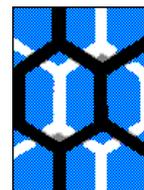




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



DÉBORA OLÍMPIO DA SILVA AVELINO

CONVERSÃO DA XILOSE EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Maceió

2019

DÉBORA OLÍMPIO DA SILVA AVELINO

CONVERSÃO DA XILOSE EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de química licenciatura da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau em licenciatura em química.

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

Coorientadora: Me. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins

Maceió

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

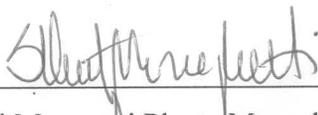
DÉBORA OLÍMPIO DA SILVA AVELINO

CONVERSÃO DA XILOSE EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

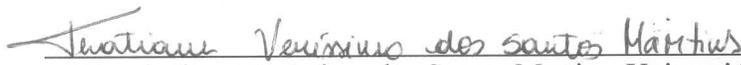
Trabalho de conclusão de curso submetida ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do grau em Licenciatura em Química.

Aprovado em: ___/___/___

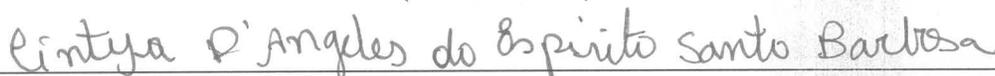
Banca Examinadora



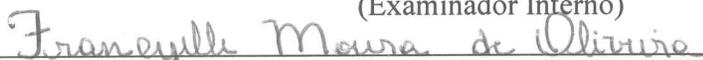
Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti, Universidade Federal de Alagoas
(Orientadora)



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



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



Me. Francielle Moura de Oliveira, Universidade Federal de Alagoas
(Examinador Externo)

Com amor, dedico a Deus e aos meus pais Dimas e Silvanira

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as coisas que tem feito, pelas pessoas que Ele colocou no meu caminho e por todas as vitórias, assim “não que eu possa reivindicar qualquer coisa com base em meus próprios méritos, mas minha capacidade vem de Deus” (II Co 3.5).

Sou grata pelos meus pais que diante as inúmeras vezes que pensei em desistir e eles acreditaram e sonharam comigo este momento, sou grata pelo apoio e incentivo que os dois me deram desde criança, me mostrando a importância da educação e esperança no poder transformador do conhecimento.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti, pela orientação e compreensão, que veio me acompanhando desde a iniciação científica onde comecei a me encantar pela catálise e a biomassa. E ao Prof. Dr. Mário Meneghetti pela disponibilidade do laboratório para realização das reações. A professora Janaína também pelo carinho e por ter sido sempre solícita quando o HLPC apresentava algum problema.

A minha coorientadora Me. Thatiane Veríssimo, pela paciência, amizade, risadas, atenção, cuidados e compreensão durante todo esse processo de amadurecimento científico e pessoal. Por todas as palavras de incentivo e perseverança que foram de extrema importância na minha caminhada.

Aos meus amigos queridos da UFAL, a começar pela minha amiga linda Larissa Emenuelle obrigada pela sua amizade, pelos conselhos e os tantos momentos de reflexão sobre a vida e o futuro. Agradeço aos amigos da melhor gestão do CA: Wallace, Pedro, Lara, Gleyberson, Paulo Henrique e Francis, obrigada gente pelo companheirismo e por terem aguentado todas as minhas crises. A Amanda Luíse, Mariana, Heloise, e Jessica Bernardo que estiveram comigo no início da graduação. Minha gratidão vai também para minha amiga Lidiane Rego por ter sempre ouvido as minhas lamentações e compartilhado as alegrias.

Aos amigos e colegas de laboratório Gcar em especial ao Igor Mateus pelo carinho, ao Cristian Giertyas pela ajuda nas amostras e no HPLC, ao Ícaro Oliveira por todas as risadas, a Evellyn Patrícia pelo auxílio. Obrigada também a Dhara Pryston, uma amiga que fiz no final do curso que foi e tem sido muito importante, obrigada por todo o apoio, carinho e amizade.

Sou grata aos professores do IQB que contribuíram para minha formação, em especial a professora Francine de Paula, por ser essa profissional e pessoa maravilhosa, que inspira qualquer aluno.

RESUMO

Avelino, D. O. da S. CONVERSÃO DA XILOSE EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS: Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, 2019.

A utilização da biomassa como fonte renovável de energia e o emprego de catalisadores heterogêneos que promovam um aperfeiçoamento na eficiência nos processos para obtenção de insumos químicos, está associada a alguns princípios da química verde. Os monossacarídeos, derivados da biomassa hemicelulósica, tais como a D-xilose, estão sendo empregados como matéria-prima para a produção de importantes insumos químicos, como o furfural produto químico orgânico promissor por ser uma substância plataforma para obtenção de outras substâncias de alto valor agregado como ácido levulínico, e outros ácidos orgânicos. Além disso, o objetivo do presente trabalho foi realizar uma análise comparativa entre o óxido de estanho (SnO_2), molibdênio (MoO_3) e o óxido misto de estanho impregnado a 25% de molibdênio, através da síntese do óxido misto via impregnação úmida. Todos os sistemas catalíticos foram caracterizados para averiguar suas características químicas e estruturais, visando a avaliação da eficiência na transformação da xilose em termos de conversão, seletividade e rendimento através da identificação dos produtos formados. As técnicas de caracterização utilizadas foram a análise termogravimétrica (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), e difração de raio-X (DRX). As reações foram conduzidas a 150 e 190 °C, nos tempos variando de 0,5 até 3 horas. As caracterizações foram fundamentais para elucidar aspectos estruturais dos sistemas. O TG/DTA do óxido misto resultou em duas perdas de massa, sublimação do óxido de molibdênio e polimolibdatos, totalizando 26%. Através do FTIR o óxido misto apresentou as bandas de absorções encontradas entre 883 e 819 cm^{-1} que estão supostamente associadas aos estiramentos das ligações Mo-O-Mo, ou da ligação Mo-O-Sn. O FTIR utilizando piridina como molécula sonda, especificou a diversidade de sítios ácidos, Lewis e Bronsted-Lowry, presentes nos sistemas catalíticos. Com o DRX, foi possível observar que os sinais do óxido misto foram deslocados para ângulos maiores que pode estar relacionado à diferença de raio iônico quando ocorre a impregnação. Por meio dos testes reacionais foram observadas altas conversões de xilose nas duas temperaturas utilizadas. Os rendimentos a furfural obtidos com SnO_2 demonstraram que este óxido tem caráter altamente seletivo para as reações de desidratação da xilose. Já para o MoO_3 foi observado rendimento à xilose, furfural e os ácidos orgânicos. Para o óxido misto em termos de rendimento a 150 °C ocorreu a produção de xilose e furfural, porém a 190 °C apresentou-se mais seletivo a furfural e ácidos orgânicos devido à sinergia dos sítios ácidos de Lewis e/ou Bronsted-Lowry, demonstrando que a principal influência na transformação da xilose são os sítios ácidos presentes nos óxidos.

Palavras chaves: biomassa, xilose, insumos químicos, catálise e óxidos mistos.

ABSTRACT

Avelino, D. O. da S. CONVERSÃO DA XILOSE EMPREGANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS. Maceió: Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, 2019.

The use of biomass as a renewable source of energy and the use of heterogeneous catalysts that promote an improvement in the efficiency of the processes of obtaining chemical inputs is associated with some principles of green chemistry. Monosaccharides, derived from hemicellulosic biomass, such as D-xylose, are being used as raw material for the production of important chemical inputs, such as the furfural organic chemical promising as a platform substance for obtaining other substances of high value aggregate such as levulinic acid, and other organic acids. In addition, the objective of the present work was to perform a comparative analysis between tin oxide (SnO₂), molybdenum (MoO₃) and tin mixed oxide impregnated at 25% molybdenum, through the synthesis of mixed oxide via wet impregnation. All catalytic systems were characterized to determine their chemical and structural characteristics, aiming to evaluate the efficiency of xylose transformation in terms of conversion, selectivity and yield through the identification of the products formed. The characterization techniques used were thermogravimetric analysis (TG / DTA), infrared absorption spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). The reactions were conducted at 150 and 190 ° C, at times ranging from 0.5 to 3 hours. The characterizations were fundamental to elucidate structural aspects of the systems. The TG / DTA of the mixed oxide resulted in two mass losses, sublimation of molybdenum oxide and polymolybdates, totaling 26%. Through FTIR mixed oxide showed the absorption bands found between 883 and 819 cm⁻¹ which are supposed to be associated with Mo-O-Mo or Mo-O-Sn bond stretches. FTIR using pyridine as a probe molecule, specified the diversity of acid sites, Lewis and Bronsted-Lowry, present in the catalytic systems. With the DRX, it was possible to observe that the mixed oxide signals were shifted to larger angles which may be related to the ion ray difference when impregnation occurs. By means of the reactive tests, high conversions of xylose were observed in the two temperatures used. The yields to furfural obtained with SnO₂ demonstrated that this oxide has a highly selective character for the xylose dehydration reactions. Already for the MoO₃ was observed yield to the xilose, furfural and the organic acids. For the mixed oxide in terms of yield at 150 ° C, the production of xilose and furfural occurred, but at 190 ° C it was more selective to furfural and organic acids due to the synergy of the Lewis and / or Bronsted-Lowry acid sites, demonstrating that the main influence on the transformation of xylose are the acidic sites present in the oxides.

Keywords: biomass, xylose, chemical inputs, catalysis and mixed oxides

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os 12 princípios da química verde.....	16
Figura 2 – Rotas direcionadas a conversão da biomassa.....	17
Figura 3 – Estrutura da lignocelulose.....	19
Figura 4 – Representação de monossacarídeos classificados em aldoses e cetoses.....	21
Figura 5 – Representação por projeção de Fischer das reações de isomerização da xilose (A) e epimerização (B).....	23
Figura 6 – Rota da xilose para formação do furfural e a formação de coprodutos.....	24
Figura 7 – Molécula de furfural.....	24
Figura 8 – Produtos da plataforma química do furfural.....	25
Figura 9 – Estrutura molecular do ácido levulínico.....	26
Figura 10 –Representação da metodologia.....	32
Figura 11 - Reator de aço inox utilizado nas reações.....	34
Figura 12 .-Curva termogravimétrica do óxido misto SnMo25.....	36
Figura 13 – Espectros da espectroscopia de absorção na região do infravermelho para Mo100, Sn100 e SnMo25.....	37
Figura 14 - Espectroscopia de infravermelho médio utilizando piridina como molécula sonda.....	38
Figura 15 – Difractogramas de raio-X para SnMo25, Sn100 e Mo100.....	39
Figura 16 – (A) Conversão da xilose a 150 °C e (B) Conversão da xilose a 190 °C.....	40
Figura 17 – Rota de conversão da xilose, em presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis ou Bronsted-Lowry.....	41
Figura 18 – Rendimento dos produtos xilose e furfural identificados na conversão da xilose, nas várias condições reacionais.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Composição do material lignocelulósico	20
Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados.....	31
Tabela 3 – Rendimento de ácidos orgânicos identificados na conversão da xilose a 150 °C e 190 °C.....	45

LISTA DE SIGLAS ABREVIACOES

AA – cido acético

AF- cido fórmico

ALE – cido levulínico

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

Mo100 - xido de molibdênio(VI) (MoO_3)

Mo – Molibdênio

Scat- Sem catalisador

Sn100 - xido de estanho(IV) (SnO_2)

SnMo25 - SnO_2 impregnado com 25 % de MoO_3

Sn - Estanho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Biomassa.....	14
2.2 Impactos ambientais e a química verde.....	15
2.3 Biomassa e a biorrefinaria: conceitos e aplicações.....	16
2.3.1 Material Lignocelulósico.....	19
2.3.2 Carboidratos.....	20
2.3.3 Xilose.....	22
2.3.4 Furfural.....	24
2.3.5 Ácido levulínico	26
2.3.6 Ácido acético e ácido fórmico.....	27
2.3.7 Catalisadores heterogêneos para conversão da biomassa.....	28
3. OBJETIVOS	30
3.1 Objetivo geral.....	30
3.2 Objetivos específicos.....	30
4. METODOLOGIA	31
4.1 Reagentes e solventes utilizados.....	31
4.2 Procedimento de síntese do óxido misto.....	32
4.3 Caracterização.....	32
4.3.1 Análises termogravimétricas TG/DTA.....	33
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier.....	33
4.3.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho empregando a Piridina como molécula sonda.....	33
4.3.4 Difração de Raio-X (DRX).....	33
4.3.5 Testes Catalíticos.....	34
4.3.6 Identificação de produtos formados.....	34
5. RESULTADOS	36
5.1 Análises termogravimétricas TG/DTA.....	36
5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier.....	37

5.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho empregando a Piridina como molécula sonda.....	37
5.4 Difração de Raio-X (DRX).....	38
5.5 Conversão da xilose e rendimento dos produtos identificados.....	39
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	47
6.1 Conclusões.....	47
6.2 Perspectivas.....	48
REFERÊNCIAS.....	49

INTRODUÇÃO

A biomassa é definida como qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia e/ou insumo químico. Por meio das biorrefinarias diversas rotas de conversão são integradas para produção de substâncias alternativas com objetivo de substituir e/ou complementar derivados fósseis que ligado aos princípios da química verde, visam processos ambientalmente amigáveis, ou seja, utilizar fontes de energia renováveis, limitar consumo de energia nos processos industriais, reduzir a formação de produtos indesejáveis, promover a redução e desperdícios de água (RESENDE, 2017; SHELDON, 2017).

Já é reportada na literatura e na indústria a utilização de catalisadores homogêneos, como por exemplo o ácido sulfúrico (H_2SO_4), mas existem diversos fatores negativos associados a sua utilização, tais como: a corrosão de reatores e a dificuldade de recuperação desses sistemas. Porém novas rotas químicas utilizando os catalisadores heterogêneos proveniente de óxidos metálicos vêm se mostrando promissoras ao longo dos anos em diversas aplicações industriais, devido as suas inúmeras vantagens que vão desde a facilidade no processo de recuperação, até os benefícios ambientais e econômicos. (MAZAR et al., 2017)

Compostos à base de estanho(IV) e molibdênio(VI) são amplamente estudados, devido as suas características catalíticas na conversão da biomassa (DOS SANTOS et al., 2015). Os estudos realizados evidenciam que esse sistema possibilita uma diversidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted-Lowry na sua superfície propiciando, assim, um maior desempenho catalítico. (DOS SANTOS et al., 2018)

A conversão dos monossacarídeos como a D-xilose proveniente dos resíduos hemicelulósicos, polissacarídeo ramificado e segundo maior constituinte das paredes celulares dos vegetais, tem sido destaque na biorrefinaria. A transformação da xilose vem sendo responsável pela produção de blocos de construção de alto valor agregado como o furfural (LI et al., 2016).

O furfural caracteriza-se como precursor valioso para a produção de uma variedade de materiais como por exemplo: álcool furfurílico, o 2-metilfurano, o ácido fórmico, ácido levulínico e ácido acético. (LUO et al., 2019)

Assim o objetivo do presente trabalho foi realizar uma análise comparativa por meio das propriedades ácidas do óxido de estanho (SnO_2), óxido de molibdênio (MoO_3) e o óxido misto (SnO_2/MoO_3), como catalisadores heterogêneos na conversão da D-xilose em insumos químicos de valor agregado como o furfural, ácido levulínico, e outros ácidos orgânicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Biomassa

A biomassa em termos gerais é definida como toda matéria orgânica produzida por processos biológicos e a sua abundância sugere uma enorme variedade de classificações, a primeira distinção baseia-se na diferenciação entre biomassa vegetal e animal. Podemos dividir a biomassa vegetal em dois grandes grupos, a biomassa lignocelulósica que inclui resíduos florestais, celulose, hemicelulose, lignina e carboidratos. E a biomassa residual que engloba resíduos urbanos; gases derivados de aterros dentre outros. Em termos energéticos ela se refere a toda matéria orgânica que pode ser usada como matéria-prima pra geração calor, energia ou biocombustíveis (FANTINI, 2017).

O relatório da Agência internacional de energia *Bioenergy Task 40*, menciona o Brasil como o país que mais utiliza biomassa para geração de energia, com aproximadamente 16 % do consumo mundial, seguido pelos Estados Unidos 9 % e Alemanha 7 %. A matriz energética brasileira teve uma produção média de energia primária entre os anos de 2006 e 2015 de 54,2 % para fontes não renováveis, e 45,8 % de fontes renováveis, as hidrelétricas apresentaram 13,4% e a biomassa 27,1%, através dos produtos de cana de açúcar 18,1 % e lenha 10,7 %. (DA SILVA et al., 2018).

Além disso, um fator favorável ao Brasil é apresentar uma ampla diversidade de matérias-primas para serem utilizadas em diversas rotas nas plataformas de biorrefinaria. O país também sustenta a posição de líder mundial de produção de bioetanol oriundo da cana-de-açúcar (RAMOS et al.,2017; VAZ, 2017).

Desse modo, o uso de diferentes tipos de biomassa tem-se mostrado como um desafio estratégico para o século XXI. O aproveitamento deste material renovável juntamente com os princípios da química verde, além de promover um menor impacto ambiental é um meio sustentável para produção de energia e alimentar as cadeias produtivas de insumos químicos e biocombustíveis, apresentando-se por fim como uma possibilidade de negócios, riquezas e sustentabilidade para o país (VAZ, 2017).

2.2 Impactos ambientais e a química verde

A utilização ao longo dos anos de recursos fósseis gerou diversos impactos ambientais. A queima de derivados do petróleo, carvão, gás natural e sua utilização em processos industriais resultaram na produção de poluentes classificados como principais gases de efeito estufa (GEE) destacando-se o dióxido de enxofre (SO_2) e o dióxido de carbono (CO_2), o que influenciaram diretamente no aquecimento global, chuva ácida, e impactos à saúde humana. Além disso, a longevidade na decomposição de materiais descartados no meio ambiente provenientes de derivados do petróleo tornou-se um dos grandes problemas deste século. (AIE, 2016; MMA, 2018).

As mudanças climáticas hoje são uma das maiores ameaças ambientais, em 2016 o Brasil emitiu 2,278 bilhões de toneladas brutas de gás carbônico (CO_2) equivalente a 3,4 % do total mundial. Os reflexos desse cenário são os efeitos do aquecimento global, como o aumento na temperatura, degelo nas calotas polares, elevação dos níveis dos oceanos, maiores períodos de seca, entre outros (SEEG, 2018; AIE, 2016).

Medidas políticas entre diversos países como o protocolo de Kyoto nos anos 90 e o acordo de Paris a partir de 2020, são medidas de redução de emissões de dióxido de carbono na atmosfera, para reduzir os gases de efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global. Estas ações impulsionam o desenvolvimento sustentável do planeta para a reestruturação das matrizes energéticas por energias limpas, além da inserção de tecnologias alternativas sustentáveis, para trazer benefícios à sociedade e o meio ambiente (AIE, 2019).

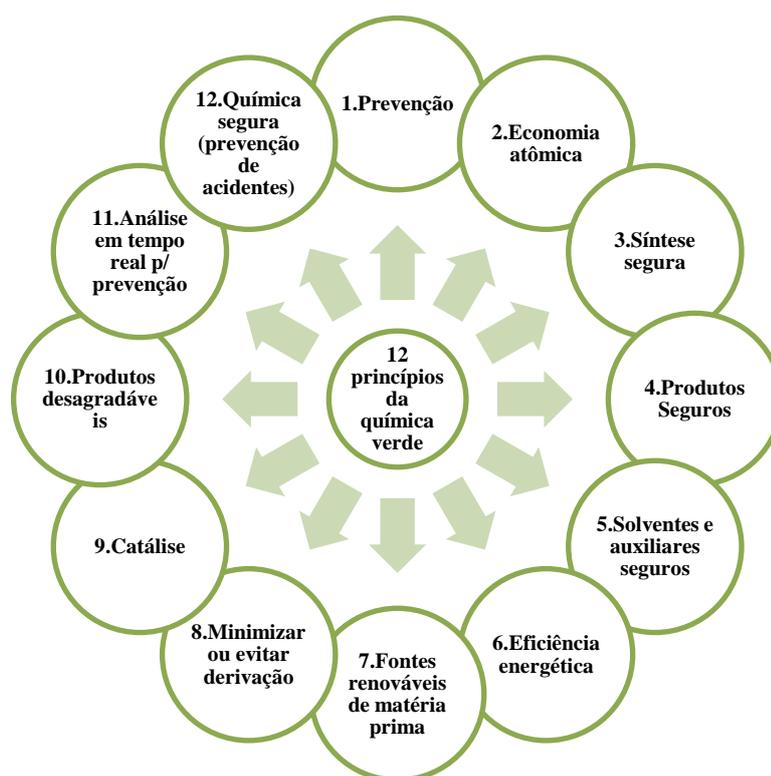
Sabendo-se que a sustentabilidade está sustentada pelos pilares ambientais, sociais, e econômicos, o desenvolvimento sustentável está ligado aos aspectos da química verde, que é uma área visa desenvolver as ações científicas e/ou processos industriais ambientalmente corretos. Este movimento começou no início dos anos 90, nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos e valores para as diversas atividades fundamentais da química, bem como para os diversos setores industriais e econômicos (CGEE, 2010).

Em 1998 Anastas e Warner trouxeram de modo claro "os 12 princípios química verde", em escala científica e tecnológica (TOBISZEWSKI et al., 2010). Logo a química verde está relacionada a processos que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente. (PRADO, 2003).

Assim as transformações químicas da biomassa hemicelulósica, através da catálise enquadram-se aos 12 princípios da química verde (Figura 1), o sétimo princípio refere-se a utilização de uma matéria prima deve ser preferencialmente renovável, e nono princípio

menciona a catálise, através de catalisadores seletivos produzindo elevada quantidade de produtos desejáveis e limitando a quantidade de produtos secundários (SHELDON, 2008; PRADO, 2003).

Figura 1. Os 12 princípios da química verde



Fonte: Adaptado de PRADO, 2009.

Essa mudança de atitude visa à utilização de matéria-prima renovável de modo que se tenham produtos de valor similares àquelas dos derivados do petróleo, porém com menor impacto, essa transformação é realizada através das biorrefinarias.

2.3 Biomassa e a biorrefinaria: conceitos e aplicações

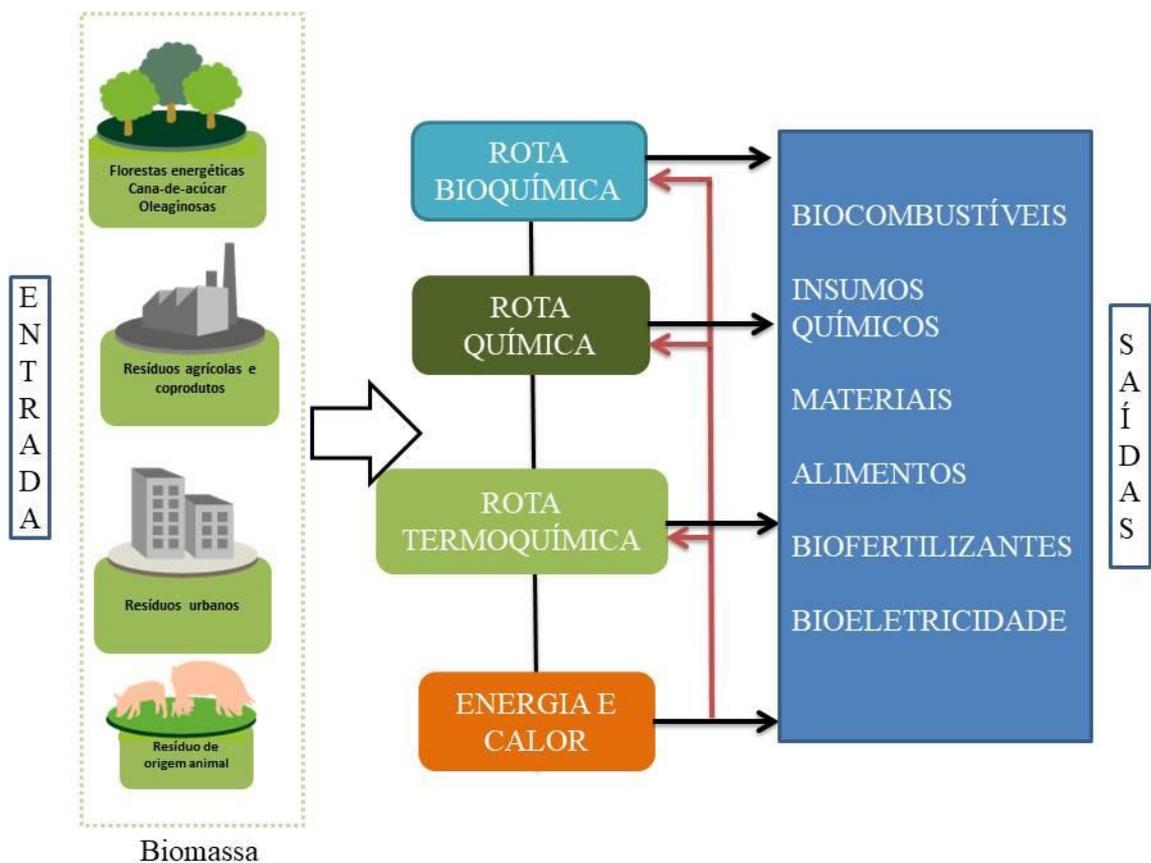
O termo biorrefinaria refere-se à conversão da biomassa em uma série de produtos químicos valiosos, com o mínimo possível de desperdício e menores emissões de gases poluentes (YAMAKAWA et al., 2018).

As classificações das biorrefinarias dependem muitas vezes do produto principal e da matéria prima utilizada, desse modo elas podem ser separadas em dois grupos principais, as

ligadas à produção de produtos energéticos (bioetanol, biodiesel, biogás) e os materiais (produtos químicos, ração, etc) (DEMIRBAS, 2009).

Atualmente existe um grande número de tecnologias de conversão energética, que podem ser bioquímicas e/ou microbianas, químicas e termoquímicas (Figura 2). Tornando-se estreitamente análogo à atual refinaria de petróleo, por basear-se na produção e transformação de blocos de construção em produtos comerciais e insumos químicos (CARDOSO, 2009).

Figura 2. Rotas direcionadas a conversão da biomassa



Fonte: Adaptado de EMBRAPA AGROENERGIA, 2011.

Apesar da produção em cadeia da biomassa hemicelulósica nos últimos anos tem se tornado um foco promissor de investimento de grandes recursos financeiros, por oferecer algumas oportunidades tecnológicas que utilizam biomassa em energia e produtos químicos, esta cadeia produtiva apresenta ainda diversos desafios relacionados aos preços de mercado e à substituição ou complementação de petroquímicos (VAZ, 2017).

Se comparado ao petróleo, dependendo do tipo de biomassa a sua estrutura variará de uma estrutura mais complexa, para uma mais simples. A biomassa em sua maioria, possui poucos átomos de hidrogênio, tem riqueza em moléculas oxigenadas e uma fração menor de carbono e baixo teor de enxofre (CAPRARIIS et al., 2017).

Essa diferença na composição química acarreta algumas vantagens, a principal é que as biorrefinarias podem produzir uma maior classe de produtos que as refinarias de petróleo, podendo contar com uma variedade maior de matérias-primas. Porém, é necessário mais investimento em tecnologias no estágio pré-comercial. Outra diferença com os recursos petrolíferos diz respeito às dificuldades na colheita e no armazenamento. Porém algumas empresas já começaram a investir em tecnologias de armazenamento em longo prazo, a fim de garantir a operação contínua da biorrefinaria durante o ano todo (CHERUBINI et al., 2011).

A tecnologia empregada em uma refinaria de petróleo é a destilação tornando-se o principal processo de separação, já em um biorrefinaria como a maioria dos componentes da biomassa não são voláteis, a extração baseada no uso de solvente, hidrólise, a cromatografia ou a separação por membrana, tornando-se as principais opções para a obtenção dos produtos químicos derivados da biomassa, logo os carboidratos obtidos também a vantagem de serem convertidos em uma considerável quantidade de produtos por meio de transformações da biomassa (STROCKER, 2008).

A alteração de matérias-primas de recursos fósseis para biomassa deve ser considerada uma chance para redesenhar a cadeia de valor industrial da matéria-prima para novos produtos, ou vice-versa. Uma exploração completa da biomassa requer o uso direto e eficiente de sua rica estrutura molecular.

Novos produtos químicos de plataforma a partir de carboidratos evidenciam uma ampla possibilidade de produtos químicos potencialmente valiosos, que podem ser agrupados considerando o número de átomos de carbono em sua estrutura tais como o C2: etanol; C3: acetona, ácido láctico, ácido 3-hidroxi-propiónico (HPA); C4: ácidos orgânicos (ácido succínico, ácido fumárico, etc.); C5: furfural, ácido itacônico, xilitol e ácido levulínico; C6: sorbitol, hidroximetilfurfural (HMF), ácido 2,5-furano-dicarboxílico (FDCA) e ácido glucônico (CHERUBINI et al., 2011; ISIKGOR; BECER, 2015).

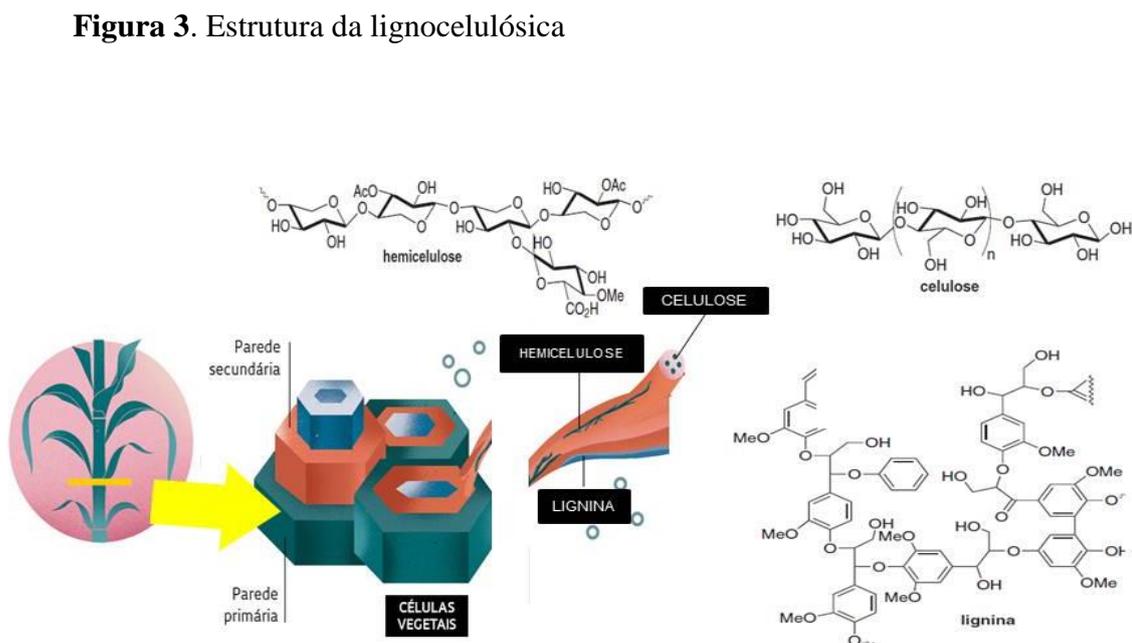
Um exemplo da versatilidade das biomassas é a cana-de-açúcar, que é tradicionalmente utilizada na produção do etanol (YAMAKAWA et al., 2018). Contudo essa matéria prima pode ser utilizada também na produção de monômeros para fabricação de polímeros.

Indústrias no Brasil e no mundo já utilizam essa tecnologia, a Braskem produz eteno verde a partir do etanol da cana-de-açúcar, o processo inicia-se na desidratação do etanol que é transformado em eteno. Este por sua vez segue para as plantas de polimerização onde é transformado no polietileno verde que foi batizado com o selo “*I’m green™*”, na planta de plástico verde, a indústria tem capacidade de produzir até 200 mil t/ano (BRASKEM, 2019). Logo, o tipo de biomassa interfere diretamente no insumo químico a ser produzido, um conhecimento acerca da composição molecular da biomassa é imprescindível.

2.3.1 Material Lignocelulósico

A biosfera disponibiliza aproximadamente 60% da biomassa vegetal, a oferta de resíduos lignocelulósicos em todo o mundo corresponde a aproximadamente $2,9 \times 10^3$ milhões de toneladas produzidas de culturas de cereais, 3×10^3 da produção de sementes e $5,4 \times 10^2$ de outros tipos de cultura, além de 40 milhões de toneladas de materiais vegetais não comestíveis, incluindo os caules de trigo, palha de milho (os talos e folhas) e aparas de madeira da exploração madeireira, que são, em sua maioria, descartados como resíduo lignocelulósico (RESENDE, 2017).

Como apresentado na Figura 3, os principais constituintes moleculares lignocelulósicos são a celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: adaptado de CNPEM, 2017; DONATE, 2014.

Por ser um recurso abundante, renovável e rico em carboidratos, a biomassa lignocelulósica pode ser uma fonte energética alternativa de grande importância, pelo fato de tratar-se de resíduos vegetais, porção não alimentar, este recurso não compete com outros setores da indústria na Tabela 1 segue algumas informações sobre esse material.

Tabela 1. Composição do material lignocelulósico

COMPOSIÇÃO	%	TIPO DE LIGAÇÃO	DEFINIÇÃO
Celulose	30-50	Glicosídica β -(1→4) glicose	A celulose é o principal componente dos resíduos lignocelulósicos, é um polímero de cadeia longa composto por apenas moléculas de β -glicose.
Hemicelulose	25-30	Glicosídica β -(1→4) glicose, manose, ou xilose	A hemicelulose é um tipo de polissacarídeos heterogêneos da parede celular vegetal, estruturalmente estão associadas à celulose e são depositadas na parede das células em um estágio anterior à lignina. É o segundo polímero renovável mais abundante do mundo após a celulose.
Lignina	25-30	Éter e C-C.	A Lignina é um polímero tridimensional de alta complexidade com diferentes unidades de fenilpropano. A lignina está concentrada entre as camadas externas das fibras das plantas contribuindo para a resistência e rigidez.

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

2.3.2 Carboidratos

Os carboidratos são as biomoléculas mais abundantes na Terra. A cada ano, a fotossíntese converte mais de 100 bilhões de toneladas métricas de CO₂ e H₂O em celulose e outros produtos vegetais. Existem três classes principais de carboidratos: monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos (a palavra “sacarídeo” é derivada do grego *sakcharon*, que significa “açúcar”). (LEHNINGER, 2014)

O monossacarídeo mais abundante na natureza é o açúcar de 6 carbonos D-glicose, algumas vezes chamado de dextrose. A maioria dos carboidratos dos organismos vivos então na forma de hexoses e são isômeros D, porém existem alguns açúcares que ocorrem naturalmente na forma L exemplos são L-arabinose esta configuração é relativo à posição da hidroxila da molécula, estiver à direita (dextrogiro) em uma fórmula de projeção que apresenta o carbono do carbonil no topo, o açúcar é o isômero D; quando está à esquerda (levogiro) (LEHNINGER, 2014).

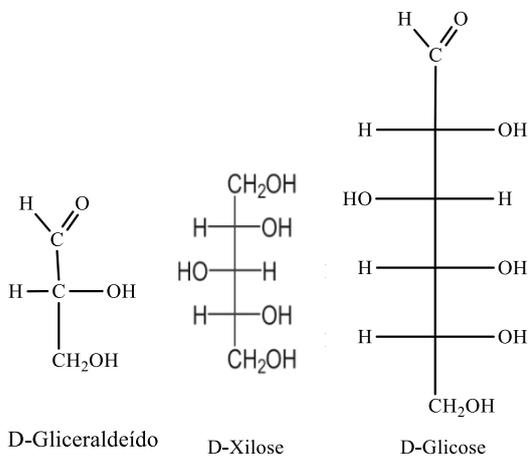
Visto a gama de utilidades na qual os carboidratos podem ser explorados, a biomassa renovável de carboidratos é constituída principalmente de polissacarídeos como a celulose, o amido, a inulina e a hemicelulose que, por sua vez, são constituídos de unidades de menores massas moleculares, como os monossacarídeos e dissacarídeos (SOLOMOS, 2009).

Os monossacarídeos, ou açúcares simples, são constituídos por uma única unidade poli-hidroxicetona ou poli-hidroxialdeído, sólidos cristalinos e incolores. As estruturas dos monossacarídeos comuns são compostas por cadeias de carbono não ramificadas, nas quais todos os átomos de carbono estão unidos por ligações simples (LEHNINGER, 2014).

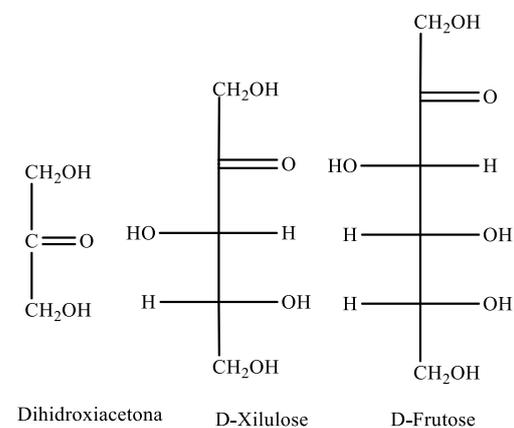
Como apresentado na Figura 4, um dos átomos de carbono está ligado duplamente a um átomo de oxigênio, formando um grupo carbonil; os outros átomos de carbono estão ligados, cada um, a um grupo hidroxila. Quando o grupo carbonil está na extremidade da cadeia de carbonos (isto é, em um grupo aldeído), o monossacarídeo é uma aldose; quando o grupo carbonil está em qualquer outra posição (em um grupo cetona), o monossacarídeo é uma cetose (LEHNINGER, 2014).

Figura 4. Representação de monossacarídeos classificados em aldoses e cetoses.

Aldoses



Cetoses



Fonte: Adaptada de LEHNINGER, 2014.

Os dissacarídeos têm em sua composição dois monossacarídeos unidos por uma ligação denominada glicosídica, as quais são hidrolisadas facilmente pelo aquecimento com ácido diluído. Tal ligação ocorre pela condensação entre o grupo hidroxila de um monossacarídeo com o carbono anomérico de outro monossacarídeo. A extremidade na qual se localiza o carbono anomérico é a extremidade redutora. Quando o carbono anomérico de ambos os monossacarídeos reage para formar a ligação glicosídica, o açúcar não é mais redutor. Esse é o caso da sacarose (uma molécula de glicose e outra de frutose) (LEHNINGER, 2014; FRANCISCO JR., 2008).

Os açúcares contendo mais de 20 unidades são denominados polissacarídeos, os quais podem possuir milhares de monossacarídeos e é a forma predominante dos carboidratos na natureza. A diferenciação é dada pela unidade monomérica, comprimento e ramificação das cadeias. Quando os polissacarídeos contêm apenas um tipo de monossacarídeo, ele é denominado de homopolissacarídeo. Se estiverem presentes dois ou mais tipos de monossacarídeos, o resultado é um heteropolissacarídeo. (LEHNINGER, 2014; FRANCISCO JR., 2008).

Amido e glicogênio encerram funções preponderantes de armazenamento energético, sendo o primeiro nas células vegetais e o segundo nas células animais. O amido é composto por dois tipos de polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina. A celulose outro importante polissacarídeo, é encontrada na parede celular vegetal, sendo formada por unidade de glicose conectadas mediante ligações (β 1 \rightarrow 4) (LEHNINGER, 2014; FRANCISCO JR., 2008).

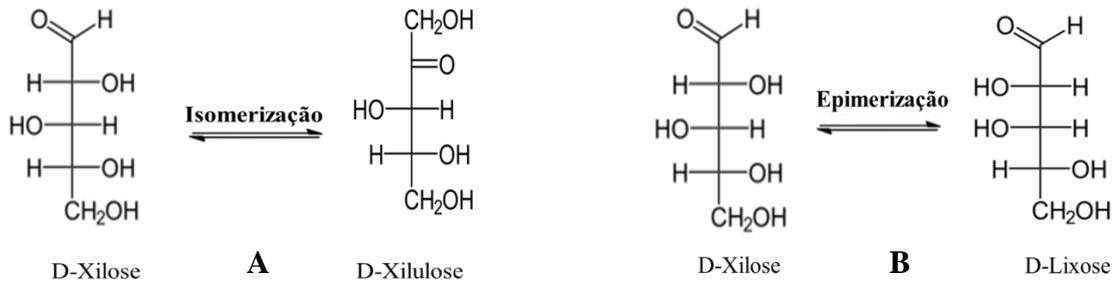
2.3.3 Xilose

A xilose é um monossacarídeo de fórmula molecular $C_5H_{10}O_5$, essa aldopentose (aldose com 5 carbonos na cadeia principal) é abundante por ser derivada da fração hemicelulósica da biomassa vegetal. A sua produção industrial vem amadurecendo gradualmente, e a utilização de xilose tem recebido muita atenção devido à valorização da biomassa lignocelulósica residual tornando-se parte de várias rotas para obtenção de biocombustíveis (CHEN; WANG, 2017).

A D-xilose é uma aldose e pode sofrer reação aldo-cetose isomerizando para formar D-xilulose, a xilose também pode epimerizar (modificação na posição da hidroxila) e formar

D-Lixose (Figura 5) , este por sua vez é um monossacarídeo raramente encontrado na natureza.

Figura 5. Representação por projeção de Fischer das reações de isomerização da xilose (A) e epimerização (B).



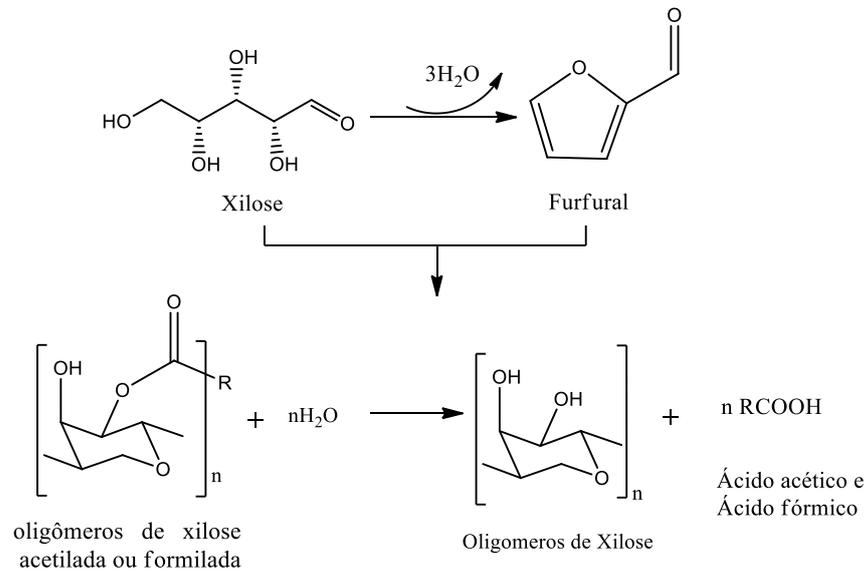
Fonte: Adaptado CHOUDHARY et al.,2011.

A xilose é o monossacarídeo dentre os demais (manose, arabinose, glicose) que apresenta maior quantidade produzida pela hidrólise ácida da fração hemicelulósica da biomassa lignocelulósica. As unidades da D-xilose presente na natureza estão unidas através de ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) constituindo as xilanas que são essencialmente polímeros lineares com cadeias ramificadas curtas (HRICOVINIOVA, 2013).

Uma abordagem alternativa para utilizar xilose implica a sua conversão termoquímica em furfural, que é um produto químico industrial comum derivado da biomassa lignocelulósica com um volume de produção anual de mais de 200.000 toneladas. (CHOUDHARY et al.,2011).

Durante a conversão da xilose em furfural existe a produção de coprodutos (ácido acético e ácido fórmico) e subprodutos (oligômeros de xilose). Coprodutos são produtos secundários desejáveis formados durante o processo reacional. Subprodutos são materiais que foram produzidos como resíduos no processo de produção. De acordo com a Figura 6, os ácidos orgânicos: ácido acético e ácido fórmico são produzidos a partir da formação de oligômeros de xilose, de matéria orgânica pouco solúvel sem forma definida. A origem destes ácidos orgânicos provavelmente vem da eliminação de grupos funcionais formila e grupos acetil originalmente ligados aos oligômeros de xilose (XING et al., 2011).

Figura 6. Rota da xilose para formação do furfural e a formação de coprodutos.

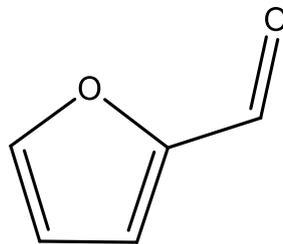


Fonte: Adaptado de XING et al., 2011.

2.3.4 Furfural

O furfural é um aldeído de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ (Figura 7) é derivado da degradação de pentoses presente no material hemicelulósico que são carboidratos complexos, presentes juntamente com a celulose em muitos tecidos das plantas; é obtido através de duas etapas: hidrólise ácida e desidratação (DANON et al., 2014).

Figura 7. Fórmula estrutural da molécula de furfural



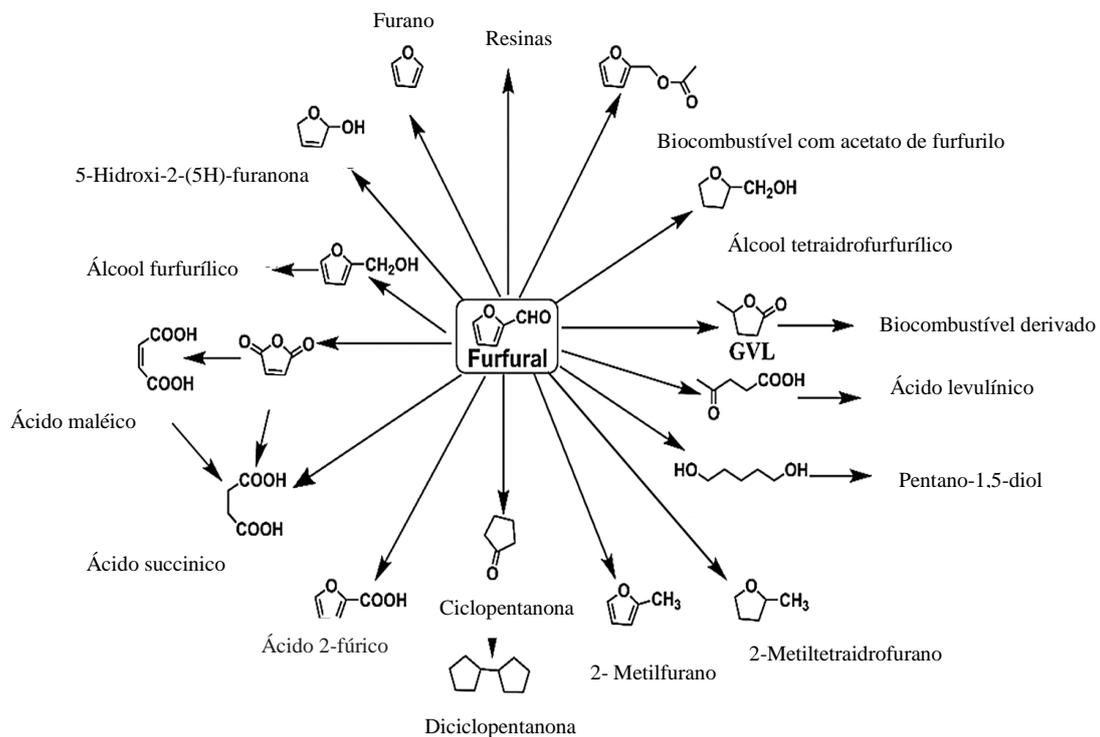
Fonte: DANON et al, 2013

Quimicamente o furfural, é nomeado como furan-2-carbaldeído, tem um anel furânico heteroaromático com um aldeído como grupo funcional. A sua principal aplicação direta é

como um solvente no setor de refino de petróleo para a extração seletiva de 1,3-butadieno e óleos lubrificantes (DANON et al., 2014).

Segundo o Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos da América (EUA), o furfural está dentre os 12 produtos de alto valor agregado, na indústria petroquímica. Atualmente a tecnologia para sua produção é largamente estabelecida. Os níveis atuais de produção mundialmente são da ordem de 300 kton/ano, com uma grande capacidade de produção na China. Outros países com uma produção significativa incluem o República Dominicana, 32 kTon/ano, o maior produtor individual do mundo, e África do Sul 20 kTon/ano. Uma visão geral para a implementação na base de biorrefinarias é o número de rotas potenciais para transformar esta substância em produtos químicos com alta aplicação industrial, existe mais de 80 produtos químicos derivados de maneira direta ou indireta do furfural, a Figura 8 apresenta alguns desses produtos (MARISCAL et al., 2013; DANON et al., 2014).

Figura 8. Produtos da plataforma química do furfural



Fonte: LUO et al., 2019

O furfural pode ser obtido através das refinarias de petróleo. Entretanto, diante da gama de grupos funcionais presentes nos resíduos da biomassa e a oscilação no preço do

petróleo no mercado, o furfural se tornaria economicamente mais vantajoso quando obtido a partir da hemicelulose. (LUO et al, 2019; HOYDONCKX et al, 2012).

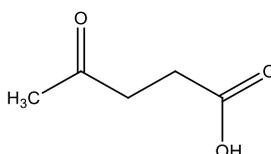
As duas funcionalidades (grupo aldeído e o anel aromático) são responsáveis pela sua alta reatividade. Podendo sofrer reações típicas de aldeídos, como acetalização e acilação (MARISCAL et al., 2013).

Estes incluem produtos e biocombustíveis derivados de álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico. O álcool furfurílico (2-furanometanol) é o mais importante produto químico derivado, tendo um amplo espectro de aplicações na indústria química, outras substâncias químicas relevantes que podem ser obtidas a partir dessa matéria-prima, incluem ácido levulínico (LA) e γ -valerolactona (GVL); porém estes dois últimos podem também ser obtidos de forma direta do furfural (LUO et al., 2019; MARISCAL et al., 2013).

2.3.5 Ácido levulínico

O ácido levulínico (ALE), representado na Figura 9, é um ácido orgânico de estrutura molecular $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, pode ser adquirido por diversas transformações utilizando várias fontes de biomassa, porém estudos recentes comprovam a produção desse material a partir de resíduos hemicelulósicos, tornando este material uma alternativa sustentável, na valorização da biomassa (MARISCAL et al., 2013).

Figura 9. Estrutura molecular do ácido levulínico



Fonte: Autora, 2019.

Por causa de sua alta funcionalidade, devido aos grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e cetona ($-\text{C}=\text{O}$) (Figura 8), é considerada uma plataforma química atrativa para obter materiais com alto valor agregado tais como: produtos químicos, combustíveis líquidos e aditivos para combustíveis. O leque de produtos possíveis a partir deste ácido é grande. O ácido puro pode ter diversas aplicações de grande interesse industrial como na síntese de

solventes, pesticidas, polímeros, poliésteres, equipamentos eletrônicos e na síntese de aditivos de combustíveis (o HMF, por exemplo) (DOS SANTOS, 2013; BEVILAQUA, 2010).

Foram identificados 14 compostos possíveis de serem obtidos a partir do ácido levulínico como por exemplo 2-metil-tetrahidrofurano(THF) obtido pela redução via hidrogenação catalítica do ácido levulínico tem aplicação como aditivo oxigenado para combustíveis, pode ser misturado com gasolina e pode ser usado como solvente de Grignard, de extração. Outro derivado bastante discutido na literatura é a γ -valerolactona (GVL) um biocombustível e solvente (DOS SANTOS, 2013).

2.3.6 Ácido acético e ácido fórmico

Como já foi mencionado, de acordo com a literatura durante a transformação da xilose a furfural há também a formação de coprodutos, como o ácido acético e fórmico. O ácido acético tem fórmula molécula molecular $C_2H_4O_2$, é classificada como um ácido fraco segundo a teoria de Bronsted-Lowry, (ácido é toda espécie química doadora de prótons H^+). Pois quando dissolvido em uma solução aquosa não é capaz de se dissociar completamente. As principais aplicações industriais são na produção de ésteres de acetato tais como o acetato de vinila e acetato de etila, produção do ácido tereftálico purificado (PTA) síntese de anidrido acético, síntese de ácido cloroacético, e como componente do vinagre (DA SILVA et al., 2015).

O ácido fórmico pode ser utilizado comercialmente em vários campos, como na indústria agropecuária na inibição de microrganismos na silagem (alimento armazenado para animais ruminantes), anti-corrosão, tingimento têxtil, coagulação do látex da borracha entre outras aplicações. O ácido fórmico pode também ser produzido por outros métodos tais como subprodutos como o trimetilolpropano e 2,2-dimetil-1,3-propanodiol e da biomassa (KAWANAMI et al., 2017).

Foram relatadas diferentes abordagens estratégicas usando catalisadores na conversão dos blocos de construção da biomassa (xilose, frutose, glicose) na obtenção desses produtos descritos neste trabalho. E segundo Isikgor e Becer (2015) a seletividade na formação destes produtos pode ser ajustada pela escolha adequada do catalisador.

2.3.7 Catalisadores heterogêneos para conversão da biomassa

A principal função de um catalisador é diminuir a energia de ativação de uma reação química e conseqüentemente aumentar a velocidade, industrialmente aumentar a eficiência de um processo químico o que irá refletir diretamente no custo de produção. Sabe-se que a presença de um catalisador não altera o equilíbrio da reação, porém faz com que a velocidade aumente, reduzindo a altura da barreira de energia de ativação, este fenômeno é denominado de catálise, classificada como homogênea, heterogênea e enzimática. Na catálise homogênea a reação química ocorre em uma só fase e na heterogênea um dos reagentes estão em uma fase diferente e na enzimática a enzima utilizada pode acelerar ou inibir uma reação química (ATKINS, 2008).

Na catálise homogênea em fase líquida, a mais importante é a catálise ácido-base. Um número considerável de reações químicas são catalisadas por ácidos e bases (ATKINS, 2008). O ácido sulfúrico, por exemplo, é um clássico catalisador homogêneo usado de conversão de biomassa e derivados, porém apresenta diversos problemas relacionados à corrosão e recuperação do catalisador, uso quantitativo de água na lavagem o que não é economicamente nem ambientalmente favorável.

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

No que diz respeito aos catalisadores heterogêneos é recorrente na literatura o uso de zeólitas, líquidos iônicos e óxidos. E atualmente complexos de Sn(IV) e óxidos mistos tem sido investigados e utilizados na conversão da biomassa (DOS SANTOS, 2017).

O principal sistema catalítico empregado na rota de desidratação da xilose, unidade monomérica dos polissacarídeos oriundos da biomassa lignocelulósica, são ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), porém a utilização de catalisadores homogêneos acarretam vários problemas econômicos e ambientais (MOLINA et al., 2015; XU et al., 2018). Diante disso, o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos vem ganhando destaque, como os óxidos mistos, em razão da sua viabilidade, tais como facilidade na separação, atrelado às suas características de alta estabilidade térmica e diversidade de sítios ácidos (SIEVERS et al., 2009; ANTUNES et al., 2012)

Atualmente, há um crescimento incessante em pesquisas relacionadas à obtenção da molécula de furfural através da biomassa lignocelulósica. De modo geral, rendimentos satisfatórios são obtidos alterando propriedades reacionais como temperatura, sistemas

catalíticos, matéria-prima, solvente, concentração dos reagentes e o tempo. Por exemplo, MOLINA e colaboradores (2015) realizaram estudos voltados à avaliação do sistema catalítico Nb/Zn pelo método sol-gel na conversão da xilose que resultou em cerca de 23% em furfural, utilizando como solvente a água, em uma temperatura de 130 °C durante 360 min.

Em equivalência Antunes e colaboradores (2012) investigaram o sistemas bifásicos e com água usando óxidos mistos de Zr- (W, Al), eles observaram que houve um rendimento de 36% à medida que conversão atingia 100% em furfural usando água como solvente, em uma temperatura de 170 °C.

Vieira e colaboradores (2018) averiguaram as propriedades ácido-básica de outros do óxido de nióbio, foi observado que este óxido atua como um catalisador bifuncional real de ácido de Lewis/Bronsted, sendo eficiente na isomerização / epimerização e na desidratação da xilose, apresentando conversão de 96,8 % seletividades furfural de até 46 % no sistema de são obtido em 130 °C, o que é comparável a sistemas catalíticos previamente relatados utilizando ácidos inorgânicos.

Diante disso, o presente trabalho visa avaliar os sistemas catalíticos óxido de estanho (SnO_2), óxido de molibdênio (MoO_3) e óxido de molibdênio impregnado ao estanho ($\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$), na conversão da xilose a furfural, com ênfase no sistema $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$, obtido através do método de impregnação úmida. Os estudos prévios realizados evidenciam que esse sistema possibilita uma diversidade de sítios ácidos de lewis e Bronsted na sua superfície propiciando, assim, um maior desempenho catalítico (DOS SANTOS, 2018).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo comparativo em termos de conversão e rendimento, a transformação da xilose em insumos químicos, utilizando os catalisadores heterogêneos óxido de estanho (SnO_2) óxido de molibdênio (MoO_3) e o óxido misto ($\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$).

3.2 Objetivos Específicos

- Selecionar catalisadores heterogêneos utilizando metais com potencial de catalisar reações que envolva transformação química da xilose;
- Caracterizar os catalisadores pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG/ DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda e difração de raio-X (DRX), para obtenção de diferentes características químicas e estruturais;
- Avaliar a atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) na conversão da frutose, variando as condições reacionais (temperatura e tempo);
- Avaliar e quantificar os produtos obtidos das reações, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos deste trabalho, são apresentados na Tabela 2 com as seguintes informações referentes à suas fórmulas moleculares, fornecedores e pureza.

Tabela 2. Reagentes e solventes utilizados

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedores	Pureza
D(+) Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Lixose	C ₅ H ₁₀ O ₅	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Ácido Levulínico	C ₅ H ₈ O ₃	Sigma-Aldrich	> 98 %
Ácido fórmico P.A ACS	HCOOH	Sigma-Aldrich	> 98%
Ácido Acético	CH ₃ COOH	Sigma-Aldrich	> 99 %
Ácido Sulfúrico P.A. ACS	H ₂ SO ₄	Dinâmica	95-97%
Água deionizada	H ₂ O	n/a	n/a
Óxido de estanho(IV)	SnO ₂	Sigma-Aldrich	99,9%

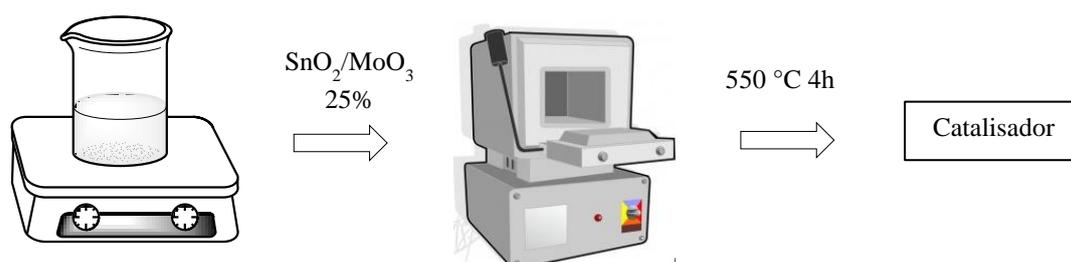
Fonte: Autora, 2019.

4.2 Procedimento de síntese do óxido misto

O óxido de estanho foi obtido comercialmente. Para a obtenção do óxido de molibdênio o precursor heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) foi tratado através de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas (DOS SANTOS et al., 2018).

A síntese do óxido misto foi dividida em três etapas de acordo com a Figura 10: i) impregnação do óxido de estanho por via úmida com o precursor heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), correspondendo a 25% de molibdênio; ii) agitação durante 1 hora dessa solução, seguida de aquecimento até a eliminação parcial da água; iii) maceração e calcinação à $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas (DOS SANTOS et al., 2018)

Figura 10. Representação da metodologia



Os catalisadores SnO_2 , MoO_3 e $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ foram denominados Sn100, Mo100 e SnMo25 (25 % de molibdênio impregnado).

Fonte: Autora, 2019.

4.3 Caracterização

Foram realizadas caracterizações para todos os catalisadores estudados (SnO_2 , MoO_3 e SnMo25), tais como: análise termogravimétrica (TG/DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, e difração de raio-x (DRX).

4.3.1 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 (ALMEIDA et al., 2014).

4.3.2 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 para a composição das pastilhas, os catalisadores e o KBr foram pesados, e posteriormente as mesmas foram submetidas à análise de FTIR. Foram utilizados os seguintes parâmetros operacionais: faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} , 65 scans em modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} (DOS SANTOS et al., 2018).

4.3.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho empregando a Piridina como molécula sonda

Para investigar os 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} (DOS SANTOS et al., 2018).

4.3.4 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 ° (DOS SANTOS et al., 2018)

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).

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

4.3.5 Testes Catalíticos

Para as reações foram utilizadas 0,40 g de xilose e 60 mL de água deionizada na presença ou não de catalisador e $2,69 \times 10^{-5}$ mol de catalisador. As reações foram conduzidas a 150 e 190 °C, nos tempos reacionais de 0,5, 1, 2 e 3 horas (DOS SANTOS et al., 2018)

Foi usado um equipamento constituído de um reator de aço inox pressurizado de 100 mL, acoplado a um manômetro e com controlador de temperatura e tempo (Figura 11).

Figura 11. Reator de aço inox utilizado nas reações



Fonte: Autora, 2019.

4.3.6 Identificação de produtos formados

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

através do software LabSolutions da Shimadzu (LAOPAIBOON et al., 2010; GOUVEIA et al., 2009).

Através de curvas de calibração produzidas por Dos Santos (2017), foi possível quantificar os produtos reacionais através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), as soluções padrão foram feitas sob as seguintes concentrações: 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm. De acordo com seus tempos de retenção na coluna, foram calibradas as soluções de xilose, lixose, furfural, ácido levulínico, ácido fórmico e ácido acético (NOUREDDINI; BJUN 2010; AMEUR et al., 2006)

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

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

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

Onde:

C(%) = conversão da xilose;

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

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

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

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

Onde:

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

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

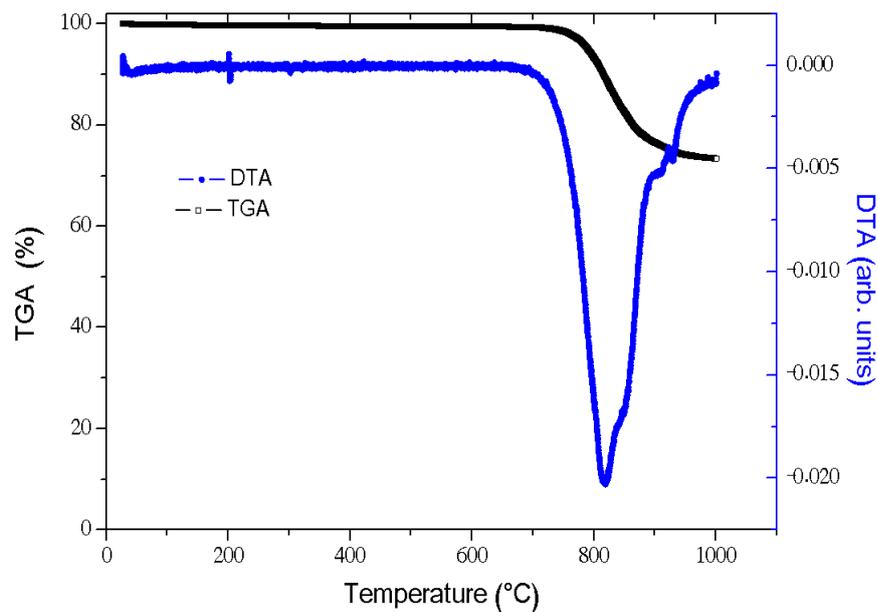
C_o = concentração inicial da xilose.

5. RESULTADOS

5.1 Análises termogravimétricas TG/DTA

Com o intuito de determinar a quantidade de óxido de molibdênio impregnado no óxido misto sintetizado, foi utilizada a análise termogravimétrica. Para o SnMo25 foi possível observar na Figura 12 duas perdas de massa na faixa de temperatura de 800 a 850 °C e outra entre 900 a 940 °C correspondente à sublimação do óxido de molibdênio (MoO_3) e dos polimolibdatos, respectivamente (ALMEIDA et al., 2014). Dessa forma, houve uma perda de massa de 26% referente ao óxido misto SnMo25.

Figura 12. Curva termogravimétrica do óxido misto SnMo25



Fonte: Autora, 2019

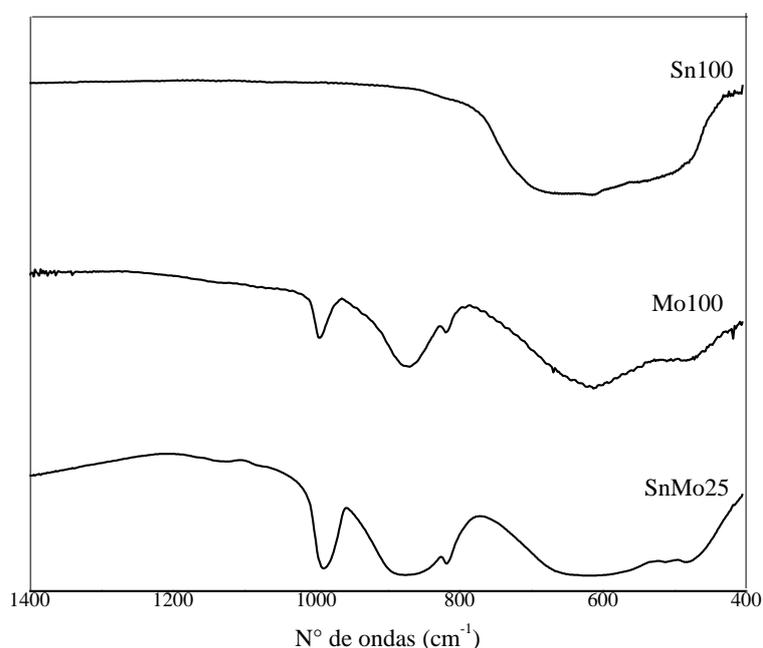
5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Com os dados de FTIR (Figura 13), para o Sn100 observa-se uma banda larga na faixa 497 e 662 cm^{-1} , característica do estiramento dos oxigênios ligados ao estanho (ZHANG et

al., 2011). Para Mo100 observa-se também a presença de uma banda larga de 481 a 632 cm^{-1} e na região de 880 e 819 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Mo-O-Mo (indicativo da presença do polimolibdato). Em 993 cm^{-1} observa-se absorção associada à ligação Mo=O para Mo^{+6} (ZAKHAROVA et al., 2007).

Para SnMo25, as bandas de absorções encontradas entre 883 e 819 cm^{-1} estão supostamente associadas aos estiramentos das ligações Mo-O-Mo, visto na estrutura do Mo100, ou da ligação Mo-O-Sn (ALMEIDA et al., 2014).

Figura 13. Espectros da espectroscopia de absorção na região do infravermelho para Mo100, Sn100 e SnMo25



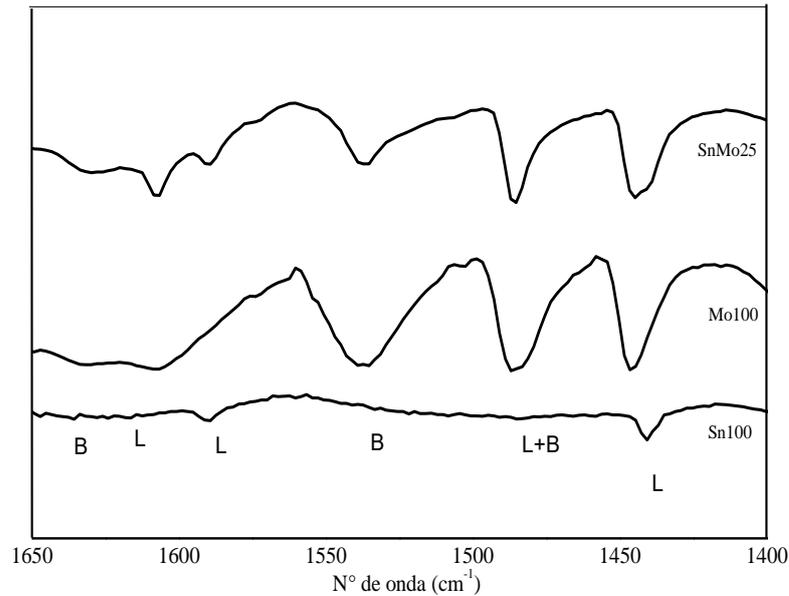
Fonte: Autora, 2019.

5.3 Espectroscopia da região do infravermelho empregando a piridina como molécula sonda

A caracterização realizada com FTIR de piridina demonstrada na Figura 14 confirma a presença de sítios ácidos de Lewis e Bronsted-Lowry nos sistemas investigados, absorções referente aos sítios ácidos de Lewis em 1442 e 1487 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , sítios ácidos de Bronsted-Lowry em: 1537 e 1635 cm^{-1} e sobreposições em 1487 cm^{-1}

A piridina ao interagir com os sítios ácidos de Lewis age como uma base de Lewis. E pela interação da piridina com os sítios ácidos de Bronsted-Lowry ocorre a formação do íon piridínio.

Figura 14. Espectroscopia de infravermelho médio utilizando piridina como molécula sonda



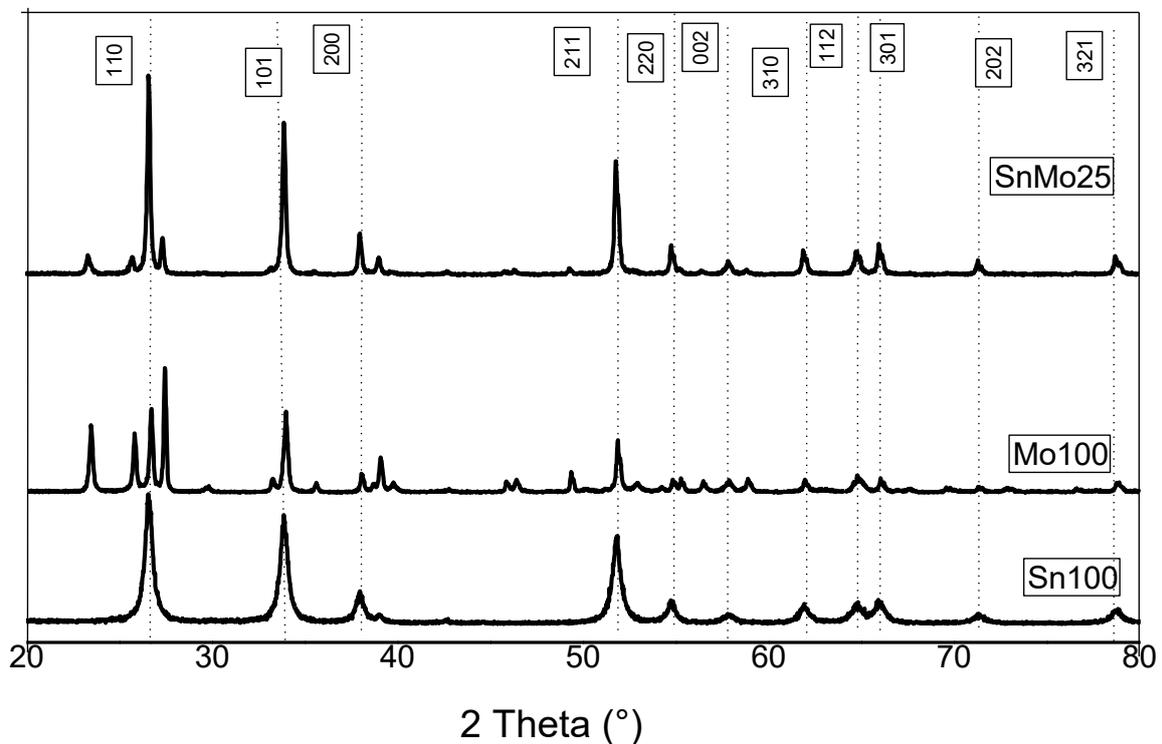
Fonte: Autora, 2019.

5.4 Difração de Raio-X (DRX)

Com o DRX foi possível verificar os planos cristalinos correspondentes aos sistemas estudados. De acordo com a Figura 15, com o SnO_2 foi observado sinais de difração padrão do índice de Muller, os conjuntos de planos que caracteriza a fase tetragonal: (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) (JCPDS No. 41-1445) e para o óxido de molibdênio são observados conjuntos: (110), (040), (021), (130), (111), (060), (200) e (002) (JCPDS No. 05-0508) fase ortorrômbica (Mo100). É interessante notar que o SnMo25 também apresentam padrões de difração de SnO_2 estruturado tetragonal. É importante destacar que os sinais de difração para SnMo25, foi deslocado para ângulos

maiores devido à substituição de Sn^{4+} ($\sim 0.71 \text{ \AA}$) por Mo^{+6} ($\sim 0.62 \text{ \AA}$). E houve uma intensificação dos sinais que corresponde a fase do SnO_2 , o deslocamento para ângulos maiores, pode estar relacionado à diferença de raio iônico quando ocorre a impregnação, já intensificação dos sinais pode estar associada à natureza nanoestrutural do sistema impregnado.

Figura 15. Difratomogramas de raio-X para SnMo25, Sn100 e Mo100



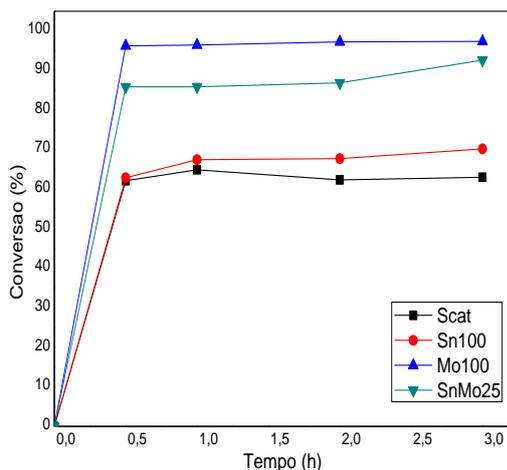
Fonte: Autora, 2019.

5.5 Conversão da xilose e rendimento dos produtos identificados

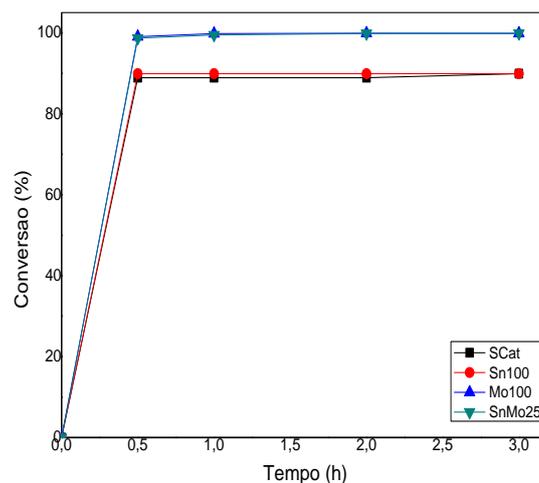
A conversão da xilose foi realizada nas temperaturas de 150 e 190 °C, nos tempos reacionais de 0,5 até 3 horas (Figura 16A e 16B). A conversão da xilose pode ser facilitada em função da tensão anelar, conferindo instabilidade a esse monossacarídeo (SOLOMONS, 2009).

Nas reações realizadas a 150°C foram observadas baixas conversões com o uso do Sn100, podendo ser comparável ao sistema sem catalisador (Figura 16A). Essa mesma tendência foi refletida no rendimento em produtos solúveis detectados, o que será apresentado mais adiante.

Figura 16. (A) Conversão da xilose a 150 °C e (B) Conversão da xilose a 190 °C



(A)



(B)

Fonte: Autor, 2019.

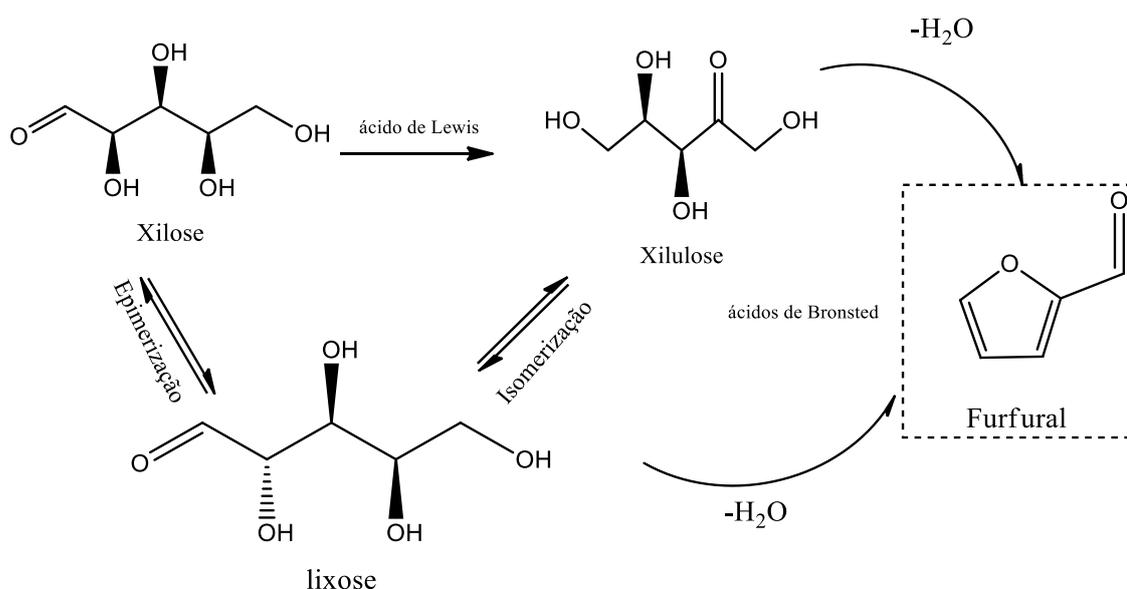
O emprego do catalisador Mo100 conduziu a bons resultados e no tempo reacional de 1 hora esse sistema alcançou conversão de cerca de 95,5 % (Figura 15 A). É importante mencionar que apesar das altas conversões observadas com o emprego do Mo100, houve uma formação considerável de huminas, o que dificulta a recuperação e reutilização desse sistema (GOMES et al., 2015).

Com o emprego do catalisador SnMo25 foi observada uma conversão de aproximadamente 85 % no tempo reacional de 1 hora, e com o aumento do tempo reacional a conversão da xilose atingiu cerca de 93 % (Figura 15 A), o que pode estar relacionado aos sítios ácidos e/ou básicos presentes nesse sistema.

A 190 °C (Figura 16 B), no caso do uso do Sn100 observa-se que a conversão foi análoga ao sistema sem catalisador, como já observado a 150 °C. Foi verificada conversão completa para os sistemas Mo100 e SnMo25 em todos os tempos reacionais.

A literatura reporta algumas rotas de conversão desse monossacarídeo. Segundo Lin e colaboradores (2017), inicialmente a xilose isomeriza-se a xilulose, na presença de sítios ácidos de Lewis, em seguida a xilulose pode sofrer isomerização e/ou epimerização e formar a lioxose. Em presença de sítios ácidos de Bronsted tanto a xilulose como a lioxose pode sofrer desidratação e formar o furfural (Figura 17).

Figura 17. Rota de conversão da xilose, em presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis ou Bronsted.

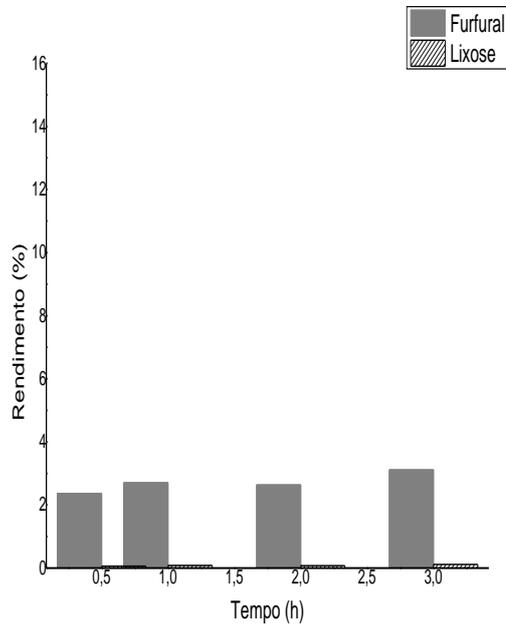


Fonte: Adaptado de LIN et al., 2017.

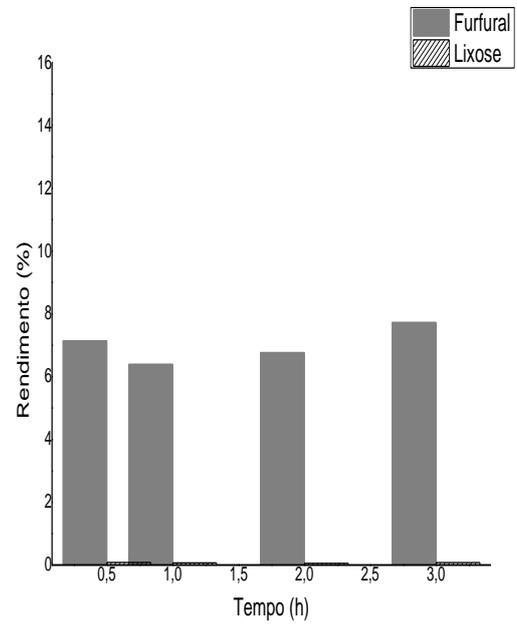
De acordo com Xing e colaboradores (2011), a formação dos ácidos orgânicos: ácido acético e ácido fórmico e ácido levulínico são coprodutos como vistos na Figura 5, e a formação destes ácidos orgânicos provavelmente tem origem na eliminação de grupos funcionais formila e acetil, originalmente ligados aos oligômeros de xilose e do furfural, catalisada por ácidos.

Dessa forma, podemos relacionar os rendimentos obtidos (Figura 18), com os resultados de FTIR de piridina (Figura 14) já que em todos os sólidos foram verificadas vibrações referentes à presença dos sítios ácidos de Lewis e/ou Bronsted.

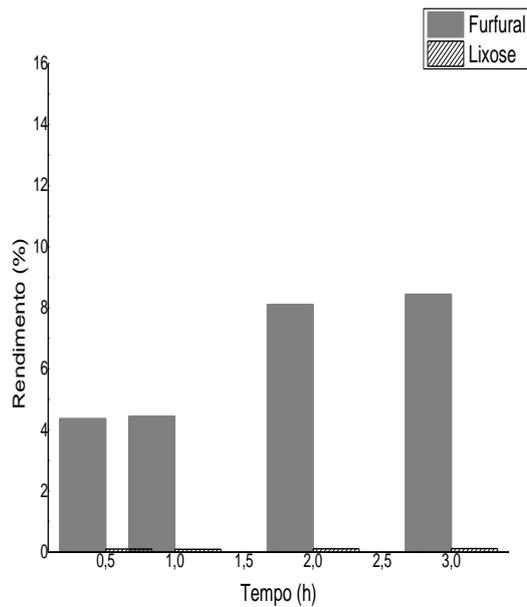
Figura 18. Rendimento dos produtos lixose e furfural identificados na conversão da xilose, nas várias condições reacionais.



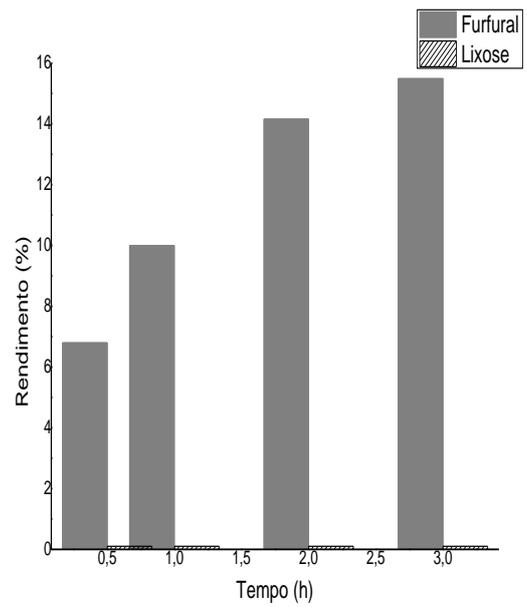
(A) Ausência de catalisador (150 °C)



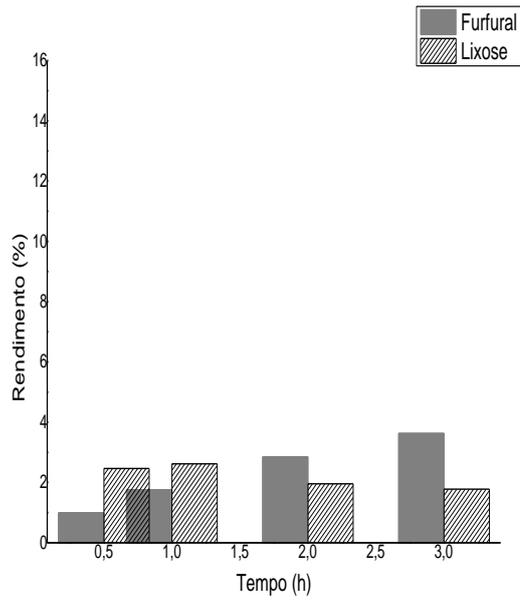
(B) Ausência de catalisador (190 °C)



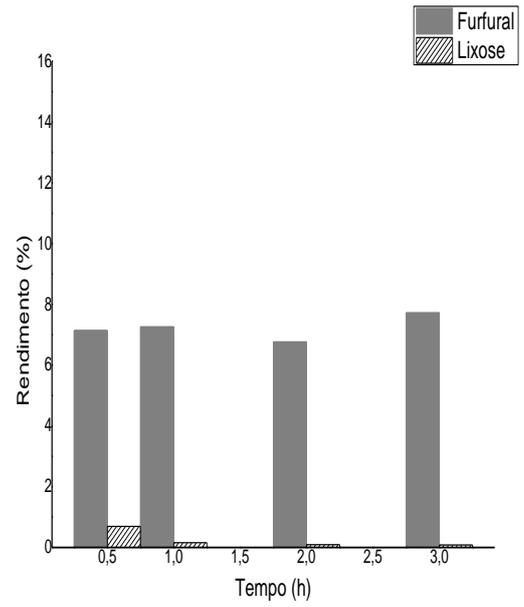
(C) Sn100 (150 °C)



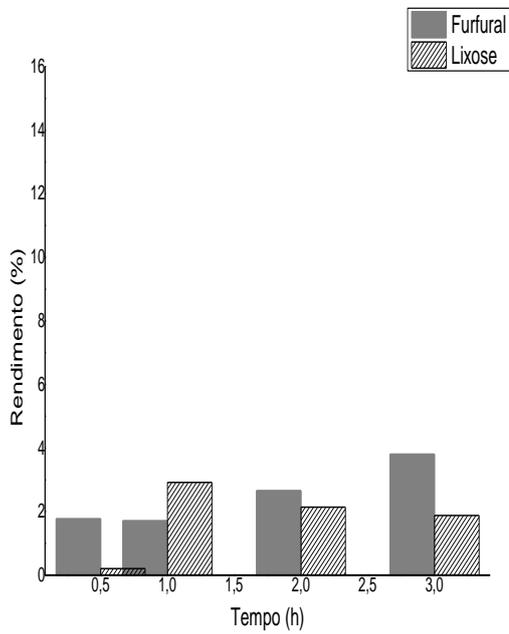
(D) Sn100 (190 °C)



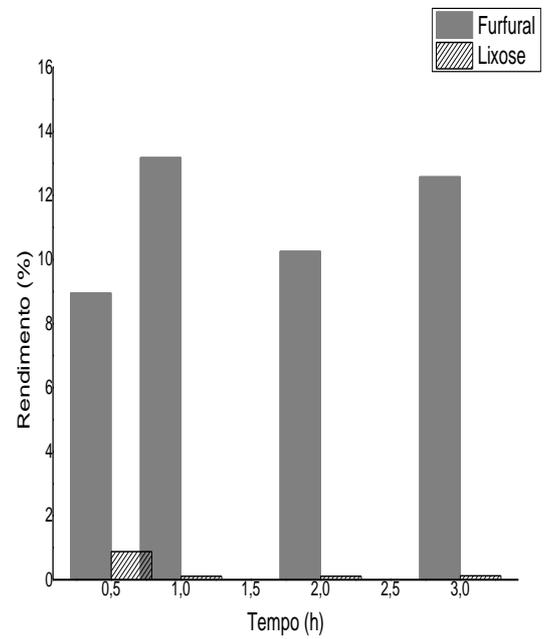
(E) Mo100 (150 °C)



(F) Mo100 (190 °C)



(G) SnMo25 (150 °C)



(H) SnMo25 (190 °C)

De acordo com a Figura 18 A e B, observa-se rendimentos significativos a furfural. A seletividade a esse produto, na ausência de catalisador pode ser explicada pelo fato da água estar no estado supercrítico, adquirindo características ácidas e básicas (DOS SANTOS, 2018).

Nas reações catalisadas por Sn100 (Figura 18 C e D) foi observados rendimentos maiores a furfural e traços de xilose. Foi possível observar um aumento gradativo a furfural, o que pode estar associado aos sítios ácidos de Lewis, (Figura 14) e possivelmente favoreceu a rota da formação desses produtos. Observa-se também para esse sistema a ausência dos demais produtos identificados como os ácidos orgânicos, e podemos relacionar esse resultado com as baixas intensidades dos sítios ácidos de Lewis contraposto aos demais catalisadores, que apresentaram sítios de Bronsted e sobreposição de ambos os sítios.

Para o Mo100 (Figura 18 E e F) foi possível observar a formação de furfural e xilose, também foi observado a presença de alguns ácidos orgânicos (Tabela 3). Os menores rendimentos a furfural são devidos às reações secundárias de degradação que ocorrem, produzindo ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico além de materiais insolúveis (huminas) (XING et al., 2011).

Já para o óxido misto SnMo25 (Figura 18G) observam-se maior rendimentos à xilose em tempos mais curtos e em tempos mais longos foi observado maior rendimento a furfural e isso pode estar associado à desidratação da xilose e/ou xilulose (ANTAL et al.,1991). Direcionando uma rota mais seletiva a formação do furfural.

Conforme a Figura 18H, para SnMo25 em 1 hora de reação foi possível identificar a presença de traços de xilose e rendimentos promissores a furfural, e isso pode ser relacionado ao efeito combinado da presença dos sítios ácidos dos óxidos e do aumento da temperatura, que consequentemente favoreceu as reações de desidratação que são preferencialmente catalisadas por sítios ácidos de Bronsted (CARVALHO, et al. 2018).

Também foram identificados alguns ácidos orgânicos (Tabela 3).

Tabela 3. Rendimento de ácidos orgânicos identificados na conversão da xilose a 150 °C e 190 °C.

Amostras	Tempo (h)	Ácido levulínico	Ácido acético	Ácido fórmico
Ausência de catalisador (150 °C)	0,5	-	-	-
	1,0	-	-	-
	2,0	-	-	-
	3,0	-	-	-
Ausência de catalisador (190 °C)	0,5	-	-	-
	1,0	-	-	-
	2,0	-	-	-
	3,0	-	-	-
Sn100 (150 °C)	0,5	-	-	-
	1,0	-	-	-
	2,0	-	-	-
	3,0	-	-	-
Sn100 (190 °C)	0,5	-	-	-
	1,0	-	-	-
	2,0	-	-	-
	3,0	-	-	-
Mo100 (150 °C)	0,5	-	0,066	0,013
	1,0	-	0,158	0,017
	2,0	-	0,185	0,016
	3,0	-	0,137	0,017
Mo100 (190 °C)	0,5	0,100	0,106	0,038
	1,0	0,178	0,203	0,053
	2,0	0,147	0,198	0,050
	3,0	0,179	0,230	0,051
SnMo25 (150 °C)	0,5	-	-	0,019
	1,0	-	-	0,018
	2,0	-	-	0,017
	3,0	-	-	0,018
SnMo25 (190 °C)	0,5	0,189	0,206	0,054
	1,0	0,246	0,362	0,059
	2,0	0,298	0,456	0,066
	3,0	0,185	0,215	0,087

Fonte: Autora, 2019.

Com os resultados apresentando, fica evidente que a impregnação via úmida para obtenção do óxido misto propiciou resultados interessantes, a análise termogravimétrica demonstrou as sublimações do óxido de molibdênio, com uma perda de massa de 26%. Por meio da espectroscopia na região do infravermelho os estiramentos das ligações do oxigênio com os metais, indicaram que o material poderia estar impregnado, e usando a difração de raio-X, observamos os deslocamentos dos ângulos, ligado a substituição do Sn^{4+} na estrutura do óxido de estanho para Mo^{6+} .

A espectroscopia na região do infravermelho usando a piridina como molécula sonda foi importante e fundamental, pois diferenciou os sítios ácidos dos óxidos, os quais possibilitaram entender quais rotas possíveis o catalisador poderia seguir. Enquanto o Sn100 apresentou sítios ácidos de Lewis, o Mo100 apresentou sítios ácidos de Bronsted-Lowry e sobreposição com os de Lewis, estas características ácidas refletiram diretamente na maior conversão da xilose a 150 °C usando Mo100. Outra informação importante esta na formação de oligômeros (huminas), matéria orgânicas insolúvel, que impedem o reuso do material.

Já para o SnMo25 observamos a sinergia de sítios ácidos de Lewis, Bronsted-Lowry porém os sinais dos sítios de Bronsted-Lowry apresentaram-se menos intensos, tornando-se mais ácido que Sn100 e menos ácido comparado ao Mo100, justificando a menor produção de matéria orgânica insolúvel e as conversões.

No que se refere aos rendimentos, SnMo25 apresentou-se como um sistema mais seletivo a 150 °C à produção de xilose e furfural do que para os ácidos orgânicos, e esse fato pode ser explicado devido à presença de sítios ácidos de Lewis, o que possibilita a rota da isomerização da xilose, e posteriormente a formação do furfural. Porém a 190 °C esse sistema catalítico mostrou-se mais seletivo a furfural, ácido levulínico, ácido acético e fórmico comparado ao Mo100, este fato ligado ao aumento da temperatura, facilitando a desidratação da xilose, e aos sítios ácidos de Bronsted, e a possível eliminação dos grupos acetila e formila presentes no meio reacional.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Em virtude dos resultados apresentados para um estudo comparativo entre os catalisadores heterogêneos óxido de estanho (Sn100), óxido de molibdênio (Mo100) e o óxido misto (SnMo25), podemos inicialmente mencionar que as caracterizações contribuíram para um estudo detalhado os materiais, relacionando as propriedades químicas e estruturais dos óxidos puros e o misto. Que justificou os valores encontrados em termos de conversão e rendimento.

Como observado o Sn100 apresentou baixas conversões, porém foi altamente seletivo a furfural, enquanto o Mo100 apresentou altos valores de conversão, porém os rendimentos em produtos não refletiram esse resultado, e o SnMo25 apresentou conversões similares ao Mo100.

Em termos de rendimento, o óxido misto SnMo25 apresentou a 150 °C rendimentos a xilose e a furfural, já em 190 °C apresentou bons rendimentos, demonstrando ser seletivo a furfural e os ácidos orgânicos: ácido levulínico, ácido acético e ácido fórmico. Produtos de alto valor agregado considerados blocos de construção que podem ser obtidos através da biomassa, substituindo ou complementando os produtos provenientes de derivados fósseis.

A combinação das altas conversões do Mo100 e a seletividade do Sn100 aperfeiçoaram os resultados obtidos com o SnMo25, tornando-se um catalisador promissor para as reações da transformação da xilose em produtos químicos, pode-se concluir também que um dos fatores que fundamentais, foi o sinergismo os sítios ácidos de Lewis e Bronsted presentes nas estruturas dos catalisadores.

6.2 Perspectivas

Diante do que foi relatado, para a obtenção de melhores resultados, tem-se abaixo algumas perspectivas:

- Empregar diferentes biomassas para avaliar a atividade catalítica dos catalisadores estudados;
- Utilizar temperaturas mais brandas para uma avaliação completa da rota de conversão;
- Realizar ciclos de reutilização dos catalisadores para avaliar atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, O. Y.; BRINK, D. P.; PROTHMANN, J.; RAVI, K.; SUN, M.; GARCIA-HIDALGO, J.; SANDAHL, M.; HULTEBERG, P. C. ; TUNER, C.; LINDEN, G.; GORWA-GRAUSLUND, F. M. P. Biological valorization of low molecular weight lignin. **Biotechnology Advances**, v.34, p.1318-1346, 2016.
- AIE- **AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA**. Energy, Climate Change & Environment, 2016 Insights. Disponível em: < [http:// www.iea.org](http://www.iea.org)>. Acesso em: 02 set. 2018
- ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; JÚNIOR, M. A. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v.46, p.179-182, 2014.
- AMEUR, L. A.; TRYSTRAM, G.; BILOUEZ-AROGON, I. Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process: Validation of an extraction method. **Food Chemistry**, v.98, p.790-796, 2006.
- ANTAL, M. J.; LEESOMBOON, J. T.; MOK, W. S. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. **Carbohydrate Research**, v.217, p.71-85, 1991.
- 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**, v.195, p.127-135, 2012.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BEVILAQUA, D. B. **Produção de Ácido Levulínico por meio da Hidrólise Ácida da Casca de Arroz**, 2010. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2010.
- BRASKEM, disponível em: <https://www.braskem.com.br/>. Acessado em 02 mar. 2019.
- CAPRARIIS, B.; DE FILLIPPIS, P.; SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v.208, p.618-625, 2017.
- CARDOSO, A.L. **BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICO, FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O APROVEITAMENTO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO**, 2009. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. 2009.
- CARVALHO, R. S.; RODRIGUES, F. A.; MONTEIRO, R. S.; FARIA, W. L. S. Optimization of Furfural Synthesis from Xylose Using Niobic Acid and Niobium Phosphate as Catalysts. **Waste biomass Valorization**, v.10, p.1-8, 2018.

CGEE- **CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS**. Química Verde no Brasil 2010-2030, Brasília, 1.ed. 438p. 2010, ISBN: 978-85-60755-31-8.

CHEN, H.; WANG, L. **Technologies for Biochemical Conversion of Biomass**, Chapter 6 - Sugar Strategies for Biomass Biochemical Conversion, p. 137-164, 2017.

CHERUBINI, F.; STROMMAN, AH. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**. v. 5, p.548 -561, 2011.

CHOUDHARY, V.; PINAR, A. B.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G.; LOBO, R. F. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media. **ACS catalysis**, v.12, p.1724-1728, 2011.

CNPEN- **CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS**.

Alternativas de uma fibra vegetal. Disponível em: < <http://cnpem.br/alternativas-de-uma-fibra-vegetal/> > Acesso em: 12 jan. 2019.

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R., FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. F.; DE MAGALHAES, M. A.; CARVALHO, A. G.; CANDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p.2426–2432, 2018.

DA SILVA, P. de A. S.; DUPIM, M. dos S.; CHAZIN, E. de L. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista virtual da química**, v.7, p.2647-2662, 2015.

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

DEMIRBAS, AYHAN. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v.50, p.2782-2801, 2009.

DOGARIS, I.; KARAPITI, S.; MAMMA, D.; KALOGERIS, E.; KEKOS, D. Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. **Bioresource Technology**, v.100, p.6543-6549, 2009.

DONATE, M. P. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.6, p.101-117, 2014.

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**, v.5, p.90952-90959, 2015.

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

DOS SANTOS, V. E. N.; **PROPOSTA METODOLÓGICA PARA CRIAÇÃO DE BIORREFINARIA DE BAGAÇO DE CANA PRODUTORA DE BIOPLATAFORMAS QUÍMICAS: UM ENSAIO PRELIMINAR COMO PARTE DE UM DE SISTEMA DE SIMBIOSE INDUSTRIAL EM CAMPOS DOS GOYTACAZES -RJ**, 2013, Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2013.

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

EMBRAPA AGROENERGIA. **O conceito de biorrefinaria; O potencial e a importância das biorrefinarias; Os resíduos lignocelulósicos**. Brasília, 2011, Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf>. Acesso em: 30 de nov. de 2018.

FANTINI, M.; Biomass Availability, Potential and Characteristics. In: RABAÇAL, M. et al.(Orgs.). **Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation**. Italia: Springer, 2017. 1.ed. v.57, p. 294.

FRANCISCO JR., W.E. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções, **Química nova na escola**, v. 29, p. 8-13.

GOUVEIA, E. R.; DO NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Química Nova**, v.32, p.1500-1503, 2009.

GOMES, C. D. N. F.; PEREIRA, L. R.; RIBEIRO, P. F. N.; SOUZA M. V. M. Productions of 5-Hydroxymethylfurfural(HMF) via fructose dehydrations: effect of solvent and salting-out. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 119 - 126, 2015.

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

HOYDONCKX, H.E.; RHIJN, W.M.V.; RHIJN, W.V.; DE VOS, D.E.; JACOBS, P.A. Furfural and derivatives. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, v.16, p. 285-309, 2012.

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

KAWANAMI, H.; HIMEDA, Y.; LAURENCZY, G. Chapter Ten - Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. **Advances in Inorganic Chemistry** v. 70, p 395-427, 2017.

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

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

LI, X.; JIA, P.; WANG, T. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals. **ACS Catalysis**, v.11, p. 7621–7640, 2016.

LIN, Q.; LI, H.; WANG, X.; JIAN, L.; REN, J.; LIU, C.; SUN, R. SO₄²⁻/Sn-MMT Solid Acid Catalyst for Xylose and Xylan Conversion into Furfural in the Biphasic System. **Catalysts**, v. 7, p. 118, 2017.

LUO, Y.; LIA, Z.; LIA, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H., HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14–24, 2019

MAZAR, A.; JEMAA, N.; Wafa, W.; DAJANI, W.W.A; MARINOVA, M.; PERRIER, M. Furfural production from a pre-hydrolysate generated using aspen and maple chips. **Biomass and Bioenergy**, v.104, p. 8-16, 2017.

MMA- **MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 02 set. 2018.

MOLINA, M.J.C.; GRANADOS, M.L; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catalysis Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.

NOUREDDINI, H; BJUN, J. Dilute-acid pretreatment of distillers' grains and corn fiber. **Bioresource Technology**, v.101, p.1060–1067, 2010.

PENG, F.; PENG P.; XU, F.; SUN, R.C.Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses, **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 879-903, 2012

PRADO, G. S. A. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 1, p. 738-744, 2003.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CESAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v.9, p. 317-369, 2017.

RESENDE, R. R. GESTÃO ESTRATÉGICA EM CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. In: **___Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: Fundamentos e Aplicações**. 1.ed. São Paulo: Editora Blücher, 2017, v.4, p. 1013-1048.

RODRIGUES, R. DE C. L. B.; ROCHA, G. J. M.; JR. D. R.; FILHOR, H. J. I.; FELIPE, M.DAS G. A.; JR, A. P. Scale-up of diluted sulfuric acid hydrolysis for producing sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate (SBHH). **Bioresource Technology**, v.101, p.1247–1253, 2010.

SEEG-SISTEMA DE ESTIMATIVAS DE EMISSÕES DE GASES. EMISSÕES DE GEE NO BRASIL e suas implicações para políticas públicas e a contribuição brasileira para o Acordo de Paris 2018, Disponível em: <<http://www.seeg.eco.br>>. Acesso em: 02 set. 2018

SOLOMONS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. **Química Orgânica**, 9ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro, 2009, v.1, p. 154-155.

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

SHELDON, R. A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability. **Green Chemistry**, v. 19, p. 18-43, 2017.

SIEVERS, C.; MUSIN, I.; MARZIALETTI, T.; OLARTE, M.B.V.; AGRAWAL, P.K.; JONES, C.W. Acid-Catalyzed Conversion of Sugars and Furfurals in an Ionic-Liquid Phase. **ChemSusChem**, v. 2, p. 665 – 671, 2009.

STROCKER, M. Biofuels and Biomass To Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials, **Angew. Chem.** v.47, p. 9200 – 9211, 2008.

TOBISZEWSKI, M.; MECHLINSKA, A.; NAMIESNIK, J. Green analytical chemistry theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 2869–2878, 2010.

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

XING, R.; QI, W.; HUBE, G., W. H. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 2193–2205, 2011.

XU, S.; PAN, D.; WU, Y.; SONG, X.; GAO, L.; LI, W.; DAS, L.; XIAO, G.; Efficient production of furfural from xylose and wheat straw by bifunctional chromium phosphate catalyst in biphasic systems. **Fuel Processing Technology**, v. 175, p. 90–9, 2018.

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

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

ZHANG, B.; TIAN, Y.; ZHANG, J.X.; CAI, W. The FTIR studies of SnO₂:Sb(ATO) films deposited by spray pyrolysis. **Materials Letters**, v. 65, p. 1204-1206, 2011.