UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

DÉBORA MELO LOPES

Caracterização de catalizadores de SnO_2 e Nb_2O_5 sintetizados pelo método Pechini para utilização em conversão de biomassa

Maceió

2024

DÉBORA MELO LOPES

Caracterização de catalizadores de SnO_2 e Nb_2O_5 sintetizados pelo método Pechini para utilização em conversão de biomassa

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado do curso de Licenciatura em Química da Faculdade Universidade Federal de Alagoas - UFAL campus A.C. Simões, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química, sob orientação da Profa. Dra. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins e da Me. Dhara Beatriz de Amorim Pryston.

MACEIÓ

2024

Catalogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 –661

L864c Lopes, Débora Melo.
Caracterização de catalizadores de SnO2 e Nb2O5 sintetizados pelo método pechini para utilização em conversão de biomassa / Débora Melo Lopes. - 2024.
33 f : il.

Orientadora: Thatiane Veríssimo dos Santos Martins.
Coorientadora: Dhara Beatriz de Amorim Pryston.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química) – Universidade Federal Federal de Alagoa, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 28-33.

1. Pechini (Método). 2. Óxidos. 3. Conversão da frutose. I. Título.

CDU: 54-31

Caracterização de catalizadores de SnO_2 e Nb_2O_5 sintetizados pelo método Pechini para utilização em conversão de biomassa

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado do curso de Licenciatura em Química da Faculdade Universidade Federal de Alagoas - UFAL campus A.C. Simões, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Documento assinado digitalmente
gov.br
THATIANE VERISSIMO DOS SANTOS MARTINS
Data: 04/04/2024 20:15:11-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dra. Thatiane Veríssimo dos Santos Martins

Orientadora

Instituto Química e Biotecnologia - UFAL

Documento assinado digitalmente
gov.br
DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON
Data: 04/04/2024 20:08:49-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Me. Dhara Beatriz de Amorim Pryston

Co-orientadora

Documento assinado digitalmente
gov.br
SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 04/04/2024 20:22:51-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dra Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Avaliador interno

Instituto Química e Biotecnologia - UFAL

Documento assinado digitalmente
gov.br
EVELLYN PATRICIA SANTOS DA SILVA
Data: 04/04/2024 20:18:39-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Me. Evellyn Patrícia Santos da Silva

Avaliador externo

Maceió-AL, Abril de 2024.

AGRADECIMENTOS

Costa Neto afirma em seu livro amar e servir que mesmo que a responsabilidade seja individual, fazer algo em equipe é bem melhor, pois as responsabilidades são divididas, aprende-se a confiar nas pessoas e pessoas são desenvolvidas e equipadas. Sozinhos temos funções importantes, mas somente quando trabalhamos em conjunto é que a nossa parte ganha sentido completo. Preciso agradecer a minha grande equipe, E QUE EQUIPE!!!

Agradeço primeiramente a Deus pelo lindo cuidado dEle comigo, eu pude sentir o seu amor de forma palpável, através das pessoas que Ele colocou na minha vida, que me acompanharam durante a jornada e que tentaram sempre me encorajar, que foram suporte, cuidado e amor. Não seria capaz de citar todas, mas é inevitável não falar de quem acompanhou bem de perto tudo isso.

A minha família, o apoio de vocês foi essencial para que esse ciclo tivesse início e chegasse ao fim, obrigada por acreditar em mim e me dar força quando eu não conseguia nem mais respirar. Essa vitória é nossa!

A amiga da faculdade que levarei pra vida. Monyque Alves, obrigada por estar sempre comigo em cada momento e me carregar quando muitas vezes eu não tinha mais força. Sua amizade é preciosa demais!

Aos amigos que Deus me presenteou. Antônio Brito, Beatriz Austregesilo, Karen Ribeiro, Letícia Oliveira, Luana Malta, Victória Carneiro, obrigada por dividirem a caminhada da vida comigo. Ter amigos como vocês tornou a jornada um pouco mais leve!

Aos meus líderes religiosos. Pr. Thalles Belo, Sheila Belo e Pr. Geú Henrique, suas orações, intercessões e aconselhamentos pessoais foram fundamentais nessa reta final. Obrigada por serem Moisés, Arão e Hur em minha vida!

A minha psicóloga. Theresa, obrigada por ouvir e por cada palavra de despertamento.

Aos professores do grupo GCaR e aos colegas de laboratório. Sou muito grata pela oportunidade, acolhimento e ensinamentos. Obrigada pelas conversas, partilhas e cafés, fizeram os tempos reacionais passarem como um piscar de olhos. São tempos difíceis para a ciência, mas sobrevivemos!

Às minhas orientadoras e amigas, Profa. Dra. Thatiane Veríssimo e Ms. Dhara Pryston, e à banca, Profa. Dra. Simoni Meneghetti e Ms. Evellyn da Silva, obrigada pela orientação e pelas contribuições na melhoria deste trabalho.

“É muito melhor obter sabedoria do que ouro, quem obtém sabedoria ama a vida”.

Provérbio de Salomão 16: 16

RESUMO

O uso da biomassa lignocelulósica tem se destacado nos últimos anos visando suprir a demanda por produtos essenciais através da conversão catalítica. A conversão da frutose, um tipo de biomassa, se apresenta como uma alternativa viável para geração de produtos que são considerados insumos químicos. Dentre os diversos produtos que podem ser obtidos na conversão desse monossacarídeo, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) é considerado um importante bloco de construção para obtenção de outros produtos químicos. Nesse processo comumente são utilizados catalisadores homogêneos (Ex.: ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico), porém seu uso vem associado a alguns problemas como a corrosão gerada pelo uso extensivo e a limitação durante a etapa de separação. Portanto, a utilização de catalisadores heterogêneos é mais atrativa apresentando vantagens tais como a possibilidade de sua recuperação, reutilização, além de menos corrosivos. Dentre eles, os óxidos vêm se destacando devido à alta estabilidade em meio aquoso e diversidade de sítios ácidos. Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de óxidos de estanho ou nióbio para aplicação na conversão da frutose. Todos os sistemas catalíticos foram obtidos pelo método de Pechini usando glicerol e etilenoglicol como poliálcoois e os materiais foram nomeados como SnO_2(G), Nb_2O_5(G), SnO_2(EG) e Nb_2O_5(EG), respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FTIR), espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando a piridina como sonda (FTIR-piridina), análise termogravimétrica (TG) e análise de fisissorção de nitrogênio utilizando o Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Com as técnicas descritas, observou-se que todos os sistemas apresentaram bandas características dos distintos modos vibracionais do metal com o oxigênio. Para os óxidos de nióbio e estanho foi observada a presença da fase ortorrômbica/pseudo-hexagonal e rutilo tetraédrica, respectivamente. Além disso, em todos os casos ao utilizar o glicerol como poliálcool houve o aumento da área superficial que indica o efeito positivo dessa matriz e diversidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted. Os sistemas se mostraram seletivos ao 5-HMF com conversões variando de 30% e mais de 70%.

Palavras-chave: Pechini; óxidos; conversão da frutose.

ABSTRACT

The use of lignocellulosic biomass has stood out in recent years to address a growing demand for essential products. The conversion of fructose emerges as a viable alternative for the generation of chemical feedstocks. Among the various products that can be obtained, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) is considered a crucial building block for obtaining other chemical products. In this process, homogeneous catalysts are commonly used (e.g., sulfuric acid, phosphoric acid, and hydrochloric acid), although their use is associated with problems such as corrosion generated by their extensive use and the separation limitation. Therefore, the usage of heterogeneous catalysts is more attractive, presenting advantages such as being less corrosive, the reuse, and the possibility of recovery. Among them, oxides stand out due to their high stability in aqueous media and the diversity of acidic sites. Thus, this work aims to synthesize and characterize tin or niobium oxides for the application of fructose conversion. All catalytic systems were obtained by the Pechini method using glycerol and ethylene glycol as polyalcohols, and the materials were named SnO_2(G), Nb_2O_5(G), SnO_2(EG) e Nb_2O_5(EG), respectively. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and infrared absorption spectroscopy using pyridine as a probe (FTIR-pyridine), thermogravimetric analysis (TG) and nitrogen physisorption analysis using the Brunauer, Emmett and Teller Method (BET). With the described techniques, it was observed that all systems presented characteristic bands of the different vibrational modes of the metal with oxygen. For tin and niobium oxides, the presence of the orthorhombic/pseudo-hexagonal phase and tetrahedral rutile phase, respectively, was observed. Additionally, in all cases, when using glycerol as a polyalcohol, there was an increase in the surface area, indicating the positive effect of this matrix and the diversity of Lewis and Bronsted acidic sites. The systems proved be selective to 5-HMF with conversions ranging from 30% to more than 70%.

Keywords: Pechini; oxides; fructose conversion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO..... 15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 17
2.1. Biomassa lignocelulósica..... 18
2.2. Frutose..... 20
2.3. Conversão da frutose..... 21
2.3.1. 5-hidroximetil-2-furaldeído..... 22
2.4. Catálise..... 22
2.5. Método Pechini..... 24
2.6. Técnicas de Caracterização..... 25
2.6.1. Análises Termogravimétricas (TG)..... 25
2.6.2. Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR..... 26
2.6.3. Difração de Raios-X - DRX..... 26
2.6.4. Análise de fisissorção de N2 pelo método de Brunauer, Emmett e Teller – BET..... 27
3. OBJETIVOS..... 28
4. METODOLOGIA..... 29
4.1. Síntese do SnO2 e do Nb2O5..... 29
4.1.1. Preparo do Citrato de Estanho ou Nióbio..... 29
4.1.2. Preparação da resina polimérica pelo Método de Pechini..... 29
4.1.3. Tratamento térmico..... 29
4.2. Análises Termogravimétricas..... 30
4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR..... 30
4.4. Difração de Raios-X – DRX..... 31
4.5. Análise de fisissorção de N2..... 31
4.6. Conversão da Frutose..... 32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 33
6. CONCLUSÃO..... 39
7. PERSPECTIVAS FUTURAS..... 40
REFERÊNCIAS..... 41

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Integração da área de bandas de absorção 30
Equação 2 - Equação de Scherrer 30
Equação 3 - Conversão da frutose 32
Equação 4 - Seletividade dos produtos 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - S, V e P para todos os sistemas catalíticos 35

Tabela 2 - Taxa de conversão da frutose para todos os sistemas catalíticos 37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - SDG 2030 17

Figura 2 - Participação de renováveis na expansão global de energia por ano 18

Figura 3 - Constituição detalhada da biomassa lignocelulósica 19

Figura 4 - Fórmula estrutural da cadeia fechada da frutose 20

Figura 5 - Esquema simplificado da matriz lignocelulósica e as vias de reação de transformação da frutose em moléculas de plataforma 21

Figura 6 - 5-Hidroximetil-2-furaldeído 22

Figura 7 - Princípios da Química verde 24

Figura 8 - Esquematização do método Pechini 25

Figura 9 - Sistema reacional 32

Figura 10 – Espectros de FTIR do SnO_2(G), Nb_2O_5(G), SnO_2(G) e Nb_2O_5 (EG) 34

Figura 11 - Difratogramas de raios-X para o SnO2 (EG e G) e Nb2O5(EG e G) 35

Figura 12 - Análise termogravimétrica de SnO_2 (EG), SnO_2 (G), Nb_2O_5 (EG) e Nb_2O_5 (G) 36

Figura 13 - FTIR com sonda de piridina para SnO_2 (EG e G) e Nb_2O_5 (EG e G) 37

Figura 14 - Seletividade para produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150°C com o uso de SnO_2 (EG), SnO_2 (G), Nb_2O_5 (EG), Nb_2O_5 (G) e sem catalisador 38

SIGLAS E ABREVIATURAS

$A_{B,L}$ – Integração característica das bandas de Bronsted e Lewis

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

BET – Método de Brunauer, Emmett e Teller

$C_2H_4(OH)_2$ - Etileno Glicol

$C_6H_8O_7$ - Ácido Cítrico

CO_2 - Dióxido de Carbono

D – Diâmetro da pastilha (cm);

D – Diâmetro do Poro

DRX – Difração por Raio-X

DSC - Calorimetria Diferencial

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivativa

$E_{B,L}$ – Coeficiente de extinção da interação Piridina-Bronsted e Piridina-Lewis ($cm.\mu mol^{-1}$).

EG – Etileno Glicol

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G - Glicerol

H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico

H_3PO_4 - Ácido Fosfórico

HCl - Ácido Clorídrico

IRENA - Agência Internacional de Energia Renovável

K – Fator forma;

KBr – Brometo de Potássio

LBAE - Transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein

N_2 – Gás Nitrogênio

Nb – Nióbio

Nb_2O_5 - Óxido de Nióbio V

$NbCl_5$ – Cloreto de Nióbio

O - Oxigênio

OH – Grupo funcional hidroxila

ONU - Organização das Nações Unidas

S – Área Superficial Específica

SDG - Sustainable Development Goals

Sn – Estanho

$SnCl_2$ – Cloreto de Estanho

SnO_2 – Óxido de Estanho IV

TGA - Termogravimetria

TiO_2 - Óxido de Titânio II

V – Volume do Poro

w – Massa da amostra (g)

ZrO_2 - Óxido de Zircônio II

β – Linha de alargamento na metade da intensidade máxima (rad)

θ – Ângulo de Bragg.

λ – Comprimento de onda (nm);

τ – Tamanho médio dos domínios ordenados;

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento e desenvolvimento da civilização, o homem necessitou de energia para realizar suas atividades. Com o decorrer do tempo, a evolução da sociedade gerou a necessidade de obtenção de novos produtos, de tal forma que a produção de energia foi se tornando cada vez mais demandada. Consequentemente, questões ambientais começaram a ser pautadas, como o aumento da quantidade de dióxido de carbono (CO_2) e a expansão da exploração de recursos naturais. Foi diante desse cenário que surgiu a busca por alternativas ambientais amigáveis (Da Silva, *et al.*, 2022).

A biomassa lignocelulósica tem se destacado nos últimos anos, suprindo a demanda energética e a produção de insumos químicos em substituição de alguns derivados de petróleo. Esta transição só é possível com o uso da biorrefinaria, que pauta como aspectos fatores econômicos e ambientais a exemplo do aquecimento global, conservação de energia, e sustentabilidade. Tais características são possíveis devido à matéria-prima do processo, que visa produtos intermediários e finais como insumos químicos e energia (Gomes, 2021).

Uma razão para tal demanda é a estrutura molecular da biomassa lignocelulósica, a qual é constituída por celulose, hemicelulose e lignina. Esses componentes são de alto potencial energético, além de ser precursores para obtenção de novos produtos. Ao se tratar da Celulose, processos de degradação são aplicados para obtenção de frutose, que é um monossacarídeo de ampla aplicabilidade industrial (Dos Santos, 2022).

A conversão da frutose ganha destaque devido à geração de produtos como glicose, 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, dihidroxiacetona, piruvaldeído, ácido lático e ácido acético (Dos Santos, et al., 2021).

Para viabilização de processos químicos, adota-se o uso de catalisadores que são substâncias capazes de aumentar a velocidade das reações químicas. Os catalisadores homogêneos são comumente os mais empregados nos processos industriais devido ao seu baixo custo, por exemplo o Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Ácido Fosfórico (H_3PO_4) e Ácido Clorídrico (HCl). Por serem ácidos fortes, seu uso contínuo pode gerar corrosão de equipamento elevando o custo de manutenção (Wei, 2019). Diante disso, os catalisadores heterogêneos são mais atrativos, devido às suas vantagens no setor industrial, uma vez que são menos corrosivos, recuperáveis e reutilizáveis. Os principais tipos que vêm sendo estudados e apresentando bons resultados são os óxidos metálicos, tais como o Óxido de

Titânio II (TiO_2), Óxido de Alumínio (Al_2O_3), Óxido de Zircônio II (ZrO_2) e Óxido de Nióbio V (Nb_2O_5) (Silva; et al., 2023) e Óxido de Estanho IV(SnO_2) (Da Silva, et al., 2021).

Em virtude dos recursos apresentados sobre os catalisadores heterogêneos e da variedade de produtos obtidos a partir da conversão da frutose, foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas catalíticos de estanho e nióbio sintetizados pelo método de Pechini modificado (usando distintos poliálcoois), que é a formação de compostos de coordenação formado por um composto orgânico aniônico com um íon metálico na presença de um ácido hidroxicarboxílico (Hoyos, et al., 2017), e a avaliação da eficiência desses catalisadores frente à conversão da frutose. Foram aplicadas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio, análise termogravimétrica (TG) e FTIR de piridina, que serão utilizadas para elucidar a eficiência proposta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

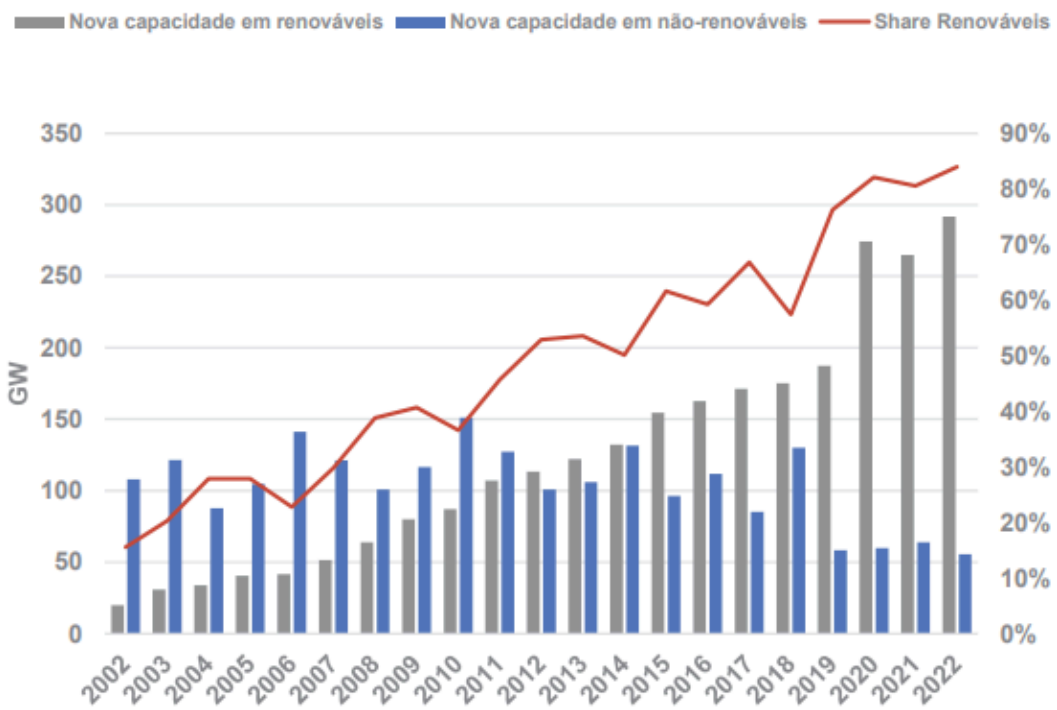
A crescente preocupação com a sustentabilidade e o esgotamento de recursos fósseis como petróleo, gás natural e carvão mineral, aliada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (Sustainable Development Goals - SDG) da Organização das Nações Unidas (ONU) (Figura 1), tem despertado a comunidade científica a pesquisar novas maneiras de gerar energia de forma limpa e acessível, visando a promoção de comunidades sustentáveis, consumo responsável, inovação e crescimento econômico (Brasil, 2023).

Figura 1 - SDG 2030

Fonte: (Brasil, 2023).

A Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA, em inglês) divulgou no relatório de 2023 dados que mostram o contínuo crescimento do uso de energia renovável, confirmando que a produção de energia a partir de combustíveis fósseis tem decrescido (Figura 2) (Agency, 2024).

Figura 2 - Participação de renováveis na expansão global de energia por ano



Fonte: Bioenergia Insper Agro Global (2024)

Dentre as inúmeras formas de energia renovável, cabe destacar, também, os materiais produzidos a partir da conversão da biomassa, os têm se mostrado promissores e de alto potencial para substituição de materiais convencionalmente produzidos à base de petróleo. Entretanto, faz-se necessária a especificação (ou revisão) de alguns conceitos presentes nesse processo de conversão (Eichler, et al., 2015).

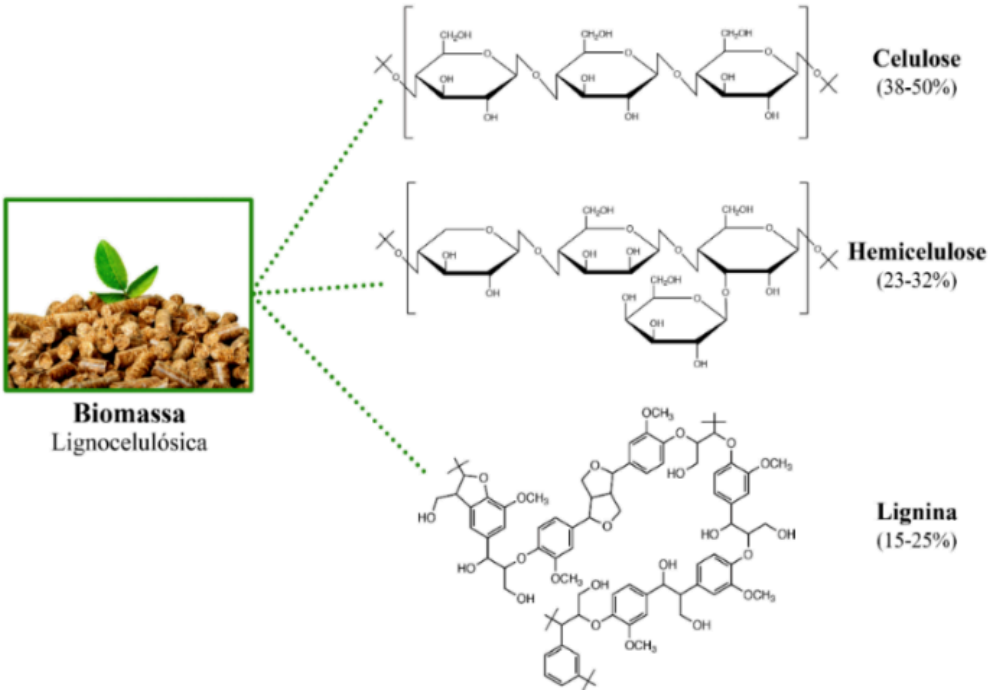
2.1. Biomassa lignocelulósica

A biomassa é um composto natural proveniente de células vegetais e animais, com altas quantidades de Hidrogênio, Carbono e Oxigênio. No que tange a sua composição estrutural, tem como principais componentes a celulose, hemicelulose e lignina, que são polissacarídeos gerados pela fotossíntese (Figura 3) (Eichler, et al., 2015). Por ser uma poderosa fonte de carbono, a biomassa apresenta-se como matéria-prima para produção de insumos químicos, com potencial de substituição de combustíveis fósseis (Silva et al., 2021). Vale ressaltar que o percentual de cada componente varia de acordo com a espécie vegetal da biomassa.

A biomassa compreende a matéria orgânica e os resíduos agroindustriais produzidos através do uso de fontes vegetais, sendo muito importante para geração de energia limpa e

renovável. Pode ser de modo direto ou indireto. O uso direto é aquele em que ela é convertida diretamente em energia mecânica através da combustão, enquanto que o uso indireto é quando a biomassa é convertida em outra fonte geradora de energia. É o caso da frutose, que primeiramente é convertida para 5-HMF, um biocombustível, que é queimado e gera então a energia efetiva. Segundo dados do ministério de minas e energia, aproximadamente 8,55% da matriz energética do Brasil é formada por energia renovável proveniente do uso de biomassa residual (de uso direto) (Agency, 2024).

Figura 3 - Constituição detalhada da biomassa lignocelulósica



Fonte: Dos Santos, 2022, p. 23

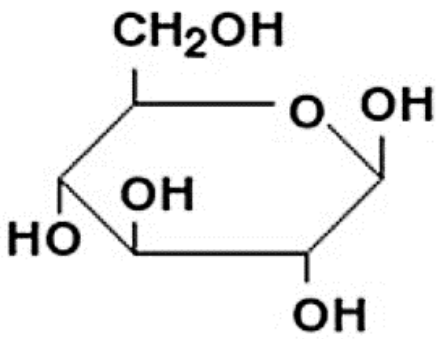
> O principal componente da biomassa lignocelulósica é a celulose, a qual é responsável por conferir suporte estrutural. Sua estrutura é estabilizada devido às diversas ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, que unem fortemente as unidades de glicose. A hemicelulose, um polímero de 5 e/ou 6 carbonos, corresponde a uma rede heterogênea de polissacarídeos, a base de pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos (glucurônico e galacturônico). A lignina é considerada um biopolímero amorfo de estrutura aromática complexa, constituído por várias unidades de fenilpropano metoxilado com estruturas tais como álcool sinapilico (siringil propanol), álcool coniferílico (guaiacil propanol) e álcool p-cumarílico (p-9 hidroxifenil propanol). Essa estrutura varia de acordo com as diferentes famílias de plantas (Dos Santos, 2022, p.22 e 23).

Ao se tratar de aspectos energéticos, a biomassa apresenta capacidade calorífica suficiente para suprir demandas do setor. A principal justificativa parte do fenômeno da

fotossíntese, a qual promove a redução de CO_2 em carboidratos e oxidação da água para obtenção de oxigênio (Ferreira, et al., 2013). Em virtude dessa característica, a biomassa se apresenta como recurso energético, tornando assim como fonte alternativa aos combustíveis fósseis. Além do alto potencial energético, o processo de degradação da biomassa gera determinados produtos de aplicação industrial e valor agregado (Eichler, et al., 2015).

A partir da celulose, outros produtos são capazes de serem gerados. Dentre estes, destaca-se a Frutose (Figura 4), um carboidrato monossacarídeo, constituinte da sacarose, encontrado em organismos vegetais e humanos, com ampla aplicabilidade no setor industrial de alimentos (Mendes, 2012). Mais informações sobre a frutose serão abordadas com detalhes.

Figura 4 - Fórmula estrutural da cadeia fechada da frutose



Fonte: (Francisco, et al., 2018)

2.2. Frutose

Devido à sua versatilidade para transformar-se em substâncias potencialmente úteis à indústria, a frutose tem recebido grande atenção e sido alvo de muitas pesquisas nos últimos anos (Dos Santos, 2022).

Diante da recente e crescente demanda não alimentar da frutose, não se tem conhecimento ainda de todas as possíveis rotas de conversão ou produtos formados a partir dessa matéria-prima. Entretanto, algumas estratégias de uso estão sendo desenvolvidas para seu uso eficiente em aplicação industrial (Gomes, 2021).

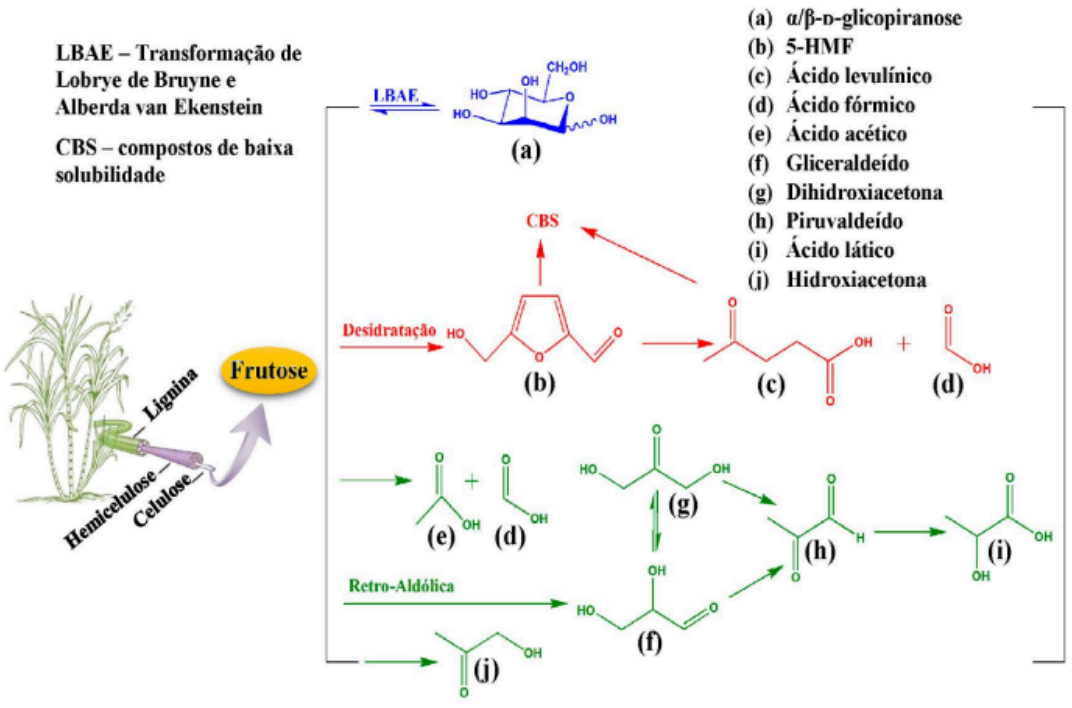
Esse processo de conversão pode ser facilitado por vias catalíticas e a literatura afirma que o uso de catalisadores nesses processos torna-os mais vantajosos. Tal afirmação é justificada com base na possibilidade de poder controlar parte das vias reacionais, direcionando à obtenção de algum isômero mais específico e evitando a formação de compostos menos desejáveis (Gomes, 2021). Wang e colaboradores (Tin, 2019) afirmam que

o uso de catalisadores bimetálicos é uma opção promissora para atualizar estoques de biomassa para fazer combustíveis líquidos e assume que as fortes interações entre as espécies metálicas promovem eficientemente a atividade catalítica. Por isso, é de suma importância conhecer um pouco mais sobre o uso da catálise em rotas de biorrefinaria.

2.3. Conversão da frutose

O processo de conversão da frutose acontece através de rotas e transformações (Figura 6). Para o presente trabalho, cabe destacar a transformação de Lobry de Bruyn e Alberda van Ekenstein (LBAE), que transforma a frutose em glicose. Esta, sofre desidratação, para sintetizar o 5-(hidroximetil)-2-furaldeído (5-HMF), que logo se converte em ácido levulínico e ácido fórmico. Por fim, a partir de uma reação de fragmentação retro-aldólica, é produzido glicoaldeído, eritrose, piruvaldeído, di-hidroxiacetona, ácido acético e ácido lático (que podem ser convertidos em acetaldeído, ácido acrílico, 2,3-pentanodiona por desidratação) (Dos Santos, 2022; Gomes, 2021).

Figura 5 - Esquema simplificado da matriz lignocelulósica e as vias de reação de transformação da frutose em moléculas de plataforma

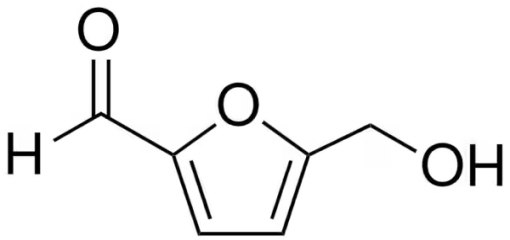


Fonte: Gomes, 2021.

2.3.1. 5-hidroximetil-2-furaldeído

O 5-hidroximetil-2-furaldeído (5-HMF) é um composto orgânico de diferentes grupos funcionais, presente frequentemente em bebidas alcoólicas. Sua fórmula química corresponde a $C_6H_6O_3$ e sua massa molar é de 126,1 g/mol.

Figura 6 - 5-hidroximetil-2-furaldeído (5-HMF)



Fonte: Sigma-Aldrich, 2024.

Suas principais características são a viscosidade, coloração amarela, odor característico, alta solubilidade em água e diferentes compostos orgânicos, fotossensibilidade. No setor de controle de qualidade, o 5-HMF é utilizado na avaliação de envelhecimento de produtos alimentares. Contudo, a exposição a esse composto pode prejudicar rins, fígado, provocar irritação ocular e respiratória, dermatite, náuseas, vômitos, inflamação da pele e ainda potencial cancerígeno (Melo, 2014).

Apesar dos riscos à saúde, o 5-HMF apresenta atrativos comerciais que movimentam o setor industrial. A partir desse composto orgânico sintetiza-se precursores de produtos farmacêuticos, polímeros termorresistentes, compostos macrocíclicos, dialdeídos, éteres, glicois e outros produtos. Dessa forma, a obtenção do 5-HMF torna-se fundamental para os avanços industriais e consequentemente econômicos (Mendes, 2012).

2.4. Catálise

Entende-se como catalisador uma substância que contribui para o avanço das reações químicas, o qual tanto pode ou não sair do processo sem modificações. Sua principal participação está na redução da energia de ativação necessária para que os reagentes interajam e formem produtos. No setor industrial, os catalisadores apresentam aplicabilidades na área petroquímica, de plásticos, alimentos, eletrônica, entre outros. Com a atual demanda, a perspectiva é que os catalisadores apresentem demandas ainda maiores, justamente pela sua capacidade de diminuir o tempo de processamento em reatores catalíticos.

Em virtude dos resultados obtidos pelos catalisadores, todo o uso e estudo relacionados ao mesmo é assim definido como catálise. Esses estudos se voltam para os diferentes mecanismos atribuídos aos catalisadores quanto aos reagentes, bem como sua eficiência quanto à geração de produtos (Fogler, 2014).

Dentre tantas classificações, a literatura aponta dois tipos que distingue-se entre homogêneo e heterogêneo. Os catalisadores homogêneos encontram-se na mesma fase que os reagentes, enquanto os catalisadores heterogêneos encontram-se em uma fase diferente dos reagentes. Em virtude do diferente estado físico do catalisador heterogêneo, este apresenta maior capacidade de ser recuperado, o que consequentemente desperta o interesse da indústria química, haja vista que a capacidade de recuperação desses compostos reduzem custos de processos (Fogler, 2014), (Dos Santos, 2022).

Além da redução dos tempos reacionais, os catalisadores são capazes de aumentar a seletividade dos produtos desejados e limitar a formação de subprodutos e auxiliar na redução do gasto de energia no processo. Dentro da Catálise Heterogênea, é possível observar duas vertentes: uma com foco em melhoria de eficiência - em termos de rendimento do produto desejado; e outra com foco no processo criativo e de desenvolvimento de novos materiais - mais baratos, ativos, seletivos, tolerantes à presença de impurezas de diferentes naturezas e passíveis de recuperação e reuso (Meneghetti, 2022).

Os SDG têm um papel importantíssimo e indispensável na indissociabilidade das dimensões econômica, ambiental e social, visando a viabilização do desenvolvimento sustentável. Pensando nisso, a química verde surge com 12 princípios que contribuem para um desenvolvimento sustentável, o presente trabalho contribui nos princípiod 7 e 9 - fontes renováveis de matéria-prima e catálise (Figura 5). Védrine (2019) afirma que a catálise é ponto chave para o desenvolvimento sustentável e que a geração de tecnologias ambientalmente corretas é considerada estratégica.

Diante da vasta disponibilidade de catalisadores, os óxidos de metais têm chamado a atenção da comunidade científica, seja por suas características - que serão mais detalhadas abaixo, seja por sua aplicabilidade (VÉDRINE, 2019). Este trabalho utiliza os óxidos de estanho e nióbio, uma vez que a comunidade científica tem se despertado ao estudo desses materiais, pois o óxido de estanho dupla valência - além de possuir duas fases cristalinas (BATZILL, 2005), enquanto que o óxido de nióbio apresenta uma boa estabilidade estrutural (ZHAO *et al*., 2012). Além disso, o Brasil é responsável pela produção mundial de 9.500 toneladas de estanho e detém 12% das reservas mundiais desse metal. No que tange ao metal

nióbio, 98% das jazidas mundiais encontram-se no Brasil, que exporta para diversos países como liga de Fe-Nb (Dos Santos, 2022).

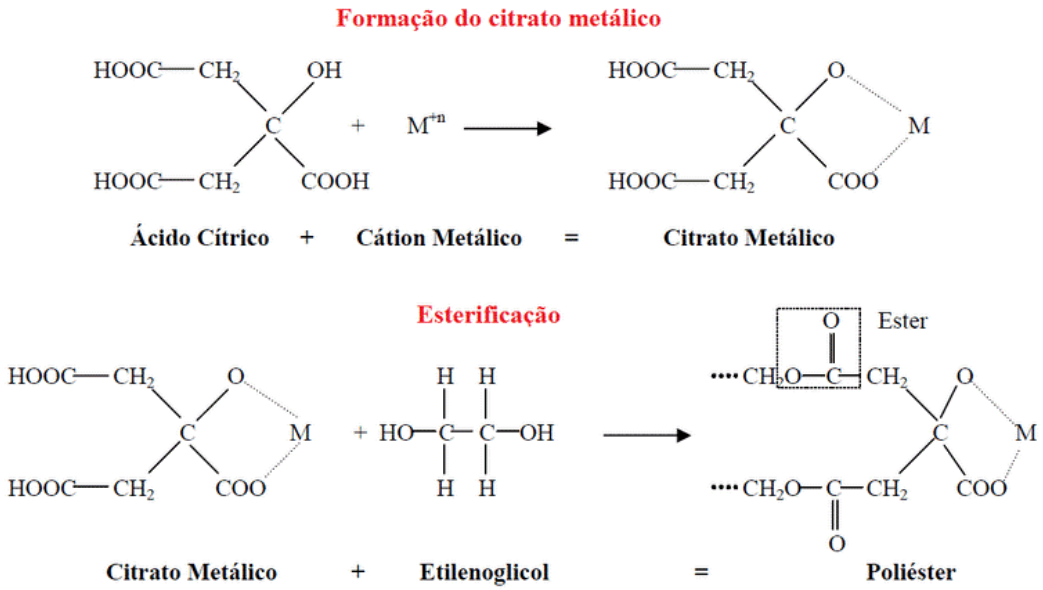
Figura 7 - Princípios da Química verde

Fonte: Silva, 2022

2.5. Método Pechini

O método Pechini é um processo de obtenção de quelatos a partir de uma resina polimérica. Essa resina é obtida a partir de um poliálcool (geralmente etileno glicol - $C_2H_4(OH)_2$ - ou glicerol – $C_3H_8O_3$) e um ácido policarboxílico (frequentemente Ácido Cítrico - $C_6H_8O_7$) que é misturada um precursor metálico. Esse processo é realizado em temperaturas moderadas, que provoca a reação de esterificação, gerando assim uma substância altamente viscosa (Hoyos, et al., 2017). Por fim, o composto de coordenação produzido atua como sistema catalítico capaz de melhorar a eficiência de reações químicas.

Figura 8 - Esquematização do método Pechini



Fonte: (Santos, et al., 2016)

A aplicação do Método Pechini consiste na formação de um sistema catalítico, o qual será utilizado na conversão da frutose. Dessa forma, deverá ser estipulado qual óxido deverá ser utilizado, para que assim, depois de polimerizado e aplicado à frutose, se obtenha maiores rendimentos.

2.6. Técnicas de Caracterização

Para análise das propriedades estruturais e texturais, utilizou-se de técnicas espectrométricas nos produtos obtidos na síntese dos óxidos. Através delas, é possível comprovar a existência dos materiais teoricamente estipulados, bem como suas características que podem justificar os rendimentos das reações decorrentes do teste de eficiência catalítica.

2.6.1. Análises Termogravimétricas (TG)

A análise termogravimétrica é uma sequência de análises a qual tem a temperatura como variável independente. A partir disso, outras técnicas analíticas são realizadas com a finalidade de entender o comportamento da matéria. Essas técnicas são: Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Derivativa (DTG), Calorimetria Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

A TGA consiste na decomposição do analito durante o seu aquecimento, sendo possível definir em qual temperatura a amostra se estabiliza em termos de massa. A partir da

DTG, obtém-se o momento de maior perda de massa, cujo gráfico apresenta um pico declinado e em seguida a região de estabilidade da massa em relação à temperatura. É certo que nos primeiros momentos da análise, uma perda relevante é apresentada em virtude da umidade e de compostos voláteis presentes na amostra, o que não há significância em termos qualitativos. Dessa forma, a partir do momento de maior declínio da quantidade da massa entende-se que a matéria está sendo de fato decomposta. (Greenhalf, et al., 2012)

2.6.2. Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, em inglês) é uma técnica analítica utilizada para detecção de grupos funcionais de substâncias. O procedimento parte do distanciamento de feixes de radiação eletromagnética, os quais sofrem implicações destrutivas e construtivas num detector. Na técnica de FTIR, é aplicada o método de pastilha de Brometo de Potássio (KBr), a qual é misturada com a amostra a ser analisada. O analito é por fim pressionado o qual é penetrado por uma luz. Ao passo que a luz é refletida, sendo possível caracterizar as substâncias presentes na superfície (Holler, et al., 2006).

Para o referido estudo, a técnica de FTIR se torna fundamental para comprovação da conversão da frutose, uma vez que a mesma tem predominância orgânica em sua estrutura molecular (Barreiros, et al., 2005). Logo, a detecção dos grupos funcionais contidas na mesma mostrarão que os processos catalíticos propostos apresentam eficiência.

2.6.3. Difração de Raios-X - DRX

O teste de Difração de Raios-X (DRX) é um procedimento experimental utilizado para caracterização de estruturas atômicas. Essa técnica consiste no uso de um feixe de luz que incide na amostra e difrata em diferentes ângulos (ou distintas direções). Por fim, com a medida dos ângulos e a intensidade dos feixes difratados é possível determinar a estrutura molecular do analito em prova (Holler, et al., 2006).

2.6.4. Análise de fisissorção de N_2 pelo método de Brunauer, Emmett e Teller – BET

O método de Brunauer, Emmett e Teller, popularmente chamado de Método de BET é um processo físico-químico que quantifica a capacidade de uma substância sólida de adsorver um determinado gás. O estudo é considerado como uma extensão do fundamento o estudo da Isoterma de Langmuir, que parte da interação entre adsorvente e adsorvato tanto por interações físicas, quanto químicas (Brunauer, et al., 1938).

Para comprovação da capacidade adsortiva do analito, o Método de BET utiliza gás Nitrogênio (N_2) como adsorvato, sendo possível determinar a área superficial específica (S). Além disso, por meio dos dados da fisissorção pode-se determinar o volume do poro (V) e o diâmetro do poro (P) do adsorvente.

A análise de BET se mostrou útil para este trabalho, uma vez que a partir dos valores de S, V e P, quando comparados aos valores dos analitos comerciais, define-se o quanto a reação química avançou através das melhorias do material.

3. OBJETIVOS

Caracterizar os sistemas de óxidos puros de Estanho e Nióbio sintetizados pelo método de Pechini modificado (usando distintos poliálcoois) e avaliar sua eficiência na conversão da frutose em sistemas catalíticos.

- Avaliar possíveis alterações texturais no material decorrentes da alteração do método de síntese e compreender se há melhora no desempenho do produto;
- Caracterizar o material produzido por meio das técnicas de FTIR (com e sem piridina), BET, TG e DRX;
- Testar a eficiência dos catalisadores através da conversão da frutose;
- Elucidação dos produtos formados na conversão da frutose, com foco em analisar se há seletividade.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho aborda o processo de obtenção dos sistemas catalíticos de Estanho (Sn) e Nióbio (Nb) a partir do método Pechini, consistido das etapas de Síntese do SnO_2 e do Nb_2O_5, preparação de Citrato de Estanho e Citrato de Nióbio, preparação de resina polimérica

4.1. Síntese do SnO_2 e do Nb_2O_5

Os óxidos de Sn e Nb estudados foram sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos (Quinelato et al., 1999), o qual consiste no preparo do citrato de estanho e do citrato de nióbio, preparação da resina pelo método Pechini e o tratamento térmico.

4.1.1. Preparo do Citrato de Estanho ou Nióbio

Soluções de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e de cloreto de nióbio ($NbCl_5$) ou cloreto de estanho ($SnCl_2$) foram misturadas em um béquer. Em seguida esse material é deixado sob agitação, à mistura foi aquecida a cerca de 70 ºC. Ao atingir a temperatura, o béquer foi retirado do sistema e imerso em um banho de gelo, para promover o início da precipitação. Posteriormente, a solução retornou ao sistema de agitação e foi adicionado hidróxido amônio, de forma gradual, no intervalo de 4 horas, até a completa precipitação. Em seguida, o citrato de nióbio foi filtrado, lavado e seco.

4.1.2. Preparação da resina polimérica pelo Método de Pechini

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

4.1.3. Tratamento térmico

Por último, o sólido foi triturado e calcinado a uma temperatura de 500 ºC durante 4 horas. No método dos precursores poliméricos, o ácido cítrico é usado para quelar os cátions metálicos. Os álcoois poli-hidroxílicos reagem com esses quelatos formando uma matriz polimérica na qual os íons estão uniformemente distribuídos. No presente trabalho, dois poliálcoois foram utilizados (isto é, glicerol e o etilenoglicol), esses sistemas serão nomeados

como Nb_2O_5 (EG) e SnO_2 (EG) para o sistema que foi sintetizado utilizando o etilenoglicol, por outro lado para o glicerol os materiais serão nomeados como Nb_2O_5 (G) e SnO_2 (G).

4.2. Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Shimadzu TGA-50, onde uma amostra de 10g foi analisada em atmosfera de N_2 e numa variação de temperatura de 25 a 1000ºC, numa taxa de aquecimento de 10ºC/min.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A análise de FTIR foi realizada no Espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 a partir do método de pastilha de KBr. A faixa espectral utilizada foi de 400-4000cm^{-1}, com 65 varreduras de transmitância e uma resolução de 4 cm^{-1}. As mesmas condições foram atribuídas à análise de FTIR com piridina, sendo o referido composto adicionado à amostra. O sistema permaneceu nessas condições por 48 horas em que o vapor de piridina pôde interagir com os sítios ácidos da amostra.

Ao fim do procedimento, o espectro infravermelho foi obtido em 25°C e depois numa temperatura acrescida de 100, 200 e 300ºC. O número de sítios ácidos, tanto de Bronsted, quanto de Lewis, foram avaliados pela integração da área das bandas de absorção usando a Equação 1.

$$q_{B,L} = \frac{A_{B,L}\pi D^2}{4wE_{B,L}}$$

Equação 1 - Integração da área de bandas de absorção

Onde:

D: Diâmetro da pastilha (cm);

w: Massa da amostra (g);

$A_{B,L}$: Integração característica das bandas de Bronsted e Lewis (1559 cm^{-1} para o sítio Piridina-Bronsted e 1458 cm^{-1} para o sítio Piridina-Lewis);

$E_{B,L}$: Coeficiente de extinção da interação Piridina-Bronsted e Piridina-Lewis ($cm.\mu mol^{-1}$).

4.4. Difração de Raios-X – DRX

A difração de raios-x foi realizada no equipamento Rigaku Multiflex, provido de fonte de radiação Cu K (0,15418 nm) filtrada com níquel e um detector de contador de cintilação. As informações foram selecionadas num intervalo de 2θ, de 2 a 80° com velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02° com tempo de contagem de 1s a cada passo. Os tamanhos dos cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}$$

Equação 2 - Equação de Scherrer

Onde:

τ – Tamanho médio dos domínios ordenados;

K – Fator forma;

λ – Comprimento de onda (nm);

β – Linha de alargamento na metade da intensidade máxima (rad);

θ – Ângulo de Bragg.

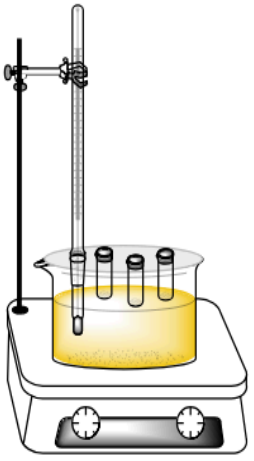
4.5. Análise de fisissorção de N_2

A isoterma de fisissorção a 77K foi realizado no equipamento Nova (Quantachome) 2200e. Os parâmetros de área superficial (S), volume (V) e diâmetro do poro (P) foram determinados pelo método de BET.

4.6. Conversão da Frutose

Para o teste de seletividade dos catalisadores, utilizou-se 2,0 mL de solução previamente preparada utilizando a água como solvente e com concentração de 4% de frutose e 1% de catalisador. As reações foram conduzidas em temperatura de 150°C e com tempo reacional variando de 0,5 a 6h. Os testes catalíticos foram realizados num sistema constituído por uma chapa de aquecimento e um banho de óleo com temperatura monitorada por termômetro digital. O banho de óleo foi usado para imersão dos frascos usados como reatores (Figura 9)

Figura 9 - Sistema reacional



Fonte: Autora, 2024.

Após retirar a reação do banho de óleo, resfria-se o frasco de vidro num béquer com banho de gelo e espera-se cerca de 2h para a precipitação do catalisador. Logo após, filtra-se a solução em filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm (MilliporeTM). O procedimento é repetido para todos os tempos reacionais. Para elucidação dos resultados obtidos, foram utilizadas as técnicas de FTIR, DRX, TG e BET, com o intuito de avaliar as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores, e a caracterização e quantificação dos produtos gerados foram feitas por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

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 3.

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

Equação 3 - Conversão da frutose

Onde:

C(%) = conversão da frutose;

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

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

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 4.

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

Equação 4 - Seletividade dos produtos

Onde:

S_i (%) = Seletividade do produto i;

C_i = concentração final do produto i;

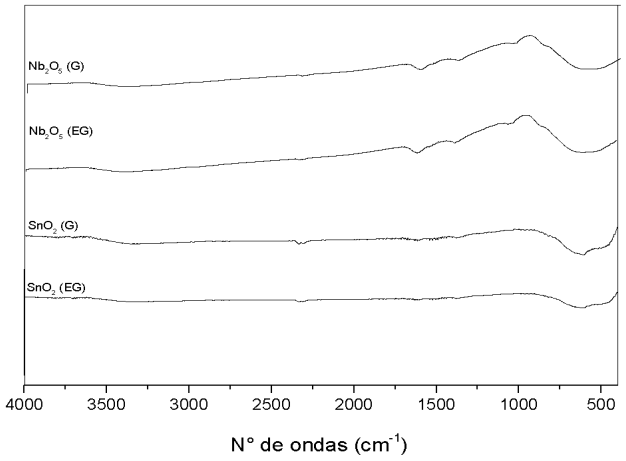
C_{i1}, C_{i2}, C_{i3}, C_{i4}, C_{i5} = concentração dos demais produtos (mol/L).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Objetivando determinar as características estruturais e texturais dos sistemas estudados, foram realizadas várias caracterizações. Inicialmente os materiais foram caracterizados por FTIR, DRX, BET, TG e FTIR usando piridina como molécula sonda.

A Figura 10 apresenta as vibrações observadas para os sistemas investigados. Foi observado bandas características das distintas vibrações do metal com o oxigênio no intervalo de 410 a 931cm^{-1} característica do alongamento das ligações Nb-Nb-O e –O-Nb-O respectivamente (Burcham et al., 1999), além de vibrações referentes à deformação angular da água adsorvida no material (Castro et al., 2015), ao alongamento OH de Nb-OH e um sinal típico referente ao alongamento da hidroxila (Castro et al., 2015). Para o SnO_2 (EG e G) podemos observar uma banda larga no intervalo de 497 e 662 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-Sn-O e Sn-O (Elci et al., 2018).

Figura 10 – Espectros de FTIR do SnO_2(G), Nb_2O_5(G), SnO_2(G) e Nb_2O_5 (EG).

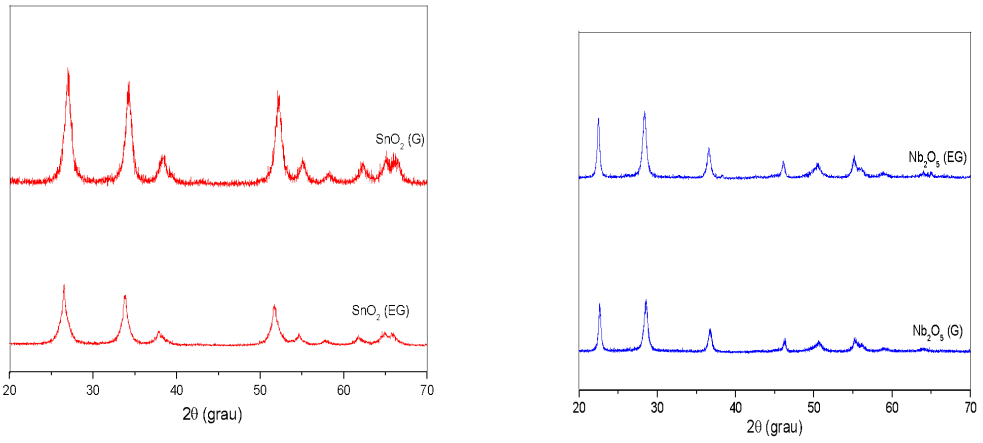


Fonte: Autora, 2020.

Com o DRX (Figura 11) é possível observar que os sinais de difração do Nb_2O_5 (EG e G) variam de acordo com planos cristalino, o que indica que as fases ortorrômbica e pseudo-hexagonal estão presentes no material. Esses sinais podem ser indexados a ficha (T Nb_2O_5 JPPDS-30-0873) e (TT Nb_2O_5 - JCPDS 280317), respectivamente. Além disso, é importante destacar a dificuldade de identificação entre as posições dos sinais, visto que estão muito próximos. Uma fase menos cristalina pode ser formada a partir da estabilização do segundo sinal, em comparação com o primeiro, se houver retirada ou substituição de alguns átomos de oxigênio da estrutura. Tal fato pode justificar a coexistência dessas fases nos

sistemas catalíticos sintetizados (Wang, 2013). Para os óxidos de estanho (EG e G) as intensidades dos espectros na Figura 11 indicam que os materiais apresentam apenas a fase rutílo tetraédrico e podem ser indexados à ficha JCPDS n°. 41-1445 (Santos et al., 2020).

Figura 11 - Difratogramas de raios-X para o SnO2 (EG e G) e Nb2O5(EG e G)



Fonte: Autora, 2020.

Com relação às propriedades texturais, os materiais apresentaram um expressivo aumento das áreas superficiais (Tabela 1) quando comparado aos óxidos comerciais que apresenta área superficial específica de aproximadamente 14,52 e 12,5 $m^2.g^{-1}$ para o Nb_2O_5 e SnO_2 comercial, respectivamente (Raba et al., 2016; Santos, 2018). Comparando os valores apresentados na Tabela 1, pode-se observar uma considerável diferença nas áreas superficiais dos óxidos estudados. Além disso, para os materiais sintetizados empregando o glicerol foi observado maiores áreas superficiais quando comparado ao etilenoglicol. Isso pode ser justificado devido ao aumento da quantidade de carbono proporcionando o aumento das cadeias poliméricas além da diferença de hidroxilas entre os substratos (Tenório 2018, Santos et al. 2020).

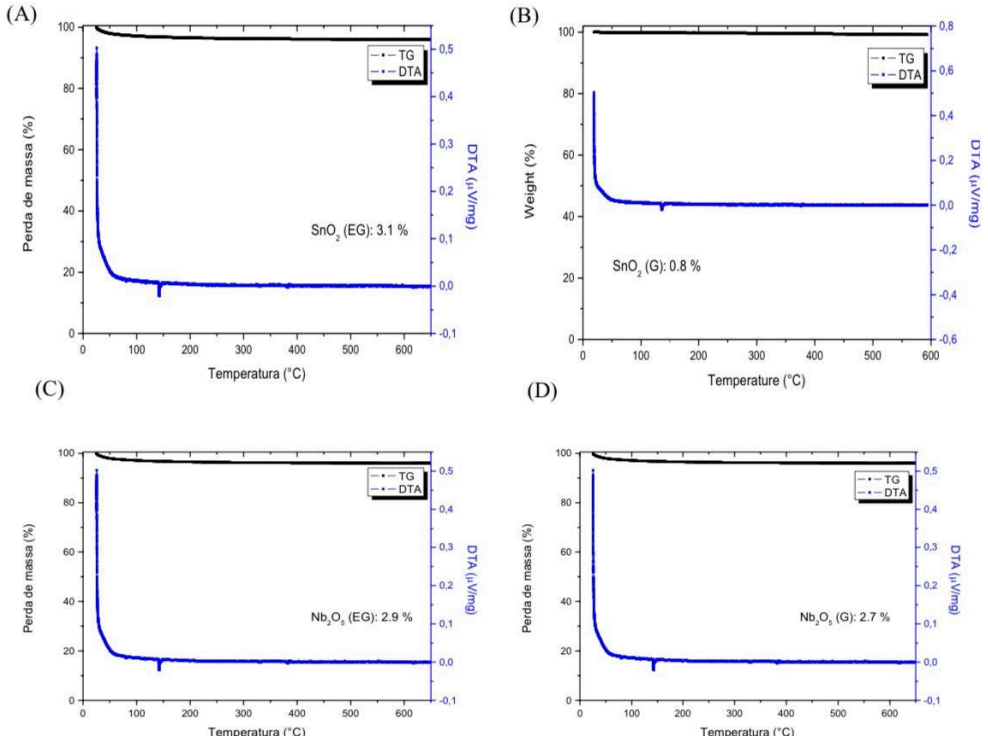
Tabela 1 - S, V e P para todos os sistemas catalíticos

Amostras	S (m^2/g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	P (nm)
SnO_2 (EG)	30,0	0,110	96
SnO_2 (G)	69,5	0,110	51
Nb_2O_5 (EG)	68,5	0,124	36
Nb_2O_5 (G)	85,2	0,129	51

Fonte: Autora, 2020.

Com o intuito de obter informações sobre a estabilidade térmica dos catalisadores foi realizada a análise termogravimétrica. Conforme figura 12, foi possível observar apenas um evento térmico que pode ser atribuído à dessorção de água (0,8 a 3,1%), sugerindo assim uma boa estabilidade térmica visto que o material não apresentou perda significativa de massa (Dos Santos, 2022).

Figura 12 - Análise termogravimétrica de SnO_2 (EG), SnO_2 (G), Nb_2O_5 (EG) e Nb_2O_5 (G).



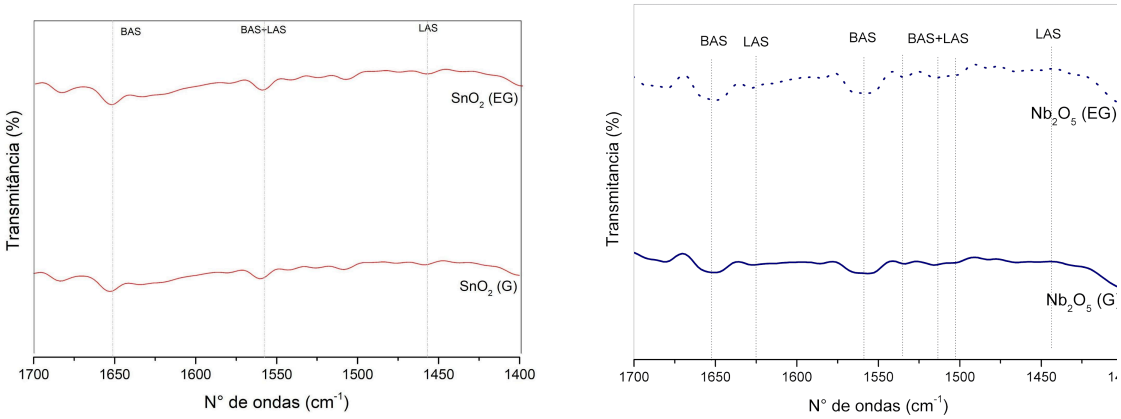
Fonte: Autora, 2024.

Outra técnica utilizada foi o FTIR usando a piridina como molécula sonda (Figura 13), para identificar os sítios presentes no sistema, uma vez que a piridina interage de forma distinta com os sítios ácidos de Bronsted, formando o íon piridinio, e Lewis, por meio de interação ácido-base de Lewis, causando o surgimento de sinais específicos (Santos, 2017). Assim, foi observado que as bandas entre 1458, 1075 e 1633 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração da piridina quando coordenada aos sítios ácidos de Lewis. E os sinais entre 1559 e 1652 cm^{-1} são associados à interação da piridina com os sítios de Bronsted para formar o íon piridínio. Além disso, também pode existir banda de absorção característica da sobreposição dos dois sítios sendo encontrada próxima a 1483 cm^{-1} (Santos, 2017).

Tal característica, já foi relatada em diversos trabalhos disponíveis na literatura (Mallesham et al., 2013). Essa combinação de acidez superficial atribui vantagem importante

para os catalisadores já que as rotas de conversões são direcionadas por esse parâmetro (Santos et al. 2020).

Figura 13 - FTIR com sonda de piridina para SnO_2 (EG e G) e Nb_2O_5 (EG e G)



Fonte: Autora, 2020.

Na tabela 2 é apresentada a taxa de conversão de cada material. Comparando os sistemas com catalisador e sem catalisador é possível observar um aumento significativo da conversão, onde os sistemas com glicerol se destacam com rendimento superior em comparação aos sistemas com etileno glicol. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da área superficial, pois durante a agitação o contato da solução com o catalisador é maior e, consequentemente, a taxa de conversão será mais alta.

Tabela 2 - Taxa de conversão da frutose

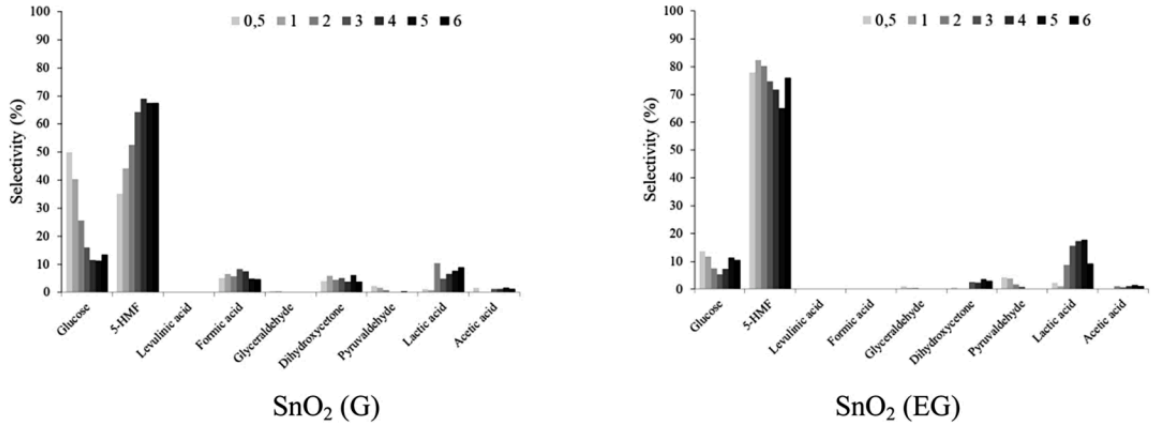
	Tempo (h)	Sem catalisador	SnO_2 (EG)	SnO_2 (G)	Nb_2O_5 (EG)	Nb_2O_5 (G)
Taxa de conversão	0,5	15,9	22,0	34,8	26,7	33,4
	1	18,0	33,7	48,1	40,3	49,6
	2	22,8	48,3	56,9	51,6	59,6
	3	29,9	54,1	62,0	63,0	65,1
	4	39,7	57,0	68,5	66,7	69,8

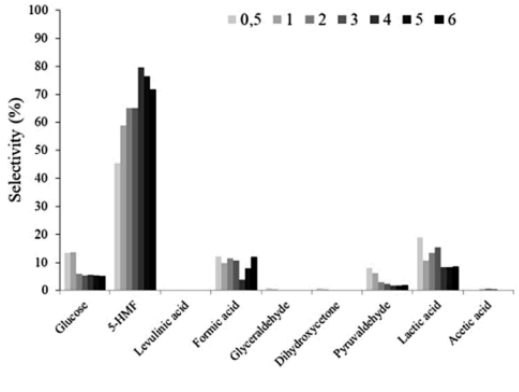
5	44,5	60,5	70,8	67,2	75,7
6	47,3	62,5	71,4	70,6	76,7

Fonte: Adaptado de Dos Santos TV, 2021.

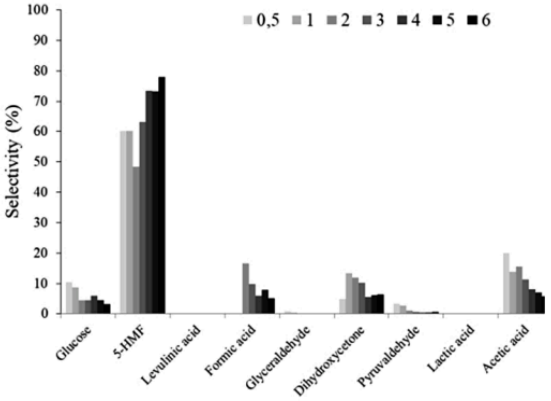
Sobre o teste de seletividade, é possível observar na figura 14 a seletividade a 150°C para os catalisadores testados, ficando evidente que houve formação de glicose, 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico, gliceraldeído, dihidroxiacetona, piruvaldeído, ácido lático e ácido acético. É importante ressaltar que todos os sistemas apresentam uma alta seletividade para 5-HMF e, em menores proporções, para a glicose, o ácido lático e produtos intermediários, como gliceraldeído, dihidroxiacetona e piruvaldeído, indicando assim que essa reação aconteceu por rota da desidratação. O sítio ácido de Lewis é responsável pela isomerização da glicose em frutose, enquanto que os sítios ácidos de Brønsted são responsáveis pela desidratação da frutose, gerando o 5-HMF. Durante a reação, foram formadas huminas (polímeros insolúveis), originados pela decomposição do 5-HMF ou exposição à elevadas temperaturas por longo período de tempo de reação (Tsilomelekis, 2016).

Figura 14 -Seletividade para produtos solúveis identificados na conversão de frutose a 150 ◦C com o uso de SnO_2 (EG), SnO_2 (G), Nb_2O_5 (EG), Nb_2O_5 (G) e sem catalisador.

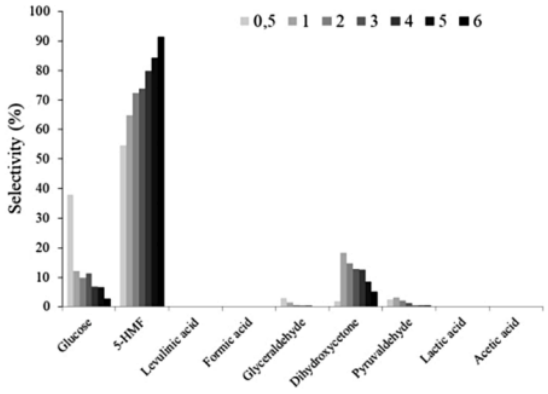




Nb_2O_5 (G)



Nb_2O_5 (EG)



Sem catalisador

Fonte: Adaptado de Dos Santos TV, 2021.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a conversão da frutose nos sistemas catalíticos propostos apresentou resultados significativos, o que colabora com o entendimento da melhoria do material através da alteração do método de síntese.

No que se refere às características texturais ficou elucidado o papel benéfico da matriz polimérica (glicerol ou etilenoglicol), a qual contribuiu para efetivação do sistema catalítico proveniente do quelato gerado pelo Método Pechini.

Em todos os óxidos estudados, foi observado o aumento da área superficial quando comparado com os dados óxidos comerciais encontrados na literatura, deixando assim evidente a ocorrência da reação. Além disso, também foi observado uma diversidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted para todos os sistemas, o que resultou em melhores conversões, sendo a área e a diversidade de sítios ácidos fatores determinantes nessa reação.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectiva futura, tem-se:

- Síntese por novas rotas;
- Teste de eficiência em novas temperaturas para que se tenha uma melhor compreensão do material e alterações potenciais.

REFERÊNCIAS

IRENA - International Renewable Energy Agency. **Agency International Renewable Energy.** Washington DC, EUA. Disponível em https://www.irena.org. Acesso em 10 mar. 2024.

ASSARY R. S., KIM T., LOW J. J., GREELEY J., CURTISS L. A. Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level ab initio methods. **Physical Chemistry Chemical Physics** v.14, p.16603-16611, jun./ago. 2012.

BARREIROS R. C., BOSSOLAN G. E TRINDADE C. E. P. Frutose em humanos: Efeitos metabólicos, utilização clínica e erros inatos associados **Revista de Nutrição**, Campinas, v.18. p. 337-389. mai./jun. 2005

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n.4, p.47–154, set. 2005.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Organização das Nações Unidas**, Brasília, DF. Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br. Acessado em: 15 jan. 2024.

BRUNAUER S., EMMETT P. H. E TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the americam chemical society.** Washington, DC, EUA, v.30. p. 309-319 fev./1938.

BURCHAM L. J.; DATKA J.; WACHS I. E.., In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.6015–6024, mai./1999.

CASTRO, D. C.; CAVALCANTE, R. P.; JORGE, J.; MARTINES, M. A. U.; OLIVEIRA, L.

C. S.; CASAGRANDE, G. A.; MACHULEK JR., A.**, Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb_2O_5 and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 27, 303-313, 2015.

CHEN, X, YAN, N., 2015. **Don't waste seafood waste**. Nature. 524, 155-157, 2012.

CLIMENT M.J., CORMA A., IBORRA S., **Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels.** Green Chem. 16, 516-547, 2014.

CORTES JKC; PENSO FMC., I**mplementacion De Una Metodologia Para La Medicion De La Acidez De Catalizadores Por Analisis FTIR De Piridina Adsorbida En El Icp Y Transferencia Tecnologica de Esta Tecnica Al Cicat-Uis**. 2017. 62 f. Trabalho (graduación em Ingeniería Química) - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.

DA SILVA CA, JESUS DP., JUNIOR GG., **Química verde e a tabela periódica da Anastas e Zimmerman: tradução e alinhamentos com o desenvolvimento sustentável.** Quim. Nova, Vol. 45, No. 8, 1010-1019, 2022.

DA SILVA EPS., DOS SANTOS TV., MENEGHETTI SMP., **Aplicação de óxidos de metais como catalisadores heterogêneos na isomerização da glicose em meio aquoso.** Diversitas Journal, Volume 6, Número 1, p. 801-822, 2021.

DENG, T., CUI, X., QI, Y., WANG, Y., HOU, X., ZHU, Y. C**onversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ZnCl2 in water.** Chem. Commun. 48, 5494-5496, 2012.

DOS SANTOS, TV. **Avaliação dos catalisadores SnO_2, MoO_3 e SnO_2/MoO_3 na conversão da frutose**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.

DOS SANTOS TV., AVELINO DOS., MENEGHETTI MR., MENEGHETTI SMP., Catal. Commun. 114, 120-123, 2018.

DOS SANTOS TV, PRYSTON DBA, ASSIS GC, MENEGHETTI MR, MENEGHETTI SMP, **Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol:** synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion, Catalysis Today 379, 62-69, 2021.

DOS SANTOS TV, **Síntese e caracterização de óxidos mistos a base de estanho e nióbio para conversão da frutose em insumos químicos**, 2022.

EICHLER P**. [*et al.*] BIOMETHANOL PRODUCTION VIA GASIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS** [Artigo] // Química Nova. - Viçosa : Scielo, 2015. - 6 : Vol. 38.

ELCI A., DEMIRTAS O., OZTURK IM., BEK A., NALBANT EE**., J Mater Sci 53**, 16345–16356, 2018.

FERREIRA V. F. E SILVA F. **Carboidratos como fonte de compostos para indústria de química fina** [Periódico] // Química Nova. - Niterói : [s.n.], 24 de Outubro de 2013. - 10 : Vol. 36. - pp. 1514-1519.

Fogler S. Cálculo de reatores [Livro]. - [s.l.] : LTC, 2014. - Vol. 1.

FRANCISCO C. [*et al.*] **The Polygonal Model: A Simple Representation of Biomolecules as a Tool forTeaching Metabolism** [Periódico] // Biochemistry and Molecular Biology Education. - Campinas : [s.n.], 5 de Fevereiro de 2018. - 1 : Vol. 46. - pp. 66-75.

GOMES T., CORDEIRO G., SILVA AOS., MENEGHETTI MR**., Sn Species as a Potential Catalyst in Fructose Conversion in Molecules of Industrial Interest**, Rev. Virtual Quim., Vol 13, No. 2, 2022.

HOLLER F. J., SKOOG D. A. E NIEMAN T. A. **Princípios da Análise Instrumental**

[Livro]. - [s.l.] : Bookman, 2006. - Vol. 1.

HOYOS J. R. M. [*et al.*] **Síntese in situ pelo método Pechini para obtenção do compósito SBN61/NFO sem crescimento anormal de grão** [Artigo] // Cerâmica. - São Carlos : [s.n.], 2017. - 63.

KREISSL HT. *et. al,* **Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural**. Journal of Catalysis, 338, 329-339, 2016.

MALLESHAM, B. *et al.* **Design of highly efficient Mo and W promoted SnO_2 solid acids for heterogeneous catalysis: Acetalization of bio-glycerol,** Green Chem.,15, 478-489, 2013.

MENDES, L. V. P., **Produção de 5-Hidroximetilfurfural (HMF) por desidratação da frutose através da catálise heterogênea e homogênea.** Dissertação de Mestrado, 2012.

MENEGHETTI SMP., MENEGHETTI MR. SUAREZ PAZ., **Contribuições da Catálise na Busca pela Sustentabilidade,** Rev. Virtual Quim., 2022, 14(3), 443-449, 2022.

MELO, E. M. G**., Um método espectrofotométrico para quantificação de furfural em cachaças por extração líquido-líquido**, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

PRYSTON DBA., **Síntese do óxido de nióbio pelo método de pechini modificado: caracterizações e aplicações na conversão da frutose**, TCC (Trabalho de conclusão de curso)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2020.

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

SILVA IMA., ASSIS GC., GIERTYAS CJ., BORTOLUZZI JH., DOS SANTOS TG.,

MENEGHETTI MR., MENEGHETTI SMP., **Photocatalytic Glycerol Conversion and Rhodamine B Degradation: Influence of TiO_2 Properties by Transformation of Anatase and Rutile Phases**, Water, Air, & Soil Pollution, 234, p.367, 2023.

SIGMA-ALDRICH, https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/h40807, acesso em 20 de março de 2024 às 1h45.

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

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

TSILOMELEKIS G., ORELLA MJ., LINZ., CHENG Z., ZHENG W., NIKOLAKIS W., **Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins,** Green Chem. 18, p. 1983–1993, 2016.

VÉDRINE, JC., **Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World**. ChemSusChem, v. 12, n. 3, p. 577–588, 2019.

VIEIRA JL. *ET AL*, **Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids,** 334, 92-102, 2020.

WANG, F. *ET AL.* **Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb_2O_5 catalyst in organic solvent.** Carbohydrate Research, 368, 78–83, 2013.

WANG X., SONG Y., HUANG L., WANG H., HUANG C., LI C., **Tin modified Nb2O5 as an efficient solid acid catalyst for the catalytic conversion of triose sugars to lactic acid** , Catal. ciência Technol., 9, 1669, 2019.

WEI W., YANG H., WU S.**, Efficient conversion of carbohydrates into levulinic acid over chromium modified niobium phosphate catalyst.** Fuel. 256, 115940, 2019.

XU, L., YAO, Q., DENG, J., HAN, Z., ZHANG, Y., FU, Y., HUBER, G.W., GUO, Q. **Renewable N-heterocycles production by thermo-catalytic conversion and ammonization of biomass over ZSM-5**. ACS Sustainable Chem. Eng. 3, 2890–2899, 2015.

ZHANG, Y., YAN, X., NIU, B., ZHAO, J**. A study on the conversion of glycerol to pyridine bases over Cu/HZSM-5 catalysts.** Green Chem. 18, 3139-3151, 2016.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. **Nanostructured Nb2O5 catalysts.** Nano Reviews, v. 3, p. 17631, 2012.