líquida de alta eficiência

Sn100-Óxido de estanho(IV) (SnO₂) puro

Mo100-Óxido de molibdênio(VI) (MoO₃) puro

SnMo5-SnO₂ impregnado com 5 % MoO₃

SnMo25-SnO₂ impregnado com 25 % MoO₃

SnMo50-SnO₂ impregnado com 50 % MoO₃

SnMo75-SnO₂ impregnado com 75 % MoO₃

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	48
Equação 2	49
Equação 3	52
Equação 4	53
Equação 5	53
Equação 6	54
Equação 7	54

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Química Verde	19
2.2 Biomassa	20
2.3 Carboidratos	21
2.3.1 Monossacarídeos	22
2.3.2 Dissacarídeos	23
2.3.3 Polissacarídeos	24
2.4 Material Lignocelulósico	25
2.4.1 Celulose	25
2.4.2 Hemicelulose	26
2.4.3 Lignina	26
2.5 Glicose	28
2.6 Frutose	30
2.7 Reações química envolvendo a frutose	32
2.7.1 Reação de isomerização: formação da glicose	33
2.7.2 Reação de desidratação da frutose: formação do HMF	35
2.7.3 Reação de hidratação do HMF: formação de ácido levulínico e ácido fórmico	37
2.7.4 Reação de degradação da frutose: formação de materiais insolúveis	38
2.7.5 Reação retro-aldólica: formação do ácido láctico	39
2.7.6 Reação retro-aldólica: formação do ácido acético	41
2.8 Catalisadores	42
2.8.1 Catalisadores Heterogêneos	42
3 OBJETIVOS	45
3.1 Objetivo Geral	45
3.2 Objetivos específicos	45
4 PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1- Reagentes e solventes utilizados	46
4.2. Catalisadores	46
4.2.1. Preparação dos Óxidos Mistos	47
4.3. Caracterização dos catalisadores	47

4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourie	47
4.3.2. Espectroscopia Raman	48
4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)	48
4.3.4. Análise por fisissorção de nitrogênio	48
4.3.5 Variação de pH em função do tempo	49
4.3.7 Espectroscopia da Região do Infravermelho com Piridina	49
4.3.8 Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS)	49
4.3.9. Análises termogravimétricas TG/DTA	50
4.4. Testes catalíticos	50
4.4.1 Testes de reuso e lixiviação	51
4.5. Caracterização e quantificação dos produtos formados	51
4.5.1 Análises de teor de carbono total (TOC)	53
4.5.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1. Caracterização dos catalisadores	55
5.1.1 Análises Termogravimétricas (TG/DTA)	55
5.1.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	56
5.1.3 Espectroscopia Raman	58
5.1.4 Difração de raio-X (DRX)	60
5.1.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do ultravioleta-visível (DRS-UV-vis).	62
5.1.6 Variação do pH em função do tempo	64
5.1.7 FTIR de Piridina	66
5.1.8 Análise de Fisissorção	71
5.2 Testes Catalíticos	73
5.2.1 Conversão da Frutose a 150 °C	73
5.2.2 Conversão da Frutose a 190 °C	75
5.3 Produtos quantificados na conversão da frutose	76
5.3.1 Produtos quantificados na conversão da frutose a 150°C.	80
5.3.2 Produtos quantificados na conversão da frutose a 190°C.	84
5.4 Reações conduzidas em presença de misturas físicas	92
5.5 Teste de reuso e lixiviação	97
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	105
6.1 Conclusões	105
6.2 Perspectivas	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

Apêndice A	119
Apêndice B	120
Apêndice C	121
Apêndice D	122
Apêndice E	123

1. INTRODUÇÃO

É amplamente discutida na comunidade científica a necessidade de aprimorar o desenvolvimento de processos que minimizem os impactos ambientais, tendência conhecida como “Química Verde” ou “Química sustentável” (ANASTAS, 1998). Segundo Prado, 2003 os princípios da prática de química sustentável ou química verde são, principalmente, i) uso de reagentes alternativos e renováveis, ii) uso reagentes inócuos durante o processo de síntese para evitar perdas indesejáveis,; iii) utilização de solventes alternativos; iv) melhoramento dos processos naturais, tais como biossínteses e biocatálises; v) desenvolvimento de compostos seguros vi) desenvolvimento de condições reacionais para se obter maior rendimento e menor geração de subprodutos e, vii) minimização do consumo de energia. O aprimoramento na eficiência dos processos pode ser feito por várias rotas, tais como o uso de fontes renováveis e o emprego de catalisadores. No cenário da utilização de fontes renováveis, a biomassa vegetal é considerada uma das fontes com maior tendência de crescimento ao longo prazo, principalmente devido sua versatilidade de emprego, atuando na diversificação da matriz energética mundial e na produção de novos materiais que venham a substituir os derivados petroquímicos (SHELDON et al., 2016). Nesse contexto os monossacarídeos, derivados de biomassa, tais como glicose e frutose estão sendo empregados como matéria-prima para a produção de materiais com alto valor agregado e grande aplicação industrial. Diante disso, diversas rotas estão sendo utilizando para converter a glicose e a frutose em produtos químicos, que são considerados “blocos de construção”, tais como 5- hidroximetilfurfural (HMF) e o ácido láctico (ZHAO et. al., 2016; WANG et. al., 2011).

O desenvolvimento de catalisadores que aperfeiçoem os resultados de conversão e seletividade, para os diversos produtos, constitui foco de muita atenção. Com isso, o estudo de sistemas catalíticos heterogêneos vem sendo objeto de intensas pesquisas, em particular os óxidos mistos que apresentam excelente potencial, devido às características peculiares, tais como facilidade de síntese, alta estabilidade térmica, sítios ácidos diversificados e consequentemente melhores atividades catalíticas (MALLESHAM et al., 2013). Em vista disso, a aplicação desses sistemas cresceu nos últimos anos, principalmente pela facilidade no

processo de separação, minimizando o uso de solventes os quais podem ser reciclados várias vezes sem perda significativa da atividade e seletividade (THOMAS, et. al., 2012).

Assim o objetivo do presente trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar diferentes sistemas catalíticos (SnO_2 , MoO_3 e SnO_2 impregnado com MoO_3), na conversão da frutose visando a produção de materiais com alto valor agregado. Foi também realizado um estudo sistemático entre as diferentes concentrações de óxido de molibdênio impregnadas ao óxido de estanho e sua influência sobre o desempenho catalítico. Vale ressaltar que essas modificações objetivam alterar suas características ácidas, visto que esses materiais são reconhecidamente superácidos. Alguns exemplos relatam seu emprego nas rotas de biorrefinarias (MALLESHAM et al., 2013; DE ALMEIDA et al, 2014; GUO, et. al 2017), porém não há na literatura um estudo sobre essa impregnação e sua influência, aplicados à conversão da frutose.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho tem como foco principal o emprego de óxidos mistos aplicados na conversão da frutose. Dessa forma, foram testadas diversas proporções de óxido de molibdênio impregnado no óxido de estanho, visando aperfeiçoar esses sistemas em termos de atividade catalítica e seletividade, para melhor compreender o potencial dos óxidos mistos aplicados na conversão da frutose.

Inicialmente, serão discutidos os aspectos pertinentes à importância da biomassa no âmbito das biorrefinarias. Em seguida, será apresentada uma revisão sobre as possíveis reações que podem ocorrer no meio reacional, além dos catalisadores comumente utilizados nesse tipo de reação. Por fim, serão apresentadas informações sobre a utilização dos óxidos mistos para seu emprego na conversão da frutose e como eles podem influenciar essa reação.

2.1 Química verde

O conceito de Química Verde está embasado na Lei de Prevenção da Poluição de 1990, e refere-se à concepção de produtos e processos químicos que promovam uma melhora considerável no ambiente em que vivemos, mantendo-se competitivos em termos de custo e que sigam os aspectos de prevenção da poluição. (US-EPA, 2015)

Os doze princípios da Química Verde foram propostos por Anastas e Waner. (ANASTAS, 1998), e defendem, entre outros, a geração de métodos ambientalmente amigáveis. Segundo Prado, 2003 os princípios da prática de química verde ou sustentável elucidam: 1) prevenção à formação de produtos indesejados 2) economia de átomos, 3) sínteses com compostos de menor toxicidade, 4) desenvolvimento de compostos seguros, 5) diminuição do uso de solventes e auxiliares, 6) eficiência energética, 7) uso de substâncias recicladas, 8) redução de derivativos, 9) catálise, 10) desenvolvimento de compostos para degradação, 11) análise em tempo real para a prevenção da poluição, com monitoramento do processo em tempo

real, para controlar a formação de compostos tóxicos e 12) química segura para a prevenção de acidentes (PRADO, 2003).

O fato de que a sociedade atual utiliza amplamente recursos fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural, gera problemas de natureza ambiental e econômica. Nesse contexto, a atenção é voltada ao terceiro tópico do princípio da Química Verde e assim, a biomassa renovável tem se destacado nos últimos anos, visando à substituição de produtos derivados de petróleo ou outras fontes fósseis por materiais que podem ser biodegradáveis e biocompatíveis (MALLESHAM, et al. 2013).

A transição da plataforma fóssil para as biorrefinarias é algo gradativo. A biomassa vegetal, fonte de triacilglicerídeos, carboidratos, monossacarídeos, etc., tem se destacado, devido às amplas possibilidades de aplicações para produção de insumos de plataforma química (MALLESHAM, et al. 2013).

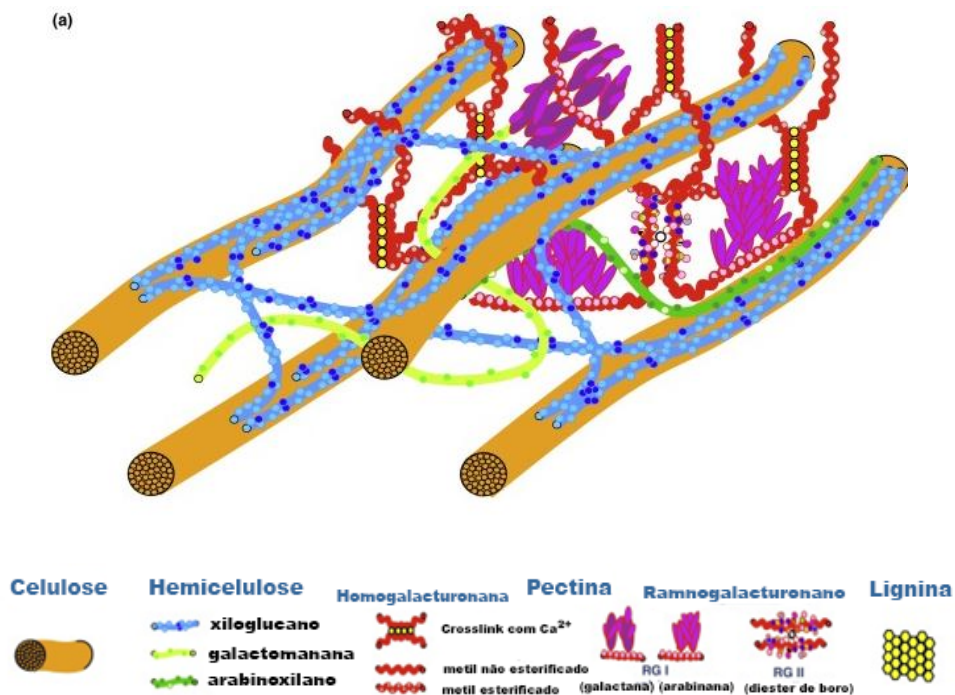
2.2 Biomassa

A biomassa pode ser considerada como toda matéria orgânica, que apresente potencial de ser transformada em energia ou insumos químicos. O potencial da biomassa celulósica pode se traduzir pela sua produção anual, que é cerca de 150-170 bilhões de toneladas. Em contraponto a produção da indústria química mundialmente é de aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas/ano, ou seja, a biomassa pode atender os requisitos necessários relacionados à matéria prima suficiente de uma produção industrial sustentável (LOQUÉ et al., 2015).

Visto isso, é pertinente mencionar que durante esse procedimento, as plantas realizam fotossíntese, em que o dióxido de carbono atmosférico é transformado em produtos que vão constituir a parede das mesmas. As plantas além de contribuir com o ciclo do carbono na atmosfera também atuam para a produção de inúmeros intermediários valiosos, tais como: furfurais e ácidos orgânicos. (SOMERVILLE et al., 2010; ALAM et al., 2015; REN et al., 2017; KABIR et al., 2017).

A biomassa lignocelulósica é formada por vários tipos de células, nas quais sua estrutura e composição são diferentes de acordo com a espécie ou partes das plantas, sendo basicamente composta por polímeros de carboidratos (celulose, hemicelulose) e um polímero aromático (lignina) como mostra a Figura 1 (LOQUÉ et al., 2015).

Figura 1. Modelo esquemático das paredes celulares de plantas.



Fonte: LOQUÉ et al., 2015.

A biomassa lignocelulósica apresenta alta resistência à degradação devido a três aspectos principais que são a cristalinidade da celulose, hidrofobicidade da lignina e, por fim, a encapsulação de celulose pela lignina-hemicelulose (AGBOR et al., 2011; MORAIS et al., 2012; BARAKAT et al., 2013).

As biomassas lignocelulósicas são constituídos em 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 10-25% de lignina. O restante é composto por proteínas, óleos e cinzas (CHERUBINI, 2010; ABDEL-HAMID, et al., 2013).

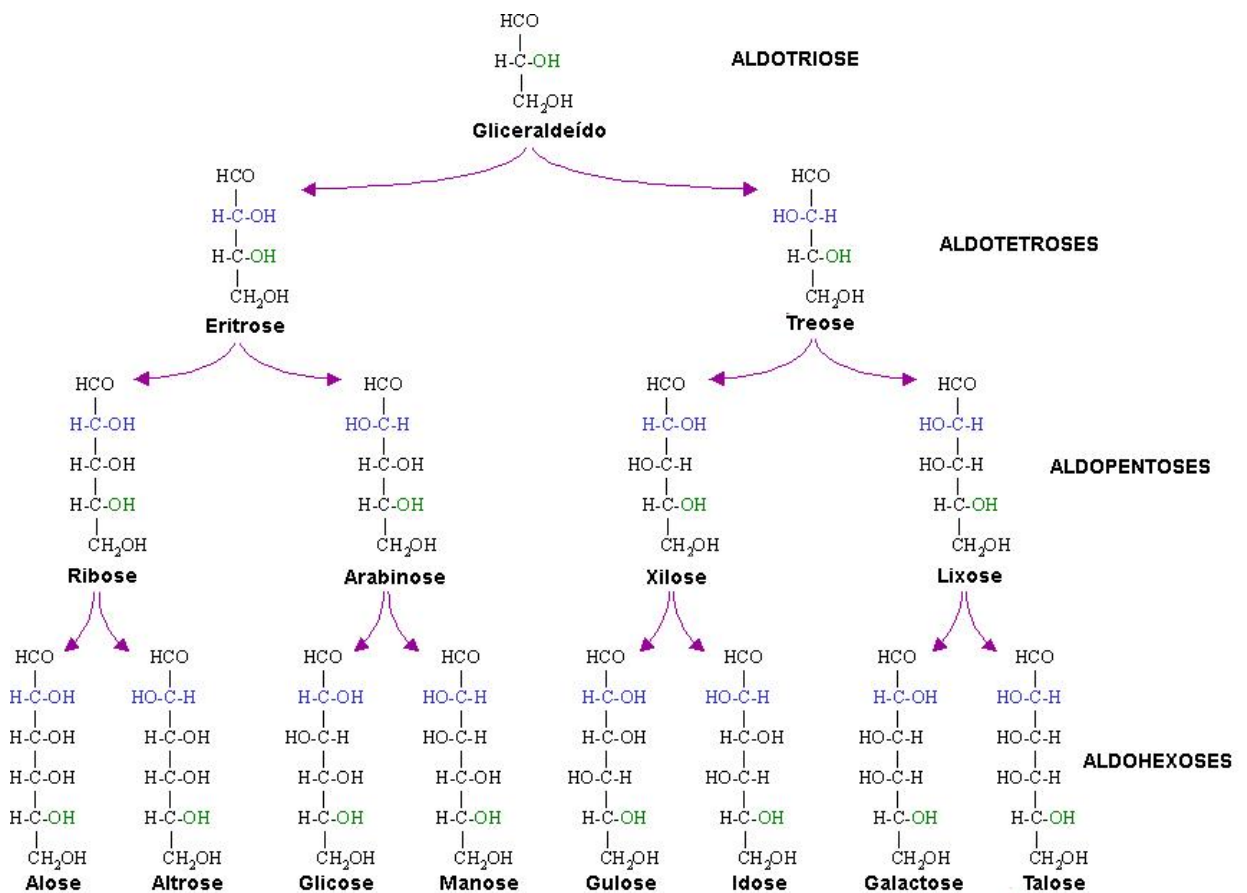
2.3 Carboidratos

Os carboidratos são compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio que podem ser definidos como poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas. A maioria apresenta a fórmula empírica $(CH_2O)_n$ e muitos possuem nitrogênio, fósforo ou enxofre. Os carboidratos podem ser classificados como monossacarídeos, oligossacarídeos (dissacarídeos) e polissacarídeos (LEHNINGER, 2014).

2.3.1 Monossacarídeos

Os monossacarídeos são compostos por açúcares simples e seus derivados, a partir dos quais se formam compostos mais complexos, com fórmula empírica $(\text{CH}_2\text{O})_n$ no qual n pode variar de 3 a 8. Os monossacarídeos comuns são não-ramificados e compostos por átomos de carbono. Contêm, em sua estrutura, grupos hidroxílicos e um grupo carbonílico. Quando o grupo carbonil está na extremidade da cadeia de carbono, ou seja, em um grupo aldeído o monossacarídeo é classificado como aldose. Por outro lado, quando o grupo carbonil está em outra posição, isto é um grupo cetona, ele é conhecido como cetose. A Figura 2 representa as estruturas dos estereoisômeros D de todas as aldoses que possuem de três a seis átomos de carbonos (LEHNINGER, 2014).

Figura 2. Esquema representativo da família das D-Aldoses.



Fonte: Adaptada de LEHNINGER, 2014.

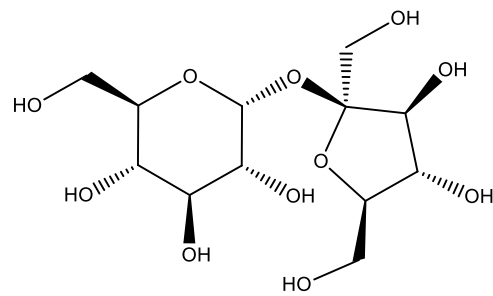
Os monossacarídeos são geralmente sólidos cristalinos e incolores e são completamente solúveis em água, porém insolúveis em solventes apolares. Apresentam a característica de ser adocicados e são considerados agentes redutores. Os monossacarídeos denominados como açúcares redutores, são os que têm a capacidade de reduzir o íon cúprico, isto é o carbono carbonílico é oxidado a um grupo carboxil. Eles formam enedióis, que podem formar ácidos aldônicos e uma complexa mistura de ácidos de 2, 3, 4 e 6 carbonos (LEHNINGER, 2014).

2.3.2. Dissacarídeos

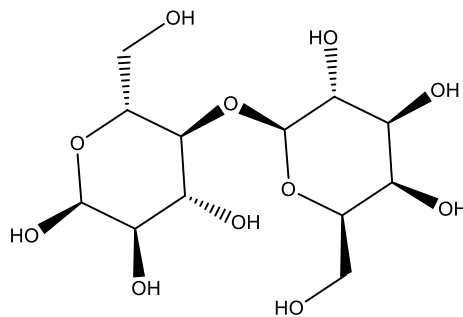
Quimicamente, os dissacarídeos, tais como maltose, lactose e sacarose, são compostos por dois monossacarídeos ligados covalentemente por uma ligação glicosídica, ligação que é gerada quando aldeídos reagem com álcoois para formação de hemiacetais, as cetonas quando dissolvidas em álcoois também formam hemicetais. Como as ligações glicosídicas podem ser hidrolisadas por ácido, logo os dissacarídeos podem ser hidrolisados gerando os monossacarídeos livres. Os dissacarídeos se distinguem pela sua fonte. (SOLOMONS et al., 2009).

A maltose é um dissacarídeo que contém dois resíduos de D-glicose unida através de uma ligação glicosídica entre os átomos de carbono C-1 (carbono anomérico) de um resíduo de glicose e C-4 do outro. Outro dissacarídeo conhecido é a lactose que se encontra de forma natural no leite, e quando sofre hidrólise produz D-galactose e D-glicose. A sacarose é um dissacarídeo proveniente da glicose e frutose, mais conhecido como açúcar de mesa. A sacarose, diferente da maltose e lactose, não contém um átomo de carbono anomérico livre. Ela é considerada o principal produto intermediário da fotossíntese, pois para as plantas é a principal forma de transportar o açúcar das folhas para as outras partes. Já a trealose que é derivado da D-glicose, é um açúcar não redutor, sendo encontrado no fluido circulante de insetos, com a função de armazenar energia. A Figura 3 apresenta alguns dissacarídeos comumente encontrados (LEHNINGER, 2014; CHATTERJEE et al., 2015).

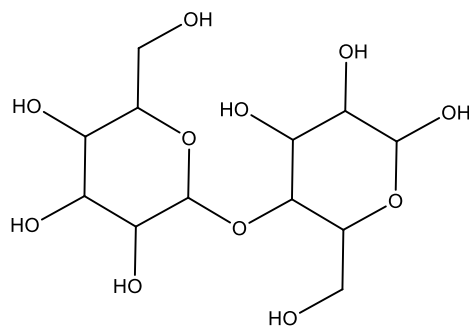
Figura 3. Alguns dissacarídeos comuns.



Sacarose



Lactose



Maltose

Fonte: Adaptada de CHATTERJEE et al., 2015.

2.3.3 Polissacarídeos

Os polissacarídeos são os carboidratos mais abundantes encontrados na natureza e são polímeros com médio a alto peso molecular. Existem quatro diferenças principais entre os principais polissacarídeos que são: unidades de monômeros repetidas, comprimento das

cadeias, tipos de ligações unindo as unidades e grau de ramificação. Os mesmos são classificados em dois grandes grupos: homopolissacarídeos (composto apenas por uma única unidade monomérica) e heteropolissacarídeos (formado por duas ou mais unidades monoméricas) (LEHNINGER, 2014).

Dentre os homopolissacarídeos conhecidos, tem-se o amido e glicogênio, que tem como função o armazenamento para os monossacarídeos usados assim como combustível. Já a celulose é também um homopolissacarídeo que atua como elemento estrutural em paredes de plantas e exoesqueletos de animais, e os mesmos serão explorados nos tópicos a seguir (LEHNINGER, 2014).

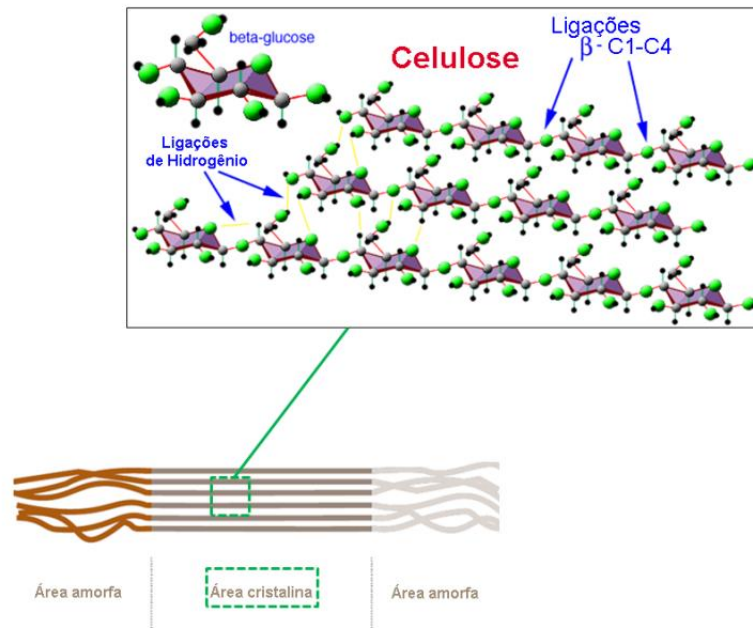
2.4 Material Lignocelulósico

2.4.1 Celulose

A celulose teve sua primeira definição estabelecida em 1838 pelo Químico francês Anselm Payen, sendo descrita como substância sólida fibrosa, resistente e insolúvel, tendo como fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$. É considerada a macromolécula mais abundante na natureza e apresenta inúmeras funções para as plantas, tais como: manutenção do tamanho, diferenciação de células vegetais e por fim, direcionador de crescimento. É comumente encontrado na parede celular de plantas, mais especificamente em caules, troncos e em todos os locais lenhosos da estrutura da planta (DE OLIVEIRA et al., 2017).

Quimicamente, a celulose é um homopolímero linear simples de unidades de anidro-D-glicose formada por ligações glicosídicas β -1 \rightarrow 4, ou seja, a glicose é a unidade de repetição da celulose; a celobiose é considerada um dímero da glicose. A estrutura é estabilizada devido a uma rede intramolecular de ligações de hidrogênio e por apresentar também conformação plana do anel de glicopiranosose a celulose tem propriedades semirrígidas, permitindo finalmente que as moléculas cristalizem em hastes denominadas microfibrilas (Figura 4) (KOUSAR et al., 2011; WINKWORTH-SMITH et al., 2014).

Figura 4 Composição e organização da celulose e a formação das microfibrilas.



Fonte: Adaptada de WINKWORTH-SMITH et al., 2014; KOUSAR et al., 2011.

Existem várias subestruturas de celulose, as quais se distinguem de acordo com o grau de cristalinidade e peso molecular em função do tipo de fonte da qual é derivada, sendo classificada em dois grandes grupos como celulose não cristalina (celulose I) e cristalina (celulose II). A celulose não cristalina é geralmente encontrada em plantas superiores. Por outro lado, a celulose cristalina é considerada a mais termodinamicamente estável (WINKWORTH-SMITH, et. al 2014; KOUSAR, et. al 2011).

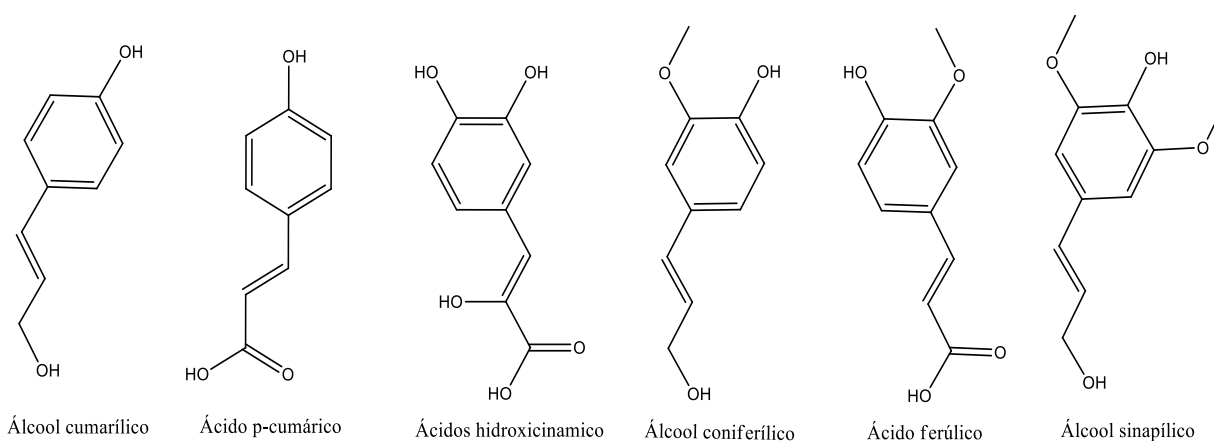
2.4.2 Hemicelulose

Quimicamente, a maioria das hemiceluloses são formadas por ligações β -1 \rightarrow 4 ligados equatorialmente nas regiões em C1 e C4. Corresponde a um grupo heterogêneo de polissacarídeos. A hemicelulose é composta por derivados de polissacarídeos de plantas agrupados em D-xilose, D-manose, D-glucose ou D-galactose e outros glicosídeos (GANDINI, 2011; HONGZHANG, 2014).

2.4.3 Lignina

A lignina é um heteropolímero complexo classificado como um polifenol, sendo constituído por várias unidades de fenilpropano. Esse polímero é sintetizado através da geração de radicais livres, que são liberados na desidrogenação, mediados pela peroxidase, de três álcoois fenil propiônicos: álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool p-cumarílico (p-9 hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol) (Figura 5) (YUAN et al., 2013; XIA et. al., 2014).

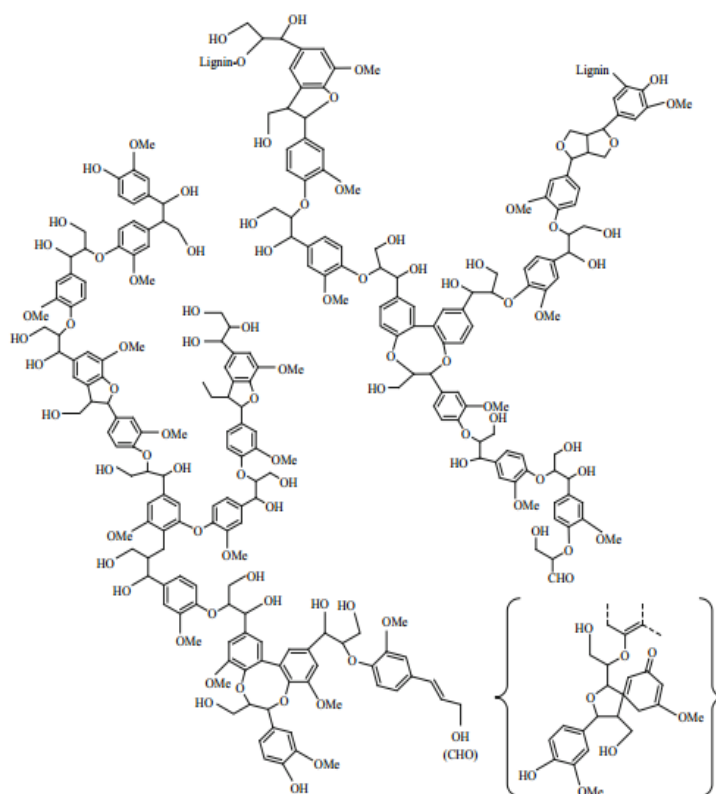
Figura 5 Composição da lignina



Fonte: Imagem adaptada de YUAN, et. al 2013.

A mesma é considerada um polímero polifenólico estruturado por uma rede tridimensional. A estrutura da lignina é complexa, e trata-se de um polímero amorfo formado por unidades de fenilpropano interligadas pelo acoplamento das ligações C-C e C-O. Três monômeros compõem a sua estrutura básica: monômero p-fenilo (tipo H) derivado de álcool cumarílico, monômero de guaiacil (tipo G) derivado de álcool coniferílico e monômero de siringilo (tipo S) derivado de álcool sinapílico (Fig. 6). Essa estrutura varia de acordo com as diferentes famílias de plantas (PU, et. al 2015).

Figura 6 Representação estrutural de uma secção de lignina de cortiça.



Fonte: Imagem adaptada de PU et al., 2015.

2.5 Glicose

Como foi dito anteriormente, a glicose é considerada o carboidrato mais abundante na natureza, apresentando a fórmula empírica ($C_6H_{12}O_6$) mais especificamente uma aldohexose, uma subcategoria dos monossacarídeos. A glicose (G) possuem dois isômeros: a D-glicose denominado de dextrose, ocorre de forma natural, e por outro lado o seu isômero L não é encontrado amplamente na natureza. A glicose pode ser obtida através da hidrólise de carboidratos e, dessa forma, é bastante produzida comercialmente a partir do amido de milho (LEHNINGER, 2014).

A glicose foi isolada pela primeira vez em 1747, por Andreas Marggraf. A mesma está na lista dos mais importantes medicamentos utilizados no sistema básico de saúde pela Organização Mundial de Saúde. Tal utilização pode ser explicada pelo fato da glicose ter uma tendência baixa de reagir com os grupos amina de proteínas e por conta disso essa preferência pelo uso da glicose. A glicose também possui uma forma cíclica mais estável do que as outras

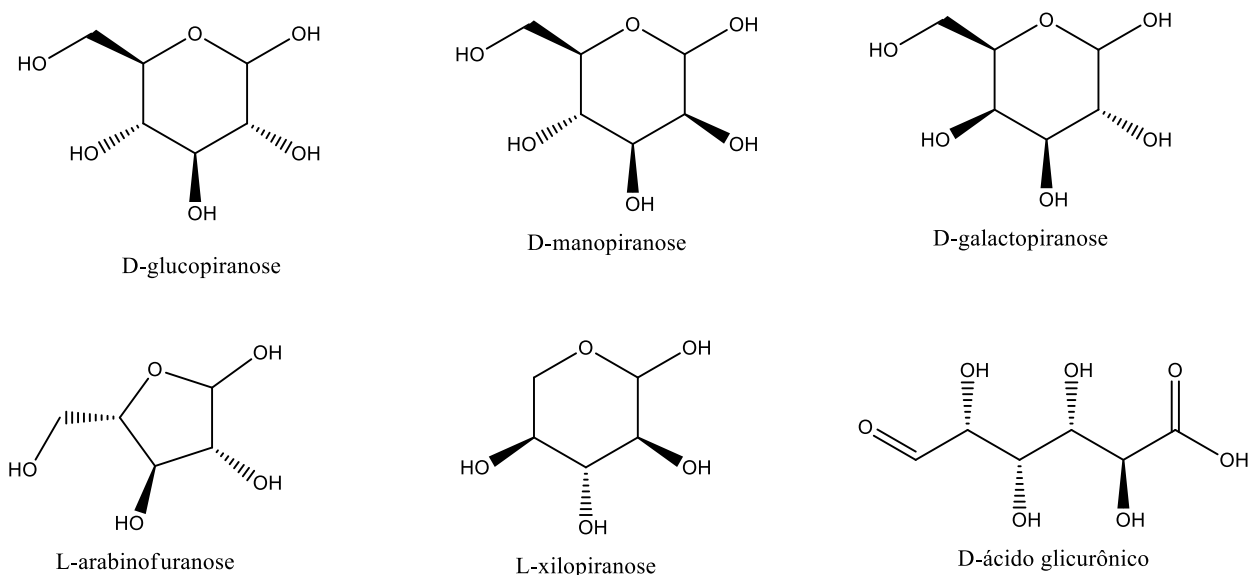
aldohexoses, por que os grupos hidroxila estão na posição equatorial, com exceção do grupo hidroxila no carbono anomérico da D-glicose (CABALLERO et al., 2015; WHO, 2014).

Estruturalmente, a glicose é constituída por uma cadeia principal aberta e não ramificada de seis carbonos (C-1 a C-6), no qual C-1 é relacionado a um grupo aldeído e cada um dos outros cinco átomos de carbono possuem um grupo hidroxila. Os quatro carbonos C-2 a C-5 são quirais, isto é todos possuem quatro substituinte diferentes (SOLOMONS, 2009).

A forma linear da glicose ocorre menos de 3% em solução aquosa, pois a maioria das moléculas está na forma cíclica, pela reação nucleofílica entre um grupo aldeído (C1) e o grupo hidroxila na posição dos carbonos quatro ou cinco (C4 ou C5) gerando um grupo hemiacetal. O anel de cinco membros dá origem à furanose (mais raro de ocorrer) e o de seis membros é conhecido como piranose. A glicose é a hexose mais abundante na natureza, com numerosas aplicações estabelecidas na sua forma nativa, especialmente na indústria alimentar e na medicina (SOLOMONS, 2009; ESTELA et al., 2011).

O isômero da D-glicose de cadeia aberta gera alguns isômeros cíclicos (LEHNINGER, 2014; SOLOMONS, 2009) (Figura 7).

Figura 7 Isômeros cíclicos da D-glicose.



Fonte: Adaptada de LEHNINGER, 2014

Todas as formas de glicose são incolores e solúveis em água, e tem solubilidade moderada em metanol e etanol. A glicose é o bloco de construção (isto é, o monômero) de vários polissacarídeos, tais como celulose, amido e glicogênio. Nos últimos anos, intensos esforços de pesquisa se concentraram na valorização da glicose/celulose derivada de resíduos de biomassa lignocelulósica e resíduos do setor florestal e agrícola (GUANGQIANG, et. al 2017). A sua cadeia aberta é termodinamicamente instável, o que auxilia a formação de inúmeros produtos que são de grande interesse industrial.

2.6 Frutose

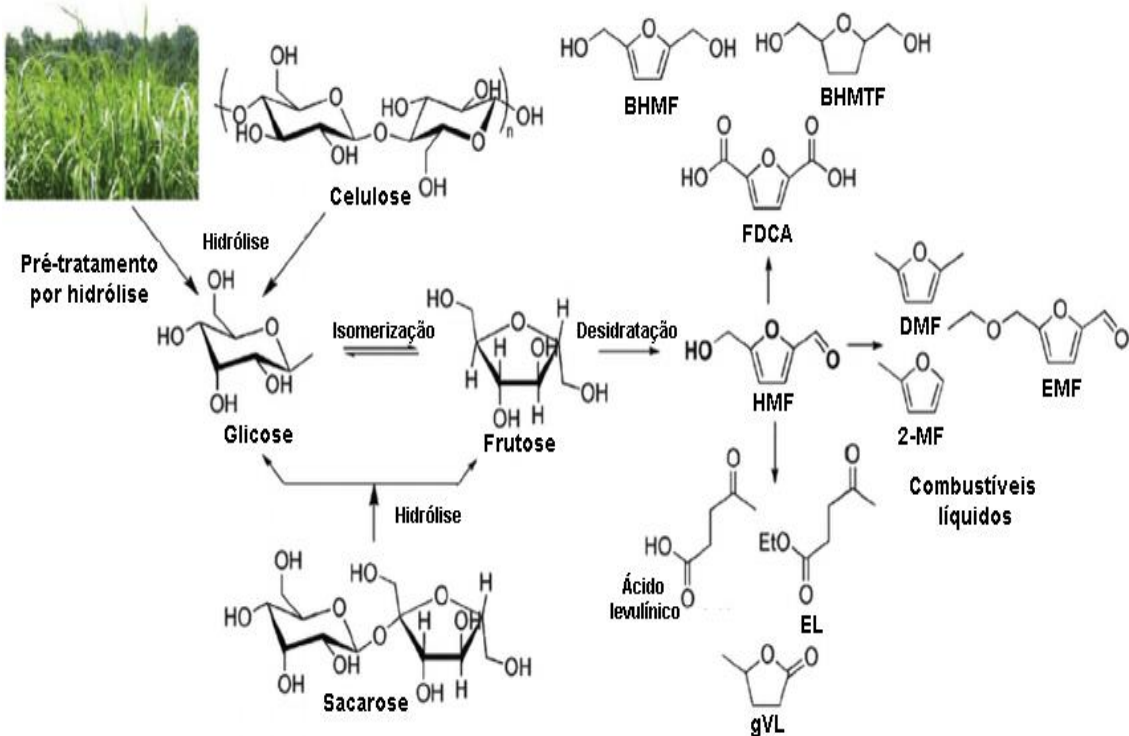
A frutose, popularmente conhecida como “açúcar de fruta”, é um monossacarídeo cetônico simples, usado como monossacarídeo dietético, já que é diretamente absorvido na corrente sanguínea durante a digestão. A mesma foi descoberta pelo Químico francês Augustin-Pierre Dubrunfau, em 1847. No estado puro e seco, ela é um sólido cristalino, inodoro e muito doce. Comumente é encontrada em mel, árvores, frutas, flores e em grande parte das raízes vegetais. A frutose é uma aldose que não é tão abundante na natureza como glicose, mas é necessário para uma grande variedade de produtos comerciais (GRABIEL, 2009; FERREIRA, 2009).

A frutose tem como principal função comercial aumentar a palatabilidade dos alimentos, consequentemente o melhoramento do sabor dos alimentos e bebidas. Além disso, a frutose é altamente solúvel em água e demonstra uma maior tendência para absorver e reter a umidade em comparação com outros açúcares devido a essas propriedades, ela é amplamente utilizada na indústria alimentar para bebidas, produtos de baixo teor calórico, água aromatizada, bebidas carbonatadas, bebidas desportivas e energéticas, produtos de panificação, entre outros (FERREIRA, 2009).

A frutose cristalina é composta por seis carbonos de forma cíclica, por conta da estabilidade das ligações hemiacetal e do hidrogênio interno, chamada de D- fructopirranose. Em solução aquosa, a frutose é uma mistura em equilíbrio de fructopirranose (70%), fructofuranose cerca de (22%) e outras espécies incluindo a estrutura acíclica.

Como a frutose ocorre predominantemente em cadeia aberta, ela sofre a reação de Maillard, que ocorre mais facilmente do que com a glicose. Com isso a frutose contribui bastante no aumento da palatabilidade alimentar, mas também na formação de compostos mutagênicos entre outros. Assim como a glicose a frutose pode sofrer diversas transformações e gerar inúmeros produtos de interesse comercial. (FERREIRA, 2009) (Figura 8).

Figura 8. Transformações da celulose, sacarose, glicose e frutose.



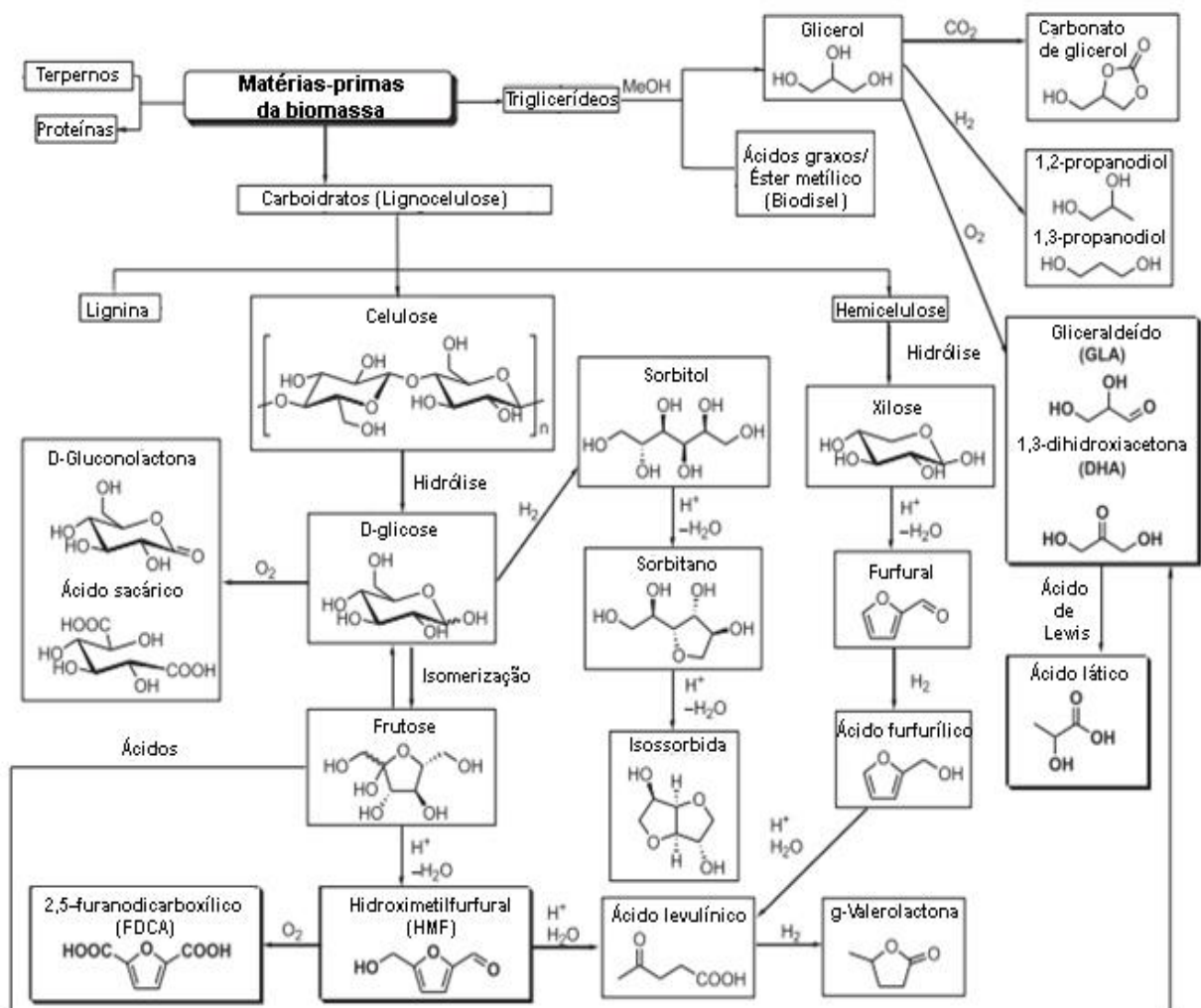
Fonte: Adaptada de ASSANOSI et al., 2016.

Além disso, a frutose tem muita atenção como um material de partida para a síntese de produtos químicos baseados na plataforma biológica como hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico e etc. (ASSANOSI, et. al 2016).

2.7 Reações químicas envolvendo a frutose

Os produtos obtidos durante a conversão da frutose têm grande potencial industrial sendo muito deles considerados *commodities*. A Figura 9 apresenta algumas plataformas químicas, envolvendo derivados da conversão da biomassa, na qual se destacam àquelas envolvendo a frutose.

Figura 9. Plataformas químicas de alguns produtos obtidos na conversão da biomassa.



Fonte: Adaptada de HARA, et. 2015.

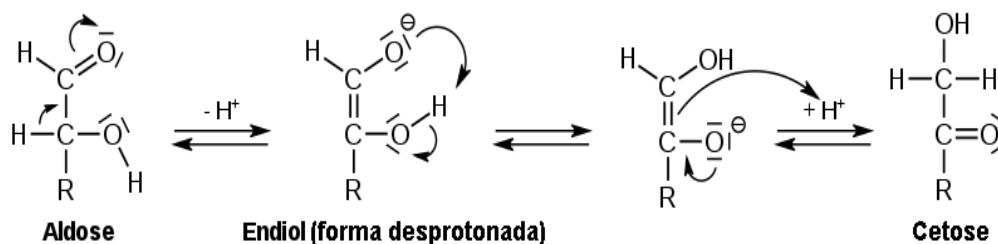
A seguir serão detalhadas as principais reações que podem ocorrer na conversão da frutose, em condições similares às utilizadas nesse trabalho.

2.7.1 Reação de isomerização: formação da glicose

A frutose pode se isomerizar à glicose, ou vice-versa. Essa reação foi pesquisada pela primeira vez em 1895, por Cornelis Adriaan van Lobry Troostenburg de Bruyn e Willem van Alberda Ekenstein, que em seus estudos descobriram que os açúcares podem ser transformados em outros materiais (ANGYAL, 2001; MILJKOVIC, 2009).

A transformação de Lobry de Bruyn-Alberda-van Ekenstein (LdB-AvE) pode ser catalisada por catalisadores ácidos e/ou básicos. Estudos recentes comprovam que a transformação de LdB-AvE é derivada da intervenção de um enolato (íon do 1,2-enediol), que é produzido pela quebra da ligação do hidrogênio, que pode ser reintegrado com outra configuração ou a outro carbono. Esse mecanismo é representado na Figura 10. (ANGYAL, 2001).

Figura 10. Mecanismo de reação da isomerização aldose-cetose de LdB-AvE.



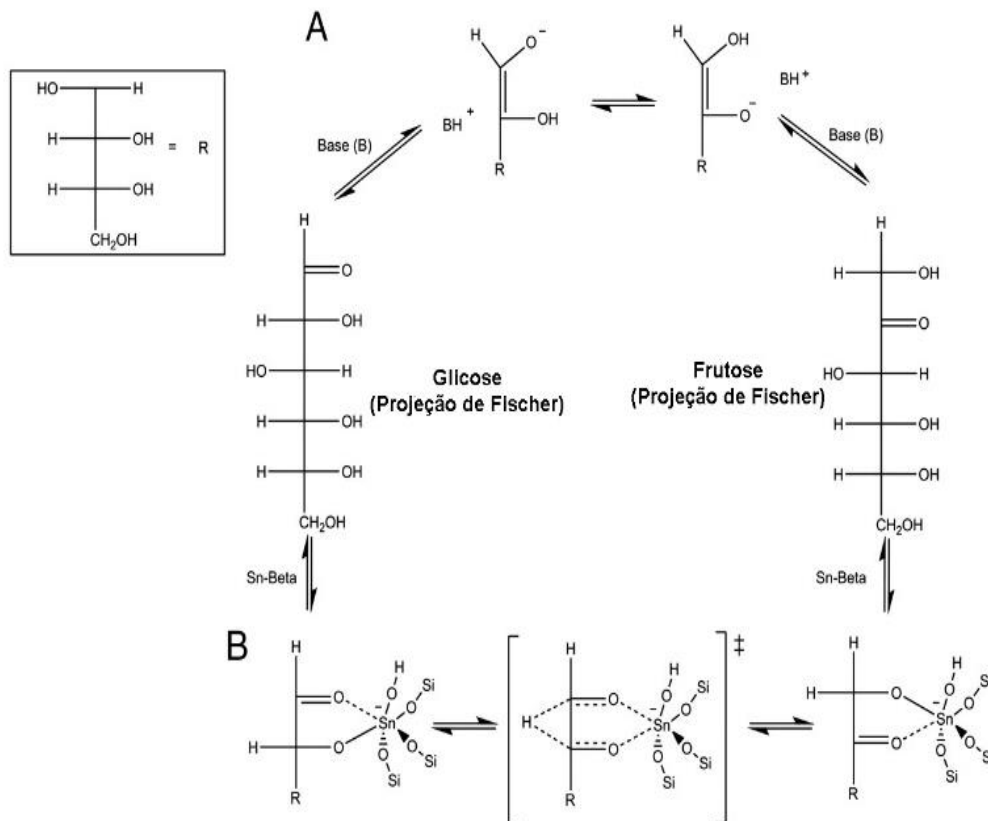
Fonte: Imagem adaptada de MILJKOVIC, 2009.

Estudo realizado em 1975, por Harris, D. W. e Feather mostraram que a isomerização trata-se de um processo intramolecular, que envolve a transferência de hidrogênio localizado no carbono um (C-1) e no carbono dois (C-2) da hexose. Esses estudos revelaram que o catalisador promove a protonação do átomo de oxigênio do grupo carbonilo dos açúcares, provocando com facilidade dessa transferência. (HARRIS, 1975)

Em estudos realizados por Romn-Leshkov et al (2010) e Bermejo-Deval et al (2012) exploraram o mecanismo de isomerização aldose-cetose, demonstrando que ocorre uma migração de hidrogênio do carbono para outro carbono e de um oxigênio para o outro. Esse mecanismo pode ser explicado devido à transferência de prótons ou através de um hidreto

intramolecular, como representado pela Figura 11 (ROMN-LESHKOV, et. al 2010, BERMEJO-DEVA, et. al 2012).

Figura 11. Mecanismos de isomerização da glicose por meio de (A) transferência de prótons e (B) deslocamento de hidreto intramolecular.



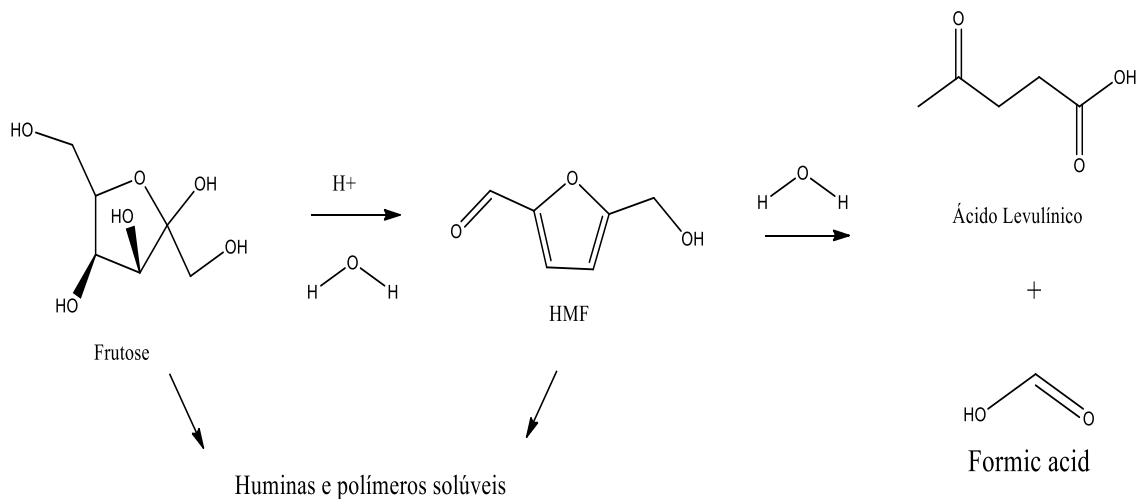
Fonte: Adaptada de ROMN-LESHKOV, et. al 2010.

Mais recentemente, Guo et al (2017) demonstraram que sítios ácidos de Lewis e de Bronsted tem papel fundamental no processo de transformação da glicose, pois os primeiros provocam a isomerização da glicose a frutose e os segundos provocam a desidratação da frutose a 5-hidroximetilfurfural (HMF) (GUO, et. al 2017).

2.7.2 Reação de desidratação da frutose: formação do HMF.

O 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) é obtido essencialmente no processo de desidratação de monossacarídeos, particularmente a frutose empregada em meio ácido, representado na Figura 12 (ZHONG, 2017) e alguns estudos supõe que a produção de HMF ocorre pela perda consecutiva de três moléculas de água. O HMF apresenta elevada instabilidade estrutural, resultando em diversas reações paralelas. Portanto, além do HMF pode-se ter a formação de huminas e polímeros solúveis (GOMES et al., 2017).

Figura 12. Formação de HMF a partir da frutose e sua transformação em ácidos orgânicos.



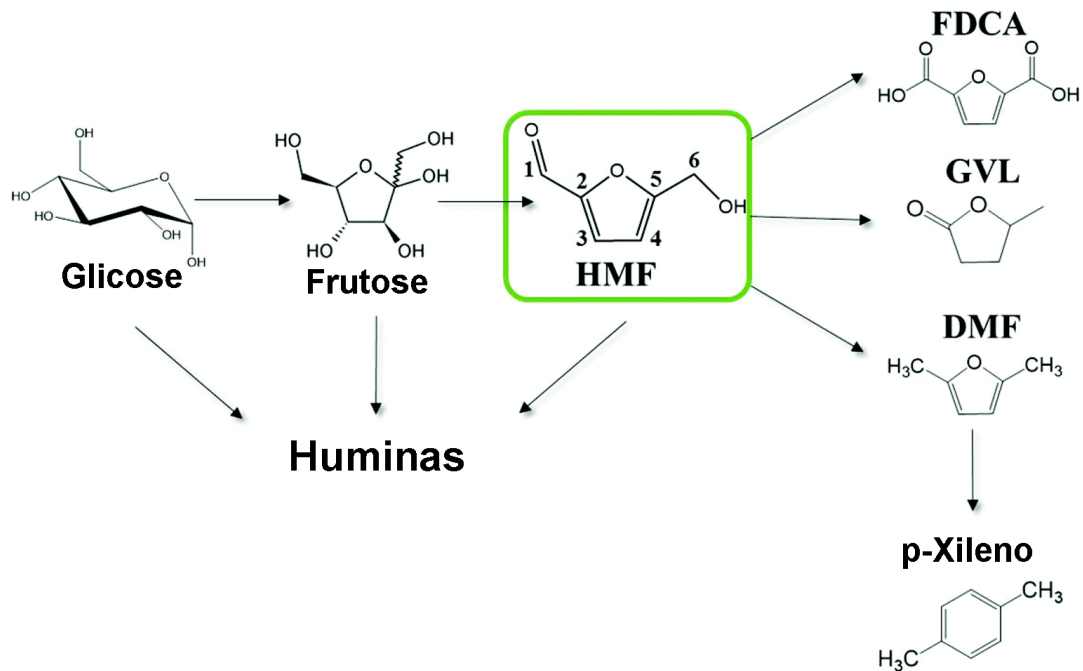
Fonte: Adaptada de GOMES et al., 2017.

Além desses produtos, também podem ser gerados no meio reacional ácido levulínico e ácido fórmico através da hidratação do HMF (GOMES, et. al 2017). Essa reação pode ser catalisada por: ácidos de Lewis e Bronsted incluindo ainda ácidos minerais (HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄), íons de metais de transição, resinas de troca catiônica fortemente ácida, fosfatos de metais sólidos, óxidos mistos entre outros e pode ser utilizada uma variedade extensa de solvente que podem ser: orgânicos, líquidos iônicos, misturas orgânicas/água (ex.: DMSO/água), água supercrítica, água, etc. (ZHANG et al., 2016). As condições reacionais influenciam bastante o rendimento e seletividade para formação de HMF (TSILOMELEKIS et al., 2016).

O HMF despertou muito interesse no setor científico, sendo considerado um dos melhores blocos de base biológica usado numa ampla variedade de aplicações químicas,

desempenhando função-chave na conversão de insumos químicos como: 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), 2,5-dimetilfurano, ácido furano dicarboxílico, gama-valerolactona (GVL) e ácido levulínico (ALE), como está representada na Figura 13.

Figura 13. Alguns produtos formados a partir do HMF.



Fonte: Adaptada de TSILOMELEKIS et al., 2016.

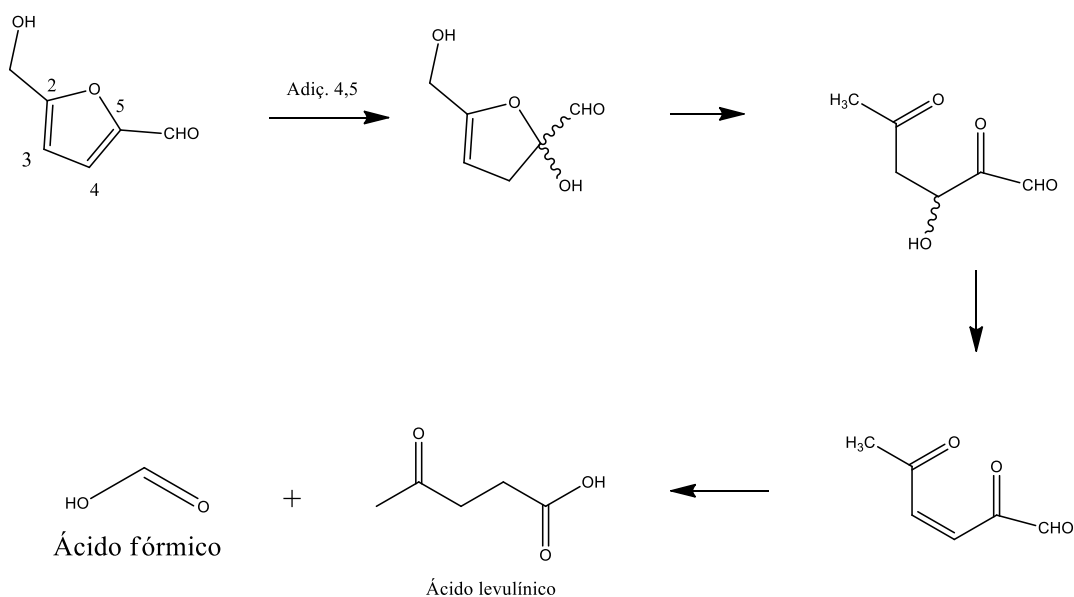
Muitos derivados do HMF podem ser utilizados para produzir uma ampla gama de materiais com grande potencial na indústria, como polímeros, surfactantes, produtos farmacêuticos e agentes fitofarmacêuticos, já que apresenta propriedades antibacterianas e anticorrosivas. O HMF é muito versátil, podendo atuar tanto como material de partida e/ou como intermediário de outros produtos valiosos. Um desses materiais é 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) que é discutido como uma alternativa verde para o ácido tereftálico na produção de tereftalato de polietileno (PET). O 2,5-FDCA é um monômero a base de petróleo muito utilizado na fabricação de sacolas convencionais, devido suas características de biodegradabilidade, capacidade de processamento termoplástico e biocompatibilidade. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos foi sugerido 14 moléculas de plataforma para as Biorrefinarias e o 2,5-FDCA aparece entre elas (KOOPMANB et al., 2010;

SANBORN et al., 2014). Existem relatos na literatura sobre o uso do 2,5-FDCA para produção de uma nova classe de poliésteres alifaromáticos (PAPAGEORGIOU et al., 2016).

2.7.3 Reação de hidratação do HMF: formação de ácido levulínico e ácido fórmico

A reação de desidratação da frutose para produzir o HMF ocorre simultaneamente à reação de hidratação do HMF, gerando o ácido levulínico (ALE) e o ácido fórmico (AF) representado na Figura 14. (HORVAT et al., 1985; LANZIANO, 2014). Teoricamente pode-se inferir que o ácido fórmico e levulínico são produzidos na proporção de 1:1, porém experimentalmente foi comprovado que isso não é regra, e essa proporção pode variar de acordo com as condições reacionais, podendo ter valores maiores ou menores (ASGHARI, 2007).

Figura 14 Esquema de Reidratação do HMF.



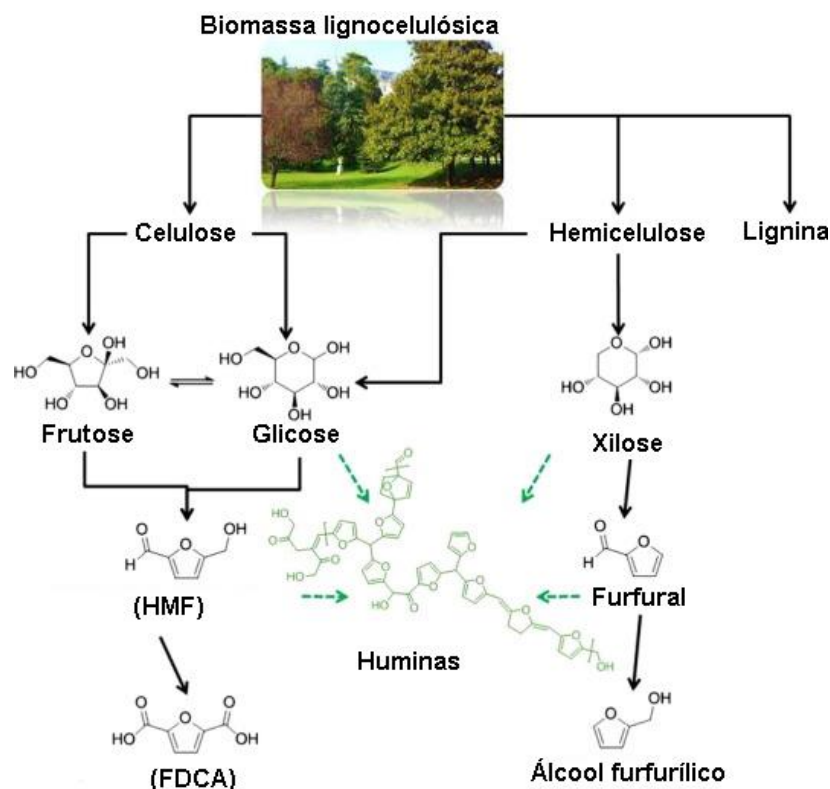
Fonte: Adaptada de HORVAT et al., 1985 p. 2114.

De acordo com Horvat et al (1985), a transformação do HMF a ácido levulínico e fórmico é essencialmente devido a adição de uma molécula de água, nas regiões dos carbonos quatro e/ou cinco do anel furano, gerando uma infinidade de intermediários que posteriormente geram o ácido levulínico e fórmico (HORVAT et al., 1985).

2.7.4 Reação de degradação: formação de materiais insolúveis

Alguns estudos sugerem que as huminas são derivadas supostamente por uma condensação, do 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal (DHH) com aldeídos e cetonas disponíveis no meio reacional, catalisada por ácido. Outra possibilidade é que a formação das mesmas se dê também através dos hidratos de carbonos (monossacarídeos) durante a transformação do HMF para ácido levulínico (TSILOMELEKIS et al., 2016). As huminas apresentam uma estrutura complexa, e alguns estudos afirmaram que elas são constituídas por uma rede de polímeros ricos em furanos, possuindo diferentes grupos funcionais oxigenados (Figura 15) (BACCILE et al., 2009; TITIRICI, 2008).

Figura 15. Esquema de formação de huminas por diversas rotas.



Fonte: Adaptada de MIJA et al., 2016.

Mija et al (2016) citam a importância das huminas para a produção de compósitos e termofixos, atribuindo a esses materiais a possibilidade de melhorar suas propriedades com o aumento do teor de carbono renovável. Outra fonte de aplicação é citada por Lin et al (2015)

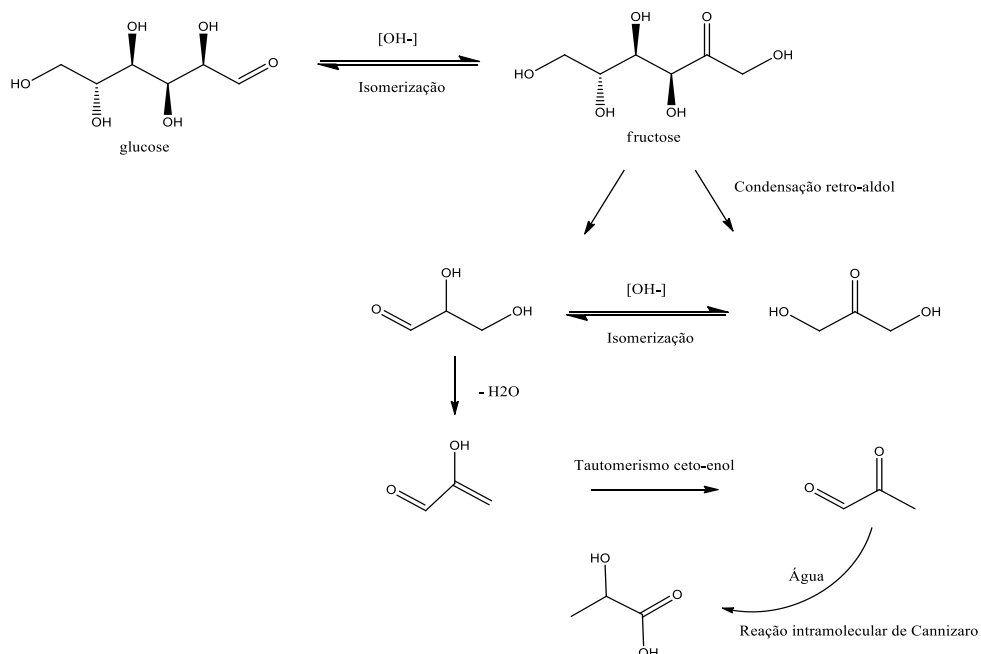
que são as *hidrochars* que tem aplicação nas áreas de energia, meio ambiente, catálise, biológica e aplicações de sensores (LIN, et. al 2015; MIJA, et. al 2016).

2.7.5 Reação retro-aldólica: formação de ácido láctico

O mecanismo de condensação retro-aldo já é bem elucidado na literatura, para a frutose pode ser clivada nas ligações C-C, originando duas moléculas de hidratos de carbonos menores. Em alguns estudos é mencionado que a frutose pode sofrer essa quebra numa única região formando a di-hidroxiacetona (DHA) e o gliceraldeído (GL). (Fig. 2.7.5.1)

Cannizzaro e colaboradores propuseram que essas moléculas seriam precursores diretos do lactato através de uma reação intramolecular (Figura 16).

Figura 16 Esquema de formação do ácido láctico.

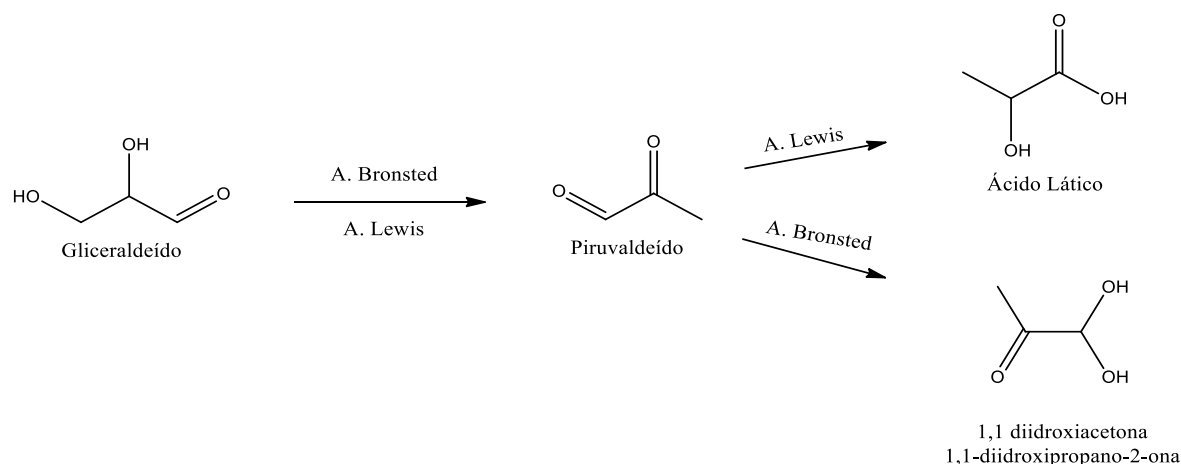


Fonte: Adaptada de MANAS et al., 2015.

As propriedades (ácido/básicas) dos catalisadores podem influenciar diretamente a rota de formação de um produto. Nesse contexto, De Clippel et al (2012) propuseram um esquema

de reação em que sugerem que os ácidos de Lewis favorecem a formação do ácido láctico a partir do piruvaldeído e os ácidos de Bronsted promovem a formação do 1,1-diidroxiacetona (Figura 17) (DE CLIPPEL et al., 2012).

Figura 17. Esquema de formação do ácido láctico usando ácidos de Lewis e Bronsted.



Fonte: Adaptada de DE CLIPPEL et al., 2012.

Um dos polímeros derivados do ácido láctico é o poli(ácido láctico) (PLA) que pode ser obtido através da policondensação do ácido láctico e/ou polimerização da abertura de anel de lactídeo. Esse último processo já foi mencionado por Motta et al (2006) numa síntese feita “*in vitro*”, a 130 °C, utilizando Sn(oct)₂ como catalisador e um polímero de alta massa molecular foi obtido (MOTTA et al., 2006).

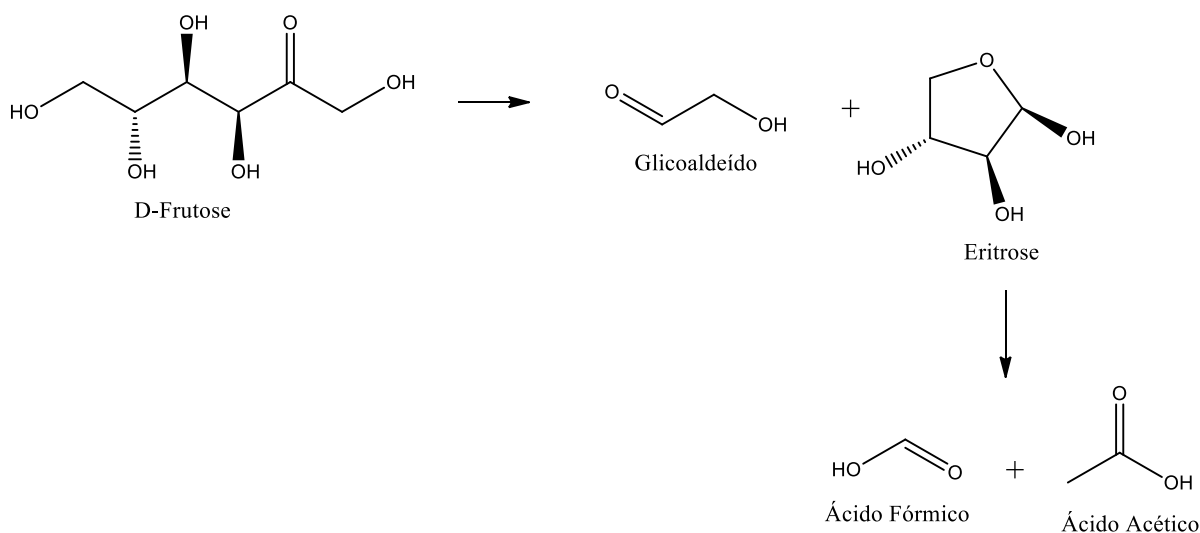
Industrialmente o PLA obteve notável destaque, pois é uma alternativa “verde” para a produção de polímeros em substituição aos polímeros à base de matérias-primas fósseis, visando à diminuição dos impactos ambientais. Esse produto atende a diversos mercados dentre eles temos as indústrias farmacêuticas, têxteis em termos de embalagens e plastificação. Além dessas aplicações, ao PLA são atribuídas propriedades muito similares aos polímeros comerciais, como polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno. Suas aplicações abrangem também a área da medicina, muito usado como implantes médicos, dispositivos e suturas cirúrgicas. Além de aplicações nas indústrias têxteis, plasticultura, recipientes de embalagens e filmes de remediação ambiental (CASTRO-AGUIRREA et al., 2016).

2.7.6 Reação reto- aldólica: formação do ácido acético

O ácido acético tem grande mercado na indústria farmacêutica e agrícola e sua produção é baseada no processo de carbonilação de metanol. Por conta disso as pesquisas buscam por rotas que substituam esses processos fósseis utilizando diretamente a biomassa. Jin e colaboradores citam que a conversão da biomassa em ácido acético pode ser feita por tratamento hidrotérmico em água subcrítica utilizando peróxido como oxidante, contudo melhores rendimentos podem ser alcançados com a utilização da glicose e/ou frutose. Segundo os autores esses processos ainda precisam ser aperfeiçoados, a fim de obter maior rendimento e seletividade (JIN et al., 2011; WANG et al., 2014).

A Figura 17 apresenta o processo de formação do ácido acético, possivelmente através da reação retro-aldol em que a frutose é clivada para formação do glicaldeído e eritrose, sendo novamente quebrada para produção do ácido fórmico e ácido acético. (Figura 18)

Figura 18. Esquema de formação do ácido acético e fórmico.



Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012

Huo et al (2015) sugerem um processo de dois passos para melhorar o rendimento de ácido acético a partir de hidratos de carbono. A primeira etapa é a hidrotérmólise sem qualquer fornecimento de oxigênio, seguido por uma reação de oxidação subsequente (segunda etapa).

No Brasil o AA é produzido pela oxidação seletiva do bioetanol, enquanto em muitos países a produção se dá pela hidroformilação do metanol (JIN, et. al 2011).

2.8 Catalisadores

Com o aumento do interesse por fontes sustentáveis de energia e produtos químicos, há um grande interesse pela utilização de recursos da biomassa para esse fornecimento sustentável (CORMA et al., 2007). Em particular, os carboidratos que são abundantes e de custo relativamente baixo, são materiais de partidas promissores para um gama ampla de produtos de base biológica (WUA, et.al 2012; GUANGQIANG, et. al 2017).

Com isso a busca por catalisadores que atendam a demanda de conversão e seletividade para os produtos finais é crescente. Na literatura é relatado o uso de catalisadores ácidos minerais (CHHEDA et al., 2007), zeólitas (KUBIČKA, 2015 ; LI et al., 2017), líquidos iônicos (KIM et al., 2016 ; KASSAYE et al., 2017), complexos de Sn(IV) (DOS SANTOS et al., 2015) e óxidos mistos (GUO et al., 2017), todos investigados utilizados na conversão da biomassa.

2.8.1 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos apresentam inúmeras vantagens em comparação aos catalisadores homogêneos, que vão desde a facilidade de recuperação no meio reacional, até a minimização dos gastos com manutenção, com reflexos na redução do custo de produção. Recentemente, Zhang e colaboradores, 2017 estudaram os catalisadores zeólitos beta-modificado, aplicados na conversão da glicose e celulose; utilizando Al-beta alcançaram elevada atividade com rendimento de 51,1% em furfurais (ZHANG et al., 2017).

Outra via de conversão termoquímica para a produção de 5-HMF, foi aquela empregando fosfato de zircônio (ZrP), com o qual foram obtidos bons rendimentos. Observaram que com o aumento da temperatura de calcinação, houve um aumento do número

de sítios ácidos no material, o que conseqüentemente melhorou os resultados de conversão (PARSHETTI et al., 2015).

Dentre os catalisadores heterogêneos, os óxidos mistos ainda são pouco empregados na conversão da biomassa. Guo et. al 2017, estudaram uma série de óxidos mesoporosos de nióbio/tungstênio (Nb/W) e demonstraram que essa diversificação de óxidos proporcionou a geração de grande quantidade de sítios de Lewis e Bronsted. Stošića e colaboradores (2012) novamente mostraram que a diversidade de óxidos proporciona também uma maior diversidade de sítios ácidos na estrutura do catalisador, pois utilizando como catalisadores cério-nióbio comprovaram que com o aumento de nióbio na estrutura do catalisador houve aumento dos sítios de Bronsted, auxiliando no processo de desidratação da frutose a HMF (STOŠIĆA et al., 2012 ; GUO et al., 2017). Outro exemplo foi apresentado por Mallesham et al., 2013, no qual óxido de estanho(IV), modificado com molibdênio ou tungstênio, foi aplicado na acetalização do bioglicerol (MALLESHAM et al., 2013)

Antunes et al., 2012 demonstraram que os óxidos mistos de zircônio/tungstênio (ZrW) são catalisadores eficientes na desidratação da D-Xilose. Observaram melhoria no rendimento quando foi introduzido alumínio no processo de preparação dos catalisadores (ZrAlW-MP) alcançando bons rendimentos e conversões (ANTUNES et al., 2012).

Um estudo envolvendo complexos de Sn(IV) sugeriu, durante a conversão da celulose e da frutose, a formação de óxidos híbridos (contendo ligantes alquila em sua estrutura) e foi proposto que o mecanismo de reação envolve a coordenação do oxigênio das espécies envolvidas ao centro metálico (DOS SANTOS et al., 2013 ;DOS SANTOS, 2015) (Figura 19).

Figura 19 Mecanismo de atuação do óxido de estanho ou óxido misto.



Fonte: DOS SANTOS et al., 2015.

Dos Santos et al., 2015 relatou o uso de SnO₂ na conversão da frutose, em que o mesmo apresentou baixa atividade e seletividade comparável àquela observada em presença de ácido sulfúrico, nas mesmas condições (DOS SANTOS et al., 2015).

3. OBJETIVOS

3.1 Gerais

Sintetizar e caracterizar diferentes sistemas catalíticos a base de óxido de estanho (SnO_2) e óxido de molibdênio (MoO_3), para avaliação na conversão da frutose, visando a produção de insumos químicos de grande interesse industrial.

3.2 Específicos

- ✓ Sintetizar catalisadores a base de SnO_2 impregnado pelo método de fusão (impregnação por via úmida) com MoO_3 , variando as proporções de molibdênio impregnado na estrutura do óxido de estanho;
- ✓ Caracterizar os sistemas catalíticos utilizando várias técnicas, tais como: espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raio-x (DRX), características ácidas-básicas (pH), FTIR de piridina adsorvida, Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS), adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) e análises termogravimétricas (TG/DTA);
- ✓ Avaliar a atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) na conversão da frutose, variando as condições reacionais (temperatura e tempo);
- ✓ Identificar e quantificar os produtos formados na conversão da frutose por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- ✓ Realizar a recuperação dos sistemas estudados para sua utilização nos testes de reuso e de lixiviação.

4. Parte Experimental

4.1- Reagentes e solventes utilizados

A Tabela 1 indica os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho, sua pureza e os respectivos fornecedores.

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Fórmula	Pureza	Origem
D-frutose	$C_6H_{12}O_6$	100 %	Sigma-Aldrich
D(+) Glicose anidra P.A ACS	$C_6H_{12}O_6$	> 99 %	Sigma-Aldrich
ácido láctico	$CH_3CH(OH)COOH$	100 %	Sigma-Aldrich
Ácido acético	CH_3CO_2H	> 99 %	Sigma-Aldrich
Gliceraldeído	$C_3H_6O_3$	99 %	Sigma-Aldrich
Dihidroxiacetona	$C_3H_6O_3$	98 %	Sigma-Aldrich
Solução de Pirivaldeído	CH_3COCHO	40% em água	Sigma-Aldrich
Hidroxiacetona	CH_3COCH_2OH	95 %	Sigma-Aldrich
5(hidroximetil) furfural	$C_6H_6O_3$	98 %	Sigma-Aldrich
Ácido levulínico	$CH_3COCH_2CH_2COOH$	> 98 %	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico P.A ACS	$HCOOH$	> 98 %	Sigma-Aldrich
Óxido de estanho(IV)	SnO_2	-	Sigma-Aldrich
Heptamolibdato de amônio	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	99,9 %	Sigma-Aldrich
Água deionizada	H_2O	-	-
Ácido sulfúrico P.A ACS	H_2SO_4	99,9 %	Vetec

4.2. Catalisadores

O óxido de estanho foi obtido comercialmente e utilizado sem passar por tratamento prévio. O óxido de molibdênio foi obtido através da calcinação a 550 °C por 4 horas do precursor heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$). Os óxidos mistos foram sintetizados pelo método de impregnação por via úmida, como está descrito no procedimento a seguir.

4.2.1. Preparação dos Óxidos Mistos.

Os catalisadores mistos foram preparados nas seguintes proporções em massa de óxido de estanho(IV):óxido de molibdênio(VI): 95:5, 75:25, 50:50 e 25:75.

Para isso foram pesadas as quantidades necessárias de heptamolibdato de amônio e óxido de estanho(IV) (SnO_2) (Aldrich, Grau AR), e em seguida esses materiais foram misturados e adicionadas à quantidade necessária de água deionizada para cada catalisador. Essa solução ficou sob agitação durante 1 hora. O excesso de água foi evaporado numa placa de aquecimento com agitação vigorosa. Os produtos obtidos foram calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Finalmente, o material foi macerado e armazenado sob atmosfera de argônio. Os catalisadores SnO_2 , MoO_3 e $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ serão designados Sn100, Mo100 e SnMoX (X = 5, 25, 50 e 75), segundo a porcentagem de molibdênio impregnado. A Tabela 2 apresenta a denominação dos catalisadores e os códigos utilizados para os mesmos.

Tabela 2 Descrição dos catalisadores e respectivos códigos.

Código	Descrição
Sn100	Óxido de estanho(IV) (SnO_2) puro
Mo100	Óxido de molibdênio(VI) (MoO_3) puro
SnMo5	SnO_2 impregnado com 5 % MoO_3
SnMo25	SnO_2 impregnado com 25 % MoO_3
SnMo50	SnO_2 impregnado com 50 % MoO_3
SnMo75	SnO_2 impregnado com 75 % MoO_3

4.3. Caracterização dos catalisadores

As técnicas e metodologias empregadas para caracterização dos sistemas catalíticos foram análises termogravimétricas (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de Raio-x (DRX), variação do pH em função do tempo, FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS) e análises de fisissorção (BET).

4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier

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

4.3.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos empregando um equipamento Renishaw Sistem In Via Raman Microscope, modelo invia Reflex., com *laser* de 785 nm, aumento de 50x, método de varredura estendido, com tempo de exposição em 10 segundos e 5 acumulações, com potência de saída do feixe de aproximadamente 10 mW.

4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de Raio-X foi realizada utilizando o equipamento modelo XRD-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. Foi utilizado o método de pó para realização desse procedimento. Os dados foram selecionados na faixa de 2θ de 3 ° a 80 ° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 °.

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

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

4.3.4. Análise por fisissorção de nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no instrumento da marca Nova 2200. Inicialmente foi feito um pré-tratamento térmico nos catalisadores, com o intuito de eliminar traços de água e/ou impurezas, a 300 °C sob vácuo durante 4 horas. Em seguida os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N₂ à -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.3.5 Variação de pH em função do tempo

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

4.3.6 Espectroscopia da Região do Infravermelho com Piridina

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

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

A força ácida foi calculada, com o auxílio da equação 2, na qual 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= $2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (CALLABERO, 2000).

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

4.3.7 Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa foi realizada empregando um espectrômetro (Bomen), MB-160-DFT-NIR com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando o modo de refletância difusa. Os espectros foram registrados em absorbância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 2000-200 nm. As amostras foram colocadas num suporte para sólidos, as quais foram analisadas em triplicata.

4.3.8. Análises termogravimétricas TG/DTA

As análises termogravimétricas foram realizadas empregando um equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

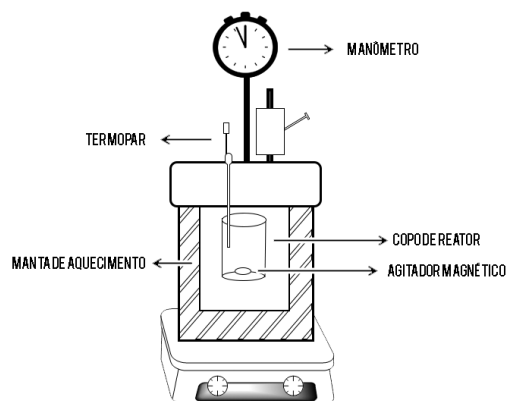
4.4. Testes catalíticos

Para os testes catalíticos, foi empregado um reator em batelada de aço inoxidável de 200 mL, munido de medidores internos de pressão e temperatura e agitação magnética. O reator foi colocado acoplado ao um sistema da marca Novus que controla o tempo e o aquecimento. A Figura 20 A apresenta o reator e 20 B exibe o esquema do reator.

Figura 20 Reator de inox (A) e esquema de montagem (B)



(A)



(B)

Em cada teste foi utilizada uma carga de 60 mL de água deionizada, 0,48 gramas de frutose e $2,69 \times 10^{-5}$ mol de catalisador. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 150 e 190 °C, nos tempos reacionais de 0,5; 1; 2 e 3 horas. Ao fim da reação foi feita a centrifugação para a retirada do catalisador e em seguida a filtração da solução para retirada de compostos insolúveis. Ao término da filtragem as soluções foram refrigeradas para posterior análise utilizando a técnica analítica de cromatografia de líquida de alta eficiência (HPLC) para identificação e quantificação dos produtos obtidos.

4.4.1 Testes de reuso e lixiviação

Os testes de reuso foram realizados através de duas metodologias. Inicialmente foi feita uma reação a 150 °C no tempo reacional de 1 hora, porém com maior quantidade de catalisador em relação àquela empregada nos testes catalíticos, objetivando a otimização do processo de separação. Na primeira metodologia, é feita a centrifugação para retirada do catalisador do meio reacional e sua posterior reutilização na conversão da frutose. Na segunda metodologia, além dessas etapas citadas para a primeira é feito a calcinação dos catalisadores a 550 °C por 4 horas para a eliminação de matéria orgânica que, eventualmente, fique aderida à superfície, obstruindo os poros desses sistemas. Os testes de lixiviação foram realizados intercalados aos testes de reuso. Após a retirada do catalisador, essa solução foi colocada novamente para reagir

durante 1 hora, a fim de verificar se haveria aumento da conversão. E por fim essas amostras foram analisadas por HPLC.

4.5. Caracterização e quantificação dos produtos formados

A caracterização e quantificação dos produtos foram feitas utilizando como técnica analítica a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Inicialmente a mistura líquida foi submetida à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm (Millipore™), para em seguida ser injetado em um cromatógrafo (HPLC) com detecção por índice de refração (RI). As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido SHIMADZU (Japão) modelo CTO-20A, com bomba isocrática, detector de índice de refração RID-10A e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20 µL. A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus 300x7.8mm e pré-coluna Varian MetaCarb H Plus foram obtidas da Varian (USA). Os cromatogramas obtidos foram tratados através do software LabSolutions, Shimadzu Corporation 2010. Operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (eluente) foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.L⁻¹) com fluxo de 0,70 mL.min⁻¹. Para a quantificação dos produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram preparadas soluções padrão, nas concentrações de 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, de cada composto, para construção das curvas de calibração e detecção do tempo de retenção (foram injetadas soluções contendo glicose, frutose, piruvaldeído, gliceraldeído, DHA, HMF e os ácidos orgânicos: láctico, fórmico, acético e levulínico). Uma vez determinado o tempo de retenção de cada amostra, então as misturas obtidas após reação foram injetadas e analisadas em corridas de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade, utilizando como parâmetro a intensidade do sinal gerado no cromatograma correspondente.

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 Equação 1.

$$C (\%) = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

C(%) = conversão da frutose;

C_0 = concentração inicial da frutose (mol/L);

C_f = concentração final da frutose (mol/L).

O rendimento de cada produto solúvel obtido e devidamente identificado foi calculado conforme Equação 2.

$$R_i (\%) = \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

R_i (%) = Rendimento do produto i;

C_i = concentração obtida do produto i (mol/L);

C_0 = concentração inicial da frutose.

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 3.

$$S_i (\%) = \left(\frac{C_i}{C_i + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4} + C_{i5}} \right) \quad (5)$$

Onde:

S_i (%) = Seletividade do produto i;

C_i = concentração final do produto i;

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

4.5.1 Análises de teor de carbono total (TOC)

O teor de carbono total foi determinado através do equipamento: Shimatzu TOC-LCPH/CPN. Cada amostra foi introduzida através de um capilar, o qual inicialmente foi succionada, para garantir uma lavagem correta no interior do aparelho, evitando assim interferência da amostra anterior. O segundo volume succionado, foi levado até uma câmara onde foi calcinada a 680 °C. O valor do TOC é obtido pela subtração do valor carbono inorgânico (CI) em relação ao valor do carbono total (CT). A determinação do CI é feita pela reação com HCl e produção de CO₂. O CT é determinado por oxidação em catalisador de Platina aquecido a 680 °C, que também produz CO₂. O gás passa pelo purificador de halogênio, pelo desumidificador e, por fim, é conduzido ao detector de infravermelho próximo (NDIR). Antes das análises, duas curvas analíticas foram construídas de acordo com o manual do equipamento. Para uma das curvas, a solução padrão de biftalato de potássio foi preparada e diluída

automaticamente na faixa de concentração entre 100 e 1000 mg L⁻¹. Para a curva de CI, usou-se solução padrão de Na₂CO₃ e de NaHCO₃, com faixa de concentração que variou entre 5 e 100 mg L⁻¹. Todas as amostras foram diluídas 3 vezes para análises.

O percentual de produtos solúveis (P_{TOC (solúveis)}), foi calculado pela razão entre os valores do TOC obtidos das amostras após reação (TOC_{reação}) e o TOC de uma solução padrão (TOC_{amostra padrão}), ou seja, amostra antes da reação, vezes 100, conforme Equação 6.

$$P_{TOC (solúveis)}(\%) = \left(\frac{TOC_{reação}}{TOC_{amostra padrão}} \right) \times 100 \quad (6)$$

O percentual de insolúveis (C_{TOC (insolúveis)}) foi calculado através da Equação 7.

$$P_{TOC (Insolúveis)} = (100 - C_{TOC (solúveis)}) \quad (7)$$

4.5.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)

Os metais presentes nas amostras foram determinados pela Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), através do Microscópio Eletrônico de Varredura (TM-3000, Hitachi High Technologies, Japão) equipado com o programa SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis for Hitachi TM3000 Table Top Mycroscopic (Oxford Instruments, USA). A análise foi realizada com as amostras líquidas após os procedimentos experimentais, para determinar os níveis elementares (%) de estanho (Sn) e molibdênio (Mo).

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos catalisadores

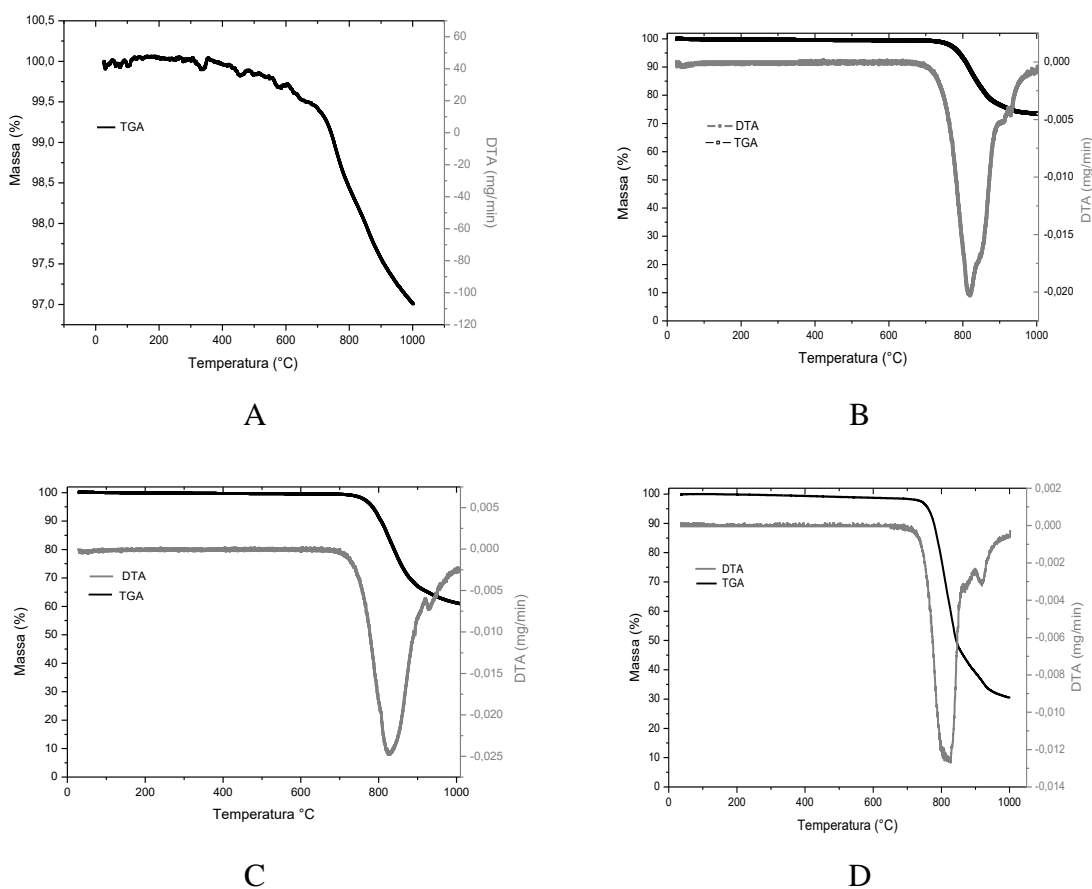
Seguindo a metodologia descrita no Capítulo 4, foram preparados diversos catalisadores variando a proporção de óxido de molibdênio(VI) impregnado no óxido de estanho(IV). A Tabela 2 apresenta a descrição dos catalisadores e os códigos utilizados para os mesmos.

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas para todos os sistemas catalíticos.

5.1.1 Análise Termogravimétricas (TG/DTA)

As análises termogravimétricas foram utilizadas para determinar a quantidade real de óxido de molibdênio incorporado na estrutura do óxido de estanho. Essas análises evidenciam que esses materiais sofrem decomposição térmica em duas etapas; a primeira na faixa de temperatura de 780 a 850 °C, correspondente à sublimação do óxido de molibdênio, e a outra entre 900 a 940 °C atribuída à perda dos polimolibdatos (HERSHFINKEL et al., 1994). A Figura 21 apresenta os termogramas (TG/DTA) e é observada uma perda de 6,26,3, 50,1 e 74,1 % para os respectivos catalisadores SnMo com os diversos teores de Mo100 (5, 25, 50 e 75 %), em concordância com os valores previstos. É importante mencionar que parte do óxido de molibdênio pode não sofrer sublimação, devido a força de ligação na rede.

Figura 21. Análise termogravimétrica (A) SnMo5(B), SnMo25, (C) SnMo50 e (D) SnMo75.



5.1.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 22 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho médio, no intervalo de $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Para o Sn100 foi observada a presença de duas bandas em 497 cm^{-1} e 662 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (ZHANGA et al., 2011; SAGADEVAN, 2015; SAGADEVAN, 2016).

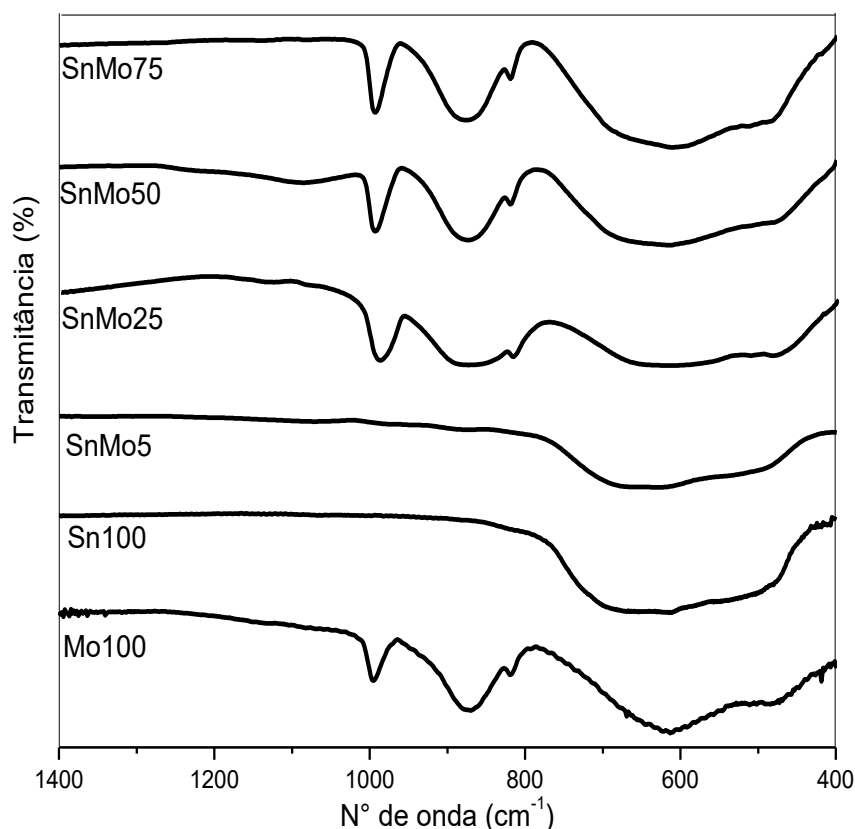
No caso do Mo100 foram observadas quatro absorções intensas a 481 , 632 , 880 e 993 cm^{-1} . As absorções a 481 e 632 cm^{-1} , que dão origem a uma banda larga, são associadas ao modo de estiramento do oxigênio ligado a átomos de molibdênio. As absorções a 880 e 993 cm^{-1} aparecem devido ao estiramento do oxigênio nas unidades Mo-O-Mo (um indicativo da presença de polimolibdatos) e ao estiramento da ligação Mo=O, respectivamente. A banda de absorção a 819 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da ligação Mo-O-Mo, também atribuída à presença de molibdatos (ZAKHAROVA et al., 2007; DHANASANKAR et. al.,

2011; KLINBUMRUNG et al., 2012). Esses resultados confirmam àqueles obtidos por análise térmica, no que diz respeito à presença de polimolibdatos nesses materiais.

Alguns relatos da literatura indicam que a banda entre 883 cm^{-1} e 819 cm^{-1} , observada nos espectros SnMo25, SnMo50 e SnMo75, deve ser associada ao estiramento das ligações Mo-O-Sn, ou, da ligação Mo-O-Mo presente na estrutura do Mo100. Cabe salientar que, os resultados de FTIR não permitem distinguir espécies de Mo com coordenação tetraédrica (Mo-O-Sn) ou espécies de polimolibdatos bidimensionais (Mo-O-Mo) (DATURI et al., 2002; MALLESHAM et al., 2013).

No caso do SnMo5, é observado um espectro bastante semelhante àquele obtido para o Sn100, provavelmente devido ao baixo teor de Mo100 impregnado.

Figura 22 Espectros na região do infravermelho médio para o Sn100, Mo100, MoSn5, SnMo25, SnMo50, SnMo75.



5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de dispersão Raman foi utilizada para estudar as propriedades vibratórias dos óxidos em questão. A Figura 23 apresenta os sinais de vibração para o Sn100 a

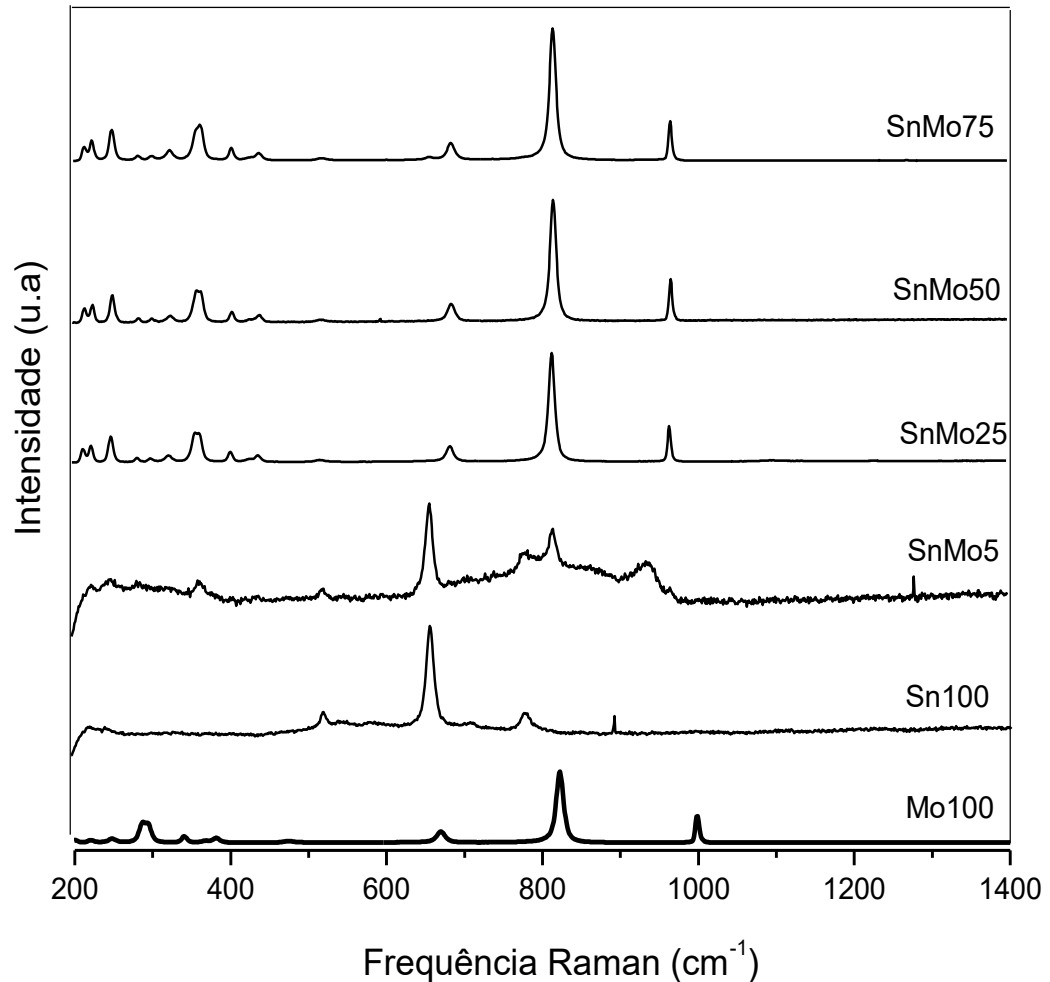
478, 637, 698 e 777 cm^{-1} . Segundo Shi, et al (2010), o sinal a 478 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo E_g , que está associado a vibração de ligações O-Sn-O. Os sinais em 637 e 777 cm^{-1} podem estar relacionados aos modos de vibração A_{1g} e B_{2g} respectivamente, que são atribuídos aos modos de estiramento de ligações Sn-O. Essas particularidades observadas no espectro reforçam a evidência de que o Sn100 possui as características da estrutura rutilo tetraédrico. Outros sinais também foram observados, além dos modos clássicos de vibração. Os sinais observados em 698 cm^{-1} podem ser derivados da simetria espacial, resultante da união de diversos grãos de óxido de estanho(IV) em nanoescala, o que pode sugerir a existência de retículos vazios e distúrbios de rede local (RANGEL et al., 2011; AZAM et al., 2013; MALLESHAM et al., 2013).

Para Mo100 foi observada a presença de diversos sinais. Os que estão na região abaixo de 400 cm^{-1} estão relacionados às vibrações dos vários modos de flexão atribuídos às ligações O=Mo=O. O sinal em 631 cm^{-1} está relacionado ao estiramento assimétrico (B_{2g} e B_{3g}) das ligações envolvendo o oxigênio triplamente coordenado ($\text{Mo}_3\text{-O}$). O sinal em 821 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos de estiramento assimétrico do oxigênio duplamente coordenado nas ligações $\text{Mo}_2\text{-O}$ (A_{1g} e B_{1g}), que é derivado dos átomos de oxigênio compartilhados com dois MoO_6 e a ligação dupla com o Mo^{+6} . O sinal em 997 cm^{-1} está associado ao estiramento assimétrico da ligação Mo=O (KLINBUMRUNG et al., 2012).

No caso do SnMo5 observa-se um espectro muito semelhante àquele obtido para o Sn100, com exceção da presença de uma banda E_g adicional em 291 cm^{-1} , atribuída à existência de defeitos na rede, sugerindo a presença de vacância de oxigênio. É importante salientar que, em catálise, esses defeitos nos materiais desempenham um papel fundamental, pois determinam a maior probabilidade de ocorrência de sítios ácidos ativos, devido à maior diferença de carga.

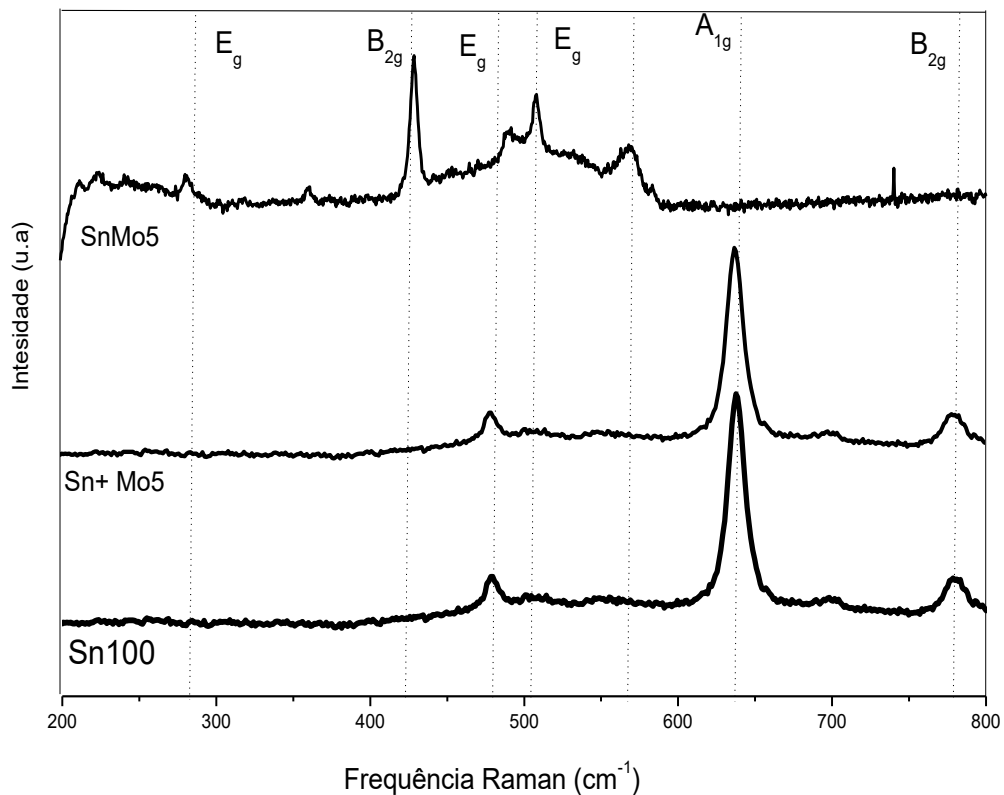
Para os óxidos mistos SnMo25, SnMo50 e SnMo75, com maiores concentrações de Mo100, são observadas contribuições do Sn100 e Mo100 (Figura 23).

Figura 23 Espectros Raman para o Sn100, Mo100, SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75.



Com o intuito de compreender melhor as interações entre as ligações dos óxidos, foi obtido o espectro Raman para uma mistura física contendo 5% de Mo100. Fica evidente, com o auxílio dessa técnica (Figura 24), que no caso da mistura física, algumas absorções não são observadas, com destaque para o sinal devido às vibrações E_g na região em 291 cm^{-1} , características dos defeitos presentes nos materiais que sofrem modificações estruturais. Essa observação é um forte indicativo que os óxidos estão de fato coordenados e que sua estrutura foi modificada.

Figura 24. Espectroscopia Raman Mo+Sn5 (mistura física) e MoSn5 (impregnados).



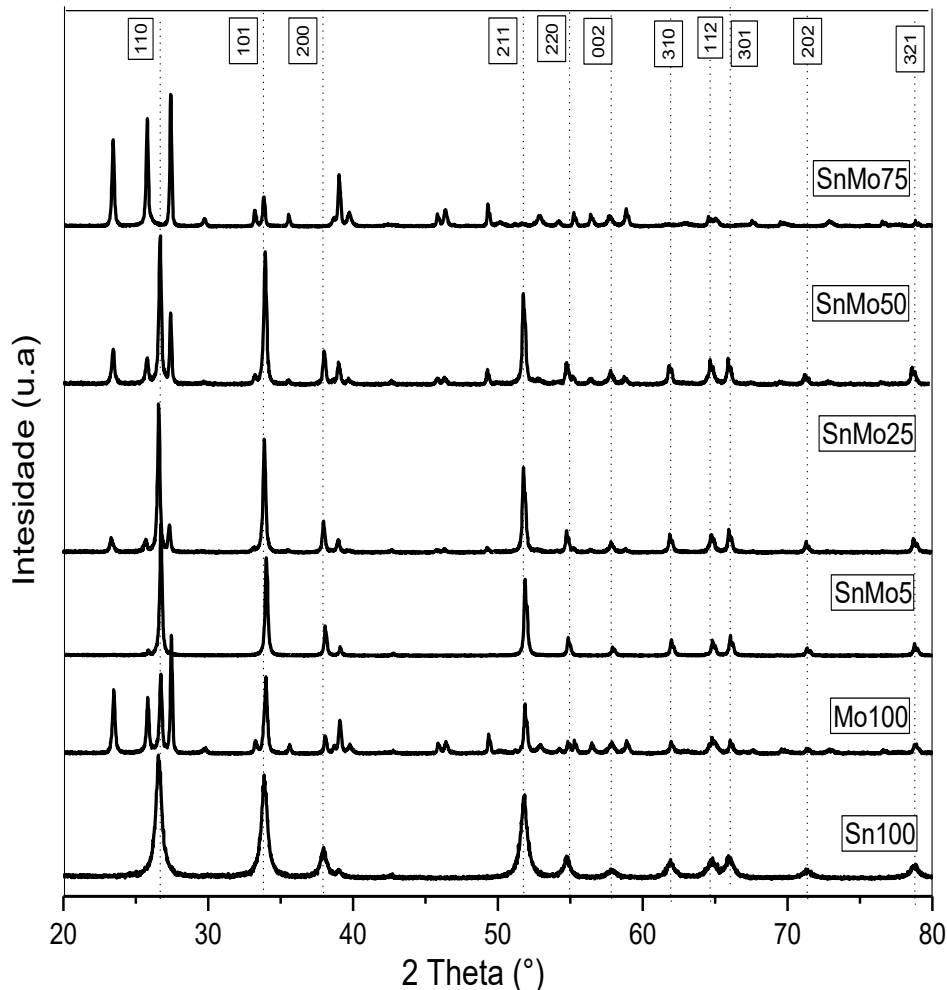
5.1.4 Difração de raio-X (DRX)

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raio-X para Sn100, Mo100, SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75. Os sinais de difração do Sn100 (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) são relacionados aos planos que indicam a fase tetraédrica.

É importante mencionar que os sistemas impregnados também apresentam essa mesma fase, característica da presença do Sn100. Os sinais para os sistemas impregnados foram deslocados para ângulos maiores e houve uma intensificação dos mesmos, em comparação ao Sn100. Essa intensificação dos sinais pode estar associada à natureza nanoestrutural dos sistemas impregnados, corroborando com o que foi visto no Raman. Já o deslocamento para ângulos maiores, pode estar relacionado à diferença de raio iônico quando ocorre a impregnação, devido à substituição de Sn^{4+} ($\sim 0.71 \text{ \AA}$) por Mo^{+6} ($\sim 0.62 \text{ \AA}$). Segundo Mallesham et al 2012, esse tipo de estrutura aumenta a tensão entre as ligações e há também o aumento de defeitos nos materiais. Baseado nos resultados de caracterização pode-se supor que a forte interação entre

os óxidos aumenta o número de defeitos no material e conseqüentemente, a probabilidade da presença de sítios ativos. (MALLESHAM et al., 2013).

Figura 25. Difratomogramas de raio-X para Sn100, Mo100 e SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75.



Analisando os difratogramas de raios-x, observa-se a formação da fase rútilo e α -MoO₃ para os sistemas, Sn100 e Mo100, respectivamente. Essa observação é confirmada pelos planos cristalinos atribuídos às linhas de reflexão (110), (101), (201), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321) que estão relacionados à fase rútilo do óxido de estanho (JCPDS N°. 41-1445) e para o óxido de molibdênio são observadas as seguintes linhas de reflexão: (110), (040), (021), (130), (111), (060), (200) e (002) (JCPDS N°. 05-0508). Esse resultado está de acordo com os dados de espectroscopia Raman. Os sinais de difração apresentam uma alta intensidade, o que pode estar associado às características nanométricas desses materiais.

A partir dos difratogramas, foi possível calcular o tamanho do cristalito (Tabela 3), utilizando a equação de Scherrer (equação 1), para isso foi utilizado a linha de reflexão (110).

Tabela 3. Cálculo do tamanho médio do cristalito.

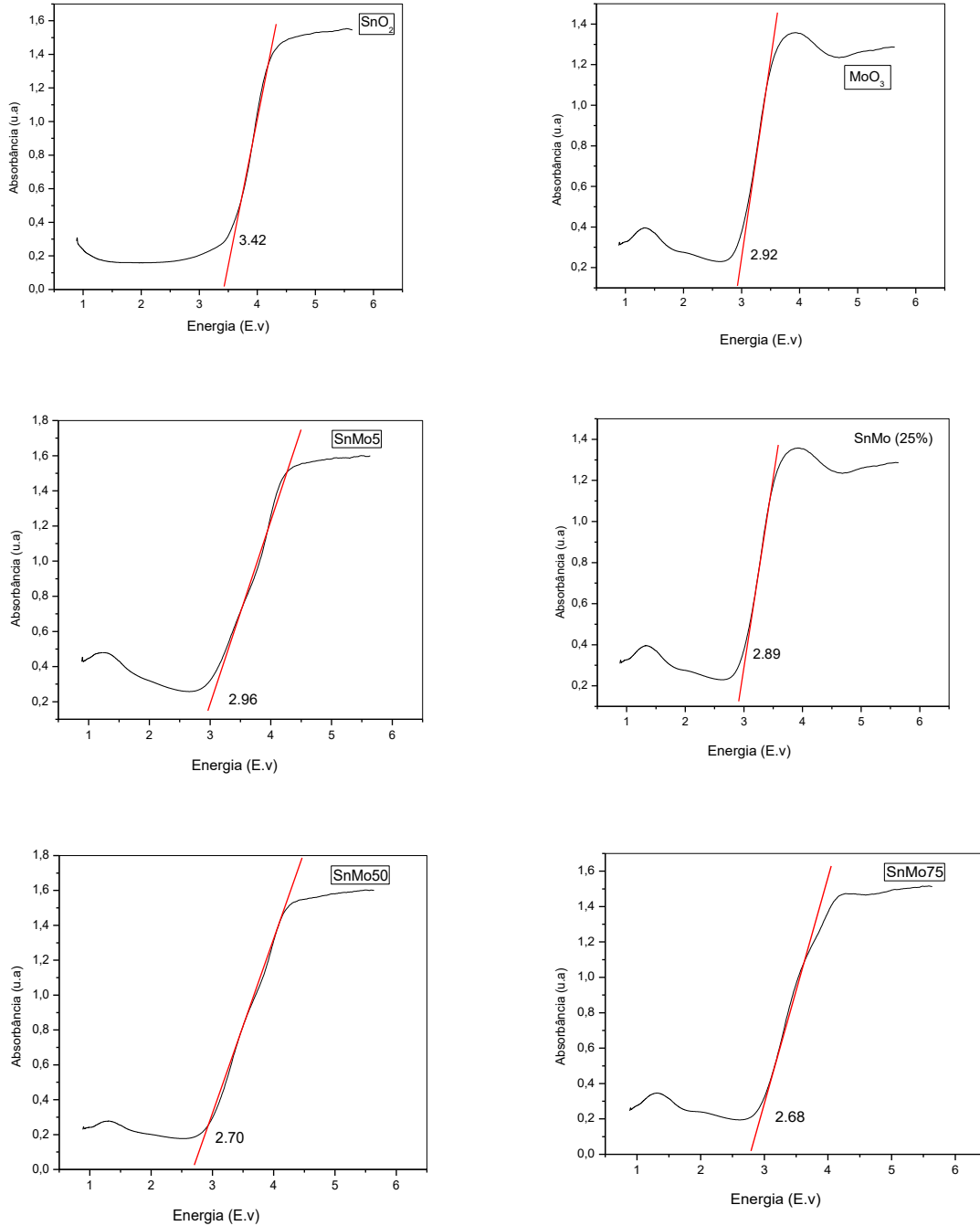
Amostras	Tamanho médio do cristalito (nm)
Sn100	7.1
Mo100	5.6
SnMo5	6.9
SnMo25	6.0
SnMo50	4.5
SnMo75	3.6

É interessante observar que o tamanho do cristalito é substancialmente diminuído após a impregnação com íons molibdênio. Isso pode estar associado ao papel benéfico dos dopantes, impedindo o crescimento de cristais de polimolibdato, que podem ser facilmente lixiviados no meio reacional. Além disso, essa diminuição pode ser associada à distorção induzida pela dopagem do íon Mo^{+6} na rede do óxido de estanho (MALLESHAM et al., 2013).

5.1.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do ultravioleta-visível (DRS-UV-vis)

A Figura 26 apresenta os espectros Uv-vis para as amostras de Sn100 e Mo100 e os óxidos mistos (SnMo5, 25, 50 e 75), respectivamente. O objetivo dessa caracterização foi o de avaliar o *bandgap* dos materiais impregnados, comparativamente às misturas físicas, nas mesmas proporções (5, 25, 50 e 75 %). Num caso de impregnação é esperada a necessidade de compensação de carga, via inserção de elétrons na banda de condução do material. Isso acarreta aumento da concentração de elétrons livres, com diminuição da resistência do material, que pode provocar diminuição do *bandgap*. Então espera-se que os materiais impregnados apresentem diminuição dos valores de *bandgap* em relação àqueles observados no caso de misturas.

Figura 26. Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível para Sn100, Mo100, SnMo5, SnMo25, SnMo50 e SnMo75.



De fato, observa-se (Figura 26 e Tabela 4) que os materiais impregnados apresentaram menores valores de *bandgap*. Além disso, com o aumento em proporção de óxido de molibdênio, maior foi à diminuição dos valores de *bandgap*. Esse fato já havia sido citado por Xia et al (2013), que estudaram a influência da dopagem de enxofre na hematita e observaram

que a medida que a proporção de enxofre aumentava o valor de *bandgap* sofria redução (XIA et al., 2013).

Tabela 4. Valores de *bandgap* (eV) impregnação versus mistura física.

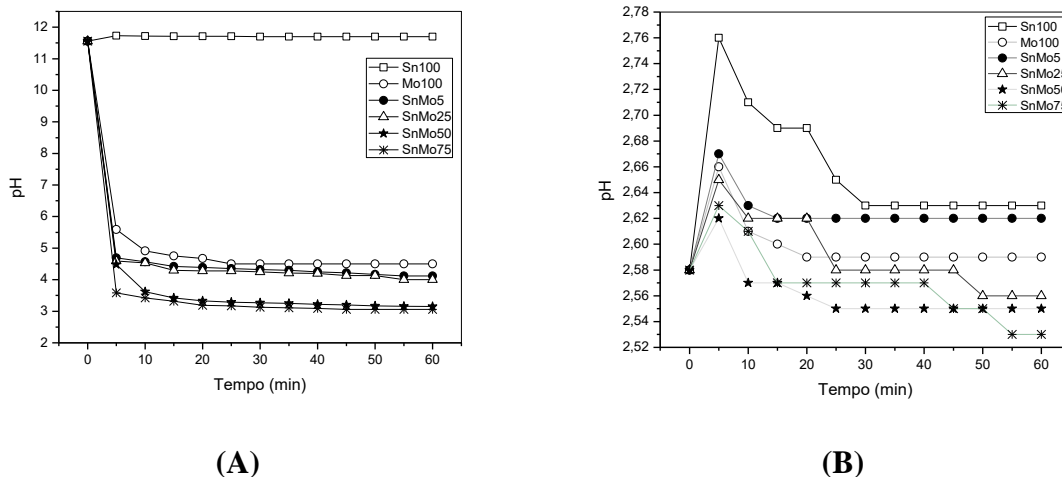
Amostras	Bandgap (eV)
Sn100	3,42
Mo100	2,92
SnMo5	2,96
Sn+Mo5	3,22
SnMo25	2,89
Sn+Mo25	3,10
SnMo50	2,70
Sn+Mo50	2,80
SnMo75	2,68
Sn+Mo75	2,72

5.1.6 Variação do pH em função do tempo

Com o objetivo de verificar a presença de sítios ácidos ou básicos nos sistemas em estudo, foram realizados ensaios em presença de soluções ácida e básica. A Figura 27 A e B, apresenta o comportamento dos catalisadores em ambas as situações.

Na Figura 27 (A) verifica-se que, em meio básico utilizando o hidróxido de potássio em solução de 0,05 mol/l, o catalisador Sn100 apresentou pouca variação de pH, sugerindo a existência de poucos sítios ácidos de Lewis ou Bronsted (GOUVÊA, 2001). Para o Mo100, foi observada uma notória mudança no meio reacional, com grande consumo da solução básica, indicando a existência de sítios ácidos. Após 25 min, não houve alterações do pH para esse material. Para todos os óxidos mistos SnMo5, 25, 50 e 75 ocorreu um grande consumo da solução básica, observado com a diminuição evidente do pH. Tal consumo aumenta à medida que a concentração de óxido de molibdênio é aumentada, para os sistemas catalíticos impregnados, sugerindo uma maior presença de sítios ácidos (GOUVÊA, 2001; CORRO et al., 2014).

Figura 27. Evolução do pH em função do tempo para Sn100, Mo100 e Sn Mo5, 25, 50 e 75% em (A) meio básico (KOH) e (B) meio ácido (HCl).



A Figura 27 (B) apresenta os resultados quando foi utilizado o ácido clorídrico em solução de 0,05 mol/l.

Curiosamente, para o catalisador Sn100 houve um leve consumo da solução, indicando que esse catalisador pode apresentar sítios básicos em sua estrutura. Para o sistema Mo100, o meio foi pouco alterado, contudo é possível identificar uma variação leve, constatando a presença de poucos sítios básicos. O catalisador SnMo5, apresentou um perfil semelhante ao Sn100, e isso pode ser atribuído à pequena proporção de óxido de molibdênio impregnado. Por outro lado, para os óxidos SnMo25, 50 e 75 foi possível observar pouca alteração no meio, devido à presença de poucos sítios básicos na estrutura do catalisador.

Diante desses resultados fica evidente que os óxidos mistos apresentam uma quantidade elevada de sítios ácidos e poucos sítios básicos são observados, corroborando com o que é reportado pela literatura que afirma que esses óxidos são considerados sistemas superácidos (DE ALMEIDA et al., 2014).

Para compreender melhor as espécies de sítios ácidos que estão presentes na estrutura desses óxidos, foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho médio utilizando a piridina como molécula sonda.

5.1.7 FTIR de piridina

A espectroscopia IV utilizando a piridina como molécula sonda é considerada uma técnica muito sensível para caracterização da natureza e da concentração de sítios ácidos (BRUNNER, 1997). A piridina interage com os sítios de Lewis e/ou Bronsted gerando sinais específicos, que podem ser correlacionados com a natureza dos sítios.

A Figura 28A representa a coordenação da piridina, uma base de Lewis, aos centros ácidos de Lewis. A formação do íon piridínio ocorre pela interação da piridina com os sítios ácidos de Bronsted (Figura 28B).

Figura 28. Espécies formadas pela interação da molécula de piridina com os sítios ácidos de Lewis (A) e de Bronsted (B)



Fonte: ZAQUI et al., 2001.

Nos espectros na região do infravermelho, quando a piridina é empregada, as bandas de absorção com máximo entre 1442 e 1488 cm^{-1} , 1575 e 1589 cm^{-1} e 1600 e 1620 cm^{-1} são relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e àquelas entre 1537 e 1565 cm^{-1} e em 1635 cm^{-1} a sítios ácidos de Bronsted (NODA et al., 2003; NODA et al., 2005). Além dessas absorções, podem ocorrer sobreposições de sítios ácidos de Lewis e Bronsted, que são observadas em cerca de 1487 cm^{-1} (CORMA et al., 1995; NODA et al., 2003; NODA et al., 2005).

A Figura 29 apresenta os espectros obtidos no infravermelho médio utilizando a piridina como molécula sonda e, cabe lembrar, que as intensidades das bandas de absorção podem ser comparadas, conforme descrito na metodologia. A Tabela 5 apresenta as bandas observadas para os catalisadores empregados, acompanhados das letras **i** e **f**, indicando quando a banda é intensa ou fraca, respectivamente.

Tabela 5. Frequências de infravermelho para piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis e Bronsted, para os catalisadores estudados.

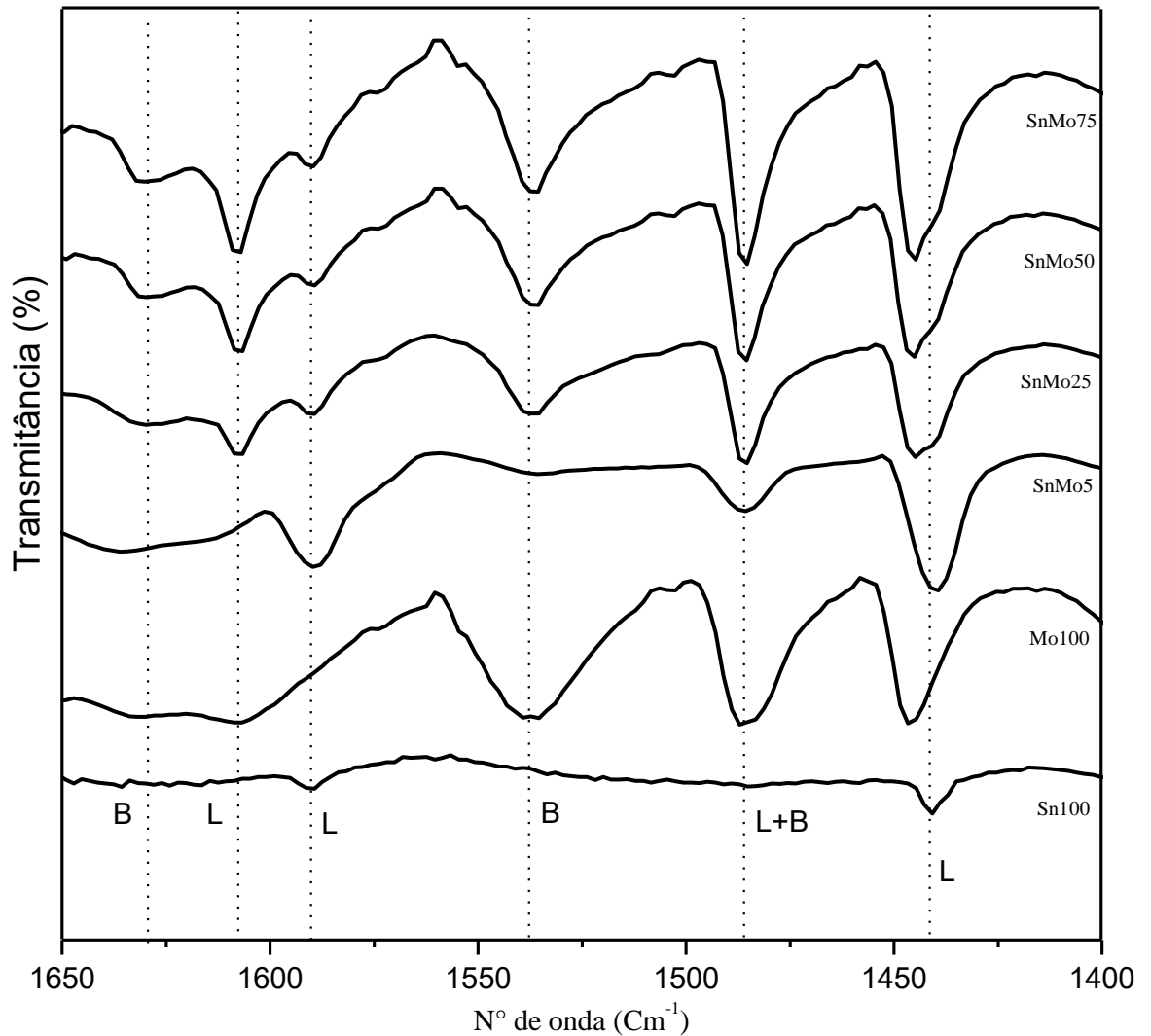
Catalisadores	Absorções (cm ⁻¹)		
	Piridina coordenada (sítios ácidos de Lewis)	Íon piridínio (sítios ácidos de Bronsted)	Sobreposições Lewis e Bronsted
Sn100	1442 (f) e 1589 (f)	-	-
Mo100	1446(i) e 1607(f)	1539(i) e 1632(f)	1487(i)
SnMo5	1438(i) e 1588(f)	1537(f) e 1635(f)	1485(f)
SnMo25	1446(i) e 1607(i)	1539(i) e 1635(f)	1487(i)
SnMo50	1446(i), 1588(f) e 1607(i)	1539(i) e 1635(f)	1487(i)
SnMo75	1446(i) e 1607(i)	1537(i) e 1635(f)	1487(i)

Obs.: as bandas de absorção intensas são notificadas com (i) e as fracas com (f).

Em relação aos sítios ácidos de Lewis, o Sn100 apresentou intensidades fracas, e no caso dos sistemas Mo100, SnMo5 e SnMo50 foram identificados sinais intensos e fracos. Para os óxidos mistos (SnMo25 e SnMo75) foram observados somente sinais intensos, indicando altas concentrações em sítios ácidos de Lewis.

Já para os sítios ácidos de Bronsted foram detectados sinais fracos ou intensos para todos os sistemas estudados. Nas sobreposições de ambos os sítios foram observados sinais intensos.

Figura 29. FTIR de piridina para os catalisadores Sn100, Mo100, (MoSn) de 5, 25, 50 e 75%.



Na Figura 30 são apresentados os espectros de absorções de piridina, a temperatura ambiente e com gradiente de temperatura a 100, 200 e 300 °C, monitorados por FTIR, para avaliação da concentração e força dos sítios. As distribuições da força dos sítios podem variar entre 150 a 500 °C. Quando a piridina é quimissorvida nos sítios ácidos, essa interação pode ser classificada como forte e é rompida em temperaturas acima de 300 °C. As interações moderadas são rompidas na faixa de 200 a 300 °C, e no caso das fracas em temperaturas menores que 200 °C (PEREGO et al., 1999; ZAQUI et al., 2001).

De acordo com os resultados obtidos, é possível afirmar que em todos os sistemas foram observadas ligações fracas e moderadas. Não foram observadas ligações fortes, pois toda piridina a 300 °C foi completamente eliminada.

Para o Sn100 só foram detectados sinais de sítios ácidos de Lewis de pouca intensidade, indicando que esse material não exhibe acidez significativa, conforme já havia sido observado nos testes envolvendo a variação de pH em presença de soluções ácida e básica (Figura 27).

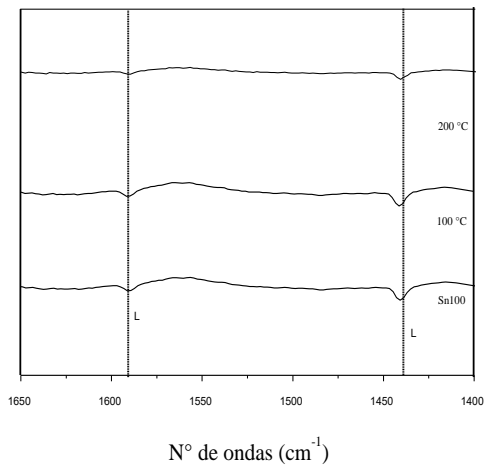
Já no caso do Mo100, foram observadas ligações relativas aos sítios ácidos de Lewis e Bronsted. A temperatura ambiente os sítios de Lewis apresentam concentrações mais elevadas quando comparada aos sítios de Bronsted. Quando a piridina adsorvida é exposta ao gradiente de temperatura, os resultados apontam que os sítios ácidos de Bronsted apresentam ligações fracas numa concentração maior quando comparado aos sítios de Lewis. Para as ligações moderadas valores semelhantes foram observados para ambos os sítios.

Para todos os óxidos mistos, a temperatura ambiente a concentração dos sítios ácidos de Lewis foi superior em comparação aos sítios ácidos de Bronsted. No caso do SnMo5 foram observados apenas sítios ácidos de Lewis, perfil similar ao Sn100. Para os demais sistemas com maiores teores de molibdênio, foi observado que as forças dos sítios foram similares para ambos os sítios ácidos.

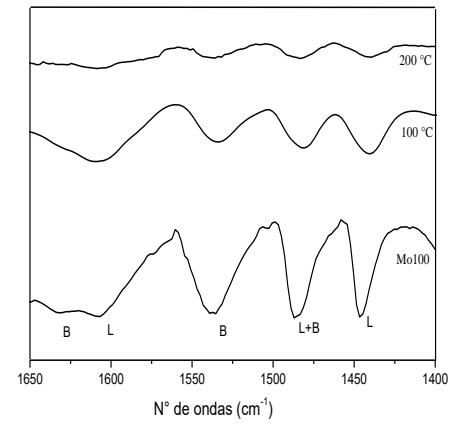
Pelos espectros obtidos foi possível calcular a força ácida, com o auxílio da equação 2, na qual D = diâmetro da pastilha (cm), w = massa da amostra (g), $A_{B,L}$ = integração das áreas das bandas características de Lewis e Bronsted que corresponde as faixa de 1435-1445 cm^{-1} e 1580-1588 cm^{-1} respectivamente, $E_{B,L}$ = 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 = $2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (CALLABERO, 2000).

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

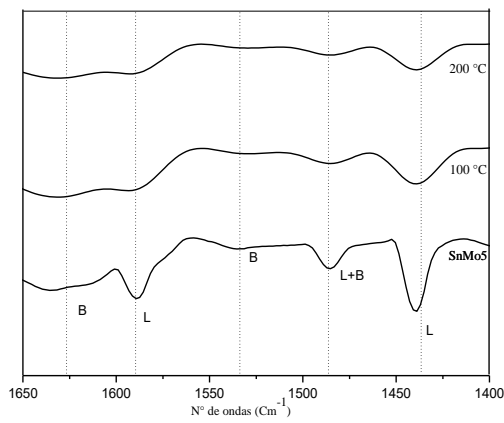
Figura 30. FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os catalisadores Sn100 (A), Mo100 (B), SnMo5 (C), SnMo25 (D), SnMo50 (E) e SnMo75 (F).



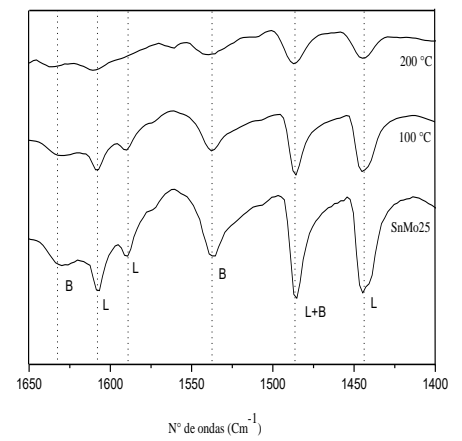
(A)



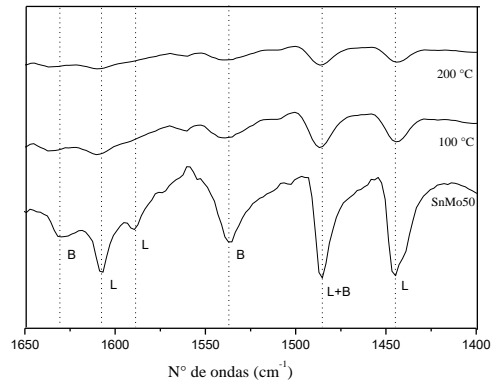
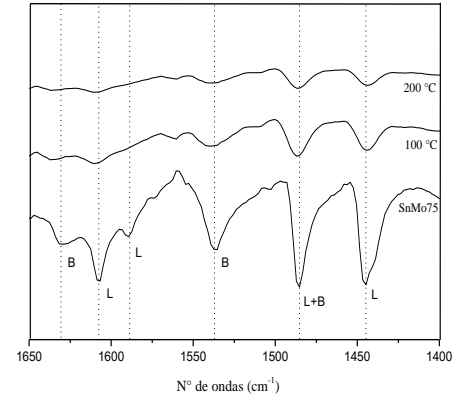
(B)



(C)

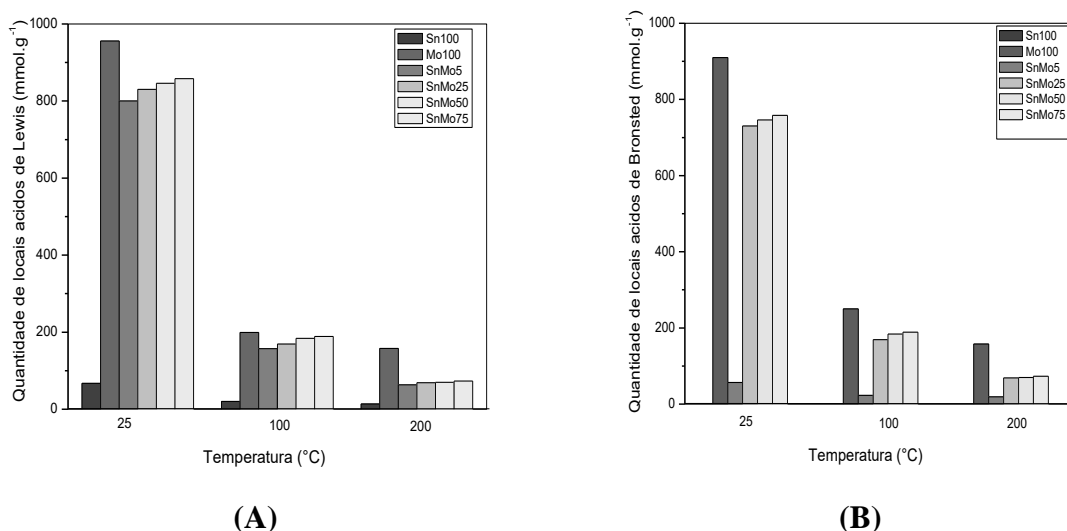


(D)

**(E)****(F)**

Pelos resultados obtidos para a concentração e força ácida, Figuras 31 (A) e 31 (B), é possível concluir que o teor de molibdênio modifica a acidez do material, para os óxidos mistos. Claramente, ocorre um aumento da concentração ácida de Lewis à medida que se aumenta o teor de Mo100. Em relação à força ácida, os resultados mostraram que os sítios ácidos de Lewis podem ser representados pela seguinte ordem de forma crescente: Sn100<SnMo5<SnMo25<SnMo50<SnMo75<Mo100. Já para os sítios ácidos de Bronsted foi observada a seguinte ordem crescente de força ácida: SnMo5<SnMo25<SnMo50<SnMo75<Mo100.

Figura 31. (A) Quantidade de locais ácidos de Lewis e (B) Quantidade de locais ácidos de Bronsted, cálculos realizados através dos espectros de absorção no infravermelho médio com adsorção de piridina como molécula sonda com gradiente de temperatura para os catalisadores: Sn100, Mo100, SnMo5, 25, 50 e 75%.



5.1.8 Análises de Fisissorção

Os valores das áreas superficiais calculados pelo método BET encontram-se descritos na Tabela 6. Todos os catalisadores estudados apresentaram baixa área superficial. Para os óxidos mistos é sugerido que a calcinação e a adição de outro óxido tenham provocado à contração da rede do óxido de estanho, resultando em sólidos de menor área superficial. A área

superficial para os sistemas impregnados vai diminuindo gradativamente com o aumento da concentração do óxido de molibdênio (GOUVÊA, 2001).

Tabela 6. Área superficial BET dos sistemas catalíticos.

Amostras	Área Superficial (BET) (n/m³)
Sn	12,5
Mo	4,5
SnMo5	10,6
SnMo25	9,4
SnMo50	6,1
SnMo75	5,1

Todas as técnicas de caracterização foram fundamentais para a elucidação das estruturas e das características ácidas/básicas dos materiais estudados. A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que a espectroscopia no infravermelho médio permitiu distinguir os modos vibracionais referentes aos óxidos. Para a determinação das diferentes fases e modos de coordenação, presentes nos materiais, foram utilizadas a espectroscopia Raman e a difração de Raio-x, pelas quais comprovou-se a efetividade da síntese, pois os defeitos detectados nas redes dos óxidos mistos são característicos dos materiais que sofreram modificações estruturais. Os espectros obtidos na região do UV-vis permitiram observar uma redução do *bandgap*, devido à diminuição da resistência dos materiais.

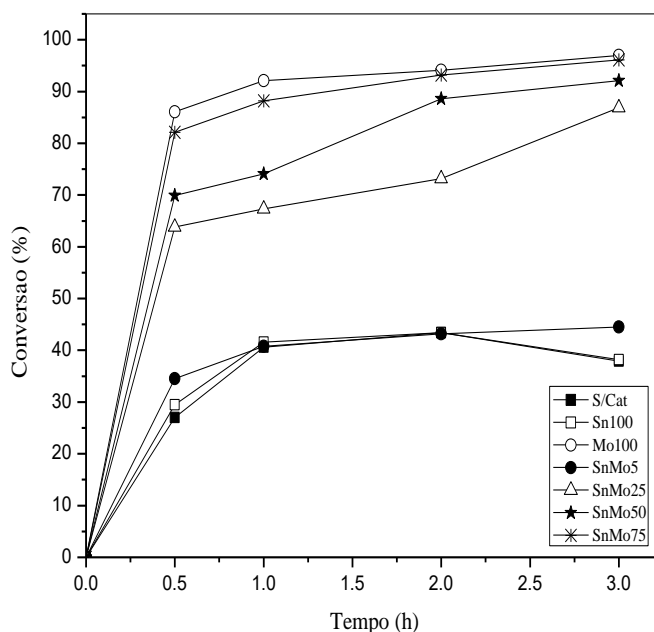
Em relação às características ácidas/básicas, foi monitorada a variação do pH em função do tempo, que comprovou que os óxidos mistos apresentaram concentrações expressivas de sítios ácidos e baixas concentrações de sítios básicos. Corroborando com esses dados, foi utilizada a piridina como molécula sonda e as interações piridina-materiais foram monitoradas por FTIR, com gradiente de temperatura, e notou-se que os materiais impregnados apresentavam uma alta diversidade de sítios ácidos (Lewis e Bronsted), de intensidade fraca a moderada. A substituição de Sn⁺⁴ por Mo⁺⁶, que provoca contração da rede, foi confirmada pela determinação da área superficial dos materiais, empregando o método de fisisorção de N₂.

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Conversão da frutose a 150 °C.

A conversão da frutose foi investigada, em presença dos sistemas catalíticos descritos, nas temperaturas de 150 e 190 °C e em quatro tempos reacionais. Esse trabalho visa ampliar as discussões em torno dos óxidos mistos, em condições previamente estabelecidas pelo nosso grupo de pesquisa (DOS SANTOS et al., 2015). A Figura 32 apresenta a conversão da frutose a 150°C, para os sistemas estudados.

Figura 32. Conversões da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100, SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente).



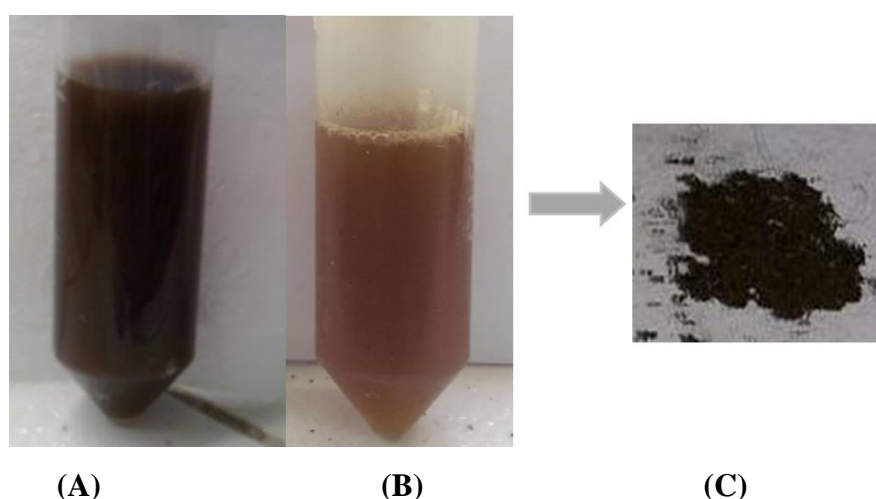
Para a reação conduzida sem catalisador e na presença de Sn100, observa-se perfis cinéticos similares, com baixa atividade.

O emprego do SnMo5 conduziu a resultados similares aos observados no caso do Sn100 e isso pode ser atribuído à baixa concentração do óxido de molibdênio impregnada. Já no caso dos catalisadores SnMo25, SnMo50 e SnMo75, maiores conversões são observadas e

proporcionais à quantidade de Mo100 impregnado, indicando que a impregnação se mostra uma estratégia adequada para o aumento de acidez do Sn100.

As reações realizadas em presença do Mo100 apresentaram excelente resultado em termos de frutose convertida, porém observa-se uma grande formação de materiais insolúveis de cor marrom escuro (Figura 33), que podem ser constituídos por huminas. A formação de material insolúvel é indesejada nesse tipo de reação, pois há consumo de substrato e menor rendimento aos produtos desejados (GOMES et al., 2015; TSILOMELEKIS et al., 2016).

Figura 33. Aspecto visual das reações de conversão da frutose empregando o Mo100 a 150 °C, após 2 h de reação: (A) alíquota da reação sem filtração, (B) após filtração e (C) material recuperado após filtração.



Fonte: Autor, 2017.

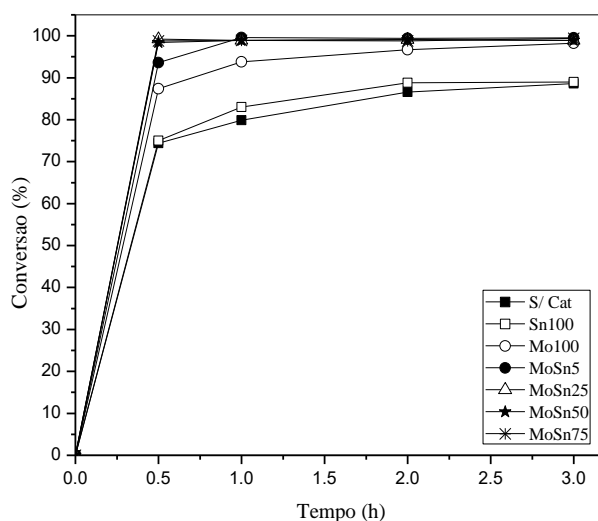
Na Figura 33 é possível observar, para uma reação de 2 h de conversão da frutose empregando o Mo100 a 150 °C, o aspecto antes da filtração, após filtração e o material sólido recuperado após filtração.

5.2.2 Conversão da frutose a 190 °C.

Como já mencionado na literatura, a temperatura tem grande influência na conversão da frutose (Dos Santos et al., 2015). Nesse estudo, corroborando tal tendência, observou-se que o aumento da temperatura resultou numa maior conversão (DOS SANTOS, et. al 2015).

Esses dados estão apresentados na Figura 34, e novamente foi observado que no caso das reações realizadas na presença de Sn100 e sem catalisador, conversões similares foram atingidas, alcançando cerca de 85% no tempo reacional de três horas. As reações conduzidas com a utilização do SnMo5, 25, 50 e 75 apresentaram conversão total, já no tempo reacional de uma hora. No caso do SnMo5, conversões de 93,6; 99,6; 99,4 e 99,5% foram observadas, nos tempos reacionais de 0,5; 1; 2 e 3 horas, respectivamente.

Figura 34. Conversões da frutose a 190 °C empregando Sn, Mo, SnMo (5, 25, 50 e 75% respectivamente).



O Mo100 apresentou uma atividade inferior aos óxidos mistos, resultando em conversões de 87,4, 93,8, 96,7 e 98,2 % nos quatro tempos reacionais. Essa diferença pode ser explicada pela maior presença de sítios de Lewis para os óxidos mistos, conforme demonstrado pelas análises de espectroscopia de infravermelho médio utilizando a piridina como molécula sonda (Figura 29).

Com esses resultados verificou-se que a conversão da frutose está positivamente relacionada à concentração de sítios ácidos nos catalisadores, como é mostrado na Figura 31.

Catalisadores óxidos para conversão da biomassa vêm sendo bastante explorados. Mais recentemente, Guo e colaboradores utilizaram uma série de óxidos mesoporosos de nióbio e tungstênio (Nb-W) para conversão da glicose em frutose e em seguida em HMF, e demonstraram que a quantidade e diversidade de sítios são fatores primordiais que promovem a transformação dessa biomassa em produtos de interesse industrial (GUO et al., 2017).

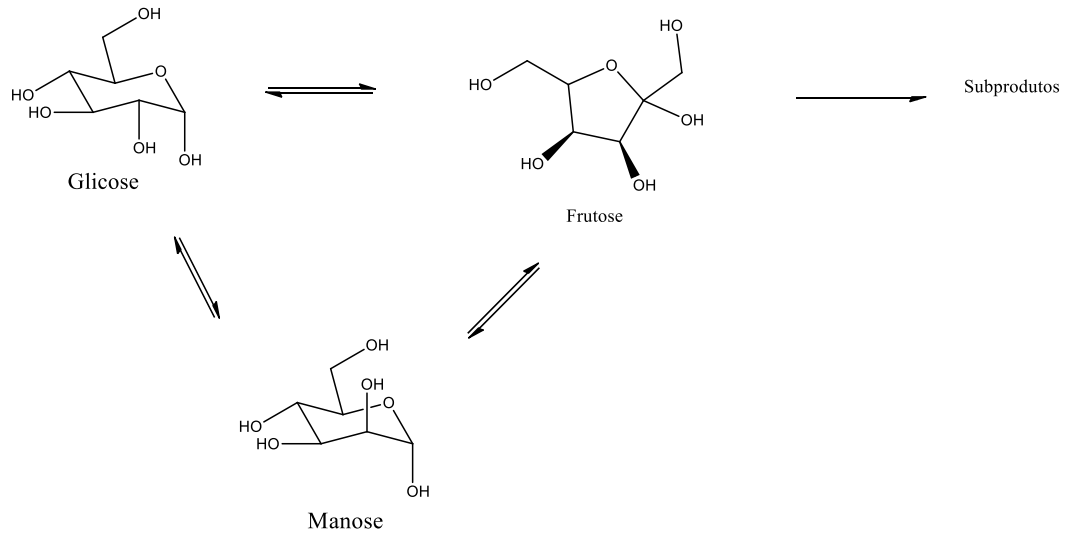
Nesse cenário, é bem reportada na literatura, que aos catalisadores heterogêneos são atribuídas inúmeras vantagens em comparação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de separação do meio reacional, a possibilidade do reuso desses materiais e por fim a ausência de corrosão dos equipamentos na indústria, com redução do custo final do produto (MOREAU et al., 2000).

5.2 Produtos quantificados na conversão da frutose

Com o intuito de facilitar a compreensão das diversas reações que ocorrem no meio reacional e os seus respectivos produtos, para isso foram consideradas cinco rotas principais como foi mencionado na revisão bibliográfica. Concomitantemente à formação dos produtos solúveis de interesse, são gerados também produtos insolúveis, provavelmente constituídos por huminas. Essas são subprodutos da reidratação da frutose e polimerização do HMF e/ou frutose. Tsilomelekis et al., 2015 mencionou em suas pesquisas que a estrutura da matéria-prima, as concentrações de reagentes, temperatura e tempo, influenciam na quantidade e estrutura das huminas formadas (TSILOMELEKIS et al., 2016).

Inicialmente a frutose pode se isomerizar e converter-se à glicose, ou vice-versa, o que explica o aparecimento de traços de glicose nos produtos formados (MOLINER et al., 2010). Para fins práticos essa transformação será denominada **Rota 1** (Figura 35).

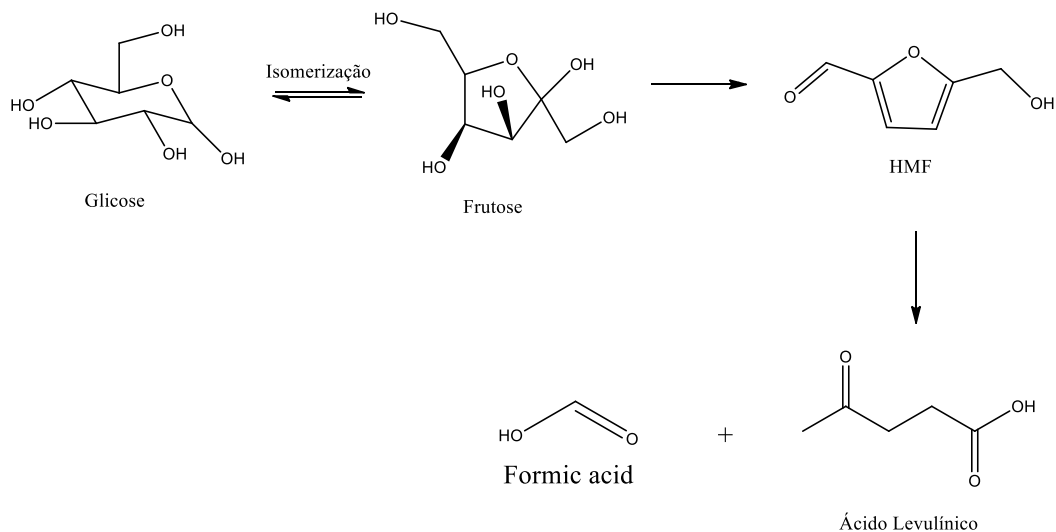
Figura 35. Esquema de isomerização da glicose em frutose e/ou vice-versa.



Fonte: Adaptada de MOLINER et al., 2010.

A segunda rota (Rota 2) é relacionada à desidratação e reidratação do 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Figura 36). Durante o processo de desidratação da frutose ocorre a perda consecutiva de três moléculas de água, com formação de HMF. Esse último, por reidratação, dá origem aos ácidos levulínico e fórmico (TAO et al., 2011).

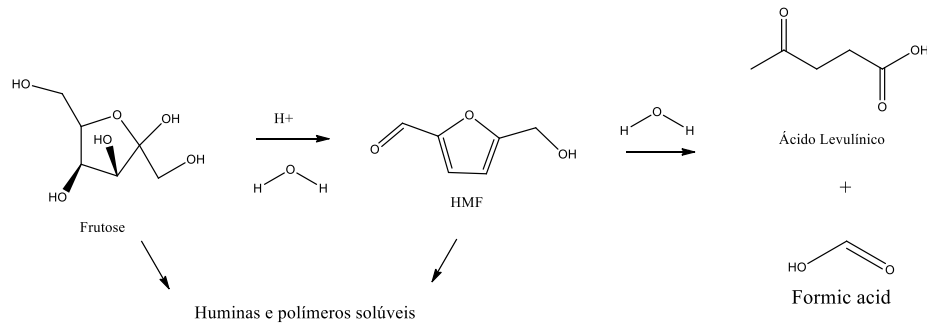
Figura 36 (Rota 2). Reação de desidratação da frutose: formação do HMF e consequentemente a hidratação do HMF: formação do ácido levulínico e fórmico.



Fonte: Adaptada de TAO et al., 2011.

A terceira rota (Rota 3) está associada à transformação lateral indesejada que é a polimerização da frutose e/ou HMF levando a formação de huminas, que são produtos insolúveis. Por essa rota os ácidos levulínico e fórmico podem ser formados.

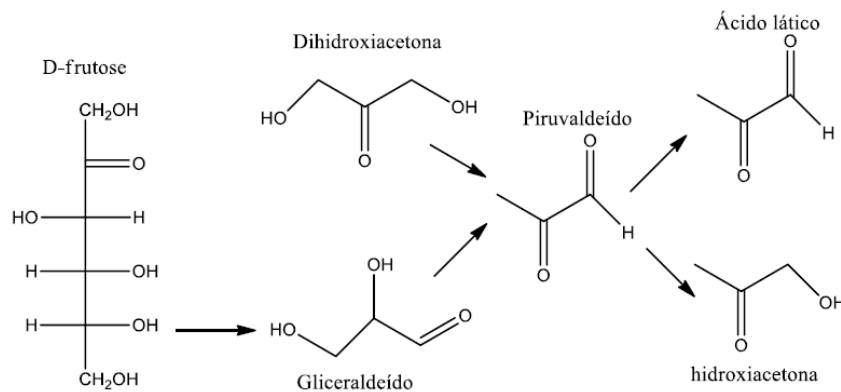
Figura 37 (Rota 3): Esquema de formação da humina a partir do HMF.



Fonte: Adaptada de GOMES, et. al 2015.

Em alguns estudos é mencionado que a frutose pode sofrer essa quebra numa única região formando a di-hidroxiacetona (DHA) e o gliceraldeído (GL) como está representado no esquema a seguir (**Rota 4**).

Figura 38 (Rota 4) Esquema de formação do gliceraldeído (GL) e dihidroxiacetona (DHA)



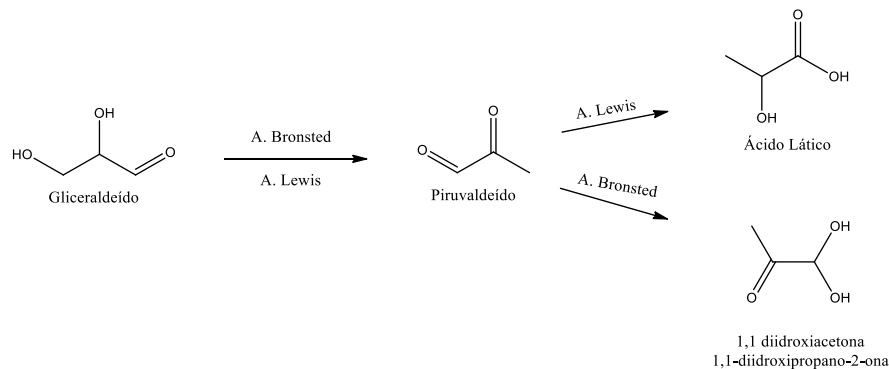
Fonte: Adaptada MOLLER et al., 2012.

A partir do gliceraldeído (GL) é possível formar o piruvaldeído (PIR) gerando a Rota 4 que proporciona a formação do ácido láctico (AL), que é derivado da reação retro-aldólica.

O mecanismo de condensação retro-aldol, consiste na clivagem da frutose nas ligações C-C, originando duas moléculas de carboidratos menores.

Sabe-se que as propriedades ácido-básica dos catalisadores promovem o direcionamento da rota. Nesse contexto, De Clippel et al (2012) criaram um esquema de reação que em suposição os ácidos de Lewis favoreciam a formação do ácido láctico a partir do piruváldeído e os ácidos de Bronted promovem a formação do 1,1-diidroxiacetona, conforme Figura 39.

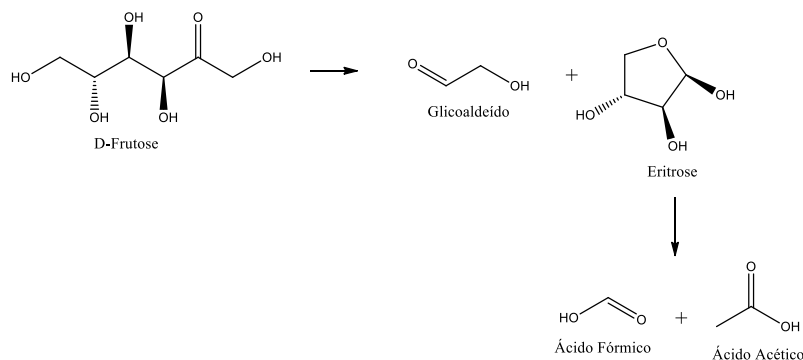
Figura 39 Esquema de formação do ácido láctico empregando sítios de Lewis ou Bronsted.



Fonte: Adaptada DE CLIPPEL, 2012.

E por fim a (Rota 5), apresentada na Figura 40, em que através da reação retro-aldólica, a frutose é clivada para formação do glicolaldeído e eritrose. Essa última é clivada para produção do ácido fórmico e ácido acético.

Figura 40 (Rota 5) Esquema de formação do ácido acético e ácido fórmico.



Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012.

A seguir serão apresentados os dados referentes aos produtos detectados na conversão da frutose nas duas temperaturas empregadas.

5.3.1 Produtos quantificados na conversão da frutose a 150 °C.

Os produtos detectados foram glicose (G), 5-Hidroxiacetilfurfural (HMF), ácido levulínico (ALE), ácido fórmico (AF), gliceraldeído (GL), dihidroxiacetona (DHA), piruvaldeído (PIR), ácido lático (AL) e ácido acético (AA). Além desses produtos, existem outras reações que acontecem paralelamente favorecendo a formação dos subprodutos, tais como a hidratação do HMF e/ou polimerização da frutose ou HMF, levando à formação de huminas.

A Tabela 7 apresenta os rendimentos observados na conversão da frutose a 150 °C e as Figuras 41 e 42 apresentam as seletividades calculadas para os sistemas estudados.

De acordo com a Figura 41, observa-se que na ausência de catalisador houve seletividade para a produção de HMF. Além desses produtos foram identificados glicose, gliceraldeído, piruvaldeído e dihidroxiacetona (DHA) em menores quantidades (Figura 41 A). Quando se utilizou o Sn100, a 150 °C houve alta seletividade a HMF em menores proporções foram identificados glicose, DHA (Figura 41 B). Nesse caso, devido ao baixo número de sítios ácidos, pode-se atribuir a baixa reatividade à presença dos poucos sítios básicos (ver resultados da investigação da presença de acidez ou basicidade e os espectros de infravermelho com piridina, nas Figuras 27 e 28).

No caso do emprego do Mo100 foram identificados glicose (G), 5-Hidroxiacetilfurfural (HMF), ácido levulínico (ALE), gliceraldeído (GL), piruvaldeído (PIR), ácido acético (AA) e dihidroxiacetona (DHA). Foi observada uma seletividade importante para glicose, e isso pode ser explicado pela presença predominante de sítios ácidos (MOLINER et al., 2010) na estrutura desse catalisador. Além disso, tais sítios contribuem para a formação de uma gama maior de produtos. Segundo a investigação da presença de acidez ou basicidade, conduzida com o auxílio da técnica de pH, visto na Figura 27, pode-se sugerir que esse material possui muitos sítios ácidos e uma parcela muito pequena de sítios básicos. É importante destacar que apesar das

altas conversões da frutose inicial, isso não se reflete no teor total dos produtos que são detectados, o que pode ser explicado pela grande formação de polímeros insolúveis (Figura 33).

Figura 41 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C: (A) ausência de catalisador, (B) Sn100 e (C) Mo100.

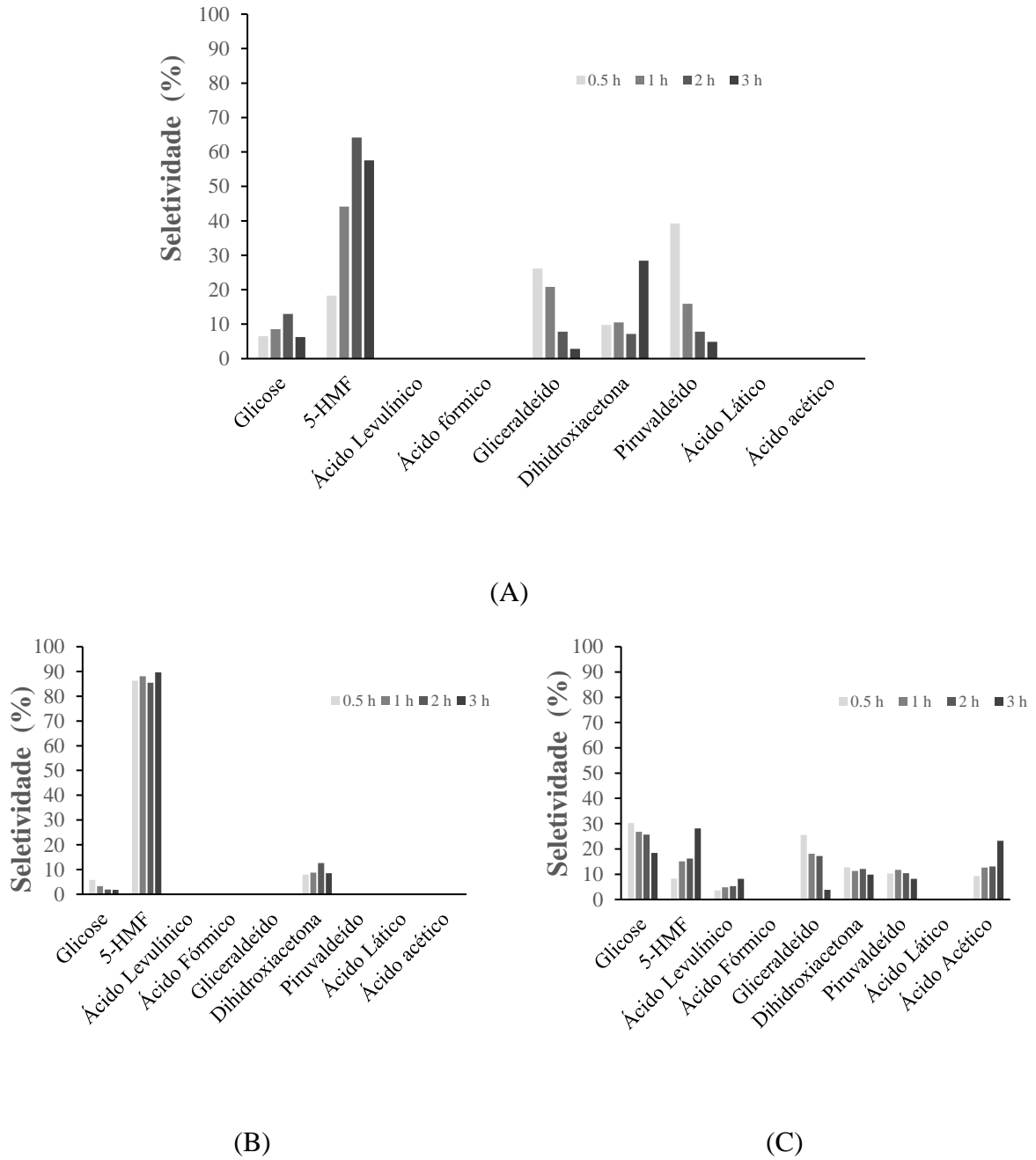
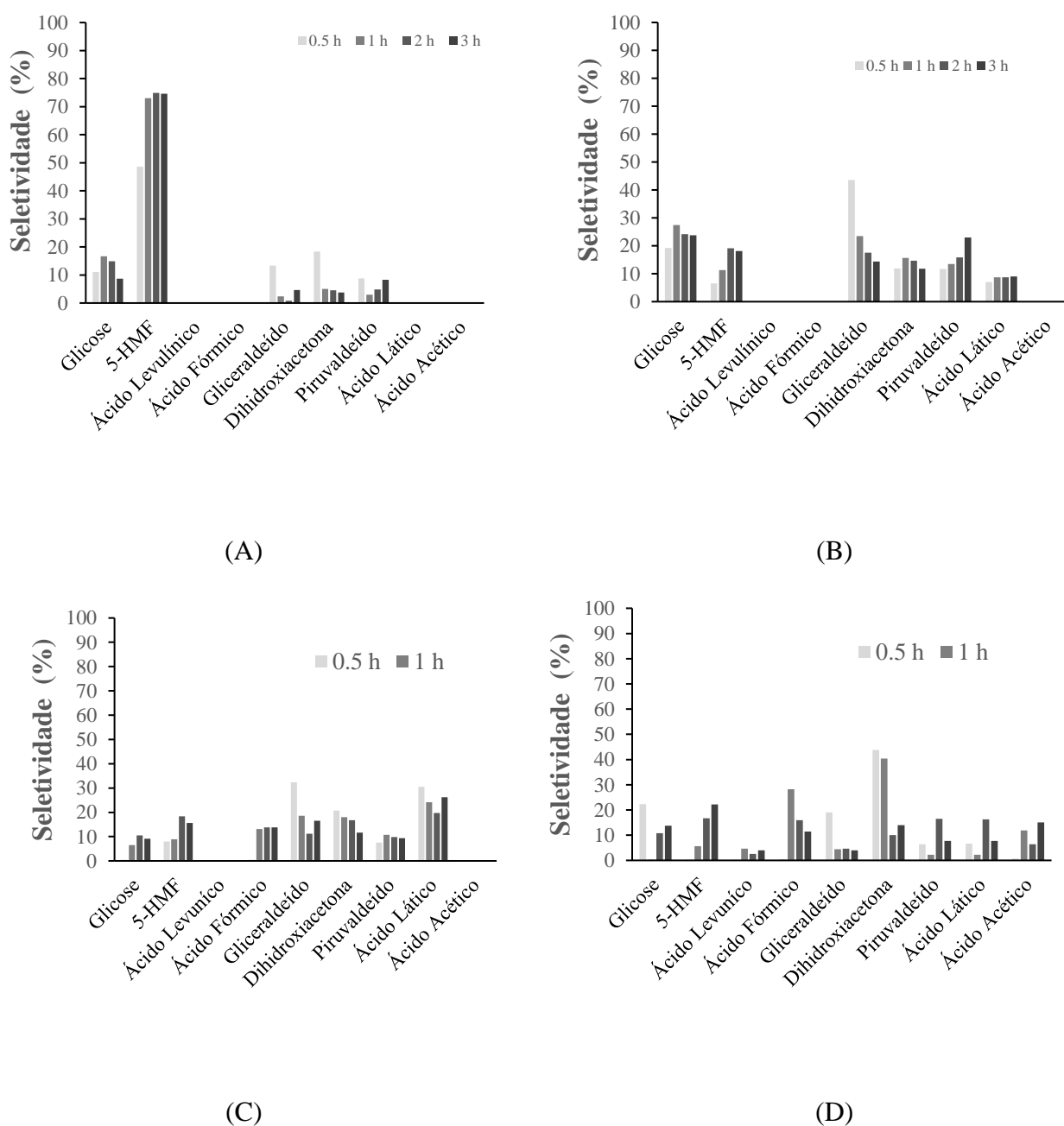


Tabela 7 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C (Rendimento (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão	Total identificados
S/catalisador	0.5	0,5	1,4	nd	nd	2,0	0,75	3,0	nd	nd	27	7,65
	1	0,7	3,6	nd	nd	1,7	0,86	1,3	nd	nd	40,6	8,16
	2	1,5	7,4	nd	nd	0,9	0,83	0,9	nd	nd	43,4	11,53
	3	0,9	8,2	nd	nd	0,4	4,06	0,7	nd	nd	37,9	14,26
Sn100	0.5	0,5	7,4	nd	nd	nd	0,68	nd	nd	nd	29,5	8,58
	1	0,3	8,2	nd	nd	nd	0,81	nd	nd	nd	41,6	9,31
	2	0,2	8,9	nd	nd	nd	1,31	nd	nd	nd	43,4	10,41
	3	nd	10,2	nd	nd	nd	0,97	1,1	nd	nd	38,2	11,37
Mo100	0.5	9,1	2,5	1,1	nd	7,7	3,83	3,1	nd	2,8	86,1	30,13
	1	5,5	3	1	nd	3,7	2,31	2,4	nd	2,6	92,1	20,51
	2	4,9	3,1	1	nd	3,3	2,32	2	nd	2,5	95,5	19,12
	3	3,8	5,8	1,7	nd	0,8	2,04	1,7	nd	4,8	96,1	20,64
MoSn5	0.5	0,5	2,2	nd	nd	0,6	0,83	0,4	nd	nd	34,5	4,53
	1	2,8	12,3	nd	nd	0,4	0,84	0,5	nd	nd	40,8	16,84
	2	3,7	18,6	nd	nd	0,2	1,13	1,2	nd	nd	43,2	24,63
	3	2,4	20,7	nd	nd	1,3	1,04	2,3	nd	nd	44,5	27,44
MoSn25	0.5	4,1	1,4	nd	nd	9,3	2,54	2,5	1,5	nd	63,8	21,34
	1	6,3	2,6	nd	nd	5,4	3,59	3,1	2	nd	67,3	22,99
	2	5,8	4,6	nd	nd	4,2	3,51	3,8	2,1	nd	73,2	24,01
	3	4,8	4,4	nd	nd	1,6	1,95	5,7	1,5	nd	86,9	21,00
MoSn50	0.5	nd	1,7	nd	nd	6,9	4,41	1,6	6,5	nd	69,9	21,31
	1	nd	2,6	nd	3,8	5,4	5,23	3,1	7	nd	74,1	29,03
	2	nd	5,6	nd	4,2	3,4	5,11	3	6	nd	88,6	30,51
	3	nd	7,2	nd	4,7	4,8	2,58	2,7	8,9	nd	95,3	33,98
MoSn75	0.5	nd	0,1	nd	nd	7,7	17,7	2,6	2,7	nd	93,3	40,40
	1	nd	1,8	1,5	9	1,4	12,9	0,7	0,7	3,8	98,6	31,90
	2	nd	6,5	1	6,2	1,8	3,89	6,4	6,3	2,5	97,4	38,79
	3	nd	6,6	1,2	3,4	1,2	4,17	2,3	2,3	4,5	99,8	29,77

De acordo com a Figura 42, observa-se uma mudança de perfil na seletividade à medida que se aumenta o teor de Mo100 impregnado no Sn100. Em primeiro lugar, uma maior gama de produtos é formada, como no caso da utilização do Mo100. Porém, observa-se um aumento no teor de produtos solúveis identificados (Tabela 7), provavelmente devido a menor quantidade de material insolúvel formado.

Figura 42 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo5, (B) SnMo25 e (C) SnMo50 e SnMo75.



Para o SnMo5 as maiores seletividades observadas foram à HMF e, em menores proporções, para glicose, gliceraldeído, DHA e piruvaldeído. Esse sistema teve um perfil semelhante ao obtido para o Sn100 e sem o uso de catalisador, e isso pode ser explicado pela presença de poucos sítios ácidos (Figura 42).

O SnMo25 (Figura 42 (B)) foi seletivo para a produção de HMF, gliceraldeído, piruvaldeído. O gliceraldeído, piruvaldeído e HMF foram os produtos para os quais se observa maiores seletividades: 23,5 % para gliceraldeído, 11,7 % para piruvaldeído e 11,31 % em HMF, no tempo reacional de 1 hora.

No caso do SnMo50 (Figura 42 C), foram observadas altas seletividades em termos de gliceraldeído e ácido láctico. As seletividades em ácido láctico foram 30,5; 24,11; 19,66; 26,19 % em 0,5; 1; 2 e 3 horas, respectivamente. Com o acréscimo do tempo reacional, não houve grande aumento em termos de seletividade. Também foram observadas baixas seletividades à glicose, HMF, ácido fórmico, DHA e piruvaldeído.

Com o emprego do SnMo75 (Figura 42 (D)) houve formação de ampla gama de produtos (glicose, 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, DHA, piruvaldeído, ácido láctico e ácido acético), sem uma seletividade significativa a nenhum deles. Essa tendência pode ser explicada devido a maior proporção de óxido de molibdênio, conduzindo nesse caso, à obtenção de um perfil de produtos semelhantes ao observado para o Mo100 (Figura 40 (C)). Além disso, foi detectada uma grande quantidade de material insolúvel no meio reacional.

5.3.2 Produtos quantificados na conversão da frutose a 190 °C.

A Tabela 8 apresenta os rendimentos observados na conversão da frutose a 190 °C e as Figuras 41 e 42 apresentam as seletividades observadas na conversão da frutose nessa temperatura, para os sistemas estudados.

Tabela 8 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 190 °C (Rendimento (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão	Total identificados
S/catalisador	0,5	0,8	34,5	0,8	2,3	nd	1,54	0,7	0,6	1,2	74,4	42.44
	1	0,7	32,1	1,2	3,7	nd	2.03	0,4	1	2,6	79,9	43.73
	2	0,5	28,5	1,4	12,9	nd	2.99	0,9	1,6	3,3	86,6	52.09
	3	0,6	22,8	1,3	17,3	nd	4.44	1,3	2,5	3,1	88,6	53.34
Sn100	0,5	3,8	10,4	0,3	0,6	nd	0.98	nd	1,8	0,5	75	18.38
	1	10,5	5,8	0,4	2,9	nd	0.89	nd	1,7	4,2	83	26.39
	2	2,9	12,1	1,4	0,8	nd	0.84	nd	0,3	2	88,8	20.34
	3	5,4	20,3	0,4	1,5	nd	3.09	nd	1,9	2,3	89	34.89
Mo100	0,5	0,1	2,1	6,8	2,9	2,3	4.74	0,8	0,5	3	87,4	23.24
	1	1,2	2,3	0,4	2,1	2,6	4.95	0,1	1,1	1,5	93,8	16.25
	2	01	1,1	0,5	1,4	2,1	3.54	0,2	1,3	1,2	96,7	11.44
	3	2,6	1	2,5	1	1,7	3.56	0,5	1,4	0,9	98,2	15.16
MoSn5	0,5	1,2	8,9	1,3	2,9	0,3	1,54	2,1	0,1	2,2	93,6	20.54
	1	1,3	10,7	0,6	0,9	0,8	2,26	0,5	1,2	0,5	99,6	18.76
	2	0,8	7,2	1,1	0,8	2,2	2,05	0,1	1,6	0,9	99,4	16.75
	3	0,1	6,9	1	1,2	1,9	2,13	0,2	3,3	1,8	99,5	18.53
MoSn25	0,5	1	16,9	1,9	7,7	1,9	3.16	0,6	4,9	1,9	99,2	39.96
	1	1,1	15,4	2	8,6	2,3	4.39	1,1	5,9	3,6	98,9	44.39
	2	0,6	13,8	1,5	10,5	2,4	4.49	3,4	3,1	5,2	99,1	44.99
	3	0,2	10,6	1,4	11,8	2,3	2.51	4,1	2,7	5,9	98,9	41.51
MoSn50	0,5	nd	12,4	2,3	8,2	1,3	3,61	2,2	5,5	1,5	98,4	37.01
	1	nd	11,1	2,4	9,5	1,5	4,50	0,6	7,4	3,5	98,9	40.5
	2	nd	6,3	1,7	7,3	1,2	3,83	0,5	7,1	5,1	99,1	32.73
	3	nd	5,3	1,5	9,2	1,5	5,00	0,4	7,5	6,8	98,9	36.2
MoSn75	05	nd	1,8	2,5	7,5	0,9	3.88	1	8	4,8	98,8	30.38
	1	nd	0,9	2,3	5,9	2,2	4.61	0,7	7,6	8,8	98,9	33.01
	2	nd	6,5	1,4	10,3	1	2.95	0,7	8,5	5,7	98,8	37.05
	3	nd	5,4	2,9	12	1,1	4.08	5	1,6	5,9	99,4	37.98

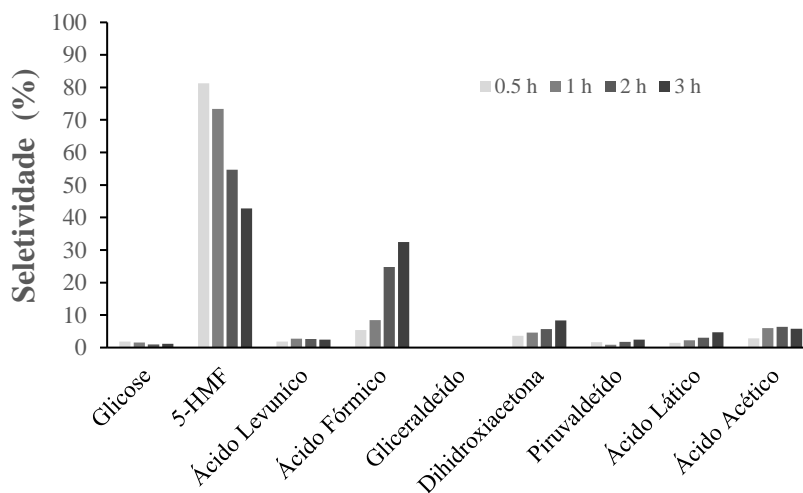
Para todos os sistemas estudados foi observado um número maior de produtos formados, fato característico do incremento da temperatura.

Na ausência de catalisador observa-se alta seletividade para 5-HMF e ácido fórmico. Em menores proporções tem-se a glicose, ácido levulínico, DHA, piruvaldeído, ácido acético e ácido láctico. A seletividade a HMF foi menor quando comparado à temperatura de 150 °C, devido à transformação desses em outros produtos. A atividade na conversão da frutose, na ausência de catalisador, pode ser justificada pelo fato de água estar no estado supercrítico adquirindo portanto, características ácidas e básicas (DOS SANTOS, et.al 2015).

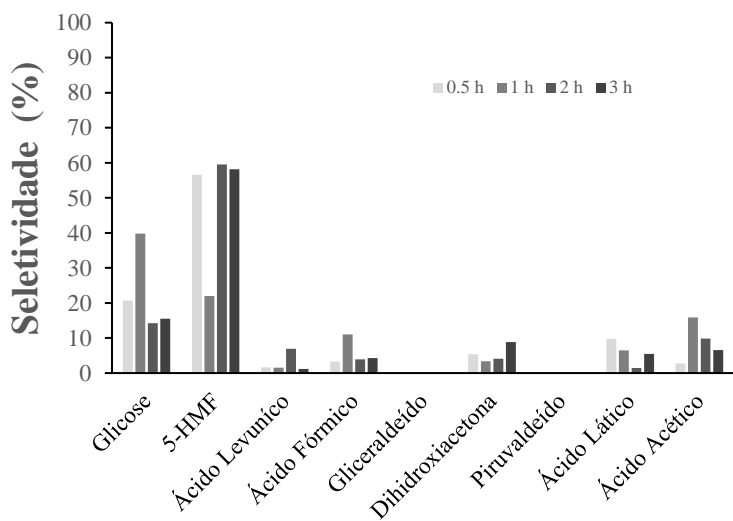
O Sn100 foi seletivo para a produção de glicose e HMF. Foram detectados pequenos teores de ácido levulínico, ácido fórmico, DHA, ácido láctico e ácido acético sugerindo sua transformação em materiais insolúveis.

Para o Mo100 novamente não foi possível observar uma seletividade para um dado produto, e foi observada a presença de glicose, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido acético e dihidroxiacetona (DHA). Com o aumento da temperatura e tempo reacional houve um incremento também da quantidade, de materiais insolúveis formados, devido aos sítios ácidos do Mo100, promovendo o processo de polimerização da frutose e/ou HMF (GOMES et al., 2015; TSILOMELEKIS et al., 2015).

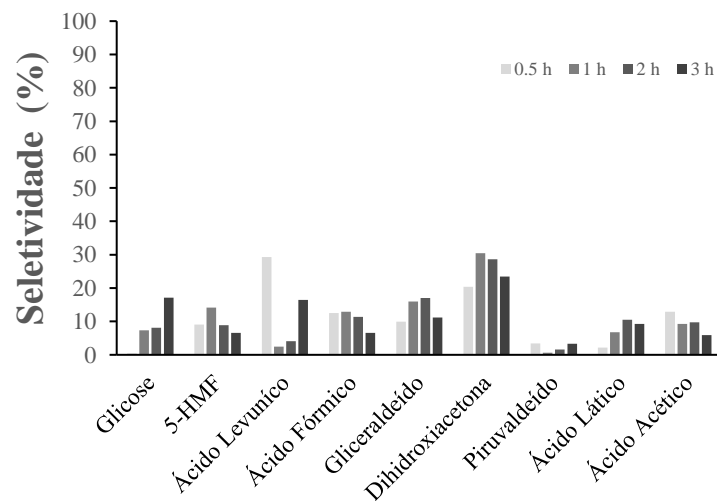
Figura 43 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 190 °C, (A) Ausência de catalisador (B) Sn100 e (C) Mo100.



(A)



(B)



(C)

Para o SnMo5 foi observada alta seletividade a 5-HMF e glicose e menores quantidades de ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido acético e dihidroxiacetona (DHA). Essa seletividade a 5-HMF é explicada ao fato da presença de sítios ácidos, já mencionado para a temperatura de 150 °C.

Com o emprego do SnMo25 foi observada alta seletividade para 5-HMF e ácidos orgânicos. Apesar do incremento da temperatura, não foi possível observar visualmente grande teor de materiais insolúveis. Ao utilizar o SnMo50 e SnMo75, diferente do que foi visto a 150 °C, houve o consumo de toda a glicose formada. As maiores seletividades são observadas para a produção de ácidos orgânicos, com destaque para o ácido láctico com seletividade de 38 % no caso do SnMo75.

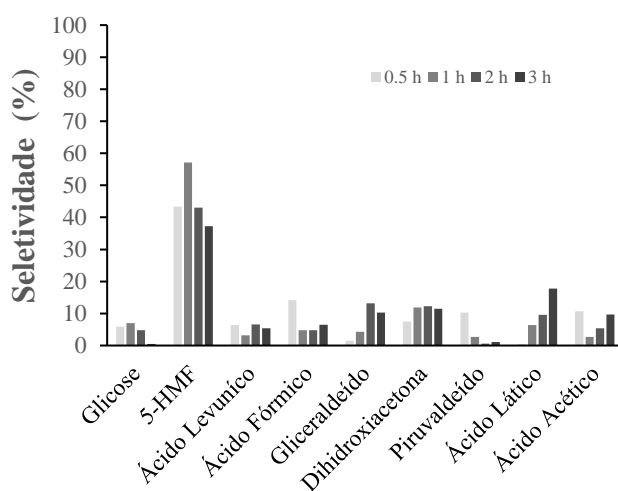
Se levarmos em consideração os dados de área superficial, nota-se que os todos os óxidos apresentaram baixos valores de área, o que poderia constituir uma dificuldade em catálise. Porém, pode-se supor que a maior influência para essa reação são os sítios ácidos presentes.

Os sistemas catalíticos estudados apresentam um número elevado de sítios ácidos e poucos sítios básicos são detectados (ver Figura 27), corroborando com a literatura, que os descreve como catalisadores superácidos (DE ALMEIDA, 2014). A presença dos diferentes sítios ácidos é mostrada na Figura 29.

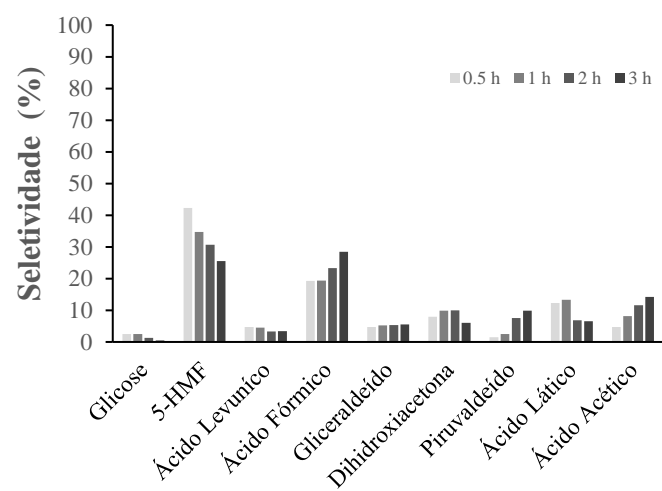
Por exemplo, as maiores seletividades para HMF são observadas sem o emprego de catalisador e com o Sn100 a 150 °C, porém em detrimento de alta conversão. Nessas condições, baixos teores de outros produtos são observados.

O aumento de temperatura (de 150 para 190 °C) associado à presença de sítios ácidos, mesmo que em menor número como no caso do Sn100, conduz à intensificação das reações previstas em todas as rotas já comentadas. É possível observar a formação de HFM, ALE, AF, AL e AA e os produtos intermediários da Rota 3, que são GL e PIR. A mesma observação é válida a 150 °C, porém destacando que um baixo rendimento a esses produtos foi observado.

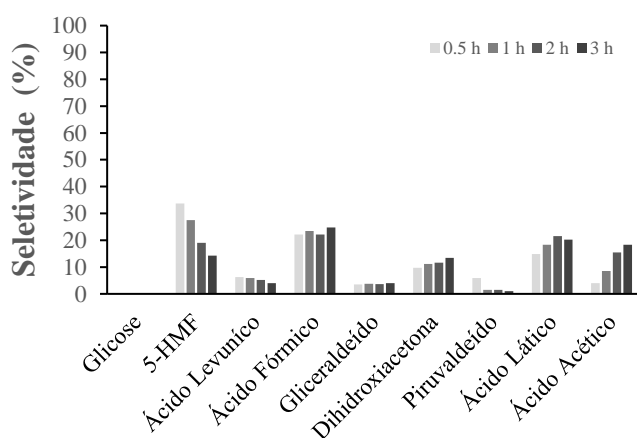
Figura 44 Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose à 190 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo5, (B) SnMo25 e (C) SnMo50 e (D) SnMo75.



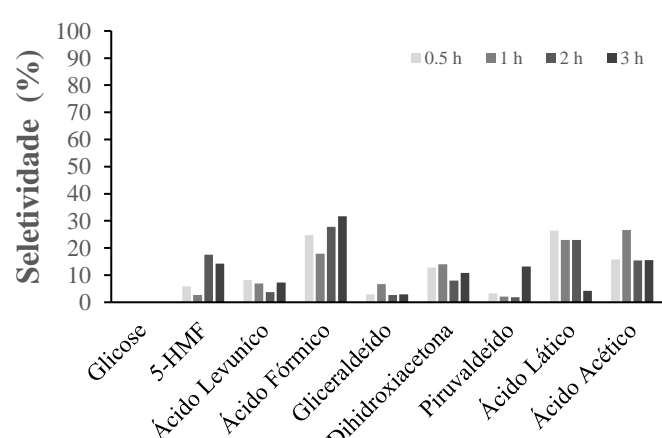
(A)



(B)



(C)



(D)

Em estudos anteriores (DOS SANTOS, et al. 2015) ficou evidenciada a seletividade de complexos de Sn(IV) à formação de ácido láctico a 190 °C. No mesmo estudo foi mostrado que o Sn100 tinha um comportamento análogo àquele exibido pelo catalisador inorgânico H₂SO₄ (DOS SANTOS, et al 2013; DOS SANTOS, et al. 2015). Além disso, é importante analisar a questão envolvendo a formação de material insolúvel.

A Tabela 9 exhibe os resultados das análises de TOC, a fim de determinar o teor de carbono contido na fase aquosa para as reações sem catalisador e para os óxidos, em 190 °C no tempo reacional de 1 hora.

Tabela 9. Resultados de TOC (%) para reações de 1 h a 190 °C.

Amostras	TOC^a (ppm)	Produtos solúveis (%)^b (TOC)	Produtos insolúveis (%)^c (TOC)	Produtos solúveis identificados (HPLC)	Conversão (HPLC) (%)
Sem Cat.	1312	47,8	52,2	43,7	79,9
SnO ₂	1603	58,4	41,6	26,4	83
MoO ₃	943	34,4	65,6	16,2	93,8
SnMo5	1840	67,1	32,9	18,8	99,6
SnMo25	1310	47,8	52,2	44,4	98,9
SnMo50	1050	38,3	61,7	40,5	98,9

^a Determinado na solução filtrada após a reação;

^b Conversão determinada por TOC considerando produtos solúveis, calculada pela proporção dos valores de TOC após a reação e antes da reação (2743 ppm);

^c Conversão determinada por TOC considerando produtos insolúveis (obtidos por subtração de produtos solúveis), calculado por proporção de valores de TOC após a reação e antes da reação (2743 ppm);

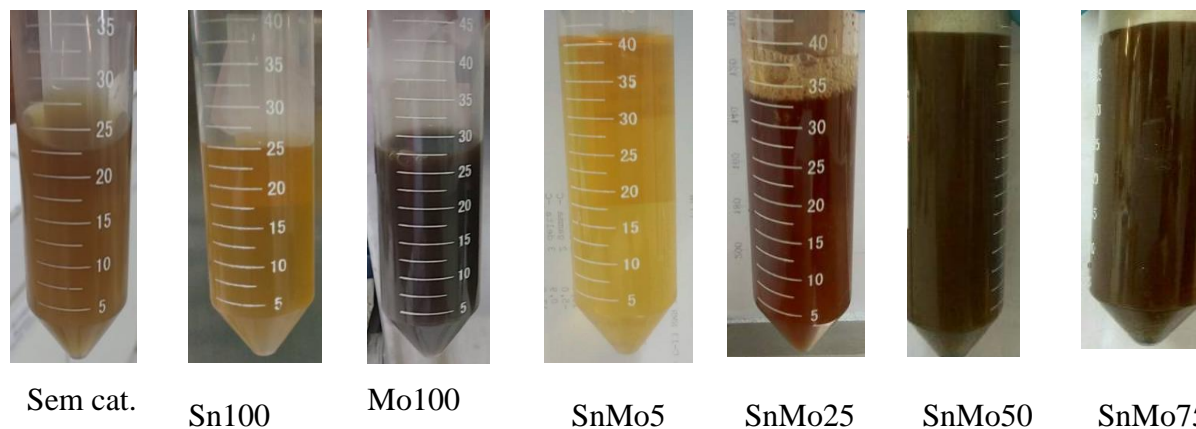
^d Note que, em alguns casos, não foi observada conversão completa por HPLC; nessas condições de reação, uma pequena parte do carbono no filtrado se deve à presença de frutose.

A diferença observada, entre os produtos solúveis identificados por TOC e os solúveis quantificados por HPLC, pode estar associada à presença de oligômeros solúveis, que podem ficar retidos nos filtros de HPLC. Tal diferença é mais acentuada para o óxido de molibdênio e nos óxidos misto com maiores teores de molibdênio (SnMo25 e 50), indicando que nesses casos, maior teor desse material oligomérico solúvel é formado.

Para os óxidos mistos (SnMo25 e 50), óxido de molibdênio e o sistema na ausência de catalisador houve uma elevada produção de materiais insolúveis, fato este que é corroborado pelas análises qualitativas da coloração das amostras (Figura 45).

É importante salientar que a 190 °C, a formação de material solúvel foi mais perceptível que a 150 °C, e na Figura 45 é possível observar as suspensões formadas após 1 hora de reação a 190 °C e respectivas colorações. Imagens obtidas em 3 horas de reação corroboram tal observação (Apêndice C). Na ausência de catalisador e com o emprego do Sn100 observa-se a formação de material insolúvel, porém visualmente numa intensidade menor. É possível também observar uma coloração bastante intensa no caso do Mo100 e nos catalisadores impregnados com maior teor de molibdênio, coerente com a maior quantidade de produtos insolúveis identificados (Tabela 9).

Figura 45. Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas, após 1 h de reação a 190 °C.



Nesse caso o catalisador mais indicado, para a reação de conversão da frutose, seria o SnMo25, que possui os sítios ácidos adequados para as reações envolvidas, com menor formação de insolúveis e com maior seletividade a HMF. Caso se deseje maior seletividade ao ácido láctico, os melhores sistemas catalíticos seriam os SnMo50 e SnMo75, porém com o inconveniente do consumo de substrato com formação de produtos insolúveis indesejados.

5.4 Reações conduzidas em presença de misturas físicas

Foram realizados estudos de conversão da frutose a 150 °C para determinar à influência da impregnação em comparação a mistura física desses catalisadores (Tabela 10).

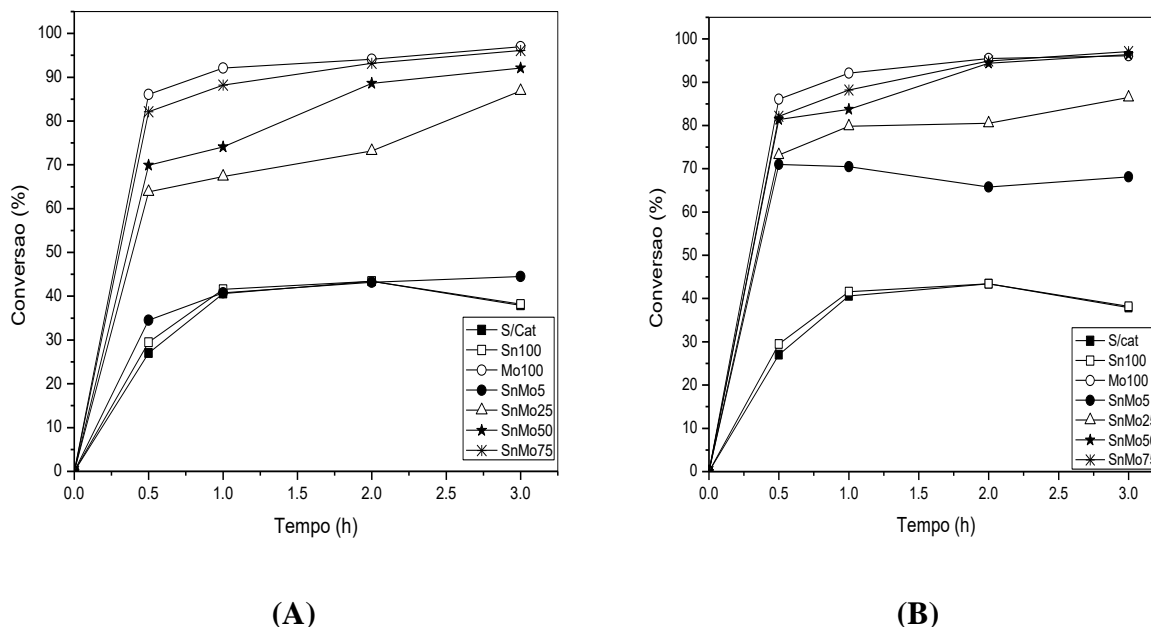
Tabela 10. Conversão da frutose a 150 °C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores impregnados SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente).

Catalisador	Tempo (h)	Impregnado	Mistura
SnMo5	0,5	34,5	71
	1	40,8	70,5
	2	43,2	65,8
	3	44,5	68,1
SnMo25	0,5	63,8	73,2
	1	67,3	79,8
	2	73,2	80,5
	3	86,9	86,5
SnMo50	0,5	69,9	81,4
	1	74,1	83,7
	2	88,6	94,4
	3	92,1	96,4
SnMo75	05	82,1	82,1
	1	88,2	88,2
	2	93,2	94,9
	3	96,1	97,1

A Tabela 10 e Figura 46 apresentam os resultados da conversão da frutose em função do tempo, empregando os catalisadores impregnados Figura 46(A) e em mistura física Figura 46(B). Em ambos os casos maiores tempos reacionais levaram a maiores conversões. Os catalisadores em mistura física obtiveram melhores valores em conversão, esse fato fica evidente quando colocamos em termos de valores de conversão, no tempo reacional de 1 hora para os sistemas impregnados (SnMo5, 25, 50 e 75) alcançaram cerca de 40,8; 67,3; 74,1 e 88,2 % respectivamente. Por outro lado, valores mais elevados foram constatados para os óxidos em mistura física (Sn+Mo5, 25, 50 e 75 %) em sequência foram observados os seguintes resultados em conversão de 70,5; 79,8; 83,7 e 88,2 %. Esses resultados mostram que o emprego dos óxidos em mistura física, leva a um

comportamento semelhante ao óxido de molibdênio puro. Esse fato pode ser corroborado pela espectroscopia de refletância difusa (DRS), que comprovou que os materiais em mistura física apresentam uma menor disponibilidade de elétrons, o que dificulta a passagem dos elétrons da camada de valência para a de condução, sendo observados maiores valores de *bandgap* (Tabela 4).

Figura 46 (A) Conversão da frutose a 150 °C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores impregnados SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente) (B). Conversão da frutose a 150°C empregando Sn100, Mo100 e os catalisadores em mistura física SnMo (5, 25, 50 e 75 % respectivamente).



O sistema impregnado (SnMo5) mostrou-se pouco ativo, resultados semelhantes ao Sn100 são observados, o que pode ser explicado devido à baixa proporção em massa de óxido de molibdênio. Por outro lado, quando é utilizado a mistura física (Sn+Mo5) o perfil mostrou-se

completamente diferente, apontando conversões em cerca de 71 % em apenas uma hora de reação. Tal resultado pode ser atribuído à atuação de forma isolada do óxido de molibdênio.

Apesar dos excelentes resultados do óxido de molibdênio, o grande agravante de sua utilização em forma de mistura física é em relação à formação exacerbada de materiais insolúveis (Tabela 9). Além desses problemas, houve uma redução considerável na quantidade de produtos identificados (Apêndice A), como iremos observar com os gráficos a seguir.

Como mencionado anteriormente, a formação dos produtos pode seguir cinco rotas principais.

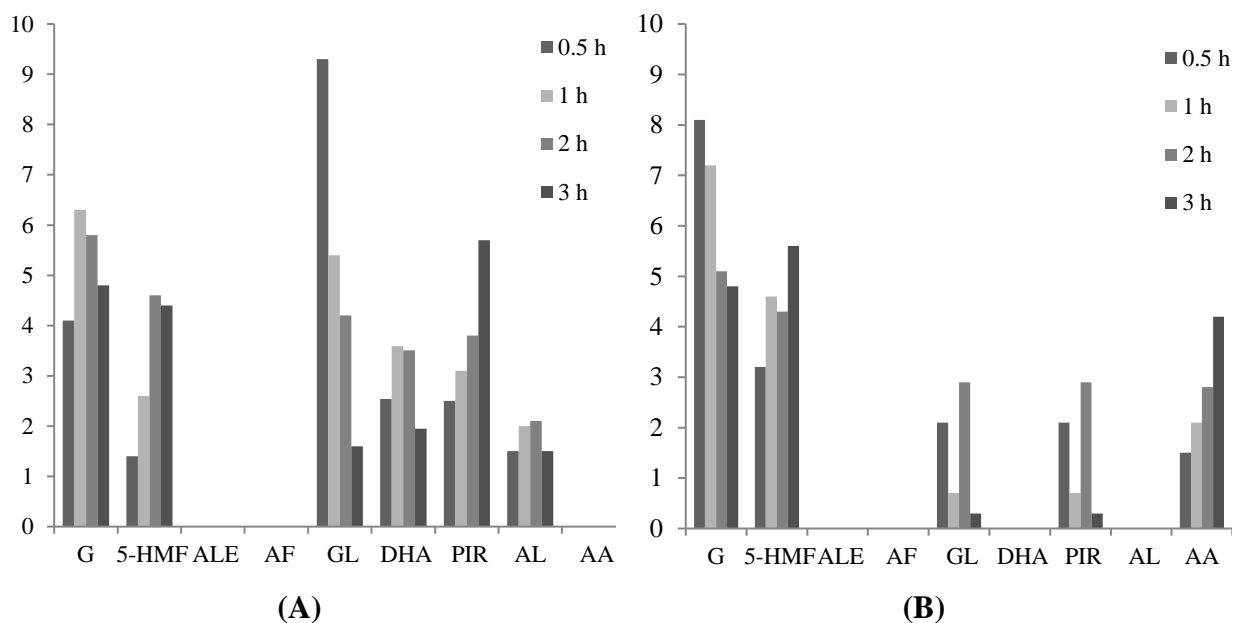
A Tabela 11 apresenta os rendimentos observados na conversão da frutose a 150 °C para os catalisadores impregnados e as respectivas misturas físicas.

Tabela 11 Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os catalisadores impregnados e as respectivas misturas físicas (Rendimento (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão	Total identificados
MoSn5	0.5	0,5	2,2	nd	nd	0,6	0,83	0,4	nd	nd	34,5	4,53
	1	2,8	12,3	nd	nd	0,4	0,84	0,5	nd	nd	40,8	16,84
	2	3,7	18,6	nd	nd	0,2	1,13	1,2	nd	nd	43,2	24,63
	3	2,4	20,7	nd	nd	1,3	1,04	2,3	nd	nd	44,5	27,44
Mo+Sn5	0.5	1.3	1.1	nd	nd	0.9	nd	0.9	nd	nd	71	4.2
	1	0.7	1.1	nd	nd	1	nd	0.8	nd	nd	70.5	3.6
	2	0.4	2.3	nd	nd	0.9	nd	1.2	nd	nd	65.8	4.8
	3	0.3	3.3	nd	nd	0.9	nd	1.3	nd	nd	68.1	5.8
MoSn25	0.5	4,1	1,4	nd	nd	9,3	2,54	2,5	1,5	nd	63,8	21,34
	1	6,3	2,6	nd	nd	5,4	3,59	3,1	2	nd	67,3	22,99
	2	5,8	4,6	nd	nd	4,2	3,51	3,8	2,1	nd	73,2	24,01
	3	4,8	4,4	nd	nd	1,6	1,95	5,7	1,5	nd	86,9	21,00
Mo+Sn25	0.5	8.1	3.2	nd	nd	2.1	nd	2.1	nd	1.5	73.2	17
	1	7.2	4.6	nd	nd	0.7	nd	0.7	nd	2.1	79.8	15.3
	2	5.1	4.3	nd	nd	2.9	nd	2.9	nd	2.8	80.5	18
	3	4.8	5.6	nd	nd	0.3	nd	0.3	nd	4.2	86.5	15.2
MoSn50	0.5	nd	1,7	nd	nd	6,9	4,41	1,6	6,5	nd	69,9	21,31
	1	nd	2,6	nd	3,8	5,4	5,23	3,1	7	nd	74,1	29,03
	2	nd	5,6	nd	4,2	3,4	5,11	3	6	nd	88,6	30,51
	3	nd	5,3	nd	4,7	5,6	3,95	3,2	6,6	nd	92,1	33,98
Mo+Sn50	0.5	2.7	1.1	nd	nd	3.1	nd	1.1	nd	1.3	81.4	9.3
	1	5.6	2.7	nd	nd	4.6	nd	3.2	nd	3.6	83.7	19.7
	2	2.1	2.7	nd	nd	0.9	nd	1.4	nd	2.5	94.4	9.6
	3	1.3	3	nd	nd	0.9	nd	1.2	nd	0.8	96.4	7.2
MoSn75	0.5	nd	0,1	nd	nd	7,7	17,7	2,6	2,7	nd	93,3	40,04
	1	nd	1,8	1,5	9	1,4	12,9	0,7	0,7	3,8	98,6	31,90
	2	nd	6,5	1	6,2	1,8	3,89	6,4	6,3	2,5	97,4	38,79
	3	nd	6,6	1,2	3,4	1,2	4,17	2,3	2,3	4,5	99,8	29,77
Mo+Sn75	0.5	2.9	0.7	nd	nd	2.9	nd	1.1	nd	4.5	82.1	12.1
	1	5.8	2.6	nd	nd	4.3	nd	3	nd	3.5	88.2	19.2
	2	2	2.5	nd	nd	0.8	nd	1.2	nd	2.1	94.9	8.6
	3	0.1	3.6	nd	nd	0.2	nd	1.2	nd	1.5	97.1	6.6

A Figura 47 apresenta os resultados, em termos de rendimentos aos produtos das reações, usando SnMo25 (A) e Sn+Mo25 (B).

Figura 47 Rendimento dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os óxidos mistos (A) SnMo25, (B) Sn+Mo25.



Fazendo uma comparação entre os sistemas impregnados (Figura 47 (A)) e as misturas físicas (Figura 47 (B)), observa-se que para o sistema SnMo25 obteve melhores rendimentos em termos de produtos quantificados, outro aspecto importante é a identificação de uma quantidade expressiva de glicose nas reações envolvendo mistura físicas, indicando a isomerização da frutose a glicose.

Para o sistema impregnado foi identificada a produção de glicose, 5-HMF, gliceraldeído, piruvaleído e ácido lático. No caso do Sn+Mo25 foram observados a presença de glicose, 5-HMF, gliceraldeído, piruvaleído e ácido acético. A principal diferença observada para esses dois sistemas é a produção de ácido lático com o emprego de SnMo25, e ácido acético para o sistema Sn+Mo25. Tal diferença pode ser explicada, através do efeito sinérgico que existe entre o estanho e o molibdênio, promovendo uma maior diversidade de sítios ácidos. Além disso, para o SnMo25

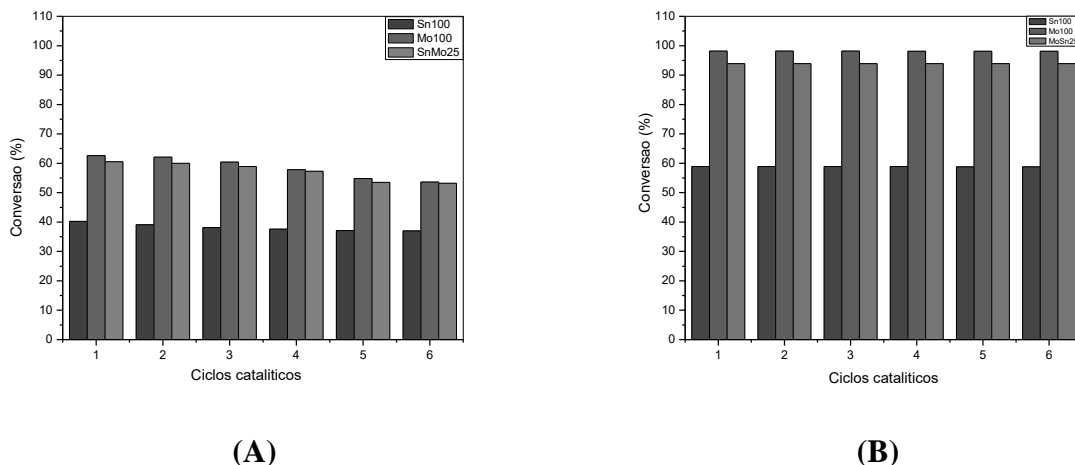
foram observados altas concentrações em sítios ácidos de Lewis e um equilíbrio entre as forças de Lewis e Bronsted.

5.5 Testes de reuso e lixiviação

Tratando-se de catalisadores heterogêneos, é de fundamental importância avaliar o potencial de reuso desses sistemas, e devido a isso foi proposto duas metodologias distintas de recuperação dos catalisadores aqui estudados. A primeira foi executada em duas etapas: a centrifugação, seguida de filtração dos sistemas. Na segunda metodologia, além das duas etapas anteriores, foi realizada a calcinação a 550 °C por 4 horas (mesma condição empregada na síntese dos sistemas), para remoção eventual de resíduos de matéria orgânica e desobstrução dos poros, visando à reativação dos catalisadores. Os testes foram realizados a 150 °C por 1 hora e foi utilizado maiores quantidades de catalisador, a fim de facilitar a recuperação desses materiais. Os sistemas selecionados foram os Sn100, Mo100 e SnMo25. O sistema SnMo25 foi escolhido, pois trata-se do catalisador que apresenta boas conversões e seletividades significativas a gliceraldeído (GL), 5-Hidroximetilfurfural (HMF) e ácido láctico (AL), associada à baixa formação de materiais insolúveis.

Na Figura 48 são apresentados os resultados referentes à conversão da frutose utilizando os catalisadores após a calcinação entre os ciclos (Figura 48 A) e sem calcinação (Figura 48 B).

Figura 48 Conversão da frutose a 150 °C para os testes de reuso (A) sem calcinação e (B) com calcinação.



Com os dados de conversão da frutose, fica evidente a importância de calcinação dos catalisadores durante o processo de reuso desses sistemas, pois é visível a diferença no aumento da conversão, sugerindo a reativação dos mesmos. Esse tipo de processo é comumente utilizado na indústria (MALSHE, 1997; SU et al., 2000).

Para os catalisadores calcinados Sn100, Mo100 e SnMo25 foram observados, respectivamente, valores em conversão de 58,9; 98,2 e 93,9 % para a maioria dos ciclos. Por outro lado, para os catalisadores que não passaram pela etapa de calcinação, foram observadas as seguintes conversões 40,2; 62,6 e 60,5 %, no primeiro ciclo, respectivamente.

A Tabela 12 apresenta os rendimentos em termos de produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C para os catalisadores não calcinados e calcinados.

É importante destacar que o SnMo25 apresentou boas conversões e rendimentos, atrelado à pouca formação de materiais insolúveis.

Tabela 12. Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C empregando os catalisadores sem calcinação e os calcinados (Rendimento (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão	Total identificados
Sn100 (Sem calcinar)	1	0.3	3.6	nd	nd	0.9	0.48	2.4	nd	nd	40.2	7.68
	2	0.3	2.4	nd	nd	0.7	0.31	2.6	nd	nd	39.1	6.31
	3	0.3	2.8	nd	nd	0.5	0.33	1.9	nd	nd	38.1	5.83
	4	0.2	1.8	nd	nd	0.4	0.45	1.6	nd	nd	37.6	4.45
	5	0.3	1.4	nd	nd	2.1	0.97	0.4	nd	nd	37.1	5.17
	6	0.3	1.6	nd	nd	2.5	0.81	0.1	nd	nd	37	5.31
Sn100 (Calcinado)	1	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	2	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	3	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	4	0.4	4.5	nd	nd	nd	0.47	nd	nd	nd	58.9	5.47
	5	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.8	5.47
	6	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.47	nd	nd	nd	58.8	5.48
Mo100 (Sem calcinar)	1	0.4	1.8	nd	nd	0.4	0.89	0.6	nd	nd	62.6	4.09
	2	0.3	1.7	nd	nd	0.3	0.75	0.4	nd	nd	62.1	3.45
	3	0.3	1.6	nd	nd	0.2	0.47	0.4	nd	nd	60.4	2.97
	4	0.3	1.6	nd	nd	0.1	0.24	0.2	nd	nd	57.8	2.44
	5	0.2	1.4	nd	nd	0.1	0.12	0.1	nd	nd	54.8	1.92
	6	0.2	1.3	nd	nd	0.1	0.27	0.1	nd	nd	53.6	1.97
Mo100 (Calcinado)	1	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	2	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	3	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	4	10.4	3.3	0.9	nd	12.6	1.33	0.7	nd	4.4	98.1	33.73
	5	10.3	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.1	33.72
	6	10.3	3.2	1	nd	12.6	1.33	0.8	nd	4.5	98.1	33.72
SnMo25 (Sem calcinar)	1	0.5	2.2	nd	nd	2.1	0.95	3	nd	nd	60.5	8.75
	2	0.4	1.8	nd	nd	2	0.78	2.8	nd	nd	60	7.78
	3	0.3	1.7	nd	nd	2	0.56	2	nd	nd	58.9	6.56
	4	0.3	1.6	nd	nd	1.1	0.56	1.1	nd	nd	57.3	4.66
	5	0.3	1.6	nd	nd	1.1	0.14	1.1	nd	nd	53.5	4.24
	6	0.2	1.4	nd	nd	1	0.15	1.4	nd	nd	53.2	4.15
SnMo25 (Calcinado)	1	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	2	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	3	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	4	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	5	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	6	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03

No caso do SnMo25, sem calcinação, houve uma diminuição drástica dos produtos formados, apresentando um comportamento semelhante ao sistema sem catalisador. Foi observada a formação de glicose, 5-HMF, gliceraldeído e piruvaldeído, produtos originados pelas rotas 1, 2, 3 e 4 (Tabela 12).

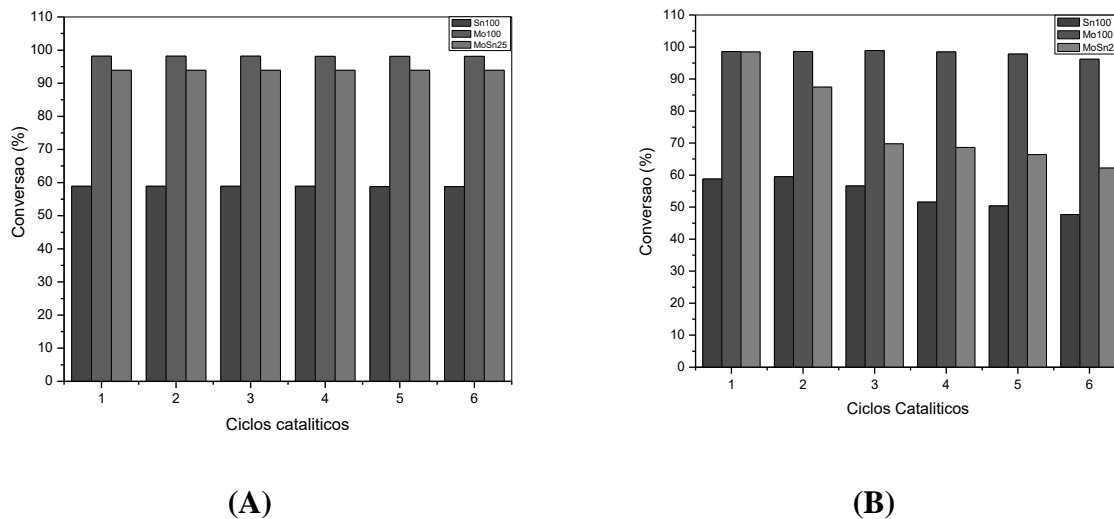
Já no caso do SnMo25 após a calcinação foi identificado glicose, 5-HMF, gliceraldeído, DHA, piruvaldeído e ácido láctico, formados pelas rotas 1, 2, 3, 4 e 5 (Tabela 12). De acordo com os resultados, é nítida a influência da calcinação para os sistemas catalíticos, ao quais, após esse tratamento retornam às reações, na forma ativa, sem a presença de resíduos de matéria orgânica em seus sítios catalíticos.

Com o auxílio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio foi possível observar a presença de matéria orgânica quando esse sistema não sofre calcinação. Por outro lado, após a calcinação os catalisadores apresentaram espectros contendo apenas as vibrações correspondentes ao óxido (Apêndice D).

Como foi visto, a melhor forma de recuperar os catalisadores é através da calcinação intercalada entre os ciclos no processo de reuso. Nessa condição, foram realizados os testes de lixiviação, com o intuito de compreender as eventuais perdas de massa, observadas durante os ciclos para o sistema calcinado, está associada à solubilização de espécies, oriundas dos catalisadores. Esse teste é fundamental para determinar se espécies cataliticamente ativas estavam migrando para a fase aquosa, visto que o intuito desse estudo é obter sistemas robustos, com perspectivas de aplicação em escala industrial. Uma maneira eficiente de verificar se está ocorrendo lixiviação no meio, é a retirada do catalisador do meio reacional e continuação da reação na sua ausência. Caso a conversão evolua, supostamente estar ocorrendo um deslocamento das espécies ativas para fase líquida do sistema.

Na Figura 50 é mostrada as conversões da frutose para os catalisadores Sn100, Mo100 e SnMo25, comparativamente entre sistemas calcinados (Figura 50A) em 1 hora de reação (Figura 50B), após retirada do catalisador.

Figura 50 Conversão da frutose nos testes de reuso a 150 °C empregando Sn100, Mo100 e SnMo25 (A) sistemas calcinados e (B) teste de lixiviação.



De acordo com os dados obtidos, verificou-se que os catalisadores estudados se mantiveram estáveis nas condições reacionais realizadas, porém após a remoção dos mesmos do meio reacional, principalmente para o Mo100 e SnMo25, observou-se um aumento na conversão. Tal fato já era esperado, uma vez que a reação de conversão da frutose se processa na ausência de catalisadores e esse aumento pode ser associado a tal condição (RANOUX, et al. 2013). Para isso foram realizadas análises de EDX, para verificar se o aumento se deve a reação ocorrer na presença de água e/ou ao fato de estar ocorrendo lixiviação desses catalisadores. Por meio dos resultados de EDX, nos quais não se detectou a presença de estanho e molibdênio, pode-se afirmar que não ocorreu lixiviação (Apêndice B).

A Tabela 12 apresenta os valores de rendimento para todos os sistemas estudados. Com esses resultados, notou-se que os testes de lixiviações apresentaram produtos semelhantes aos encontrados na conversão da frutose em ausência de catalisador, no qual foram identificados glicose, 5-HMF e traços de gliceraldeído e piruvaldeído em todos os sistemas avaliados, o que é um indicativo que não está ocorrendo lixiviação.

Tabela 13 Produtos solúveis identificados (conversão da frutose a 150 °C), para os catalisadores calcinados e testes de lixiviação. (Rendimento (%)).

Catalisador	Ciclos	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão	Total identificados
Sn100 (Teste de lixiviação)	1	0.5	4.1	nd	nd	1.2	0.812	0.3	nd	nd	58.8	6.912
	2	0.4	3.8	nd	nd	0.8	0.764	0.2	nd	nd	59.5	5.964
	3	0.4	3.7	nd	nd	0.6	0.743	0.1	nd	nd	56.6	5.543
	4	0.4	3.6	nd	nd	0.5	0.682	0.1	nd	nd	51.6	5.282
	5	0.4	3.3	nd	nd	0.4	0.587	0.1	nd	nd	50.4	4.787
	6	0.3	2.8	nd	nd	0.3	0.436	0.1	nd	nd	47.7	3.936
Sn100 (Calcinando)	1	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	2	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	3	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.9	5.48
	4	0.4	4.5	nd	nd	nd	0.47	nd	nd	nd	58.9	5.47
	5	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.48	nd	nd	nd	58.8	5.47
	6	0.4	4.6	nd	nd	nd	0.47	nd	nd	nd	58.8	5.48
Mo100 (Teste de lixiviação)	1	0.3	2.5	nd	nd	0.3	1.54	1.1	nd	nd	98.6	5.74
	2	1.2	2.9	nd	nd	0.2	2	0.2	nd	nd	98.6	6.5
	3	0.7	0.8	nd	nd	0.2	1.80	0.2	nd	nd	98.9	3.70
	4	1.2	3.2	nd	nd	0.1	2.53	0.2	nd	nd	98.5	7.23
	5	1	3	nd	nd	0.1	2.35	0.1	nd	nd	97.8	6.55
	6	0.7	2.7	nd	nd	0.1	2.25	0.1	nd	nd	96.2	5.854
Mo100 Calcinando	1	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	2	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	3	10.4	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.2	33.73
	4	10.4	3.3	0.9	nd	12.6	1.33	0.7	nd	4.4	98.1	33.73
	5	10.3	3.3	1	nd	12.5	1.33	0.7	nd	4.5	98.1	33.72
	6	10.3	3.2	1	nd	12.6	1.33	0.8	nd	4.5	98.1	33.72
SnMo25 (Teste de lixiviação)	1	0.7	3.7	nd	nd	0.1	0.35	1.8	nd	nd	98.5	6.65
	2	0.3	2.5	nd	nd	0.2	0.12	3.1	nd	nd	87.5	6.22
	3	0.4	2	nd	nd	0.5	0.13	3.2	nd	nd	69.8	6.23
	4	0.1	1.8	nd	nd	1.5	0.68	1.9	nd	nd	68.6	5.98
	5	0.3	1.4	nd	nd	1.4	0.58	2.2	nd	nd	66.4	5.88
	6	0.1	1.2	nd	nd	2.3	0.43	1.3	nd	nd	62.2	5.33
SnMo25 (Calcinando)	1	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	2	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	3	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	4	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	5	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03
	6	3.5	13.7	nd	nd	12.5	2.73	3.5	2.1	nd	93.9	38.03

6. Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

Com todos os sistemas utilizados foi observada a conversão da frutose nas duas temperaturas empregadas (150 e 190 °C). Os catalisadores Sn100 e SnMo5 conduziram a altas seletividades a HMF. No caso do SnMo5 não foi observada grande geração de material insolúvel, porém esse sistema apresentou baixa atividade, o que pode estar relacionado à formação de oligômeros solúveis, corroborando com os dados de TOC. Com o emprego do catalisador Mo100 foram obtidas altas conversões de frutose, porém baixos rendimentos e seletividades aos produtos desejados, isso se deve a importante formação de materiais insolúveis, que podem ser detectados visualmente.

Já para o catalisador SnMo25 observou-se significativa conversão da frutose, com pouca formação de materiais insolúveis e seletividade a HMF. Além desse último, foram identificados a presença de ácidos orgânicos (levulínico, fórmico, lático e acético), gliceraldeído e pirualdeído na temperatura de 190 °C. É importante salientar que na temperatura de 150 °C houve produção significativa de HMF e gliceraldeído.

Para o SnMo50 foram observadas altas seletividades em termos de gliceraldeído e ácido lático, com maiores teores para ácido lático à 150 °C, porém nota-se formação expressiva de materiais insolúveis presentes no meio reacional.

O SnMo75 conduziu à formação de uma ampla gama de produtos (glicose, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, pirualdeído, ácido lático e ácido acético), sem uma seletividade significativa a nenhum deles à 150 °C, isso pode ser explicado pelo alto teor de óxido de molibdênio.

Ao utilizar o SnMo50 e SnMo75, à 190 °C, observa-se altos valores de seletividades para a produção de ácidos orgânicos, com destaque para o ácido láctico.

Com os testes de reuso, foram observados resultados promissores para a metodologia efetuando calcinação entre os ciclos, os sistemas selecionados para essa etapa foram utilizados em seis ciclos. Os testes de lixiviação foram realizados e foi comprovado que não ocorre lixiviação para esses sistemas, o que os tornam viáveis para a utilização industrial.

Logo é plausível inferir que os óxidos de forma geral se mostraram eficientes na conversão da frutose. Dessa forma com auxílio da técnica de FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, é pertinente afirmar que as características ácidas e básicas são fatores determinantes na conversão da frutose em meio aquoso.

6.2 Perspectivas

Sugere-se como continuidade do presente trabalho as atividades a seguir:

- A utilização de outros métodos de síntese para esses sistemas, objetivando promover o aumento da área desses catalisadores e a diversidade de sítios;
- O emprego de outros suportes que favorecem a maior dispersão dos sítios ácidos;
- O estudo da estrutura dos materiais insolúveis formados durante as reações, por exemplo por ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido, que podem constituir materiais de interesse industrial.
- O estudo mais aprofundado sobre a estrutura dos catalisadores entre os ciclos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HAMID, A. M.; SOLBIATI, J. O.; CANN, I. K., Insights into lignin degradation and its potential industrial applications. **Adv. Appl. Microbiol** , 82, 1-28, 2013.

AGBOR, V.B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN D.B. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnol Adv.**, 29, 675-685, 2011.

ALAM, MD I.; SAHA, B.; Catalysis for the Production of Sustainable Chemicals and Fuels from Biomass. **Sustainable Catalytic Processes**, 4, 99-123, 2015.

ALBERSHEIM, P.; DARVILL, A.G.; ROBERTS, K.; SEDEROFF, R.R.; STAEHELIN, L.A. **Plant Cell Walls Garland Science**, 108, 430-438, 2010.

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

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

ANTUNES, M. M.; LIMA, S.; FERNANDES, A.; CANDEIAS, J.; PILLINGER, M.; ROCHAC, S. M.; RIBEIRO, M. F.; VALENTE, A. A., Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, **Catalysis Today**, 195, 127–135, 2012.

ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H., Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical:Water Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research** , 46, 7703–7710, 2007.

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

- AZAM, A.; AHMED, F.; SALAH, N. Microwave-assisted synthesis of SnO₂ nanorods for oxygen gas sensing at room temperature. **International Journal of Nanomedicine**, 8, 3875–3882, 2013.
- BACCILE, N.; LAURENT, G.; BABONNEAU, F.; FAYON, F.; TITIRICI, M.; Antonietti, M., Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13C NMR Investigations. **J. Phys. Chem. C**, 113, 9644–9654, 2009.
- BARAKAT, A.; DE VRIES, H.; ROUAU, X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: **A review. Bioresource Technology**, 134, 362–373, 2013.
- BERMEJO-DEVALA, R.; ASSARYB, R. S.; NIKOLLAA,E.; MOLINERA, M.; ROMÁN-LESHKOVA, Y., HWANGA, S.; PALSDOTTIRA, A.; SILVERMANA, D.; LOBOG, R. F.; CURTISS, L. A.; DAVIS, M. E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. **PNAS**, 109, 9727–9732, 2012.
- BI, Q.Y.; DU, X.L.; LIU, Y.M.; CAO, Y.; HE, H.Y.; FAN, K.N., Efficient subnanometric gold-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition under ambient conditions. **J. Am. Chem Soc.**, 134, 8926–8933, 2012.
- BRUNNER, E., Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**, 38, 361-376, 1997.
- CABALLERO, B.; FINGLAS, P.; TOLDRA, F., Encyclopedia of Food and Health. **Academic Press**. 239, 2015.
- CASTRO-AGUIRREA, E; IÑIGUEZ-FRANCOA, F.; SAMSUDINB, FANG, X. ; AURAS, R., POLY(LACTIC ACID)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 107, 333–366, 2016.
- CHAMBON, F.; RATABOUL, F.; PINEL, C.; CABIAC, A.; GUILLON, E.; ESSAYEM, N. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, 105, 171–181, 2011.

- CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A., Chemical conversion pathways for carbohydrates, **Green Chem.**, 17, 40–71, 2015.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, 51, 1412–1421, 2010.
- CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOVA, Y., DUMESIC, J. A., Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chem.**, 9, 342-350, 2007.
- CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chem. Rev.**, 95, 559-614, 1995.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, **Chem. Rev.**, 107, 2411–2502, 2007.
- CORRO, G.; BAÑUELOS, F.; VIDAL, E.; CEBADA, S. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in *Jatropha curcas* crude oil for biodiesel production. **Fuel**, 115, 625–628, 2014.
- DATURI, M.; APPEL, G. L.; Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, 209, 427 – 432, 2002.
- DE ALMEIDA, R. M; SOUZA, F. T. C.; JÚNIO, M. A. C, ALBUQUERQUE, N. J. A; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R. Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, 46, 179–182, 2014.
- DE CLIPPEL, F.; DUSSELIER, M.; VAN ROMPAEY, R.; VAN ELDEREN, P.; DIJKMANS, J.; MAKSHINA, E.; GIEBELER, L.; OSWALD, S.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.; PESCARMONA, P.P.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 10089–10101, 2012.

DE MELO, F.C; DE SOUZA, R. F.; COUTINHO, P.L.A; DE SOUZA, M. O. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids, **J. Braz. Chem. Soc.**, 25, 2378-2384, 2014.

DE OLIVEIRA, J. P.; BRUNIA, G. P.; LIMA, O.; EL HALAL, S. L. M.; DA ROSA, G. S.; DIASA, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R., Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel, **Food Chemistry**, 221 153–160, 2017.

DHANASANKAR, M.; PURUSHOTHAMAN, K. K; MURALIDHARAN, G. Effect of temperature of annealing on optical, structural and electrochromic properties of sol-gel dip coated molybdenum oxide films. **Applied Surface Science**, 257, 2074–2079, 2011.

DOS SANTOS, J. B., ALBUQUERQUE, N. J. A., ZANTA, C. L. P. S, MENEGHETTI, M. R AND MENEGHETTI, S. M. P., Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid, **The Royal Society of Chemistry**, 5, 90952–90959, 2015.

DOS SANTOS, J. B. ; DA SILVA, F. L. ; ALTINO, SOBRAL, F. M. R. ; DA SILVA, T. M. ; MENEGHETTI, M. R. ; MENEGHETTI, S.M.P . Cellulose conversion in the presence of catalysts based on Sn(IV). *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3, 673-678. EPA United State Environmental Protection Agency. **Basics of Green Chemistry**, 2015.

ESTELA, C.; Blood Glucose Levels. **Journal of Mathematical Modeling**, 3, 234-238, 2011.

F.J. del Rey-Perez-Caballero, G. Poncelet, Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 37, 313–327, 2000.

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

GABRIEL, J. R. Estudo da hidrólise de carboidratos em meio neutro, utilizando uma mistura de ésteres derivados mistura de ésteres derivados do óleo de mamona. **Tese (Doutor em Ciências)**, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2009.

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

- GOMES, F. N. D. C.; PEREIRA, L. R.; RIBEIRO, N. F. P. ; SOUZA, M. M. V. M. Production of 5-hydroxymethylfurfural (hmf) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 32, 119-126, 2015.
- 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**, 279, 296–304, 2017.
- GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Influence of acid-basic characteristic of Al₂O₃ or SnO₂ surfaces on the stability of ceramic suspensions with commercial dispersants. **Cerâmica**, 47, 51-56, 2001.
- GRUPTA P., PAUL S., Solid acids: Green alternatives for acid catalysis, **Catalysis Today**, 236, 153–170, 2014.
- GUANGQIANG, L.V.; DENG, L.; LU, B.; LIA, J.; HOUA, X.; YANG, Y., Efficient dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over silica-included heteropolyacids. **Journal of Cleaner Production**, 142, 2244-2251, 2017.
- GUO, J.; ZHUA, S.; CENA, Y.; QINA, Z.; WANGA, J.; FAN, W.; Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, 611–619, 2017.
- HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K., Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals, **Science and Technology of Advanced Materials**, 16, 1-22, 2015.
- HARRIS, D.; FEATHER, W.; MILTON, S., Mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. **J. Am. Chem. Soc.**, 97. 178–181, 1975.
- HERSHFINKEL, M.; GHEBER, L. A.; VOLTERRA, V. ; Hutchison, J. L.;Margulis, L.; Tenne, R., Nested Polyhedra of MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se) Probed by High-Resolution Electron Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 , 1914–1917, 1994.
- HONGZHANG, C., Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose, *Biotechnology of Lignocellulose*. 4^o edição. Alemanha: **Editora Springer**, 2014.

- HORVAT, J.; KLAIĆ, B.; METELKO, B.; ŠUNJIĆ, V., Mechanism of levulinic acid formation. **Tetrahedron Letters**, 26, 2111-2114, 1985.
- HUO, Z.; FANG, Y.; YAO, G.; ZENG, X.; REN, D.; JIN, F., Improved two-step hydrothermal process for acetic acid production from carbohydrate biomass. **Journal of Energy Chemistry**, 24, 207-212, 2015.
- JIANG, Y.; FAN, X.; XIAO, X.; QIN, T.; ZHANG, L.; JIANG, F.; LI, M.; LI, S.; GE, H.; CHEN, L., Novel AgPd hollow spheres anchored on graphene as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature. **J. Mater. Chem. A**, 4, 657–666, 2016.
- JIMÉNEZ-MORALES, I.; MORENO-RECIO, M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; TORRES, M. P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, 154, 190–196, 2014.
- JIN, F.; ZENG, X.; LIU, J., JIN, Y.; WANG, L.; ZHONG, H.; YAO, G.; HUO, Z., Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc, **Energy Environ. Sci.**, 4, 382, 2011.
- KABIR, G.; HAMEED, B.H., Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 12, 1-23, 2017.
- KASSAYE, S.; PANT, K. K.; JAIN, S., Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. **Renewable Energy**, 104, 177-184, 2017.
- KIM, H.; AHN, Y.; KWAK, S., Comparing the influence of acetate and chloride anions on the structure of ionic liquid pretreated lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, 93, 243-253, 2016.
- KLINBUMRUNG, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Characterization of Orthorhombic α -MoO₃ Microplates Produced by a Microwave Plasma Process. **Journal of Nanomaterials**, 201, 1-5, 2012.

KOOPMANB, F.; WIERCKXA, N.; DE WINDEB, J. H.; RUIJSSENAARSA, H. J. Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl)furfural into FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid. **Bioresource Technology**, 101, 6291–6296, 2010.

KOUSAR, S., Recherche et caractérisation de glycosyltransférases impliquées dans la biosynthèse des polysaccharides de la paroi chez *Arabidopsis thaliana*, **Tese (Doutor em Ciências)**, França, 2011.

KUBIČKA, D.; KIKHTYANIN, O., Opportunities for zeolites in biomass upgrading—Lessons from the refining and petrochemical industry, **Catalysis Today**, 243, 10–22, 2015.

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

LEE A. F , WILSON K., Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel, **Catalysis Today**, 242, 3-18, 2016.

LEHNINGER, A. L. Princípios de bioquímica. 6ª edição. São Paulo: **Edgard Blücher**, 2014.

LI, H.; FANG, Z.; LUO, J.; YANG, S., Direct conversion of biomass components to the biofuel methyl levulinate catalyzed by acid-base bifunctional zirconia-zeolites, **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, 182–191, 2017.

LIN, Y.; MA, X.; PENG, X.; HU, S.; YU, Z.; FANG, S., Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. **Applied Thermal Engineering**, 91, 574-582, 2015.

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

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

MALSHE, V.C; SUJATHA, E.S.; Regeneration and reuse of cation-exchange resin catalyst used in alkylation of phenol. **Reactive and Functional Polymers**, 35, 159-168, 1997.

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

MIJA, A.; WAALB, J. C. V.; PINA, J.; GUIGO, N.; JONG, E., Humins as promising material for producing sustainable carbohydrate-derived building materials. **Construction and Building Materials**, 12, 1–7, 2016.

MILJKOVIC, M., Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects. 3^o edição. Alemanha: **Editora Springer**, 2009.

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

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

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

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

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R., Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do Poli(L-ácido láctico), **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 26-32, 2006.

NODA, L. K; DE ALMEIDA, R. M; GONÇALVES, N. S; PROBST, L. F. D; OSWALDO, S. TiO₂ with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. **Catalysis Today**, 85,69–74, 2003.

NODA, L. K; DE ALMEIDA, R. M; PROBST, L. F. D; GONÇALVES, N. S. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol–gel method and its catalytic activity in the *n*-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 225, 39–46, 2005.

- PAPAGEORGIU, G. Z.; PAPAGEORGIU, D. G.; TERZOPOULOU, Z.; BIKIARIS, D.N., Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. **European Polymer Journal**, 83, 202–229, 2016.
- PARSHETTI, G. K.; SURYADHARMA, M. S.; PHAM, T. P. T.; MAHMOOD, R.; BALASUBRAMANIAN, R., Heterogeneous catalyst-assisted thermochemical conversion of food waste biomass into 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, 178, 19–27, 2015.
- PRADO, A. G. S., Química verde, os desafios da química do novo milênio, **Quim. Nova**, 2003, 26, 738-744.
- PEREGO, C.; AMARILLI, S.; CARATI, A.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; RIZZO, C.; BELUSSI, G., Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 345-354, 1999.
- PU, Y.; HU, F.; HUANG, F.; RAGAUSKAS, A. J. Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification, **Springer Science**, 8, 992-1003, 2015.
- RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E. Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopado com ni. **HOLOS**, 27, 112-127, 2011.
- RANOUX, A.; DJANASHVILI, K.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U. 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Hexoses Is Autocatalytic, **ACS Catal.**, 3, 760–763, 2013.
- REN, X.; SUN, R.; MENG, X.; VOROBIEV, N.; SCHIEMANN, M.; LEVENDIS, Y. A. Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass. **Fuel**, 188, 310–323, 2017.
- ROMN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M., Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. **Angew. Chem. Int.**, 49, 8954–8957, 2010.

SAGADEVAN, S.; PODDER, J., Investigation on Structural, Surface Morphological and Dielectric Properties of Zn-doped SnO₂ Nanoparticles. **Materials Research**, 19, 420-425, 2016.

SAGADEVAN, S.; PODDER, J. Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method. **Soft Nanoscience Letters**, 5, 55-64, 2015.

SANBORN, A.; HAGBERG, E.; HOWARD, S.; ROCKAFELLON, E M. Process for making hmf from sugars with reduced by product formation, and improved stability hmf compositions, US Pat, No. 14 / 771,842, Fev. 2014.

SHELLER, H.V., ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annu Rev Plant Biol.**, 61, 263-289, 2010.

SHELDON, R. A., catalysis and valorization of waste biomass. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 18, 2016.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica. 9ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

SOMERVILLE, C.; YOUNGS, H.; TAYLOR, C.; DAVIS, S.C.; LONG, S.P. **Feedstocks for lignocellulosic biofuels. Science.**, 329, 790–792, 2010.

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

SU, N.; FANG, H.; CHEN, Z.; LIU, Z. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, 30, 1773-1783, 2000.

TAO, F.; SONG, H.; CHOU, L. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in acidic ionic liquids, **RSC Adv.**, 1, 672-676, 2011.

THOMAS, J. M., The societal significance of catalysis and the growing practical importance of single-site heterogeneous catalysts. **Proc. R. Soc. A.**, 68, 1884–1903, 2012.

TITIRICI, M.; ANTONIETTI, M.; BACCILE, N., Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, **Green Chem.**, 10, 1204–1212, 2008.

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

VALENTINI, A.; FAJARDO, H.; ALMEIDA, R.; PROBST, L.F.D.; Synthesis of Mesoporous Al₂O₃ Macrospheres using the Biopolymer Chitosan as a Template: A Novel Active Catalyst System for CO₂ Reforming of Methane. **Materials Letters**, 59, 3963-3967, 2004.

WADE, L. G. JR., Carbohydrates and Nucleic Acids, **Organic Chemistry**, 7^o Ed, 2010.

WANG, X.; SONG, Y.; HUANG, C.; LIANG, F.; CHEN, B., Lactic acid production from glucose over polymer catalysts in aqueous alkaline solution under mild conditions, **Green Chem.**, 16, 4234–4240, 2014.

WANG, X.; SONG, Y.; HUANG, C.; LIANG, F.; CHEN, B., Lactic acid production from glucose over polymer catalysts in aqueous alkaline solution under mild conditions. **Green Chem.**, 16, 4234–4240, 2014.

WANG, F., SHI A., QIN, X. X, LIU C., DONG W., Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by rare earth metal trifluoromethanesulfonates in organic solvents, **Carbohydrate Research**, 346, 982-985, 2011.

WHO, Model List of Essential Medicines, **World Health Organization**, 2014.

WINKWORTH-SMITH, C. G. Cellulose composite structures. **Division of Food Sciences School of Biosciences University of Nottingham Loughborough**, 2014.

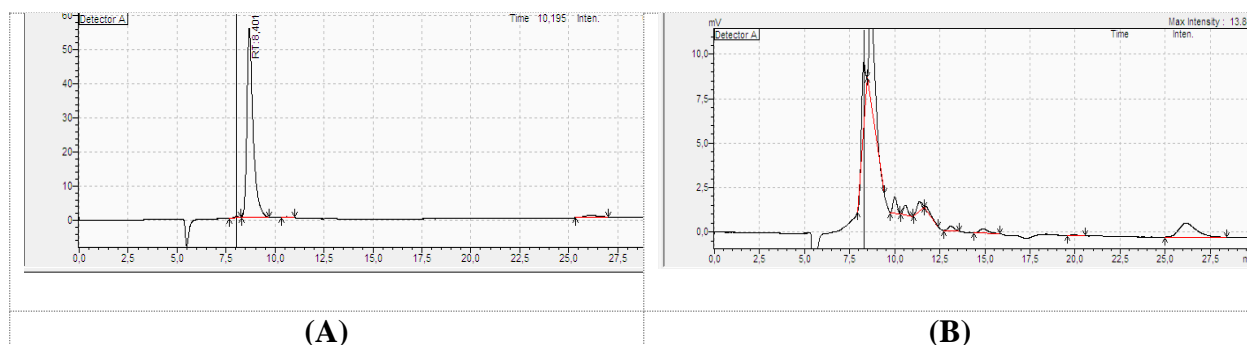
WUA, X.; FU, J.; LU, X., Hydrothermal decomposition of glucose and fructose with inorganic and organic potassium salts. **Bioresour Technol.**, 119, 48-54, 2012.

XIA, C.; JIA, Y.; TAO, M.; ZHANG, Q.; Tuning the band gap of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping. **Physics Letters A**, Amsterdam, 377, 1943-1947, 2013.

- XIA, G.; CHENA, B.; ZHANGA, R.; ZHANG, Z. C., Catalytic hydrolytic cleavage and oxy-cleavage of lignin linkage. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 388, 35–40, 2014.
- YUAN, T.-Q.; XU, F.; SUN, R. C. Role of lignin in a biorefinery: Separation characterization and valorization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 88, 346–352, 2013.
- ZAKI, M. I.; HASAN, M. A.; AL-SAGHEER, F. A.; PASUPULETY, L., Colloids and Surfaces A: Physicochem. **Eng. Aspects**, 190, 261–274, 2001.
- ZAKHAROVA, G. S.; VOLKOV, V. L.; TASCHNER C.; BÜCHNER, B. MoO_{3-δ} nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. **Solid State Sciences**, 9, 1028-1032, 2007.
- ZHANG, L.; XIA, G.; YU, K.; YU, H.; WANG, X., Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. **Industrial Crops and Products**, 98, 68–75, 2017.
- ZHANGA, B.; TIANB, B, Y.; ZHANGA, J.X.; CAIA, W. The FTIR studies of SnO₂:Sb(ATO) films deposited by spray pyrolysis. **Materials Letters**, 65, 1204–1206, 2011.
- ZHANGA, J.; DASA, A.; ASSARYB, R S.; CURTISSB, L. A.; WEITZA, E. A combined experimental and computational study of the mechanism of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide using Amberlyst 70, PO₄³⁻/niobic acid, or sulfuric acid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 181, 874–887, 2016.
- ZHAO J. , ZHOU C., ELE C., DAI Y. , JIA X., YANG Y., Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. **RSC Advances**, 264, 123–130,2016.
- ZHONG, J.; GUO, Y.; CHEN, J.; Protonated and layered transition metal oxides as solid acids for dehydration of biomass-based fructose into 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Energy Chemistry**, 26, 147–154, 2017.

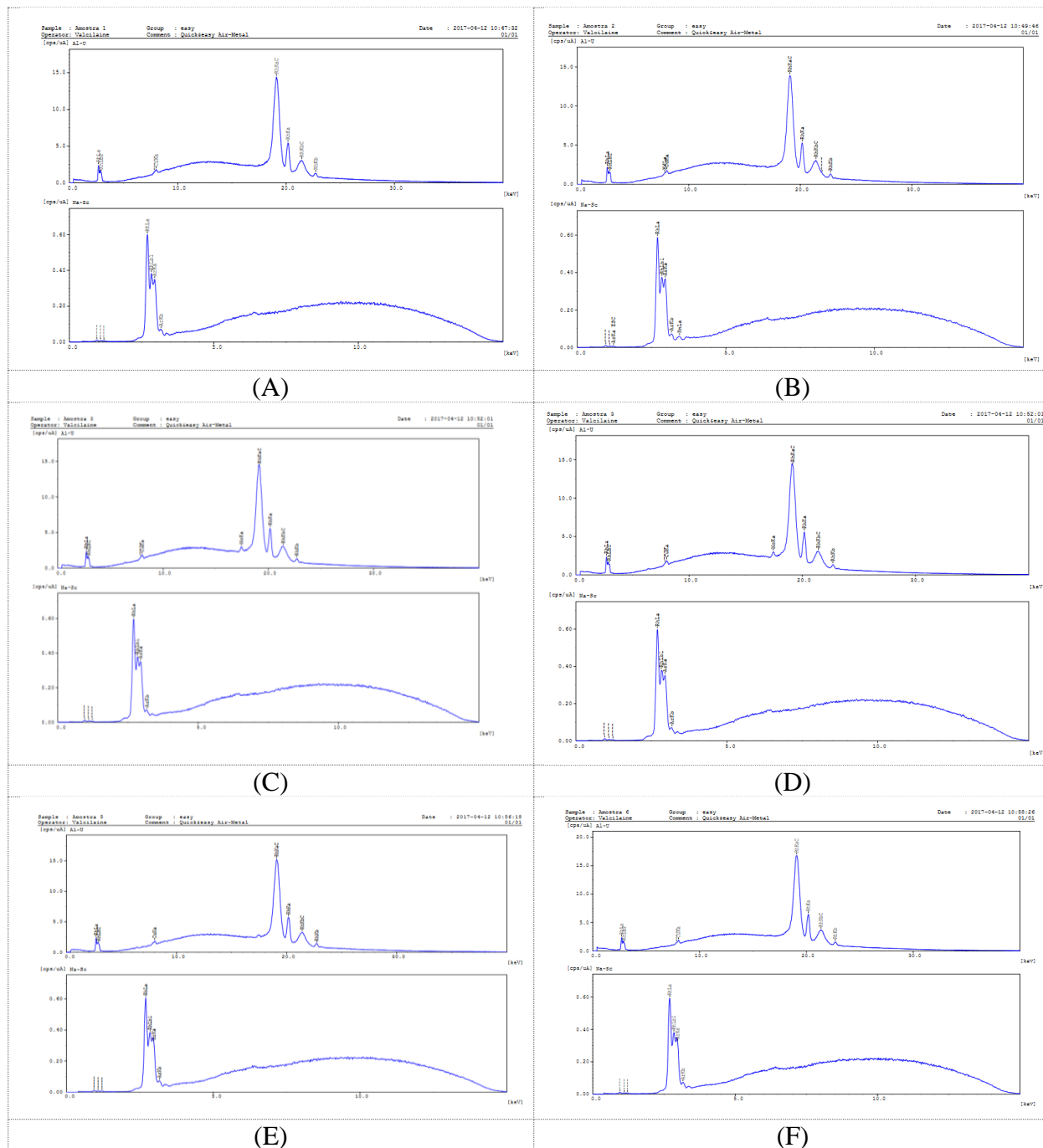
Apêndice A

Figura 51. Cromatogramas do sexto ciclo (A) sem calcinação e (B) com calcinação.



Apêndice B

Figura 52. Resultados de EDX para os sistemas (A) Sn100 (ciclo 1), (B) Sn100 (ciclo 6), (C) Mo100 (cilo 1), (D) Mo100 (ciclo 6), (E) SnMo25 (ciclo 1) e (F) SnMo25 (ciclo 6).



Apêndice C

Figura 53. Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas, após 3 h de reação a 190 °C.

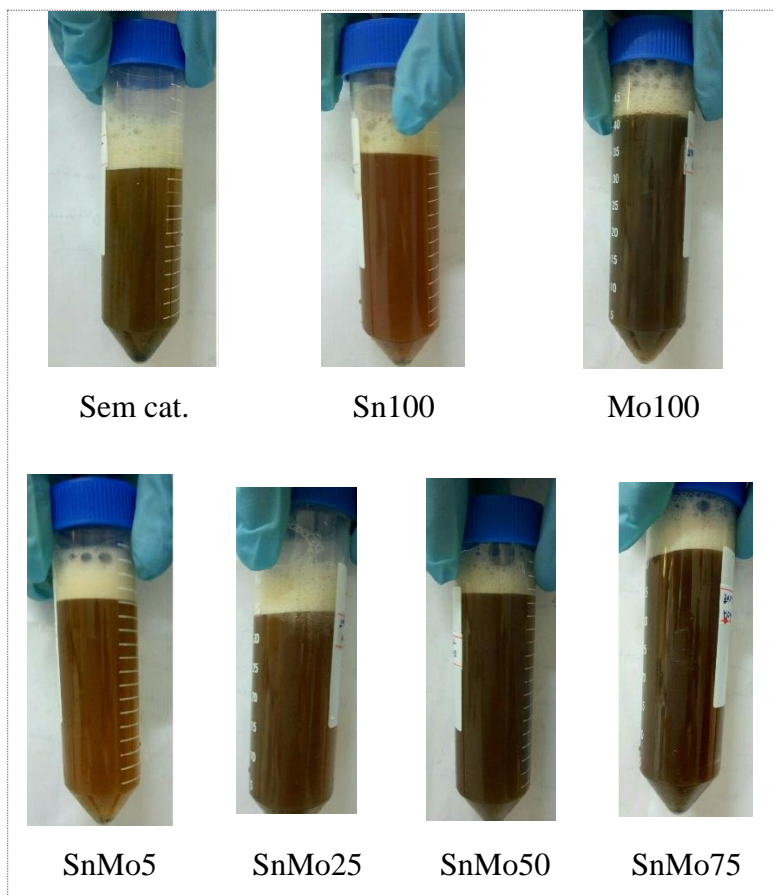


Figura 54. Espectro de infravermelho para o SnMo25 (Sem calcinação-6° Ciclo).

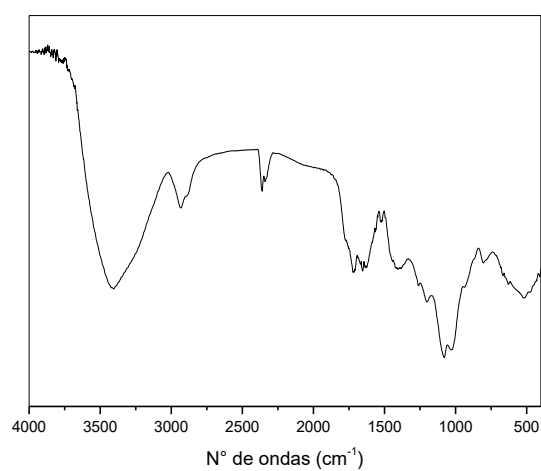
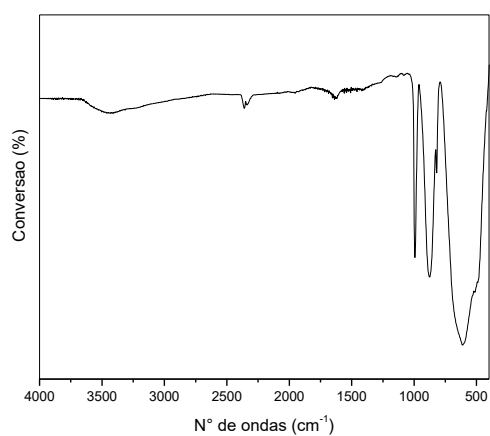


Figura 55. Espectro de infravermelho para o SnMo25 (Com calcinação-6° Ciclo).



Produção Bibliográfica

Essa dissertação deu origem, até o momento, aos seguintes trabalhos:

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Veríssimo, Thatiane; Barros, Jailma; Araújo, Nilson; Meneghetti, Mario; Meneghetti, Simoni. *Avaliação dos catalisadores SnO₂ e MoO₃/SnO₂ na hidrólise da frutose.* (Modalidade: Oral) apresentado no XXV Congresso Iberoamericano de Catálisis (Cicat 2016)- Montevideo-Uruguay.

Resumos publicados em anais de congressos

Dos Santos, T.V; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R., *Conversão catalítica de frutose empregando SnO₂ e MoO₃/SnO₂.* (Modalidade: Oral) 39° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (39°RASBQ)-Goiânia-Go.

Dos Santos, T.V; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R., *SnO₂ e MoO₃/SnO₂: caracterização e aplicação na conversão da frutose.* (Modalidade: pôster_ Melhor pôster da área de “Química Inorgânica”. VII Encontro Regional da SBQ nordeste. (SBQ-Nordeste)- Recife.

Dos Santos, T.V; Avelino, D. O. S.; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. *Síntese e avaliação de catalisadores heterogêneos: conversão da frutose.* (Modalidade: Oral_Trabalho premiado). II Simpósio Nordestino da Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió-al.

Dos Santos, T.V; Avelino, D. O. S.; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. Fructose conversion promoted by SnO₂, MoO₃ and MoO₃/SnO₂. (Modalidade: pôster) 46th World Chemistry Congress. São Paulo-SP.

Dos Santos, T.V; Avelino, D. O. S.; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. Conversão da frutose empregando catalisadores heterogêneos. (Modalidade: Oral) XXII Congresso Regional dos Estudantes de Engenharia Química - Edição N/NE 2017. Maceió-AL.

Dos Santos, T.V; Avelino, D. O. S.; Dos Santos, J. B; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. Conversão da frutose em insumos químicos: o papel catalítico dos óxidos mistos. (Modalidade: Oral). 19º Congresso Brasileiro de Catálise. Ouro Preto-MG.