

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CeO_2 , MoO_3 E $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ OBTIDOS VIA O
MÉTODO PECHINI, EMPREGANDO GLICEROL COMO POLIÁLCOOL, PARA
APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA FRUTOSE**

MACEIÓ

2022

DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CeO₂, MoO₃ E CeO₂-MoO₃ OBTIDOS VIA O MÉTODO PECHINI, EMPREGANDO GLICEROL COMO POLIÁLCOOL, PARA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA FRUTOSE

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos créditos para o título de mestre em ciências.

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

MACEIÓ

2022

Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

P973s Pryston, Dhara Beatriz de Amorim.

Síntese e caracterização de CeO_2 , MoO_3 e Ce_2MoO_3 obtidos via o método Pechini, empregando glicerol como poliálcool, para aplicação na conversão da frutose / Dhara Beatriz de Amorim Pryston. – 2022.

111 f. : il color.

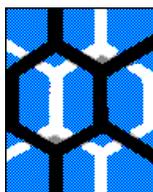
Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 89-111

1. Biomassa. 2. Frutose. 3. Catalisador. 4. Óxidos. 5. Cério. 6. Molibdênio. I. Título.

CDU: 664.162.7



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestranda **DHARA BEATRIZ DE AMORIM PRYSTON** intitulada: “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CeO₂, MoO₃ E CeO₂-MoO₃ OBTIDOS VIA O MÉTODO PECHINI, EMPREGANDO GLICEROL COMO POLIÁLCOOL, PARA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO DA FRUTOSE**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 25 de março de 2022, às 9h, por meio de videoconferência pelo *conferenciaweb*.

Maceió, 25 de março de 2022.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br Lucas Meili
Data: 13/04/2022 10:07:01-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. LUCAS MEILI, UFAL
Examinador Externo ao Programa

Documento assinado digitalmente
gov.br CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBO:
Data: 12/04/2022 10:27:23-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA, UFAL
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
gov.br SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI
Data: 12/04/2022 14:20:09-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI, UFAL
Presidente

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

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus! Sem a sua presença e proteção eu jamais teria conseguido chegar até aqui. Hoje, com o coração alegre faço das palavras do salmista Davi, as minhas: “Que darei eu ao Senhor por todos os benefícios que me tem feito?” (Sl 116.12)

A minha mãe Maria por todo amor e apoio incondicional. Eu serei eternamente grata pelos seus conselhos e pelas orações. A minha irmã Kamylla por ser meu porto seguro e me ajudar nos momentos mais difíceis. Eu amo vocês!

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a. Simoni Meneghetti. Sou grata pela excelente orientação na pesquisa, compreensão, paciência, confiança, dedicação e disponibilidade. A ela, dedico meu eterno agradecimento por todo conhecimento compartilhado e pelas inúmeras contribuições na realização desse trabalho.

Ao prof. Dr. Mario Meneghetti por todo incentivo e pelas contribuições.

As minhas amigas Thatiane Veríssimo e Débora Olimpio por todo carinho, risada, paciência e encorajamento. Eu serei eternamente grata por cada momento que passamos juntas e pelo apoio prestado.

Ao meu namorado Weber por todo carinho, incentivo, amizade, paciência e apoio emocional.

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

Aos amigos e colegas do Gcar pelo incentivo e aprendizado diário. Em especial, a Débora Lopes, Delma e Also por toda ajuda prestada.

Aos meus amigos Igor Matheus e Jailton Alves por toda paciência e colaboração no desenvolvimento desse trabalho. Vocês são especiais demais.

As amigas Rute e Liliane por todo carinho e compreensão.

Aos professores que aceitaram o convite para compor a banca examinadora, Prof. Dr. Lucas Meili e Prof.^a Dr.^a Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Ao corpo docente e aos profissionais administrativos do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia/UFAL.

Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

Obrigada a todos!

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, que sejam eficientes e de fácil recuperação, é um dos principais obstáculos a ser superado para se alcançar um significativo avanço (econômico e ambiental) na tecnologia de conversão de biomassa. Assim, neste trabalho, foram sintetizados óxidos de cério (Ce100) e molibdênio (Mo100), bem como um óxido misto de cério com 25% de molibdênio (CeMo25), através do método de Pechini empregando o glicerol como polioli, para aplicação na reação de conversão da frutose à insumos químicos de elevado valor comercial, como o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Com o intuito de elucidar as propriedades estruturais e texturais, os catalisadores foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise de fisissorção de nitrogênio na temperatura de 77 K utilizando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda (FTIR-PY), Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS) e o monitoramento de pH em função do tempo. Os resultados obtidos através TG/DTG indicaram uma boa estabilidade térmica para Ce100. No caso do Mo100 foi verificada a sublimação do MoO_3 e das espécies de polimolibdatos. O CeMo25 exibiu uma perda de massa de 19% podendo ser possivelmente associada a sublimação do MoO_3 e dos polimolibdatos. As análises de FTIR evidenciaram bandas correspondentes a ligação do metal-oxigênio. O Ce100 exibiu isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 (característico de materiais mesoporosos). Para o Mo100 foi verificada uma baixa área superficial. Em relação ao CeMo25 foi observado que a introdução da espécie de molibdênio resultou na redução da área superficial e do volume de poros. Os difratogramas de raios-x mostraram que o Ce100 apresentava uma estrutura cúbica de face centrada e o Mo100 a fase ortorrômbica. No caso do CeMo25 não foram identificados planos cristalográficos referentes aos óxidos individuais, apenas os que correspondiam a formação do molibdato de cério $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$. O espectro de UV-VIS do CeMo25 permitiu observar que a adição do molibdênio ao cério causava mudança na estrutura eletrônica do material, promovendo a redução da energia de *band gap*. O monitoramento de pH ao longo do tempo indicou a presença de sítios ácidos e básicos na superfície dos catalisadores. A natureza e a densidade dos sítios ácidos foram investigadas através do FTIR-PY evidenciando a existência de centros de Bronsted e Lewis nos óxidos, mostrando também que o acréscimo de molibdênio ao Ce100 foi uma estratégia eficiente para aumentar a acidez do material. Em relação à atividade catalítica, as reações foram conduzidas a 150 °C com variação de tempo de 0,5 a 6 horas. O Ce100 exibiu baixas conversões e alta seletividade a 5-HMF. Por outro lado, o emprego do Mo100 resultou em elevadas conversões, mas com grande formação de materiais insolúveis. Para o CeMo25 também foi observada alta atividade na conversão da frutose, porém com menor formação de materiais insolúveis e seletividade a produtos da rota retro-aldólica (piruvaldeído, gliceraldeído, ácido lático e ácido acético) e a 5-HMF. Tais resultados obtidos mostraram que o principal fator que influencia na conversão da frutose são os sítios ácidos presentes nos catalisadores. Portanto, todas as características observadas sugerem que os óxidos sintetizados são promissores para conversão da biomassa em produtos químicos valiosos. No entanto, para o CeMo25, além da alta atividade, foi possível observar o aumento da estabilidade térmica e uma combinação adequada dos sítios ácidos.

Palavras chaves: Biomassa, frutose, catalisador, óxidos, cério, molibdênio.

ABSTRACT

The development of heterogeneous catalysts, which are efficient and easy to recover, is one of the main obstacles to be overcome to achieve a significant advance (economic and environmental) in biomass conversion technology. Thus, in this work, cerium (Ce100) and molybdenum (Mo100) oxides, as well as a mixed cerium oxide with 25% molybdenum (CeMo25), were synthesized through the Pechini method using glycerol as polyol, for application in the conversion reaction of fructose to high commercial value chemical products. In order to elucidate the structural and textural properties, the catalysts were characterized by infrared absorption spectroscopy (FTIR), nitrogen physisorption analysis at 77 K using Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods, Thermogravimetric analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), FTIR using pyridine (FTIR-PY), Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS UV-Vis) and the monitoring of pH as a function of time. The results obtained through TG/DTG indicated good thermal stability for Ce100. In the case of Mo100, sublimation of MoO_3 and polymolybdate species was verified. CeMo25 exhibited a mass loss of 19% and may possibly be associated with sublimation of MoO_3 and polymolybdate species. The FTIR analyses showed bands corresponding to metal-oxygen bonding. Ce100 exhibited IV-type isotherms with H3-type hysteresis (characteristic of mesoporous materials). For Mo100, due to the low surface area and limitation of the method, it was not possible to draw definite conclusions about the textural characteristics. Furthermore for CeMo25 it was observed that the introduction of the molybdenum species changed the surface area and pore volume. The X-ray diffractograms showed that Ce100 had a face-centered cubic structure fluorite and Mo100 the orthorhombic phase. In the case of CeMo25 no diffractions referring to the individual oxides were identified, only those corresponding to the formation of the cerium molybdate $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$. The UV-VIS spectrum of CeMo25 allowed the observation that the addition of molybdenum to cerium caused a change in the electronic structure of the material, promoting a reduction in the band gap energy. pH monitoring over time indicated the presence of both acidic and basic sites on the surface of the catalysts. However, the nature of the acid sites was investigated through FTIR-PY, evidencing the existence of Bronsted and Lewis centers in the oxides, also showing that the addition of molybdenum to Ce100 was an efficient strategy to increase the acidity of the material. Regarding the catalytic activity, the reactions were conducted at 150 °C with time variation from 0.5 to 6 hours. Ce100 exhibited low conversions and high selectivity to 5-HMF. On the other hand, the employment of Mo100 resulted in high conversions but with large formation of insoluble materials. For CeMo25 was also observed high activity in the conversion of fructose, but with less formation of insoluble materials and selectivity to products of the retro-aldolic route (pyruvaldehyde, glyceraldehyde, lactic acid and acetic acid) and 5-HMF. These results showed that the main factor influencing fructose conversion are the acid sites present in the catalysts. Therefore, all the observed characteristics suggest that the synthesized oxides are promising for biomass conversion into valuable chemicals. However, for CeMo25, in addition to high activity, increased thermal stability and an adequate combination of the acid sites could be observed.

Keywords: Biomass, fructose, catalyst, oxides, cerium, molybdenum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os 12 princípios da química verde.....	19
Figura 2 – Classificação da biomassa.....	20
Figura 3 – Constituição da biomassa lignocelulósica.....	21
Figura 4 - Rotas de conversões nas biorrefinarias.....	23
Figura 5 - Produtos derivados da plataforma de açúcares.....	24
Figura 6 - Fórmula de projeção da frutose.	26
Figura 7 - Mecanismo de isomerização Aldose-cetose A) em meio básico B) meio ácido. ...	28
Figura 8 – Reação de desidratação da frutose.	29
Figura 9 – Reação de formação do ácido levulínico e ácido fórmico.	30
Figura 10 – Esquema de formação das huminas.	31
Figura 11 - Reação para formação de ácido láctico.	32
Figura 12 - Reação de formação do ácido acético.....	33
Figura 13 - Estrutura cúbica de face centrada do Cério.	40
Figura 14 - Mecanismo de Pechini.....	42
Figura 15 - Estrutura química do glicerol.....	43
Figura 16 - Síntese dos óxidos puros.....	47
Figura 17 - Análise termogravimétrica (TG/DTG): A) Ce100 B) Mo100 e C) CeMo25.	56
Figura 18 - Espécie de carbonato que pode ser identificada na superfície do CeO ₂	59
Figura 19 – Espectros de infravermelho médio (FT-IR).	60
Figura 20 - Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso para o Ce100.....	62
Figura 21 - Difratogramas de raios-x para o Ce100, Mo100 e CeMo25.....	65
Figura 22 - Célula unitária tetragonal Ce ₂ (MoO ₄) ₃	65
Figura 23 - Gráficos de Tauc para A) Ce100 B) Mo100 e C) CeMo25.....	67
Figura 24 - Evolução do pH em função do tempo para Ce100, Mo100 e CeMo25 em (A) meio básico (KOH) e (B) meio ácido (HCl).....	69
Figura 25 - Interação da piridina com os sítios de A) Lewis e B) Bronsted.	71
Figura 26 - FTIR de piridina para os catalisadores Ce100, Mo100, CeMo25.	72
Figura 27 - FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os catalisadores Ce100, Mo100 e CeMo25.....	73
Figura 28 - (A) Cálculo da força ácida de Lewis e (B) Força ácida de Bronsted, cálculos realizados através dos espectros de absorção no infravermelho médio com adsorção de piridina como molécula sonda com gradiente de temperatura para os catalisadores.	74

Figura 29 - Interação da piridina em temperaturas superiores a 100 °C.	75
Figura 30 - Conversões da frutose a 150°C empregando Ce100, Mo100 e CeMo25.	77
Figura 31 - Esquema das possíveis rotas na conversão da frutose.	80
Figura 32 - Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C: (A) Ce100, (B) Mo100 e (C) CeMo25.	80
Figura 33 - Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas de 0,5 a 6 h de reação em 150 °C.	86
Figura 34 - Conversão do PY hidratado em AL através dos sítios ácidos de Lewis.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações que podem ocorrer com a molécula da frutose, precursores formados e sua aplicabilidade.	34
Tabela 2 - Propriedades gerais de Molibdênio.	37
Tabela 3 - Propriedades gerais de Cério.	39
Tabela 4 - Reagentes e solventes.	46
Tabela 5 - Descrição dos catalisadores e seus respectivos códigos.....	48
Tabela 6 - Perdas de massa (%) determinadas por TG/DTG do Ce100, Mo100 e CeMo25....	57
Tabela 7 - Área de superfície (S), volume de poro (V), diâmetro de poro (P).	61
Tabela 8 - Cálculo do tamanho médio do cristalito.	66
Tabela 9 - Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C (Rendimento (%)).	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ALE	Ácido levulínico
AF	Ácido fórmico
AL	Ácido láctico
AA	Ácido acético
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
Ce100	CeO ₂ obtido pelo método de Pechini
CeMo25	CeO ₂ - MoO ₃ obtido pelo método de Pechini
DRX	Difração de raios-X
DHA	Di-hidroxiacetona
DRS	Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
FTIR de Piridina	FTIR utilizando a piridina como molécula sonda
FDCA	2,5-furanodicarboxílico
G	Glicose
GL	Gliceraldeído
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HMF	5-hidroximetilfurfural
Mo100	MoO ₃ obtido pelo método de Pechini
PIR	Pirivaldeído
PET	Poli (tereftalato de etileno)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	41
Equação 2	41
Equação 3	41
Equação 4	50
Equação 5	51
Equação 6	51
Equação 7	53
Equação 8	54
Equação 9	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Química Verde.....	18
2.2	Biomassa.....	19
2.3	Biorrefinarias.....	23
2.4	Frutose	25
2.5	Reações de conversão da frutose	27
2.5.1	Reação de Isomerização: Formação da glicose	27
2.5.2	Reação de desidratação: Formação do 5-hidroximetilfurfural	29
2.5.3	Reação de Hidratação: Formação do ácido levulínico e ácido fórmico	30
2.5.4	Reação de degradação: formação de huminas.....	31
2.5.5	Reação retro-aldólica: formação do ácido láctico.....	31
2.5.6	Reação retro-aldólica: Formação do ácido acético.....	32
2.6	Catalisadores.....	34
2.7	Óxidos de metais	36
2.8	Óxido de Molibdênio.....	37
2.9	Óxido de Cério.....	38
2.10	Síntese de catalisadores heterogêneos: Método Pechini.....	41
2.11	Glicerol	43
3	OBJETIVOS	45
3.1	Objetivo geral	45
3.2	Objetivos específicos.....	45
4	METODOLOGIA	46
4.1	Reagentes e solventes	46
4.2	Preparação dos catalisadores	46
4.3	Caracterizações.....	48

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	49
4.3.3 Análise por fissiorção de nitrogênio	49
4.3.4 Variação de pH em função do tempo	49
4.3.5 Difração de Raios-X (DRX)	50
4.3.6 Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS)	50
4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho com piridina	51
4.3.8 Testes Catalíticos	52
4.3.9 Caracterização e quantificação dos produtos de reação	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	55
5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	58
5.3 Análise de Fisissorção de N ₂	60
5.4 Difração de Raios-X	64
5.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV-vis)	66
5.6 Teste de pH com variação do tempo	68
5.7 FTIR de piridina	70
5.8 Conversão da frutose	77
5.8.1 Seletividade e Rendimento	79
5.8.2 Rotas dos produtos quantificados na conversão da frutose	84
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	89
6.1 Considerações finais	89
6.2 Perspectivas	90
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos a matriz energética mundial e a síntese de compostos químicos foram se tornando cada vez mais dependentes de fontes fósseis (Ex: carvão, petróleo e gás natural). No entanto, a escassez das reservas de petróleo, o crescente consumo de energia e o quadro alarmante de degradação ambiental — o derretimento das geleiras, secas rigorosas (na África do Sul e Austrália), incêndios (na Austrália e Califórnia), inundações (na Europa, Ásia, EUA e África) e chuva ácida — ameaçam severamente o ecossistema natural, a economia e a saúde humana (GANI, 2021).

As implicações trazidas pelo uso dos combustíveis fósseis direcionaram ao aproveitamento eficiente de fontes renováveis como alternativa ideal para suprir a demanda energética mundial e de produtos químicos. Dentre elas, destaca-se a biomassa, definida como toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal. Por ser de baixo custo, abundante e neutra em carbono é considerada como um dos insumos mais promissores para produção de combustíveis, energia e materiais (WELDU E ASSEFA, 2016, MAGAZZINO *et al.*, 2021; AKHLISAH *et al.*, 2021).

A biomassa é principalmente formada por carboidratos (55-85%) e o refino destas biomoléculas gera diversos produtos químicos valiosos. Dentre eles o 5-hidroximetilfurfural, obtido pela desidratação da frutose em meio ácido, é um dos derivados mais importantes por ser um bloco de construção versátil para produção de biocombustíveis, solventes e compostos de plataforma (HSU e CHANG, 2020; XU *et al.*, 2018).

Os catalisadores desempenham um papel fundamental nas transformações de carboidratos em produtos de alto valor agregado. Geralmente, são empregados ácidos minerais homogêneos, no entanto são pouco atrativos para o setor industrial por apresentarem desvantagens como corrosão nos equipamentos, dificuldade de separação e reutilização. Alternativamente, sistemas heterogêneos eficientes, baratos, seletivos e facilmente recuperáveis são preferíveis e vêm sendo cada vez mais desenvolvidos e aplicados (XU *et al.*, 2018; BERNARDO *et al.*, 2019).

Cerca de 30% dos processos industriais usam como catalisador heterogêneo os óxidos de metais. Tais materiais vêm despertando grande interesse, pois apresentam características excepcionais como estabilidade térmica, promissora relação custo-benefício e presença de

uma diversidade de sítios ácidos. Em especial, cabe salientar o óxido de cério (CeO_2) devido aos seus defeitos estruturais, principalmente as vacâncias de oxigênio, e o óxido de molibdênio (MoO_3) pela sua propriedade ácida. A literatura reporta que molibdatos de terras-raras, tal como o molibdato de Cério, apresenta grande potencial para uso industrial (MUTHUVEL *et al.*, 2021). As excelentes propriedades catalíticas derivam das interações entre Mo-Ce (ALYASSIR *et al.*, 2006; KUANG *et al.*, 2000).

Existem várias rotas de síntese para produção desses materiais, tais como a impregnação por via úmida, hidrotérmico, co-precipitação, método de Pechini, entre outros. Em particular, o método de Pechini vem sendo considerado como uma das rotas mais importantes para obtenção de catalisadores heterogêneos devido ao seu baixo custo, simplicidade e o uso de temperatura branda (GAWANDE *et al.*, 2012). O procedimento básico da síntese consiste na formação de uma resina polimérica, na qual os cátions estão uniformemente distribuídos, por meio de uma reação entre um ácido policarboxílico (como o ácido cítrico), íons metálicos e um polioliol (KANG *et al.*, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2021).

Normalmente, no método de Pechini convencional é empregado o etilenoglicol como agente polimerizante. No entanto, é de conhecimento que tal composto químico é tóxico e produzido por fontes fósseis. Nessa perspectiva, a sua substituição pelo glicerol, produto não tóxico e de origem renovável, se apresenta como alternativa sustentável para essa rota (GARCIA *et al.*, 2021; FOWLES *et al.*, 2017).

Portanto, o presente trabalho visa a síntese do óxido de cério (CeO_2), óxido de molibdênio (MoO_3) e um óxido misto ($\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$) empregando o método de Pechini modificado com glicerol como agente polimerizante, e a avaliação desses materiais na conversão da frutose a insumos químicos de interesse industrial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

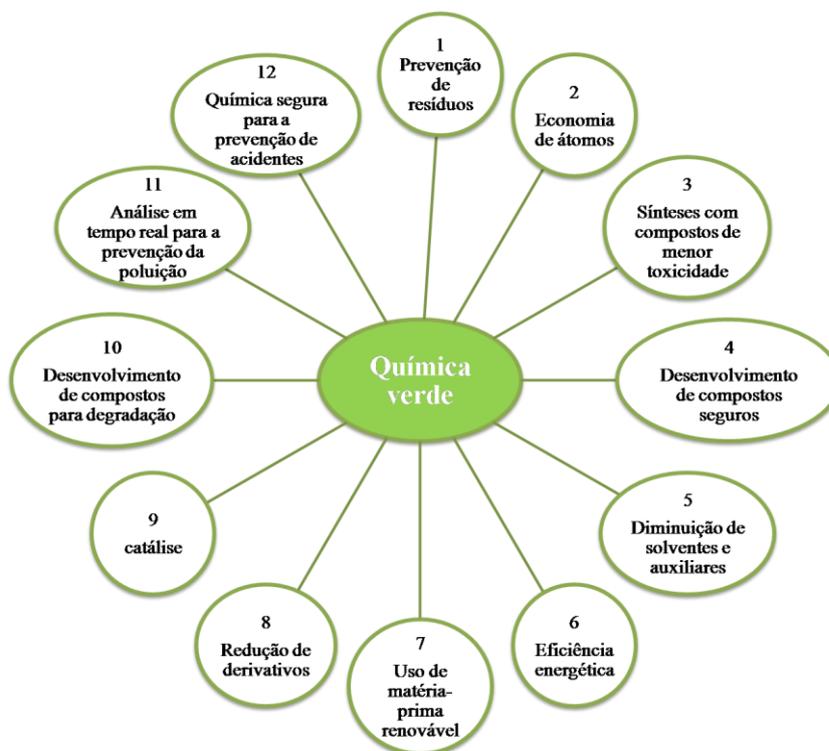
2.1 Química Verde

Mais de 70.000 compostos comerciais fundamentais para humanidade são produzidos diariamente nas indústrias químicas. Os processos de fabricação apresentam uma contribuição relevante para o desenvolvimento econômico mundial, mas também são considerados como um dos principais responsáveis pela geração de um quadro de degradação ambiental alarmante devido à indesejável formação de resíduos, grande volume de efluentes tóxicos e emissão de gases poluidores, principalmente durante o período da revolução industrial (PRADO, 2003; FARIAS e FÁVARO, 2011; SÁNCHEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021).

Um dos grandes problemas gerados pela dependência da matriz energética aos combustíveis fósseis é a intensificação da concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera. A Organização das Nações Unidas (ONU) alerta que até o ano de 2100 a temperatura média da terra vai sofrer um acréscimo entre 1,8 e 4 °C. Dentre as consequências desastrosas deste fenômeno, pode-se pontuar o rápido derretimento das geleiras, a elevação do nível dos oceanos, a presença de intensos furacões, secas rigorosas, incêndios e a alteração do balanço hídrico (CORDEIRO *et al.*, 2011; DI *et al.*, 2021; GANI, 2021).

Diante da problemática ambiental, no começo da década de 1990, a agência ambiental norte-americana EPA (*Environmental Protection Agency*), na busca por rotas sintéticas alternativas como forma de prevenção à poluição, deu origem a um campo emergente denominado como química verde, que é definida de acordo com WASYLKA e colaboradores (2021) como “Projeto de produtos químicos e processos que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias perigosas”. A fim de alcançar os objetivos desejados, foram estabelecidas diretrizes na forma de doze princípios que estão apresentados na Figura 1 (CHEN *et al.*, 2020; LERNANDÃO *et al.*, 2003).

Figura 1 – Os 12 princípios da química verde.



Fonte: Adaptado de LERNANDÃO *et al.*, 2003; FARIAS e FÁVARO, 2011.

Dentre as várias abordagens do campo da química verde, o uso de sistemas catalíticos heterogêneos tem ganhado um papel de destaque nos últimos anos. Catalisadores mais seletivos, que proporcionem uma diminuição da formação de subprodutos e que possam ser reutilizados, tangenciam os princípios de processos industriais ambientalmente amigáveis. Em relação ao Brasil, o sétimo princípio (uso de matérias-primas renováveis) se apresenta como uma tática promissora para alcançar o desenvolvimento tanto sustentável quanto econômico, já que o país é considerado como um dos maiores produtores de biomassa (PRADO, 2013; VÉDRINE, 2014; EMBRAPA AGROENERGIA, 2013).

2.2 Biomassa

A dependência da matriz energética mundial aos combustíveis fósseis (ex: carvão, petróleo e gás natural) tem afetado negativamente o sistema econômico de muitos países e ao meio ambiente, sendo os principais responsáveis pelo aquecimento global e a chuva ácida. Atualmente, o grande desafio existente é o desenvolvimento de novas tecnologias verdes e

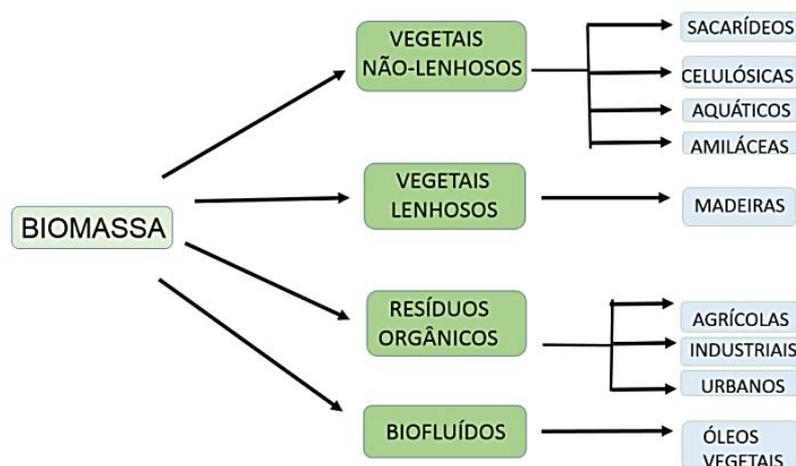
sustentáveis que visem o aproveitamento eficiente de fontes renováveis para suprir a demanda energética mundial (AKHLISAH *et al.*, 2021).

O baixo custo, a alta disponibilidade e o caráter renovável têm alavancado o uso da biomassa como uma fonte economicamente competitiva para geração de energia, como por exemplo, para produção de biocombustíveis (etanol e biodiesel). Um dos fatores mais atrativos advindos do seu aproveitamento é a redução dos níveis de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, pois o dióxido de carbono (CO₂) produzido pela sua combustão é reabsorvido durante o processo de fotossíntese das plantas e é convertido em carboidratos (SOUZA *et al.*, 2016; GENOVESE *et al.*, 2006; DI *et al.*, 2021).

Biomassa é o termo designado a qualquer matéria orgânica de procedência vegetal e animal que pode ser usada para produção de biocombustíveis, biomoléculas e biomateriais. A biomassa pode ser classificada como i) tradicional, na qual estão inseridas as lenhas e resíduos naturais, e ii) moderna, quando são usados processos tecnológicos avançados e eficientes para sua produção (GAMA *et al.*, 2014; EMBRAPA, 2016).

Cortez e colaboradores (2008), com base na sua origem, categorizam as fontes de biomassa em: vegetais lenhosos, vegetais não-lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos (Figura 2). As condições climáticas adequadas, a grande biodiversidade e extensão territorial posicionam o Brasil como uma das potências agrícolas mundiais e um dos maiores potenciais em disponibilidade de biomassa (SANTOS, 2017; CORTEZ *et al.*, 2008).

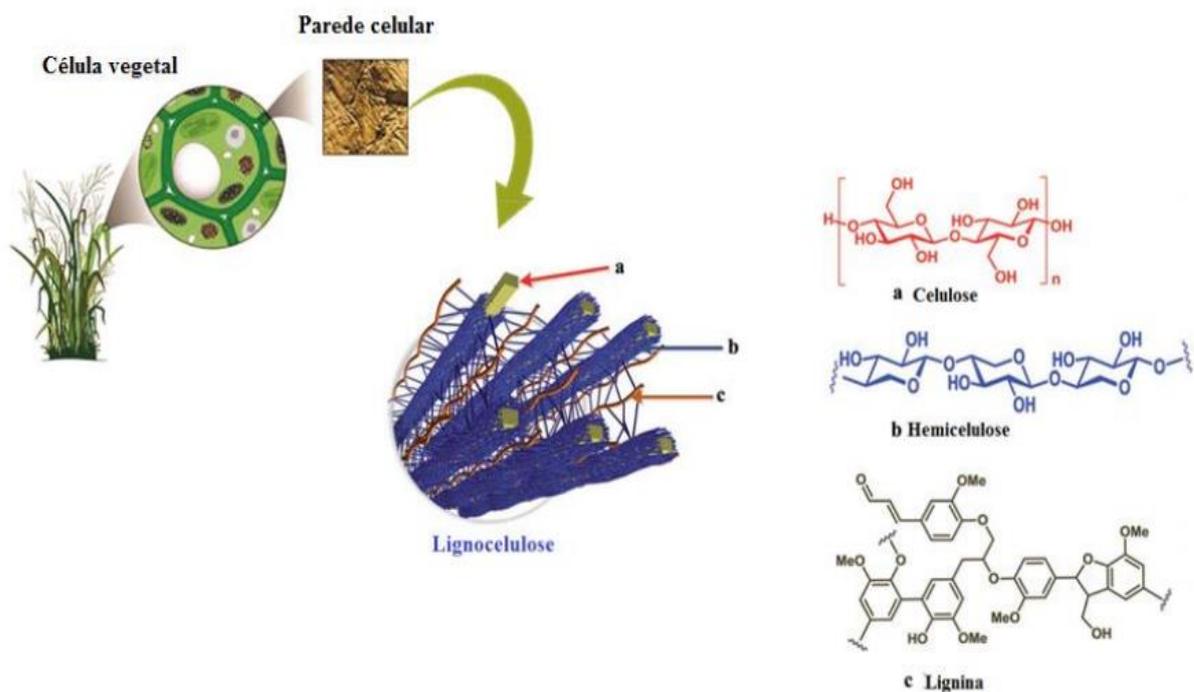
Figura 2 – Classificação da biomassa.



Fonte: Adaptado de VIEIRA *et al.*, 2014.

Resíduos oriundos das atividades agrícolas e industriais são recursos promissores para o mercado energético, conhecidos também como “biomassa de segunda geração” ou, mais popularmente, lignocelulósica. O substrato celulósico é constituído predominantemente por celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%) (Figura 3). O interesse crescente por esses materiais resulta da grande abundância (4,6 bilhões de toneladas anuais em todo planeta), e da ausência de competição com a agricultura de alimentos (SANTIAGO *et al.*, 2017; BERMEJO, 2019; TAO *et al.*, 2021; ISIKGOR e BECER, 2015; DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Figura 3 – Constituição da biomassa lignocelulósica.



Fonte: DE CARLI, 2016.

A unidade monomérica do polímero de celulose é a molécula de D-glicose, as quais se encontram unidas mediante ligação glicosídica β(1→4). A presença de hidroxilas (OH) possibilita que as cadeias lineares formadas interajam entre si por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Estas são responsáveis pela rigidez e

formação de regiões cristalinas e amorfas, respectivamente (LENGOWSKI *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2009; ABOU-YOUSEF *et al.*, 2021).

A celulose apresenta uma estrutura fibrosa, resistente e hidrofóbica e, dentre os materiais lignocelulósicos, é classificada como a componente mais abundante da parede celular dos vegetais (WANG *et al.*, 2021; CORSINO, 2009).

A hemicelulose, segunda componente de maior abundância do material lignocelulósico, é um polímero formado por diferentes monômeros, tais como pentoses (xilose, arabinose) e hexoses (manose, glicose, galactose). Apresenta características como baixo peso molecular, estrutura aleatória e amorfa, como também um alto grau de ramificação. O seu papel é fornecer estabilidade a parede celular devido à geração de interações complexas com a celulose (ligação de hidrogênio) e lignina (ligações covalentes) (ISIKGOR e BECER, 2015; SINGHVI e GOKHALE, 2019; OGATA, 2013; WANG *et al.*, 2021).

A lignina, por sua vez, é um polímero aromático altamente ramificado, complexo e amorfo. Sua estrutura tridimensional é formada por três unidades distintas de fenilpropanóides, conectadas por meio de ligações C-C e éter, cujas proporções variam dependendo do vegetal de origem. São eles, o álcool coniferílico (guaiacil), álcool sinapílico (siringil) e álcool *p*-cumarílico (*p*-hidroxifenil). A presença desta macromolécula confere, à estrutura da parede vegetal, rigidez, impermeabilidade e resistência aos microorganismos (ISIKGOR e BECER, 2015; SALIBA *et al.*, 2001, DOS SANTOS *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019).

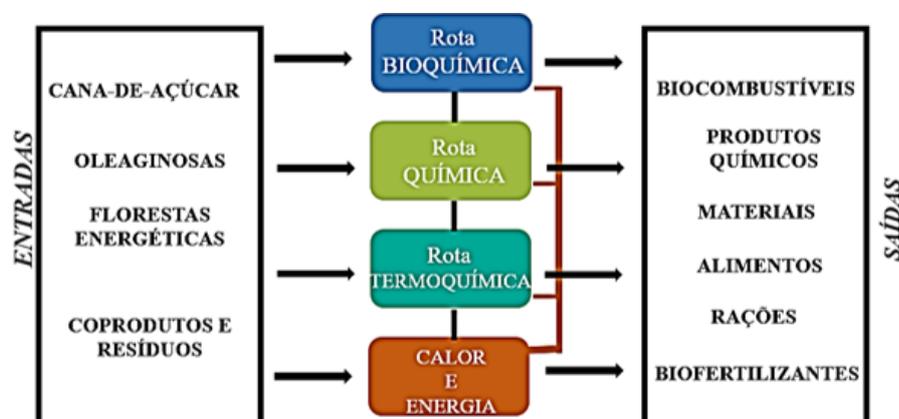
Tais macromoléculas podem ser transformadas, por diferentes rotas e estratégias, em insumos químicos de alto valor agregado por meio de processos específicos, no escopo das biorrefinarias.

2.3 Biorrefinarias

As biorrefinarias consistem em instalações industriais que empregam uma combinação de equipamentos e processos para converter a biomassa em produtos químicos, energia e combustíveis. É um termo que surgiu no final da década de 1990, como resposta aos danos ambientais causados pelo consumo de combustíveis fósseis e ao crescente aproveitamento de recursos renováveis como alternativa mais limpa e sustentável (OLIVEIRA, 2016; LIU *et al.*, 2021; CHÁVEZ-SIFONTES, 2019).

CHERUNBIN e colaboradores (2009) classificam as biorrefinarias de acordo com quatro vertentes básicas: i) plataforma, termo que corresponde às espécies intermediárias derivadas da matéria-prima (Açúcar C5, Açúcar C6, lignina, gás de síntese, óleo, eletricidade e calor); ii) produtos (direcionados a produção de energia ou bioprodutos); iii) matéria-prima (culturas energéticas, alimentares e resíduos) e iv) processos (ver Figura 4) que são divididos como mecânicos/físicos (moagem, separação, pré-tratamento), bioquímicos (digestão anaeróbica, conversão enzimática, fermentação aeróbica e anaeróbica), químicos (hidrogenação, transesterificação, hidrólise) e termoquímicos (pirólise, gaseificação e combustão).

Figura 4 - Rotas de conversões nas biorrefinarias.



Fonte: EMBRAPA, 2016.

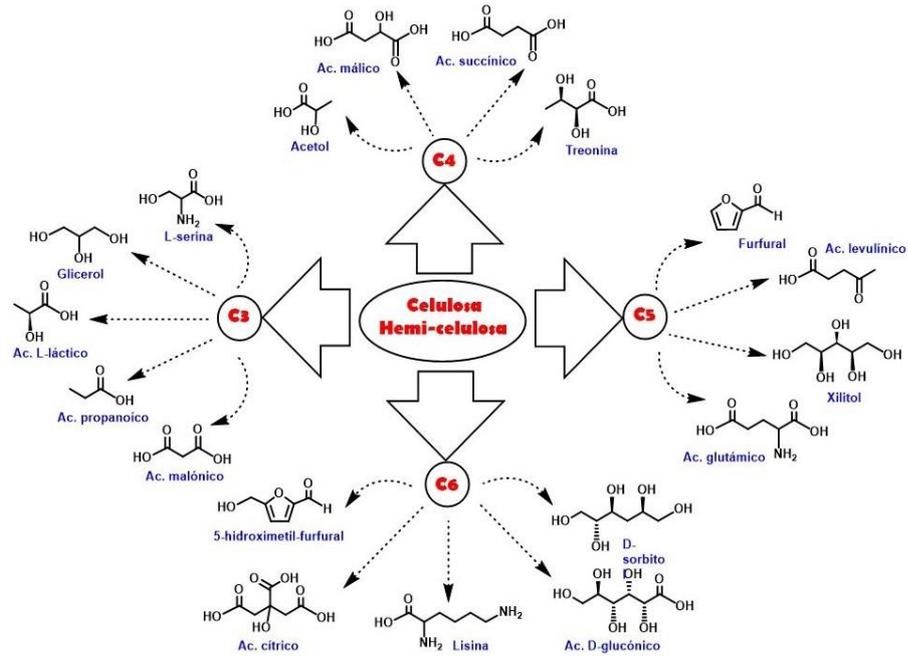
Estima-se que mais de 90% dos compostos derivados do petróleo possam ser gerados por meio de recursos renováveis e que até o ano de 2030 uma quantidade significativa de produtos químicos de base biológica seja ofertada pelo mercado mundial. O objetivo de uma biorrefinaria é oferecer o aproveitamento máximo da biomassa atribuindo sustentabilidade a toda cadeia produtiva como, por exemplo, a valorização dos resíduos agrícolas e florestais, antes considerados como subprodutos (CLAUSER *et al.*, 2021; EMBRAPA, 2011).

O Brasil produz mais de 350 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais lignocelulósicos por ano. Eles são gerados, principalmente, a partir de atividades da indústria de papel e celulose (sepilho, maravalhas e pinus), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana-de-açúcar) e outras culturas (palha de milho, casca de arroz, sabugo de milho e etc). O processamento destes rejeitos resulta em compostos que poderão ser usados como combustíveis, solventes, monômeros e produtos químicos (DOS SANTOS *et al.*, 2011; CLAUSER *et al.*, 2021).

Um exemplo de biocombustível gerado pelo bagaço e a palha da cana-de-açúcar (resíduo abundante e acessível) é o etanol de segunda geração (E2G). De forma simplificada, sua produção consiste em submeter os polímeros de celulose e hemicelulose à reação de hidrólise, seja química ou biológica, para liberar os açúcares fermentescíveis que subsequentemente serão convertidos ao produto final (MORAIS *et al.*, 2017). Segundo LORENZE e colaboradores (2019) as empresas que estão à frente da produção do E2G no Brasil são o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e Raízen.

Os açúcares obtidos pelo processo de hidrólise ácida da celulose e hemicelulose (como glicose, frutose, xilose e arabinose) também podem ser sujeitos a processos químicos e/ ou biológicos para gerar diversos produtos químicos valiosos, tais como o ácido levulínico, sorbitol, furfural e 5-hidroximetilfurfural (Ver Figura 5) (CHÁVEZ-SIFONTES, 2019).

Figura 5 - Produtos derivados da plataforma de açúcares.



Fonte: CHÁVEZ-SIFONTES, 2019.

2.4 Frutose

Os carboidratos, denominados também como glicídios ou açúcares, são as biomoléculas de maior ocorrência na natureza e são produzidos, principalmente, pelos organismos fotossintéticos. Receberam essa designação por serem formados na relação de um átomo de carbono para uma molécula de água, representado pela fórmula química geral $C_n(H_2O)_n$. No entanto, alguns deles também podem apresentar em sua composição nitrogênio, fósforo e enxofre (POMIN e MOURÃO, 2006; LEHNINGER, 2002).

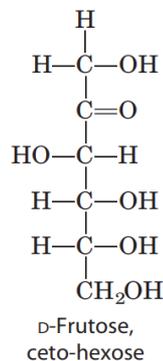
Os carboidratos são classificados como monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos e, quimicamente, são poli-hidroxicetonas (cetose) ou poli-hidroxialdeídos (aldose) ou substâncias que quando sujeitas a reações de hidrólise produzam essas funções orgânicas (LEHNINGER, 2002; HSU e CHANG, 2021).

Os dissacarídeos e os polissacarídeos são formados por moléculas de monossacarídeos (contêm duas e mais de vinte, respectivamente) unidas por meio de ligações glicosídicas. Os monossacarídeos, também conhecidos como açúcares simples, são aldeídos e cetonas que

possuem de três a sete átomos de carbono (triose, tetroses, pentose, hexoses e heptoses, respectivamente), como por exemplo, a glicose e a frutose (LIBERATO e OLIVEIRA, 2019).

A Figura 6 mostra a fórmula de projeção da molécula de frutose. O esqueleto é formado por seis átomos de carbono (hexose) unidos entre si por ligações covalentes simples. Quando em cadeia aberta, um dos átomos de carbono é ligado duplamente ao oxigênio em uma posição diferente da extremidade da cadeia, dando origem a um grupo cetona - por esta razão é classificada como uma cetose- e os demais átomos de carbono são ligados a grupamentos hidroxilas (LEHNINGER, 2002).

Figura 6 - Fórmula de projeção da frutose.



Fonte: LEHNINGER, 2002.

A primeira molécula de frutose foi isolada a partir da cana-de-açúcar no ano de 1847. Esta designação deriva do termo em latim *Fructus* (Fruto), uma vez que é encontrada predominante em várias frutas. Quando pura, é caracterizada como um sólido transparente, cristalino, de sabor adocicado e amplamente solúvel em água. Uma das suas formas de obtenção, em quantidades consideráveis, consiste da reação de isomerização da molécula de glicose derivada do amido, empregando um catalisador básico (LICHTENTHALER e PETERS, 2004; DA SILVA *et al.*, 2010; BARREIROS *et al.*, 2005).

Por apresentar um relevante poder edulcorante (~1,7 vezes), a frutose é explorada industrialmente como adoçante de bebidas e frutas industrializadas (BARREIROS *et al.*,

2005; FERREIRA *et al.*, 2018). No entanto, o seu uso ultrapassa o âmbito alimentício e também é considerada como um insumo promissor para produção de diversos compostos e intermediários químicos de alto interesse comercial, como por exemplo, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e o ácido levulínico (FERREIRA *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2021).

2.5 Reações de conversão da frutose

A frutose pode ser usada como molécula precursora para obtenção de diversos produtos químicos de valor agregado, biocombustíveis líquidos e materiais. No entanto, sua aplicação industrial é moderada, em comparação à glicose, visto que as reações químicas do processo, em geral, são menos estudadas (DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Em solução aquosa, os monossacarídeos com mais de cinco átomos de carbono são encontrados, majoritariamente, em estruturas cíclicas. Tais compostos derivam da reação entre álcoois e aldeídos (ou cetonas) pertencentes à mesma molécula que podem formar anéis de seis membros (pirano) ou cinco membros (furano). Em relação à frutose, são verificados cinco tautômeros: β -frutopiranosose (70%), o anômero mais comum, β -frutofuranose (25-30%), α -frutofuranose (6%), α -frutopiranosose (3%) e em sua forma acíclica (0,50%) (LEHNINGER, 2002; DOS SANTOS *et al.*, 2021).

A seguir serão apresentadas algumas reações que podem ocorrer com a molécula de frutose, em condições análogas a do presente trabalho.

2.5.1 Reação de Isomerização: Formação da glicose

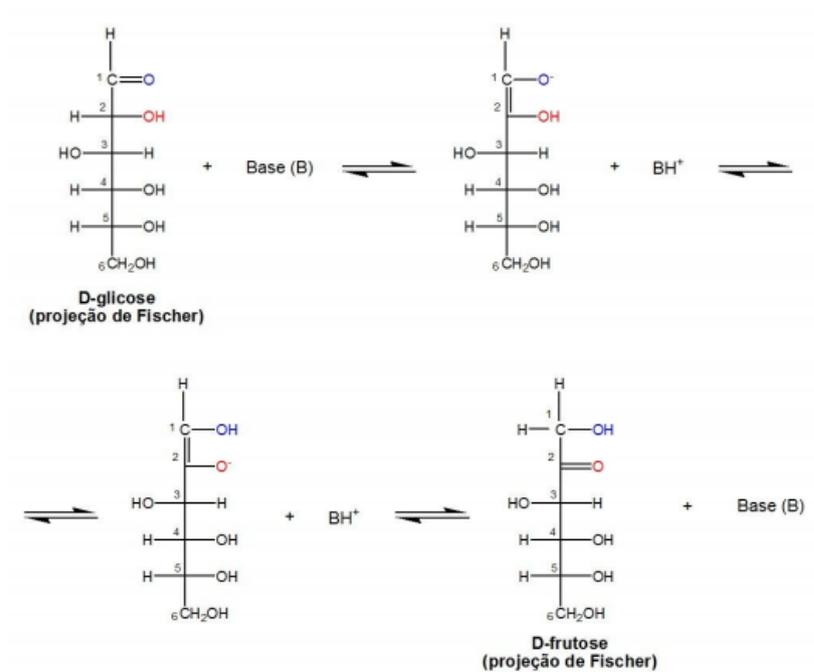
Uma das reações de grande interesse para o setor industrial de alimentos e químico é a isomerização da molécula de glicose, vastamente encontrada na natureza, à frutose. O sistema catalítico clássico empregado nesse processo é a enzima imobilizada xilose isomerase. Uma alta seletividade ao produto de interesse é observada, no entanto desvantagens como: alto custo, baixo tempo de vida e condições brandas (baixa temperatura/pressão) restringem a flexibilidade operacional e econômica do processo (PALAY *et al.*, 2021).

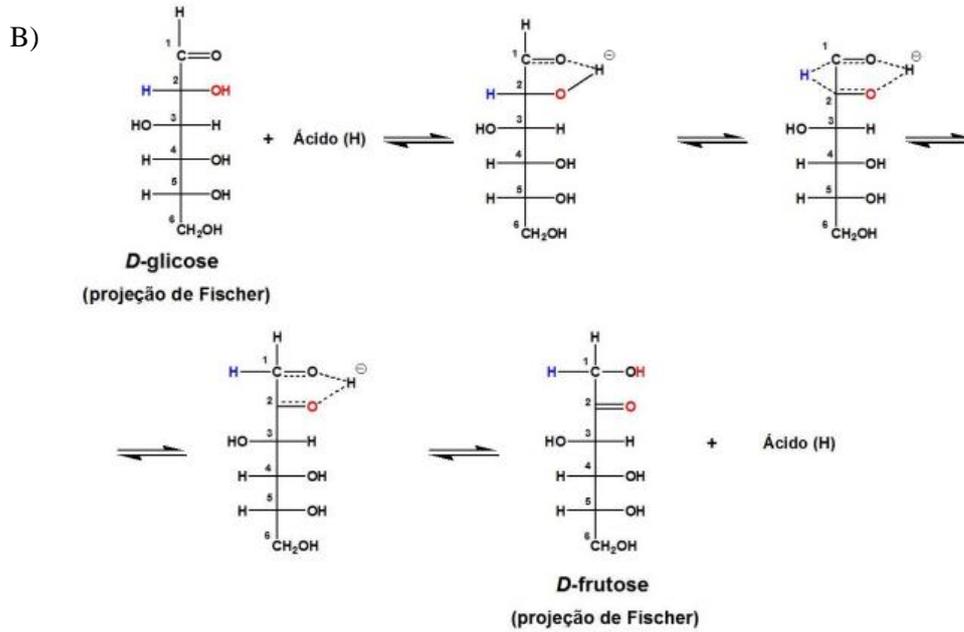
A literatura reporta que ácidos ou bases de Lewis também podem catalisar a reação de isomerização da glicose à frutose e vice-versa. O mecanismo prossegue pela transferência do hidrogênio do carbono dois (C-2) para o carbono um (C-1) e a transferência do hidrogênio pertencente ao grupo OH do C-2 para o oxigênio do C-1, convertendo uma aldose em cetose (Ver Figura 7) (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010; LANSIANO, 2014; DE MELO, 2016).

Na transformação desenvolvida por Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (LdB-AvE) a reação ocorre em meio alcalino e a proposta mecanística envolve a transferência de prótons (Ver Figura 7A). Em 1975, Harris, D. W. e Feather sugeriram uma outra via reacional para a isomerização cetose-aldose em meio ácido, na qual ocorre o deslocamento intramolecular do hidreto (Ver figura 7B) (LANSIANO, 2014; DE MELO, 2016).

Figura 7 - Mecanismo de isomerização Aldose-cetose A) em meio básico B) meio ácido.

A)



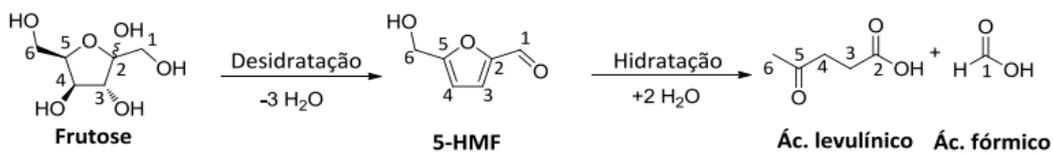


Fonte: DE MELO, 2016.

2.5.2 Reação de desidratação: Formação do 5-hidroxiacetilfurfural

O 5-(hidroximetil)-2-furaldeído, conhecido popularmente como 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF), é um composto orgânico formado por um anel furânico funcionalizado (contém grupo aldeído e álcool) que apresenta fórmula molecular $C_6H_6O_3$. É produzido, principalmente, a partir de carboidratos empregando catalisadores ácidos. Como observado na Figura 8, o mecanismo prossegue pela saída de três moléculas de água da frutose, configurando uma reação de desidratação (GALAVERNA, 2017; TEMPELMAN *et al.*, 2021; DE MELO, 2016).

Figura 8 – Reação de desidratação da frutose.



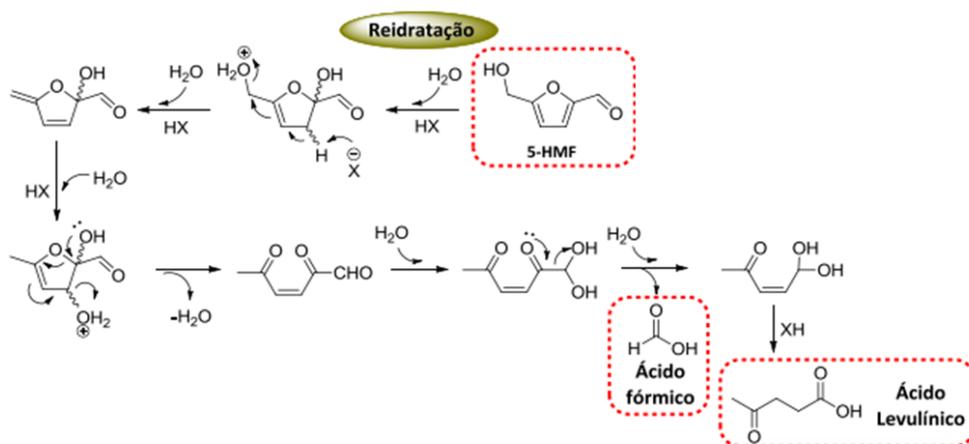
Fonte: GALAVERNA, 2017.

O 5-HMF é um bloco de construção muito versátil usado para produção de polímeros (2,5-di(hidroxi metil)furano), solventes (THF e dimetilTHF), combustíveis (2,5- dimetilfurano e 2-metilfurano) e produtos químicos (ácido levulínico e fórmico). Dentre eles, pode-se destacar o ácido o 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), gerado pela oxidação do 5-HMF, pois sua reação com o etilenoglicol resulta no polímero biodegradável polietileno furanoato (PEF), um substituto verde ao Politereftalato de etileno (PET) gerado pelas indústrias petroquímicas (LI *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2021, RAO *et al.*, 2021).

2.5.3 Reação de Hidratação: Formação do ácido levulínico e ácido fórmico

A reação de hidratação do 5-HMF para formar os ácidos levulínico e fórmico ocorre simultaneamente à reação de desidratação da frutose. Isto porque foi descoberto que nas condições ácidas empregadas, o 5-HMF é instável. A literatura sugere que o mecanismo prossegue pela adição e perdas de moléculas de água ao 5-HMF recém-formado gerando vários intermediários que na sequência produzem os ácidos, como mostrado na Figura 9 (JEONG *et al.*, 2021; RACKEMANN e DOHERTY 2011; GALAVERNA, 2017).

Figura 9 – Reação de formação do ácido levulínico e ácido fórmico.

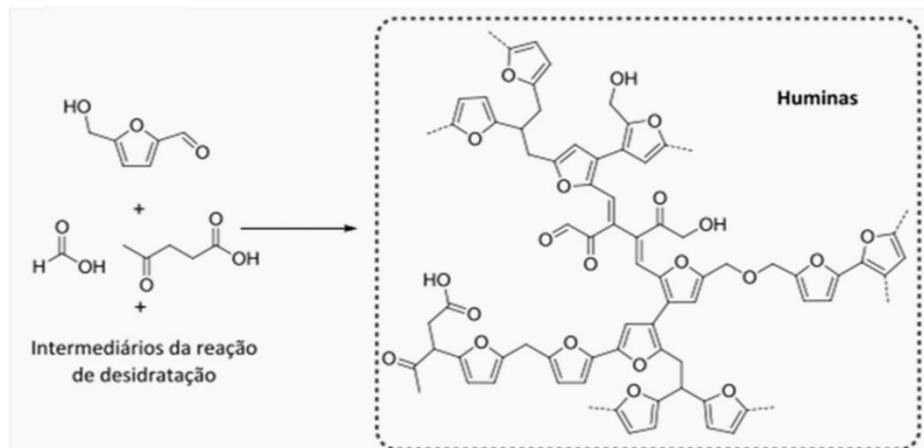


Fonte: Adaptado de GALAVERNA, 2017.

2.5.4 Reação de degradação: formação de huminas.

Simultaneamente a reação de desidratação para formação do 5-HMF e sua posterior reidratação para formação de ácido fórmico e levulínico, ocorre à geração de subprodutos referidos como huminas. Estruturalmente, são sólidos de cor escura que apresentam baixa solubilidade e são formados basicamente por carbono (55 a 65 %), oxigênio (30 a 40%) e hidrogênio (4 a 5%). A literatura reporta que sob condições ácidas tais estruturas carbonáceas são originadas devido à auto-polimerização tanto da frutose quanto do 5-HMF ou da polimerização dessas moléculas com os outros intermediários, como apresentado na Figura 10 (PATIL *et al.*, 2011; GALAVERNA, 2017; VANZANDVOORT *et al.*, 2015).

Figura 10 – Esquema de formação das huminas.

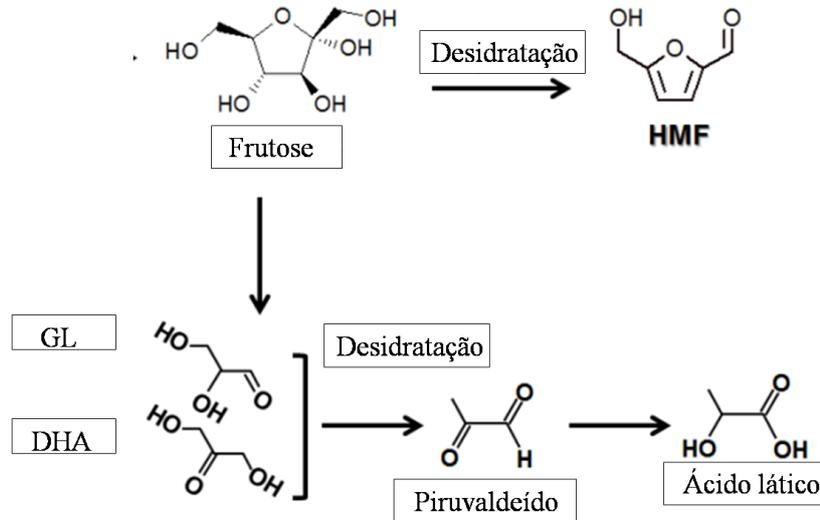


Fonte: adaptado de GALAVERNA, 2017.

2.5.5 Reação retro-aldólica: formação do ácido láctico.

A frutose pode sofrer clivagem da ligação C-C para originar dois carboidratos menores: a di-hidroxiacetona (DHA) e o gliceraldeído (GL) (DOS SANTOS, 2017). DOS SANTOS (2021) complementa que a próxima etapa do mecanismo é a desidratação do gliceraldeído a piruváldo que em seguida é convertido a ácido láctico pela reação intramolecular de Cannizzaro. Os catalisadores típicos usados na reação retro-aldólica são básicos empregando altas temperaturas, mas atualmente também é relatado o uso de sistemas ácidos.

Figura 11 - Reação para formação de ácido láctico.



Fonte: Adaptado de KIM *et al.*, 2021 e CANTERO *et al.*, 2015.

Um dos produtos que pode ser obtido pela reação de policondensação do ácido láctico é o polímero biodegradável PLA (poli(ácido láctico)). Esse poliéster é considerado um substituto promissor aos plásticos convencionais e vem sendo empregado em diversificados ramos, como para embalagens de alimentos, sacolas plásticas, garrafas, peças internas automotivas, móveis e entre outros (PANYACHANAKUL *et al.*, 2020).

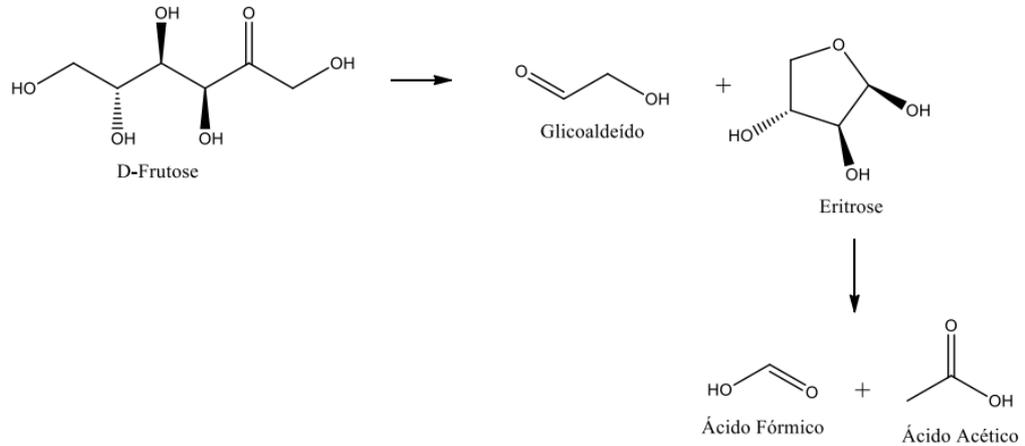
2.5.6 Reação retro-aldólica: Formação do ácido acético.

O ácido acético, ou ácido etanóico (IUPAC), é amplamente considerado como uma importante molécula de plataforma usada para produção industrial de alimentos, tintas, adesivos, entre outros. Atualmente, cerca de 75% do ácido acético comercializado mundialmente provém da carbonilação do metanol, sendo somente 10% gerado por rota biológica. No entanto, uma das problemáticas do processo é justamente o emprego de matéria-prima proveniente de fontes fósseis (VASHISHT *et al.*, 2019).

A Figura 12 mostra um possível mecanismo reacional para formação do ácido acético, por meio da clivagem da molécula de frutose (ligação C-C) em glicolaldeído e eritrose, que é

novamente fragmentada para gerar o ácido fórmico e acético (MOLLER, 2012; DOS SANTOS, 2017).

Figura 12 - Reação de formação do ácido acético.



Fonte: DOS SANTOS, 2017.

Todos os produtos formados a partir da conversão da frutose apresentam diversas aplicações. Na Tabela 1 estão resumidas as principais reações e a aplicabilidade dos precursores formados.

Tabela 1 – Reações que podem ocorrer com a molécula da frutose, precursores formados e sua aplicabilidade.

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

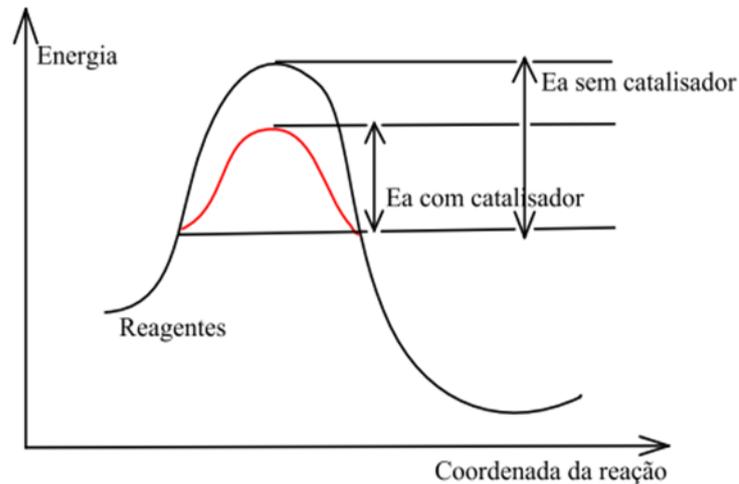
Fontes: Adaptado de QI *et al.*, 2018; GALAVERNA *et al.*, 2017; THAPA *et al.*, 2017; HAYES *et al.*, 2005; DOS SANTOS, 2017; BENEVENUTI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014.

2.6 Catalisadores

Cerca de 90% dos processos químicos industriais fazem uso de espécies conhecidas como catalisadores. A adição destas substâncias interfere positivamente na velocidade da reação, uma vez que apresentam a função de reduzir a barreira energética (energia de ativação- E_a) para conversão dos reagentes por meio de uma alteração no mecanismo reacional convencional (Figura 13). Devem ser usados em pequenas quantidades e, em teoria,

são recuperados sem sofrerem modificação ao término da reação (DIAS *et al.*, 2012; DUPONTE, 2002; VÉDRINE, 2017).

Figura 13 - Mecanismo de reação na presença (linha vermelha) e ausência de catalisador (linha preta).



Fonte: DIAS *et al.*, 2012.

De forma geral, há duas classificações para os catalisadores: homogêneos e heterogêneos. A primeira é atribuída ao catalisador apresentando-se na mesma fase que os reagentes. A segunda, por sua vez, refere-se aos sistemas que se encontram em uma fase diferente do meio reacional. Em termos de aplicabilidade industrial, a catálise homogênea exibe algumas desvantagens, como por exemplo, o alto custo dos processos de separação do catalisador e problema de corrosão nos equipamentos (SILVA *et al.*, 2008; DIAS *et al.*, 2012; ATKINS, 2011).

Vantagens como fácil recuperação, possibilidade de reuso e a exclusão dos problemas relacionados à corrosão e tratamento de efluentes fazem com que a catálise heterogênea seja a mais empregada atualmente nas indústrias químicas. Um dos grupos amplamente usados industrialmente são óxidos de metais, tanto como fase ativa quanto suporte (SILVA *et al.*, 2008; ATKINS, 2011; GAWANDE *et al.*, 2012).

2.7 Óxidos de metais

Os óxidos de metais são compostos iônicos formados pela interação entre cátions metálicos (M^{n+}) e íons oxigênio (O^{2-}). São conhecidos como um dos mais promissores sólidos inorgânicos explorados na área de catálise heterogênea, especialmente nas reações de ácido-base e redox. Os avanços recentes destes materiais são devido às suas peculiaridades como custo-benefício, estabilidade térmica e fácil regeneração (VÉDRINE, 2017; GAWANDE *et al.*, 2012; VELMURUGAN e INCHAROENSAKDI, 2018; LU e PIKE, 2020; HENRICH *et al.*, 1995).

Duas outras propriedades importantes dos óxidos de metais são: i) a diversidade de sítios ácidos que pode ser atribuída às funcionalidades presentes em sua estrutura (M-OH, M-O-M e M=O) e ii) a presença de defeitos em sua superfície, tais como vacância de oxigênio, substituição de átomos na rede cristalina, deslocamento de íons para o interstício e falhas de empilhamento. Eles coexistem no material e estão diretamente relacionadas à melhora do desempenho catalítico, pois permitem a exposição dos sítios ativos (VÉDRINE, 2017; GAWANDE *et al.*, 2012; RAIZADA *et al.*, 2021).

É comum encontrar na literatura o termo “óxidos de metais mistos” que se refere à presença de dois ou mais íons metálicos em sua composição. A incorporação de mais espécies de metais (dopante ou estequiométrico) na rede cristalina de um óxido dá origem a um novo material com propriedades físicas, químicas e catalíticas aprimoradas. Em função disso, são aplicados em síntese orgânica, síntese de química fina, na indústria e no ramo da química verde, como por exemplo, nas reações de conversão de biomassa (VELMURUGAN e INCHAROENSAKDI, 2018; GAWANDE *et al.*, 2012; LU e PIKE, 2020; STOŠIĆ *et al.*, 2012).

Neste viés, Guo e colaboradores (2020) analisaram uma série de óxidos de Tântalo-Tungstênio na conversão de hexoses e verificaram que a adição dos íons W^{+6} proporcionava um aumento da acidez de Lewis e Bronsted, ocasionando altas conversões e seletividade. Em outro trabalho, ALBUQUERQUE (2017) investigando óxidos de molibdênio-titânio (MoO_3/TiO_2), evidenciou que esses sistemas exibiam uma capacidade de catálise bifuncional conduzindo para boa conversão de celulose e da glicose em insumos químicos.

STOŠIĆ e colaboradores (2012) ao investigar óxidos mistos de cério-nióbio na desidratação da frutose, observaram que a seletividade e atividade a 5-HMF (produto desejado), eram diretamente proporcionais ao conteúdo de nióbio adicionado. Mas também, ressaltaram que todos os materiais eram anfóteros e cataliticamente ativos.

Em especial, cabe destacar os estudos na literatura sobre os molibdatos de terras-raras, tal como o molibdato de Cério, pois indicam um grande potencial para uso industrial (MUTHUVEL *et al.*, 2021). As excelentes propriedades catalíticas derivam das interações entre Mo-Ce (ALYASSIR *et al.*, 2006; KUANG *et al.*, 2000; KARTSONAKIS *et al.*, 2010). Este material inorgânico pode ser encontrado apresentando estruturas tetragonais ou monoclinicas, dependendo dos parâmetros da síntese (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

2.8 Óxido de Molibdênio

O molibdênio é um elemento de transição que apresenta baixa toxicidade e é comumente empregado na indústria metalúrgica, como por exemplo, em ligas de ferro fundido e aço inoxidável. Algumas de suas propriedades gerais são mostradas na Tabela 2. É encontrado na crosta terrestre na forma de minerais (aproximadamente 50), sendo, atualmente, a molibdenita (MoS_2) a fonte de extração mais promissora para suprir a demanda de Mo (BARCELOUX, 1999; LIRA, 2019).

Tabela 2- Propriedades gerais de Molibdênio.

Massa molecular	95,95 g/mol
Número atômico	42
Densidade a 20 °C	10,2 g/cm ³
Ponto de fusão	2160 °C
Cor	Prateada clara
Raio atômico	1,39 Å
Raio iônico	$\text{Mo}^{+4} = 0,68 \text{ \AA}$ e $\text{Mo}^{+6} = 0,65 \text{ \AA}$

Fonte: Lira, 2019 e DE SOUZA, 2014.

Diversos compostos podem ser formados a partir do molibdênio devido à existência de variados estados de oxidação (2-6). Seus óxidos, em especial o MoO_3 , possuem propriedades catalíticas instigantes e vem despertando grande interesse no setor acadêmico. O óxido de molibdênio (VI) (MoO_3) é um material sólido que não é solúvel em solução aquosa e pode ser sublimado quando submetidos a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (BRITO, 2019; WANG e UEDA, 2009; BARCELOUX, 1999; MEDEIROS *et al.*, 2021).

O MoO_3 pode ser encontrado apresentando fase cristalina estável, a ortorrômbica (α - MoO_3), como também duas fases metaestáveis: monoclinica (β - MoO_3) e a hexagonal (γ - MoO_3). Todas as estruturas cristalinas do MoO_3 tem como unidade de repetição octaedros [MoO_6], sendo diferenciadas pelos distintos parâmetros de rede (MOURA, 2018; QIN *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018; MEDEIROS *et al.*, 2021).

Em especial, os catalisadores à base de molibdênio e cério têm despertado o interesse de pesquisadores, pois apresentam potencial de serem empregados em diversificadas reações (Al-Yassir *et al.*, 2005).

2.9 Óxido de Cério

O cério (Ce) é um elemento que pertence a série dos lantanídeos, conhecidos também pelo termo terras raras. Este metal de transição interna ocupa 26º lugar em abundância na crosta terrestre e pode ser empregado em diversos campos, como ligas, pós para polimento, pigmentos e catalisadores (ALLAHKARAMI e REZAI, 2021; MARTINS *et al.*, 2007).

Na Tabela 3, estão elucidadas as propriedades gerais do cério. Esse metal é encontrado na forma de minerais, com a bastinasita e a monasita sendo as maiores fontes de exploração comercial (MARTINS *et al.*, 2007; CARRIJO e ROMERO, 2000).

Tabela 3 - Propriedades gerais de Cério.

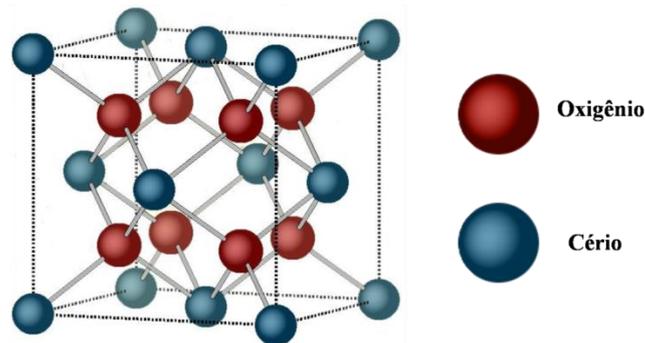
Massa molecular	140,116 g/mol
Número atômico	58
Densidade a 20 °C	6,77g/cm ³
Ponto de fusão	798 °C
Cor	Branco-prateado
Raio atômico	2,35 Å
Raio iônico	Ce ⁺³ = 1,03 Å e Ce ⁺⁴ = 0,87 Å
Toxicidade	Baixa à moderada
Configuração eletrônica	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²

Fontes: MARTINS 2007; ALLAHKARAMI e REZAI, 2021; LOS ALAMOS; BRITANNICA, 2020.

O cério apresenta um forte caráter metálico (eletropositivo) e em virtude da baixa energia de ionização para remoção dos três primeiros elétrons (3,49 kJ/mol), seus compostos são essencialmente iônicos. Semelhante aos demais lantanídeos, este elemento exibe o estado de oxidação trivalente como sendo estável. No entanto, é o único que também tem estabilidade no estado tetravalente (IV), permitindo com que íon Ce³⁺ seja facilmente oxidado a Ce⁴⁺ (SANTOS, 2013; MARTINS, 2007).

Dentre os compostos que podem ser formados pelo Ce (IV), destaca-se o dióxido de cério (CeO₂), que é um sólido de coloração bege claro e apresenta uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (AX₂). Devido à alta energia reticular desta estrutura é considerado mais estável do que o sesquióxido Ce₂O₃ (estrutura hexagonal). A Figura 13 mostra a estrutura mencionada, na qual os íons de cério estão localizados nos vértices e no centro das faces do cubo, sendo coordenados a oito O²⁻ e estes, por sua vez, interagem com quatro íons de Ce⁴⁺ (LUŇÁČEK, 2018; DE OLIVEIRA, 2017; ALBANEZ, 1996, FERREIRA, 2013).

Figura 13- Estrutura cúbica de face centrada do Cério.

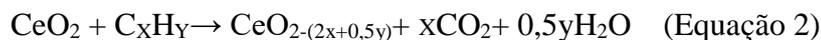


Fonte: QUEIROZ, 2019.

Os defeitos predominantes na estrutura do tipo fluorita do CeO_2 são as vacâncias de oxigênio e conduzem para formação de óxidos não-estequiométricos. Quando átomo de oxigênio (O^{2-}) é removido da rede cristalina, os dois elétrons deixados no sistema são transferidos para dois íons de cério e, por consequência, conduzem a redução do $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Este ciclo redox acontece com o intuito de manter a eletroneutralidade estrutural (MANARA *et al.*, 2021; CAVASOTTO, 2015; FERREIRA, 2013).

Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada ao dióxido de cério (CeO_2) em aplicações que abrangem diversas vertentes tecnológicas. Dentre elas, se destaca a sua exploração como componente dos catalisadores automotivos de três vias (CTV). Estes sistemas, que são compostos por metais nobres, alumina e óxidos de metais, apresentam a função de converter hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em gases de menor toxicidade (ANEGGI *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2007; RANGEL e CARVALHO, 2003).

No CTV, o CeO_2 é usado para atuar como i) regulador de oxigênio, isto é, doar o oxigênio da sua própria estrutura à mistura quando insuficiente (Equações (1) oxidação de CO; (2) Oxidação de HC), como também armazenar frente à um excesso (Equação (3) redução de NO_x), ii) estabilizador térmico/estrutural inibindo a ineficácia do catalisador quando submetidos a temperaturas elevadas, isto porque permite que outros componentes, como a alumina, não sofram uma alteração na fase cristalina (MARTINS *et al.*, 2007).



Os óxidos de metais, tal como o CeO_2 , podem ser obtidos por meio de diversos métodos, no quais se encontram o sol-gel, a impregnação úmida, hidrotérmico, coprecipitação, irradiação de micro-ondas e, em especial, o método dos precursores poliméricos, conhecido popularmente como de Pechini (GAWANDE *et al.*, 2012).

2.10 Síntese de catalisadores heterogêneos: Método Pechini

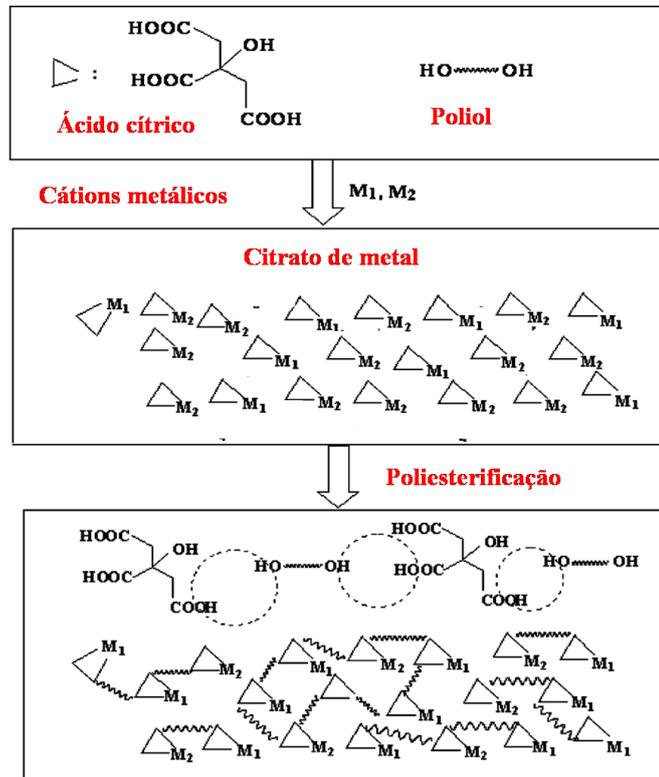
Em meados de 1967 foi proposto por Magi Pechini um método de síntese que se baseava na formação de uma resina polimérica devido à reação entre um poliálcool, íons metálicos e um ácido policarboxílico, denominado como método de Pechini (ou método dos precursores poliméricos). Desde então, vêm sendo bastante difundido no setor científico para a preparação de catalisadores, como os óxidos de metais (NEIVA *et al.*, 2011; TENÓRIO, 2018; HERNÁNDEZ E GONZÁLES, 2002; COSTA *et al.*, 2007).

O crescente interesse pelo método de Pechini é devido às variadas vantagens oferecidas, tais como baixas temperaturas para síntese, boa reprodutibilidade, flexibilidade e homogeneidade química. No entanto, algumas desvantagens também podem ser pontuadas, tais como o custo elevado de certos reagentes, perda de massa considerável e possibilidade de produzir partículas aglomeradas durante a calcinação (BEZERRA, 2015).

A Figura 14 mostra as três etapas básicas do método de Pechini: i) um ácido policarboxílico, como o ácido cítrico, forma quelatos com diferentes cátions dando origem a um citrato metálico, ii) um poliálcool (por exemplo, o etilenoglicol) é acrescentado no meio reacional do complexo metálico quelatado a fim de promover uma reação de poliesterificação, sob temperaturas moderadas, e a subsequente formação de uma resina polimérica, e iii) o

tratamento térmico para eliminar a matéria orgânica deixando o produto desejado, o óxido (SUNDE, 2016).

Figura 14- Mecanismo de Pechini.



Fonte: Adaptada de LIN *et al.*, 2007.

Vários trabalhos encontrados na literatura reportam diversificadas alterações no método original desenvolvido por Pechini. Estes estudos mostram modificações na estequiometria dos reagentes, tratamento térmico, agente quelante (tais como ácidos malônico, málico, succínico e EDTA) e no agente polimerizante (TENÓRIO, 2018; SUNDE, 2016).

O poliálcool largamente utilizado para promover as reações de poliesterificação é o etilenoglicol (etano-1,2-diol), um composto incolor, miscível em água e tóxico. Diante disso, sua substituição por um produto químico renovável, tal como o glicerol, atribui um papel sustentável importante à rota e também apresenta capacidade de provocar mudanças significativas nas propriedades dos materiais (DOS SANTOS *et al.*, 2020; FOWLES *et al.*, 2017).

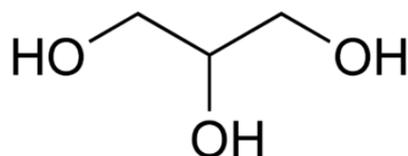
DOS SANTOS e colaboradores (2020) investigaram a síntese dos óxidos de estanho (SnO_2), nióbio (Nb_2O_5) e misto (SnNb) pelo método de Pechini usando o glicerol e o etilenoglicol como agentes polimerizantes. Os autores observaram que os materiais preparados empregando o glicerol apresentavam área superficial específica maior quando comparados com os sólidos produzidos com etilenoglicol.

Em outro trabalho, TENÓRIO (2018) ao estudar o emprego do glicerol em substituição ao etilenoglicol para produção do suporte de alumina via a rota de Pechini (impregnado subsequentemente com Fe, Ni e Co), também observou que a quantidade de glicerol é diretamente proporcional a área específica da amostra. A justificativa é dada pela maior carga residual de carbono que faz com que após a etapa de calcinação haja maior formação de poros elevando a área superficial.

2.11 Glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol (IUPAC), é um composto líquido (à 25 °C), inodoro, higroscópico, não tóxico e viscoso que apresenta um sabor doce. Sua estrutura é formada por três átomos de carbonos ligados a três hidroxilas (tri-álcool), conforme mostra a Figura 15. Pode ser obtido por meio de fontes naturais, um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras, como também pela indústria petroquímica, a partir do propeno (BEATRIZ *et al.*, 2011).

Figura 15 - Estrutura química do glicerol.



Fonte: SIGMA-ALDRICH.

De acordo com PEITER e colaboradores (2016), a rota mais usual de formação do glicerol é pela reação, catalisada por bases ou ácidos, entre um óleo vegetal (ou gordura

animal) e um álcool para produzir biodiesel, chamada de transesterificação. A estequiometria indica que para cada 3 mols de ésteres de ácido graxo, 1 mol de glicerol é formado (10% do peso total) (BEATRIZ *et al.*, 2011).

O glicerol é um composto químico versátil e apresenta diversas aplicações (Ex: cosméticos, alimentos, bebidas e tabaco). No entanto, a crescente demanda por bicomustíveis implica na produção de glicerol em quantidades que ultrapassam a capacidade requerida pelo mercado consumidor fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de novas rotas químicas para sua valorização, a fim de prevenir um descarte inadequado e agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel (UMPIERRE e MACHADO, 2013; BEATRIZ *et al.*, 2011; MANTOVANI *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o presente trabalho visa o uso de glicerol na síntese de óxidos de metais, a base de cério e molibdênio empregando o método de Pechini, e sua aplicação na conversão da frutose a insumos de interesse industrial.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar os óxidos de cério (CeO_2), molibdênio (MoO_3) e $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ ($\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$) pelo método de Pechini modificado, empregando o glicerol como poliálcool, para aplicação na conversão da frutose a insumos químicos de interesse industrial.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os óxidos de cério (CeO_2), molibdênio (MoO_3) e $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$ ($\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$) pelo método de Pechini usando o glicerol como poliol em substituição ao etilenoglicol empregado convencionalmente;
- ✓ Caracterizar os sistemas por análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), FTIR utilizando a piridina como molécula sonda, difração de raios-X (DRX), fisissorção de nitrogênio (BET e BJH), características ácidas-básicas (pH) e Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS);
- ✓ Avaliar a atividade dos catalisadores (testes catalíticos) nas reações de conversão de frutose a insumos químicos de elevada aplicabilidade industrial, variando o tempo reacional;
- ✓ Identificar e quantificar os produtos formados nas reações por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e solventes

Na Tabela 4 estão apresentados todos os reagentes usados no presente trabalho, bem como suas respectivas fórmulas moleculares, os fornecedores e a pureza.

Tabela 4 - Reagentes e solventes.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedores	Pureza
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	>99%
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Sigma-Aldrich	99,9%
Heptamolibdato de amônio	$((NH_4)_6Mo_7O_{24})$	Sigma-Aldrich	99,9%
Glicerina	$C_3H_8O_3$	Sigma-Aldrich	99,9%
Água deionizada	H_2O	-	-
D-frutose	$C_6H_{12}O_6$	Sigma-Aldrich	100%

Fonte: Autora, 2022.

4.2 Preparação dos catalisadores

Todos os óxidos estudados foram sintetizados pelo método de Pechini modificado seguindo duas etapas básicas que estão descritas detalhadamente abaixo (Durán *et al.*, 2002).

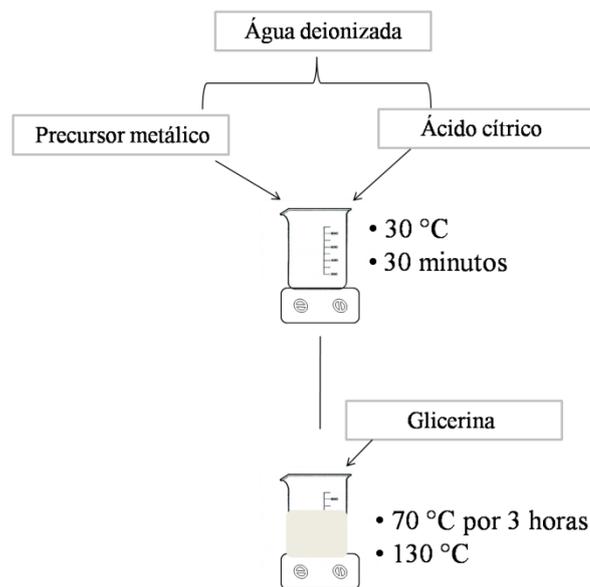
i) *Preparo do Citrato metálico e a formação da resina polimérica*

Inicialmente, o ácido cítrico e o precursor metálico foram pesados na razão molar de 3:1. Em seguida, ambos foram dissolvidos separadamente em água deionizada a 30 °C sob agitação constante e depois misturados por 30 minutos. A próxima etapa foi a adição da glicerina, na proporção molar de 60:40 em relação a quantidade de ácido cítrico, a solução preparada, mantendo-a sob agitação vigorosa a 70 °C por 3 horas para garantir a

homogeneidade do sistema. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 130 °C com o intuito de promover a reação de poliesterificação e a subsequente formação da resina polimérica. Os precursores metálicos usados foram o nitrato de cério (III) hexahidratado para o óxido de cério (CeO_2) e o heptamolibdato de amônio para o óxido de molibdênio (MoO_3).

O catalisador misto foi preparado na proporção molar de 75% de cério para 25% de molibdênio, para isso o nitrato de cério (III) hexahidratado e o heptamolibdato de amônio foram devidamente pesados e dissolvidos separadamente em água deionizada a 30 °C sob agitação constante. Logo após, ambos foram misturados e adicionados a um béquer contendo uma solução de ácido cítrico, permanecendo sob agitação vigorosa durante 30 minutos. Todo procedimento seguinte foi idêntico ao descrito anteriormente para os óxidos puros, que está ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Síntese dos óxidos puros.



Fonte: Autora, 2022.

ii) *Tratamento térmico:*

Os materiais foram submetidos ao tratamento térmico a 280 °C/2 horas e razão de aquecimento de 10 °C/min, para o rompimento das cadeias poliméricas e a formação de um pó preto semi-carbonizado. Na sequência, foram macerados em um almofariz e peneirados (100 mesh) para novamente ser colocados na mufla a 550°C por 4h. Por fim, todos os óxidos de metais foram armazenados sob atmosfera de argônio (DOS SANTOS, 2017). A Tabela 5 apresenta a denominação dos catalisadores e os códigos utilizados.

Tabela 5 - Descrição dos catalisadores e seus respectivos códigos.

Código	Descrição
Ce100	Óxido de cério (IV) (CeO ₂)
Mo100	Óxido de molibdênio (VI) (MoO ₃)
CeMo25	CeO ₂ com 25% de MoO ₃

Fonte: Autora, 2022.

4.3 Caracterizações

As técnicas utilizadas para determinação das características químicas e estruturais dos sistemas catalíticos foram: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise por fisissorção de nitrogênio (BET e BJH), análise termogravimétrica (TG/DTG), Difração de raios-X (DRX), teste de variação de pH em função do tempo, FTIR usando piridina como molécula sonda (FTIR-PY) e Espectroscopia de Reflêntancia Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).

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

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

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TA Instruments modelo SDT 650, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min, faixa de aquecimento de 25 a 1500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.3 Análise por fissiorção de nitrogênio

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

4.3.4 Variação de pH em função do tempo

Para a análise de variação de pH foi utilizado um pHmetro Gehaka, com eletrodo de vidro associado ao potenciômetro PG-1800. Os catalisadores, devidamente pesados, foram colocados em solução de ácido clorídrico ou hidróxido de potássio na concentração de 0,005

mol/L, sob agitação constante. A evolução do pH foi medida em função do tempo (DOS SANTOS, 2017).

4.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

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

O tamanho dos cristalitos (T_c) foi calculado pela equação (4) descrita por Scherrer, em que k é o fator de forma, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada, 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).

$$T_c = \frac{k \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (\text{Equação 4})$$

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

A espectroscopia de refletância difusa foi realizada empregando um espectrômetro de UV-VIS, marca SHIMADZU e modelo UV-2600. Os espectros foram registrados com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} , usando o modo de refletância difusa e absorção. A faixa analisada foi de 200-800 nm. As amostras foram colocadas num suporte para sólidos, as quais foram analisadas em triplicata (DOS SANTOS, 2017). A maneira estabelecida para calcular a energia de *band gap* foi através da curva de refletância difusa em concordância com o método proposto por Wood & Tauc (ASSIS, 2021).

Para isso, foi usado o espectro de absorção de cada óxido e a energia de *band gap* foi estimada pela seguinte relação (ASSIS, 2021):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 5})$$

Em que α é coeficiente de absorção, h é constante de Planck, ν é o número de onda, A é uma constante, n corresponde à natureza das transições eletrônicas (1/2 para materiais com transição direta e $n=2$ para indireta) e E_g é a região entre as bandas de energia. Os valores da energia de *band gap*, foram determinados pelo gráfico em que $(\alpha h\nu)^2$ é o eixo y e a energia de fóton (eV) o eixo X, essa representação é conhecida por gráfico de Tauc (ASSIS, 2021). A literatura reporta que esses materiais são caracterizados por transições eletrônicas direta, logo $n= \frac{1}{2}$ (DE SENA *et al.*, 2017; SONI *et al.*, 2018; DEUS *et al.*, 2015).

4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho com piridina

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

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

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

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) (4W \cdot E_{B,L})^{-1} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

D = diâmetro da pastilha (cm);

W = massa da amostra (g);

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

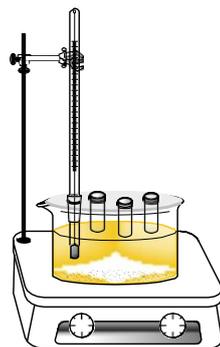
$E_{B,L}$ = coeficiente de extinção da interação da piridina com os sítios ácido de Bronsted = $1,67 \pm 0,12 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e Lewis = $2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

4.3.8 Testes Catalíticos

Nas reações foram utilizadas 0,016 g de frutose, 2 mL de água deionizada e 1% de catalisador (DOS SANTOS *et al.*, 2021). As reações foram conduzidas a 150°C , em tempos reacionais que variaram de 0,5 até 6 horas.

Para os testes catalíticos foi utilizado um sistema constituído por uma chapa de aquecimento e um banho de óleo acoplado a um termômetro digital. Nesse sistema, os vidros do tipo *vials*, foram submersos no óleo (Figura 13).

Figura 13–Sistema reacional.



Fonte: Autora, 2022.

4.3.9 Caracterização e quantificação dos produtos de reação

No término de cada reação foi feita a centrifugação para a retirada do catalisador e uma posterior filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 μm (MilliporeTM), para retirada de compostos insolúveis. Em seguida, as soluções foram injetadas e analisadas por cromatografia de líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RI). O cromatógrafo líquido usado foi SHIMADZU (Japão) modelo CTO- 20A, com bomba isocrática, detector de índice de refração RID-10A e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20 μL . A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus 300x7.8mm e pré-coluna Varian MetaCarb H Plus foram obtidas da Varian (USA). Os seguintes parâmetros operacionais foram usados: temperatura da coluna (55 $^{\circ}\text{C}$), solução de ácido sulfúrico como fase móvel (0,005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e o fluxo de 0,700 mL/min . O software LabSolutions, Shimadzu Corporation 2010 foi utilizado para tratar todos os cromatogramas coletados (DOS SANTOS, 2017).

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

A conversão da frutose foi calculada pela razão entre a diferença da concentração de frutose inicial menos a concentração da frutose final e a concentração inicial, conforme a Equação 7.

$$C (\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

C (%) = conversão da frutose;

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

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

O rendimento de cada produto solúvel obtido e devidamente identificado foi calculado conforme Equação 8.

$$R_i (\%) = \frac{C_i}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

R_i (%) = Rendimento do produto i ;

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

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

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 9.

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{C_i + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4} + C_{i5}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

S_i (%) = Seletividade do produto i ;

C_i = Concentração final do produto i (mol/L);

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

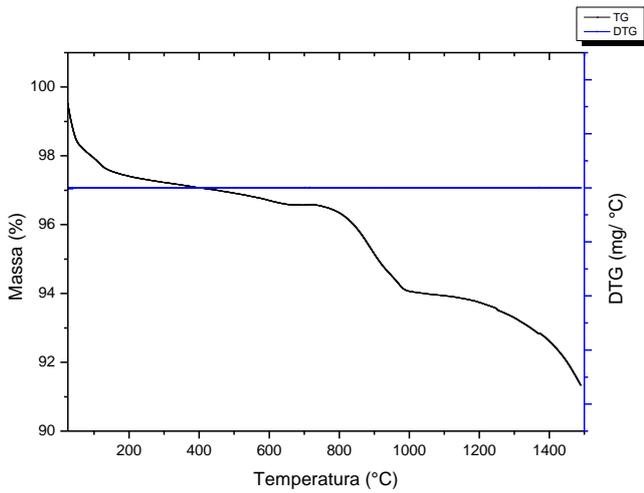
A termogravimetria é uma técnica usada para investigar a variação da massa de uma substância em função da temperatura e/ou tempo sob uma atmosfera controlada. Portanto, foi empregada no presente trabalho com o intuito de obter informações a respeito da estabilidade térmica dos materiais (BERNAL *et al.*, 2002; DENARE e CAVALHEIRO, 2012).

Três eventos de decomposição térmica foram observados na curva de TG/DTG do Ce100 que está apresentada na Figura 17A. O primeiro evento (2,3%) é atribuído à dessorção de moléculas de água (KHALIL *et al.*, 2005). O segundo, por sua vez, tem início a 730°C (2,7%) e pode ser relacionado à saída de oxigênio da estrutura do óxido (SURESH *et al.*, 2013; TONG *et al.*, 2018). A perda de massa total registrada após aquecimento de 25 °C a 1500 °C foi de 7,4%, sugerindo uma boa estabilidade térmica.

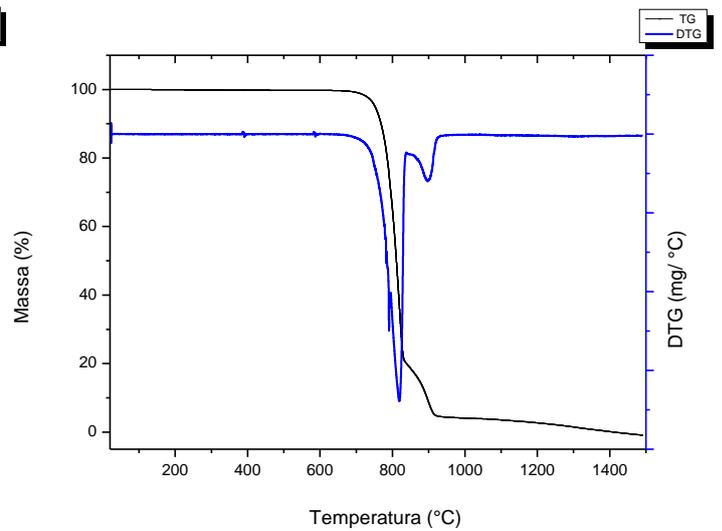
Em outro trabalho, GOPINATH e colaboradores (2015), ao realizarem uma análise termogravimétrica de nanopartículas de CeO₂ na faixa de temperatura de 35°C a 1000 °C, associaram o evento de decomposição térmica acima de 740°C a alteração no estado de oxidação do cério. No entanto, é pertinente ressaltar que o óxido de cério (CeO₂) apenas é convertido em sesquióxido (Ce₂O₃) quando submetido a temperaturas superiores 1000 °C sob um forte tratamento redutor, uma vez que a estrutura do tipo fluorita do CeO₂ é estável até sua temperatura de fusão (2400 °C) (DURÁN *et al.*, 2002; FERREIRA, 2013).

Figura 17 - Análise termogravimétrica (TG/DTG): A) Ce100 B) Mo100 e C) CeMo25.

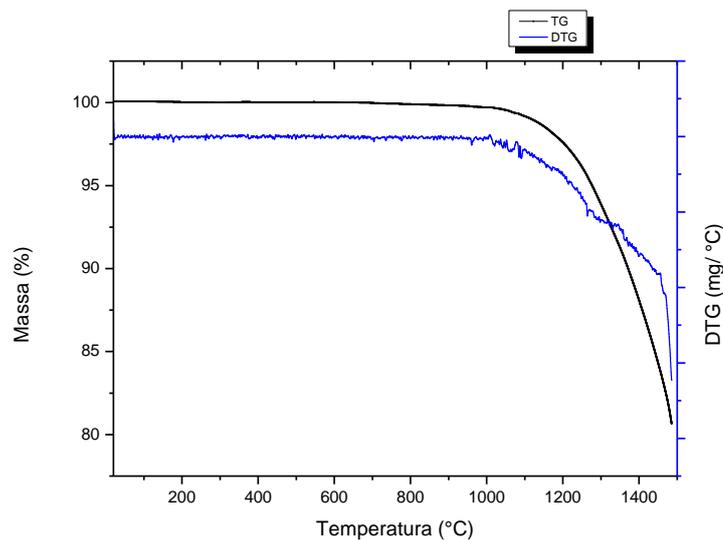
A) Ce100



B) Mo100



C) CeMo25



Fonte: Autora, 2022.

No caso do Mo100 (Figura 17B) foram observados dois eventos de decomposição térmica. O primeiro, que ocorre na faixa de 700-850 °C (78,2 %), corresponde à sublimação do MoO₃. O segundo acontece entre 850-1000 °C (17,5 %) e pode ser associado à saída de polimolibdatos (DOS SANTOS, 2017).

No termograma obtido para o óxido CeMo25 (ver Figura 17C) foi observado apenas um evento de decomposição térmica acima de 1000 °C (com perda de massa de 19%) que visivelmente continua a ocorrer, mas não é quantificado devido à limitação do equipamento (1500 °C). Pode-se sugerir que a interação entre os íons de molibdênio e cério para formação do molibdato de cério, Ce-O-Mo (ver Figura 19), leva a um aumento da estabilidade térmica (NASSER *et al.*, 1999; WU *et al.*, 2009). Portanto, é provável que como parte desse evento, ainda esteja ocorrendo a sublimação do MoO₃ e dos polimolibtados.

Tal resultado foi observado por YOUSEFI *et al.* (2012) ao realizarem uma análise termogravimétrica da temperatura ambiente até 1000 °C para o molibdato de cério. Os autores associaram a perda de massa acima de 850 °C a decomposição do material em óxido de cério e molibdênio e a subsequente sublimação do MoO₃. CASTELLAN e colaboradores (1978) também relataram que em altas temperaturas (>700°C) o Ce₂(MoO₄)₃ era decomposto em CeO₂ e MoO₃.

NASSER *et al* (1999) realizaram uma análise termogravimétrica (antes do tratamento térmico) de 25 °C a 900 °C para os materiais Mo/Al₂O₃, Mo/CeO₂ e Ce-Mo/Al₂O₃ sintetizados pelo método de impregnação e co-precipitação. Como resultado, os autores sugeriram que acima de 700 °C no óxido de cério com a adição de molibdênio (Mo/CeO₂) eram formados defeitos que de fato favoreciam uma maior mobilidade dos íons molibdênio e cério e levava, por consequência, a modificações na interação mútua entre eles e o aumento da estabilidade térmica. Além disso, associou parte do evento à sublimação de espécies de molibdênio. A Tabela 6 apresenta as perdas de massa determinadas por TG/TDG do Ce100, Mo100 e CeMo25.

Tabela 6- Perdas de massa (%) determinadas por TG/DTG do Ce100, Mo100 e CeMo25.

Temperatura (°C)	Ce100	Mo100	CeMo25
100-150	2,3	Nd	nd
700-850	2,7	78,2	nd
850-1000	nd	17,5	nd
>1000	2,4	Nd	19%

nd= não detectado

Fonte: Autora, 2022.

5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

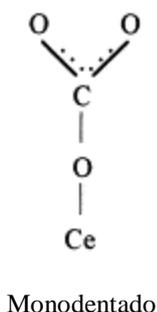
A técnica de FTIR foi usada com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes pela interação do composto com a radiação eletromagnética. Para todos os óxidos sintetizados, a ausência de matéria orgânica é confirmada devido ao não aparecimento das bandas no intervalo de 2850 a 3000 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação C-H (DOS SANTOS *et al.*, 2021).

A Figura 19 mostra os diferentes picos de absorção presentes no espectro de infravermelho do Ce100 na faixa de 4000-400 cm^{-1} . Um indício da formação do óxido de cério para o material sintetizado é o aparecimento da banda larga em torno de 400-600 cm^{-1} que corresponde ao modo vibracional da ligação metal-oxigênio (Ce-O) (CALVACHE-MUÑOZ *et al.*, 2017; MATIN *et al.*, 2018). As bandas em 1630 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} observadas podem ser associadas ao estiramento das ligações das moléculas de água adsorvidas. A absorção em 3438 cm^{-1} corresponde ao estiramento de grupos O-H (SANGSEFIDI *et al.*, 2018; KHALIL *et al.*, 2005; JAYACUMAR *et al.*, 2019).

A banda em 1324 cm^{-1} pode ser atribuída às espécies de carbonatos na superfície do material resultante da interação com o CO_2 atmosférico (CALVACHE-MUÑOZ *et al.*, 2017). Estudos mostraram que a adsorção do dióxido de carbono à temperatura ambiente é bastante comum para o CeO_2 e sugere a presença de centros básicos (O^{2-} e OH^-) no óxido (KHALIL *et al.*, 2005; FINOS *et al.*, 2012; DOS SANTOS, 2013).

Na Figura 18 está apresentada uma das possíveis formas de interação do CO_2 com o centro O^{2-} relatada por Binet e colaboradores (1999). Diante do exposto, é possível justificar a presença da banda atribuída às espécies de carbonato no espectro de infravermelho da amostra de Ce100 (ver Figura 19). Ademais, também foi observada uma absorção em torno de 1060 cm^{-1} que pode ser associada ao estiramento da ligação Ce-O-C (CALVACHE-MUÑOZ *et al.*, 2017).

Figura 18- Espécie de carbonato que pode ser identificada na superfície do CeO₂.

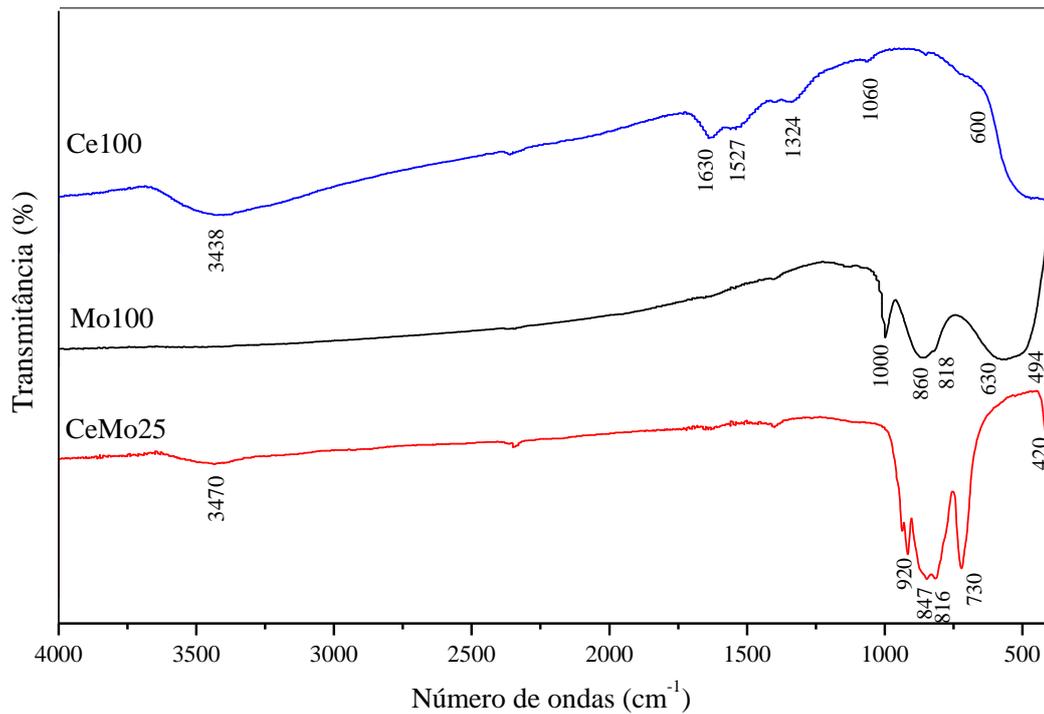


Fonte: BINET *et al.*, 1999.

A Figura 19 mostra o espectro de absorção do infravermelho do Mo100 na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . A banda vibracional definida em 1000 cm^{-1} corresponde à presença da ligação Mo=O (molibdenila) e sugere a predominância da fase ortorrômbica no material. A banda em 860 cm^{-1} e o ombro em 818 cm^{-1} são associados à deformação angular da ligação Mo-O-Mo, que é um indicativo da presença das espécies de polimolibdatos, também observadas no termograma do Mo100 (ver Figura 17B). As absorções em 630 e 494 cm^{-1} que dão origem a uma banda larga são relacionadas ao estiramento da ligação simples entre o molibdênio e o oxigênio (Mo-O) (MEDEIROS *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2018; SALES *et al.*, 2021).

O espectro de FTIR para o CeMo25 (25% em concentração molar de molibdênio) apresentado na Figura 19 mostra bandas em 3470, 920, 847, 816, 730 e 420 cm^{-1} . A absorção em 3470 cm^{-1} observada corresponde ao estiramento de grupos hidroxilas (O-H) (SANGSEFIDI *et al.*, 2018). As três absorções mais intensas observadas a 920, 847 e 816 cm^{-1} são características do modo de estiramento das ligações Mo=O e Mo-O-Mo presentes no espectro do Mo100 (NAVGIRE *et al.*, 2016; WONGKRUA *et al.*, 2013). No entanto, é possível observar que no óxido misto houve um deslocamento das bandas para números de ondas menores, quando comparados ao Mo100, e de acordo com MOHAMED e colaboradores (2005) isso ocorre devido à forte interação entre molibdênio e o cério, sendo sugerida pela presença da banda em 730 cm^{-1} que corresponde à ligação Mo-O-Ce. Por fim, a absorção em 420 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação Ce-O (MOHAMED *et al.*, 2005).

Figura 19 – Espectros de infravermelho médio (FT-IR).



Fonte: Autora, 2022.

5.3 Análise de Fisissorção de N₂

A adsorção-dessorção de nitrogênio é uma técnica amplamente empregada para obter informações texturais de um material, tal como área superficial específica, volume e distribuição do tamanho dos poros (SING, 1995). Em função da temperatura constante do processo (77 K), é possível obter isotermas da relação entre o volume de gás adsorvido versus a pressão relativa, cujo formato depende da porosidade do sólido (TEXEIRA e COUTINHO, 2001; THOMMES *et al.*, 2015; CALPA, 2012). A Tabela 7 mostra todas as propriedades texturais investigadas para os óxidos sintetizados no presente trabalho.

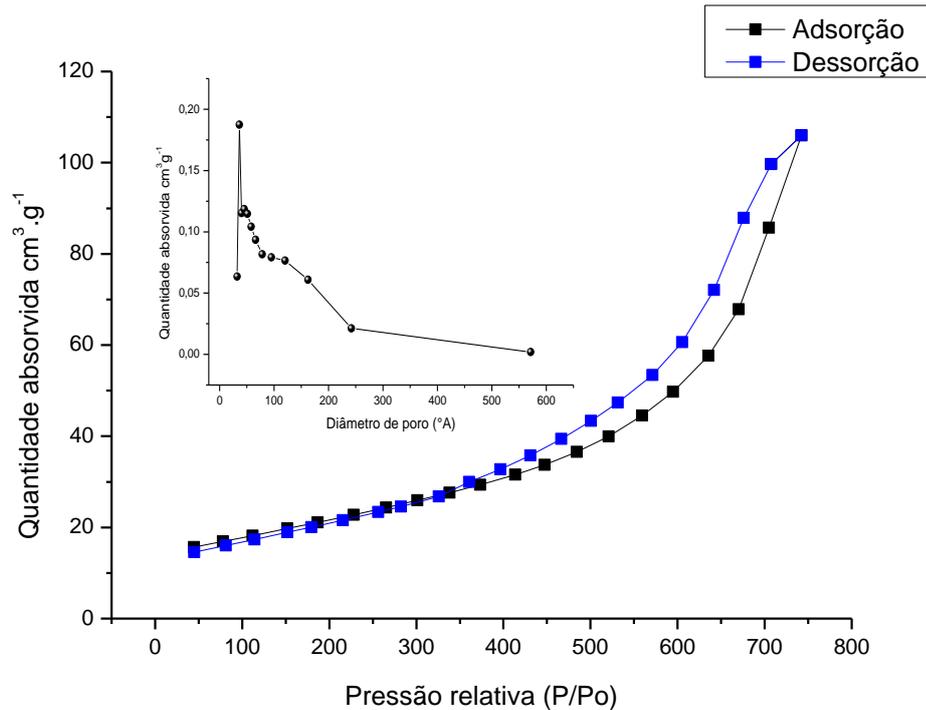
Tabela 7 - Área de superfície (S), volume de poro (V), diâmetro de poro (P).

Amostra	S_{BET} (m^2 / g)	Volume de poro (cm^3 / g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Ce100	70,6	0,161	3,62
Mo100	3,0	0,004	4,0
CeMo25	4,4	0,008	3,24

Fonte: Autora, 2022.

A Figura 20 apresenta o perfil da isoterma obtido para o Ce100 que pode ser classificado, segundo a IUPAC, como do tipo IV, com loop de histerese do tipo H3, característico de materiais mesoporosos (SRIVASTAVA, 2010; DE OLIVERIRA *et al.*, 2011). Andrade (2014) relata que a ocorrência de histerese do tipo H3 está relacionada à presença de poros que apresentam forma cônica. A representação gráfica da distribuição de tamanhos de poros, também exibida na Figura 20, sugere que o Ce100 apresenta diâmetro de poros que se estende predominantemente na faixa característica de mesoporos (2-50 nm), atingindo o valor máximo de 56 nm.

Figura 20 - Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso para o Ce100.



Fonte: Autora, 2022.

A área superficial do Ce100, obtida pelo método BET, foi de $70,6 \text{ m}^2/\text{g}$, um valor bem superior em comparação ao disponível comercialmente ($4,0 \text{ m}^2/\text{g}$) ou quando sintetizado por outros métodos (SRIVASTAVA, 2010). Por exemplo, FU e colaboradores (2005) obtiveram uma área de $48,5 \text{ m}^2/\text{g}$ para o CeO_2 produzido pela rota de co-precipitação. O aumento da área superficial pode ser relacionado ao método de Pechini, pois a matriz orgânica, que faz com que cátions fiquem uniformemente dispersos, ao ser eliminada durante o processo de calcinação promove a formação de poros no material (CARRENO *et al.*, 2002; TENÓRIO, 2018; DANKS *et al.*, 2016).

Não foi possível obter um perfil isotérmico para o Mo100 e o CeMo25. Nesse caso, as informações foram fornecidas empregando o método de BET *single-point*, que considera apenas um valor coletado para realizar o cálculo de área superficial específica. Tal fato está relacionado às limitações impostas pelo equipamento quando se tem um material, com características microporosas ou não-porosas, que apresente uma área superficial inferior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ (ALBURQUERQUE, 2017; CALPA, 2012).

Em relação ao Mo100, uma área superficial baixa de 3,0 m²/g foi observada (Tabela 7). No entanto, Sales e colaboradores (2021) ao sintetizarem trióxido de molibdênio a 550 °C empregando o método de Pechini, usando etilenoglicol como poliol, também observaram uma área de 3,24 m²/g e um diâmetro de poro de 5,80 nm. Como foi possível obter um perfil isotérmico, os autores identificaram, de acordo com a IUPAC, a formação de uma isoterma do tipo III que é característica da adsorção em um sólido não-poroso ou então, nos macroporos (SING, 1995; CALPA, 2012). No entanto, devido à limitação do equipamento, não foi possível tirar tais conclusões sobre as características texturais desse material e do CeMo25, sintetizados no presente trabalho.

Para o CeMo25 foi verificada uma área superficial de 4,4 m²/g e um diâmetro médio de poros de 3,24 nm. Uma possível justificativa para a redução da área, em relação ao Ce100, foi sugerida pelo trabalho desenvolvido por Cortez (2008), o qual verificou que a adição gradual de molibdênio ao CeO₂ conduziu a um decréscimo superior a 50% na área superficial, atingindo um valor de 9 m²/g para 15% de MoO₃. O autor sugeriu que a redução da área é resultante de um fechamento dos poros inter-partículas devido à forte interação entre o óxido de cério e óxido de molibdênio conduzida pela formação do molibdato de cério.

Na mesma perspectiva, Kuang *et al.* (1999) ao sintetizar molibdato de cério à 500 °C por precipitação também obtiveram uma área superficial de 4,4 m²/g. Yasakau e colaboradores (2012) pontua que em temperatura de síntese mais altas (> 10 °C), seria obtido um material de coloração amarela e cristalino de baixa área superficial, como foi verificado no presente trabalho através do método BET e do DRX (ver Figura 21). ITO e colaboradores (2021) ao sintetizar molibdato de cério através do método de Pechini usando etilenoglicol como poliálcool também obtiveram uma baixa área superficial de 3,0 m²/g.

Por outro lado, não se pode descartar a justificativa dada por Nasser e colaboradores (2009) que evidenciaram uma área superficial de 16,2 m²/g para óxido de cério impregnado com 12% de molibdênio (método de impregnação), propondo que tais espécies estariam depositadas na superfície interna provocando a obstrução dos poros. Na Tabela 7 é possível verificar a redução do volume de poros do CeMo25 quando comparado ao Ce100. Além disso, também foi observada uma alteração estrutural para o CeMo25 (Ver Figura 21) que pode estar diretamente relacionada a redução da área superficial.

5.4 Difração de Raios-X

A fim de obter informações sobre a natureza cristalina e o tamanho do cristalito foi realizada a técnica de difração de raios-X. A partir dos difratogramas obtidos, foram feitas as identificações das estruturas com o auxílio do software *HighScore Plus*.

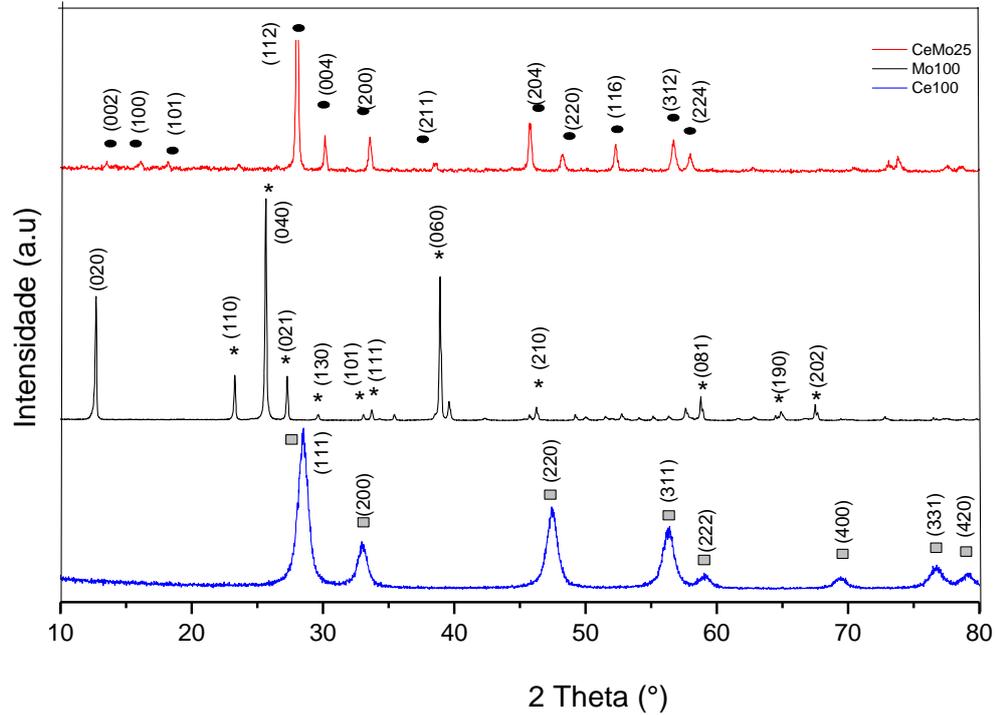
Conforme mostra a Figura 21, o Ce100 exibe uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (CaF_2) do CeO_2 , seguindo a ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) com código de referência N°. 34-0394. O Mo100 teve todos os picos perfeitamente indexados, com base na carta JCPDS N°. 05-0508, a formação do MoO_3 de fase ortorrômbica.

Curiosamente, no caso do CeMo25, não foram identificados picos no difratograma referentes aos óxidos individuais, mas foi observada a formação do molibdato de cério. Assim como relatado por ITO e colaboradores (2021), o padrão de DRX indicou a formação do $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$, confirmado pelos planos cristalinos atribuídos às linhas de reflexão (002) (100) (101) (112) (004) (200) (211) (204) (220) (116) (312) (224) (card n° 30-0303).

No trabalho desenvolvido por Oliveira e colaboradores (2021) que visou à obtenção de $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ pelo método hidrotérmico, observou-se que todos os sinais eram indexados à estrutura tetragonal do tipo Scheelita seguindo a ficha cristalográfica ICDS n° 42-3509. Com base nesse artigo, foi verificado que os picos mais pronunciados no presente trabalho também estão em boa concordância com os relatados por essa ficha, sugerindo assim a formação de uma estrutura tetragonal pelos planos cristalográficos (101) (112) (004) (200) (211) (114) (204) (220) (116) (312) (224).

Sena e colaboradores (2017) observaram a presença da fase tetragonal do molibdato de cério quando calcinando os materiais abaixo de 600 °C, formando uma estrutura monoclinica acima de 600 °C. Os autores também afirmaram que os picos de baixa intensidade presentes na região de 10°- 25° do difratograma do molibdato de cério são característicos da formação da estrutura monoclinica, portanto a presença dessa fase no CeMo25 não pode ser descartada.

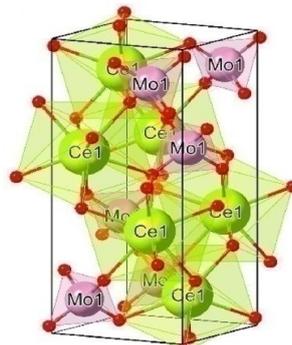
Figura 21 - Difratogramas de raios-x para o Ce100, Mo100 e CeMo25.



Fonte: Autora, 2022.

É relatado na literatura que os molibdatos de terras raras são compostos pertencentes à família da scheelita e podem apresentar estrutura tetragonal ou monoclinica. Na Figura 22, o $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ exibe uma estrutura tetragonal, em que os íons Ce^{+3} (cátion maior) são coordenados a oito átomos de oxigênio e os íons Mo^{+6} (cátion menor) posicionados em centros tetraédricos (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Figura 22 - Célula unitária tetragonal $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$.



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2021.

A partir das informações extraídas dos difratogramas foi possível calcular o tamanho do cristalito (ver Tabela 8) utilizando a equação de Debye-Scherrer (Equação 4), para isso foi usado o pico de difração mais intenso do CeMo25, Mo100 e Ce100, isto é (112), (040) e (111), respectivamente. Logo, foi observado que a adição de molibdênio conduz a um aumento do tamanho do cristalito, sugerindo o crescimento dos cristais pela agregação das partículas como o resultado da formação do óxido misto (LIU *et al.*, 2008; SILVA, 2011; DEUS, 2015; DE ASSIS *et al.*, 2021). Esse fato também corrobora o resultado obtido pelo método BET a partir do qual se observa a redução pronunciada da área superficial específica (Ver Tabela 7).

Tabela 8 - Cálculo do tamanho médio do cristalito.

AMOSTRA	TAMANHO DO CRISTALITO (nm)
Ce100	10,1
Mo100	133,6
CeMo25	40,5

Fonte: Autora, 2022.

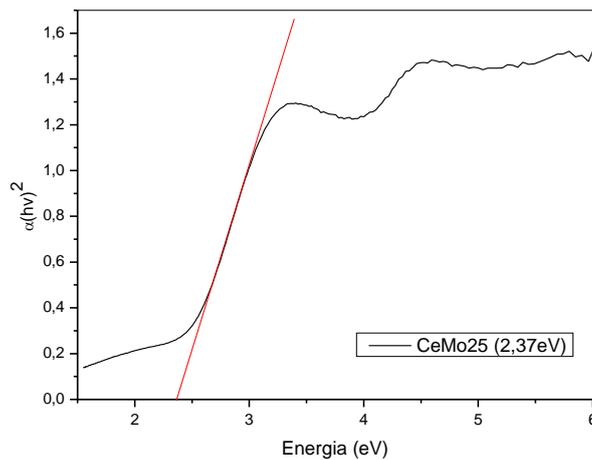
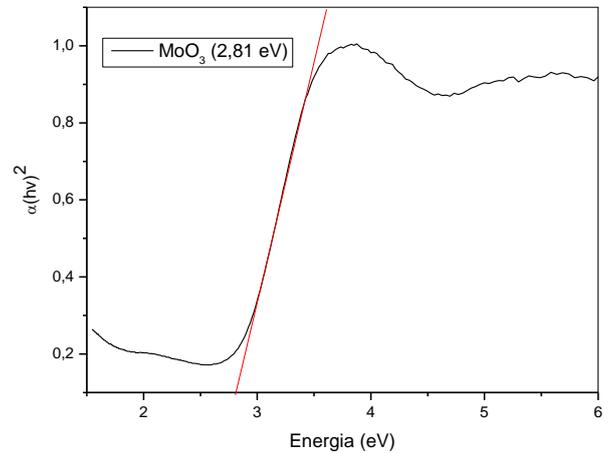
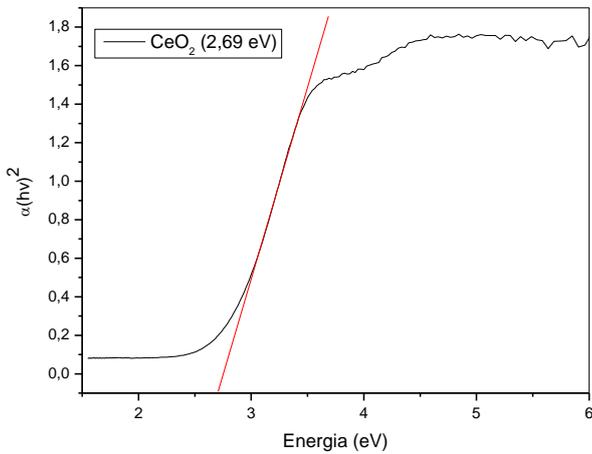
5.5 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis)

A análise de espectroscopia de Refletância difusa UV-Vis (DRS) foi realizada com o objetivo de avaliar o *band gap* dos materiais sintetizados. É muito provável que o comportamento eletrônico do CeMo25 seja alterado em relação aos óxidos puros. Isso é diretamente relacionado ao fato de que as propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos semicondutores podem ser potencialmente modificadas com a adição de outras espécies

(ASSIS *et al.*, 2021; PARA *et al.*, 2016; BACARRO *et al.*, 2017; HOUSECROFT, 2013; FERREIRA *et al.*, 2013).

A energia de *band gap* foi obtida a partir dos espectros de absorção e usando o método Tauc, em que uma extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ fornece o valor da energia do *gap*. Na Figura 23, são mostrados os gráficos de Tauc do Ce100, Mo100 e CeMo25.

Figura 23 - Gráficos de Tauc para A) Ce100 B) Mo100 e C) CeMo25.



Fonte: Autora, 2022.

O *band gap*, ou banda proibida, é o intervalo de energia no qual não existem orbitais, sendo localizado entre a banda de valência e a banda de condução (ATKINS, 2018). Uma redução de $\sim 0,3$ eV da energia de *band gap* foi observada para o CeMo25 em comparação ao Ce100 e isso mostra que a adição de molibdênio causa mudanças eletrônicas no material (ASSIS *et al.*, 2021; SHERERAM *et al.*, 2017).

Uma possível justificativa é mostrada no trabalho de SHERERAM e colaboradores (2007) no qual verificaram que a adição de molibdênio ao óxido de cério para formar o molibdato de cério, causava mudança na largura ou na posição das bandas de condução e isso possivelmente levava a um estreitamento do *band gap* do material.

Como também, por meio dos resultados mostrados nos trabalhos de SONI e colaboradores (2018) e DEUS *et al.* (2015), os quais sugerem que os defeitos gerados devido a adição de espécies e/ou distorções de ligações levam a formação de níveis adicionais localizados dentro do *band gap* conduzindo a um decréscimo da energia. Segundo Maisang e colaboradores (2018), a absorção na região do UV do $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ é originada da transferência de carga entre os estados O 2p e Ce 4f. Ainda, Sena (2016) reporta que para os molibdatos de terras raras “as bandas responsáveis pela condução eletrônica são a banda do orbital 2p do oxigênio (O^{2-}) separados em energia dos orbitais 4d do molibdênio (Mo^{+6}) e dos orbitais 5d dos terras raras (R^{+3}) por um grande *gap* de energia”.

O resultado obtido para o CeMo25 está em boa concordância com os encontrados na literatura. Sena e colaboradores (2018), também ao sintetizar molibdato de cério observaram uma energia de *band gap* de 2,38 eV, afirmando que o material é um semicondutor com potencial para aplicação em fotocatalise.

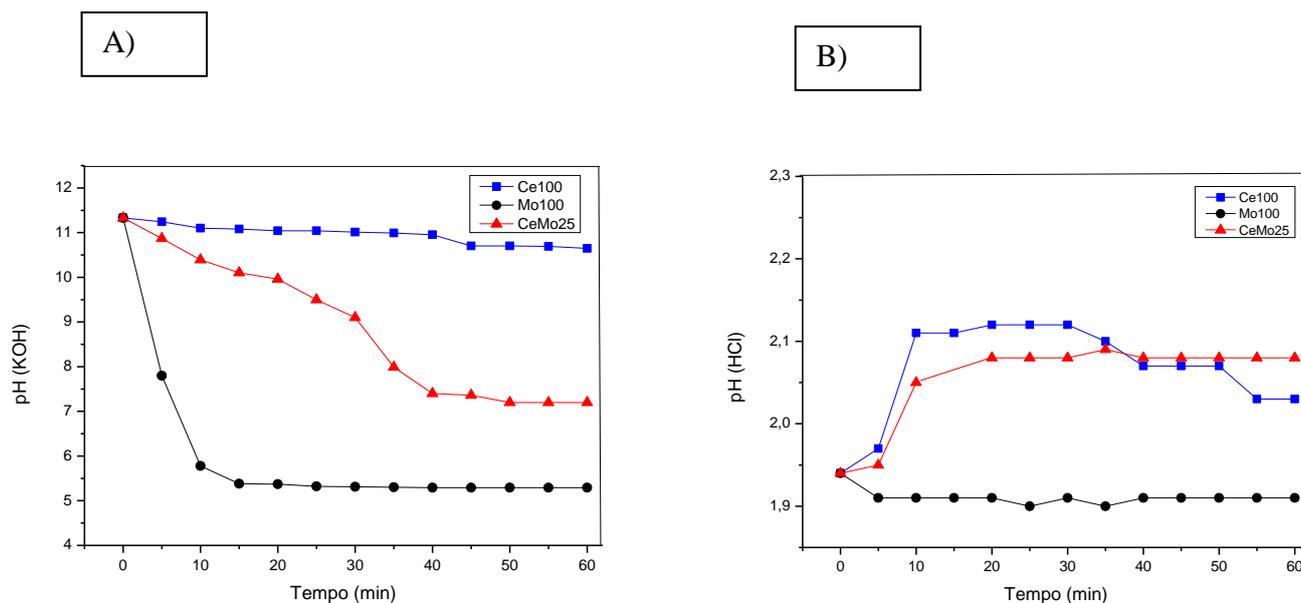
5.6 Teste de pH com variação do tempo

A fim de investigar a presença de sítios ácidos ou básicos nos óxidos sintetizados, foram realizados ensaios em presença de soluções ácida e básica. Na Figura 24 A e B, estão expostos o comportamento dos catalisadores em ambas as situações.

Em meio básico utilizando o hidróxido de potássio em solução de 0,005 mol/L (Ver Figura 24 A) é possível observar que o catalisador Ce100 exibiu uma variação baixa de pH em função do tempo, sugerindo a existência de poucos sítios ácidos. O Mo100, por sua vez, apresentou uma evidente alteração no meio reacional, com grande consumo da solução básica, revelando a existência de sítios ácidos. Para o CeMo25 ocorreu um consumo gradual de solução básica, observado com a diminuição evidente do pH, indicando que houve um aumento da acidez em relação ao Ce100.

A Figura 24 B apresenta os resultados quando foi utilizado o ácido clorídrico em solução de 0,005 mol/L. Para o Ce100 houve um consumo da solução, indicando que esse óxido apresenta sítios básicos em sua estrutura. Para o Mo100, não foi observada nenhuma variação, sugerido a ausência ou presença de poucos sítios básicos. O catalisador CeMo25 apresentou um perfil semelhante ao Ce100, mostrando a presença de sítios básicos na estrutura do material.

Figura 24 - Evolução do pH em função do tempo para Ce100, Mo100 e CeMo25 em (A) meio básico (KOH) e (B) meio ácido (HCl).



Fonte: Autora, 2022.

Edere e colaboradores (2021) reportam que geralmente o óxido cério apresenta uma alta basicidade dos íons O^{2-} da rede e sítios ácidos de Lewis fracos, mas que tal resultado tem

uma forte dependência dos defeitos estruturais. Os autores também destacam que a adição de outros materiais, como alumina, é uma alternativa para promover o aumento da acidez, o qual foi observado para o CeMo25 (Ver Figura 24 A).

Em outro trabalho, Tamura e colaboradores (2021) ao adicionar 1% de óxido de molibdênio ao CeO₂ relataram que o catalisador resultante apresentava uma bi funcionalidade ácido-base, que também é sugerido no CeMo25 sintetizado no presente estudo. Os autores inferem que o óxido de cério geralmente é básico e que o aumento da acidez pode ser relacionado à adição de molibdênio. Wolski *et al.* (2021) também reportaram que o óxido misto de cério e nióbio apresentava maior acidez que o CeO₂.

Diante desses resultados, fica evidente que o óxido misto apresenta uma quantidade significativa de sítios ácidos devido à adição de espécies de Mo (ASSIS *et al.*, 2021), mas também exibe a presença de sítios básicos que são característicos do Ce100.

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

5.7 FTIR de piridina

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho usando a piridina como molécula sonda foi empregada a fim de investigar a natureza, força e concentração dos sítios ácidos superficiais. Esse parâmetro é de suma importância para as reações de conversão de açúcares, uma vez que promove o direcionamento para as rotas desejadas. ZAQUI e colaboradores (2001) descrevem a superfície de óxidos de metais sendo composto por cátion coordenativamente insaturado (M^{+n}), íon óxido (O^{2-}) e grupos hidroxilas, que são provenientes da dissociação da molécula de água adsorvidas.

Ao interagir com os sítios ácidos presentes no óxido de metal, a molécula de piridina, uma base forte, vai gerar espécies com frequências específicas que fazem a distinção entre os sítios ácidos de Lewis (Figura 25A) e o de Bronsted com a formação do íon piridínio (Figura 25B) (WANG *et al.*, 2021).

Figura 25 - Interação da piridina com os sítios de A) Lewis e B) Bronsted.

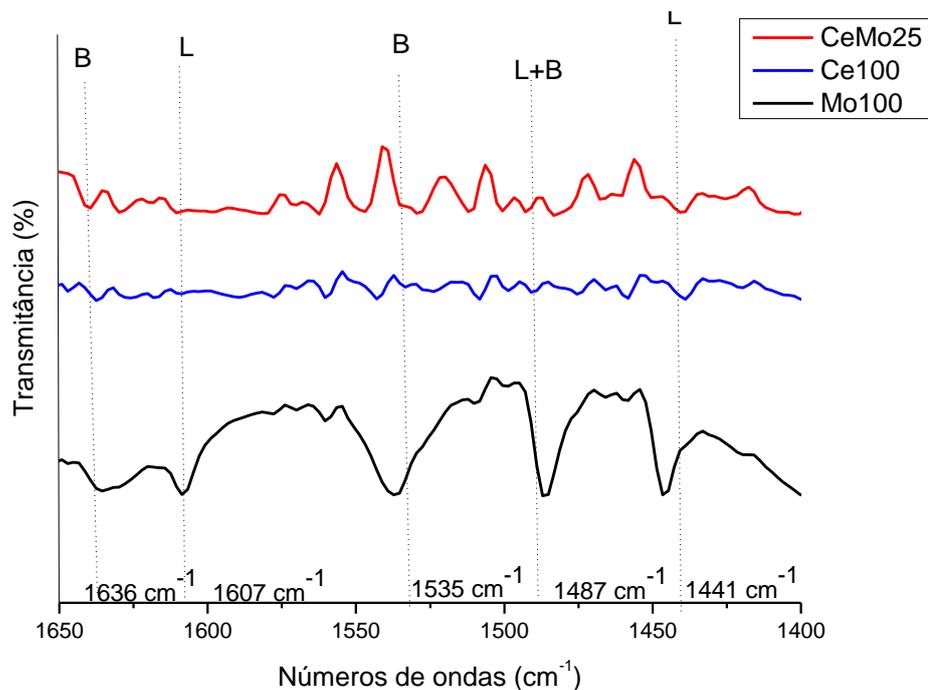


Fonte: DOS SANTOS, 2017.

No espectro de infravermelho usando piridina como molécula sonda, as bandas localizadas em aproximadamente 1442, 1589 e 1607 cm^{-1} correspondem à presença de sítios ácidos de Lewis (L), e aquelas em 1537 e 1632 cm^{-1} é relacionada aos sítios ácidos de Bronsted (B). A absorção em 1486 cm^{-1} indica a superposição dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted (B+L) (DOS SANTOS *et al.*, 2018; EDERER *et al.*, 2021; STOŠIĆ, 2012; NODA *et al.*, 2003).

Os espectros de infravermelho usando piridina adsorvida a temperatura ambiente sobre os óxidos de metais sintetizados estão apresentados na Figura 26 e indicam a existência de sítios ácidos de Lewis e Bronsted na superfície dos materiais.

Figura 26 - FTIR de piridina para os catalisadores Ce100, Mo100, CeMo25.



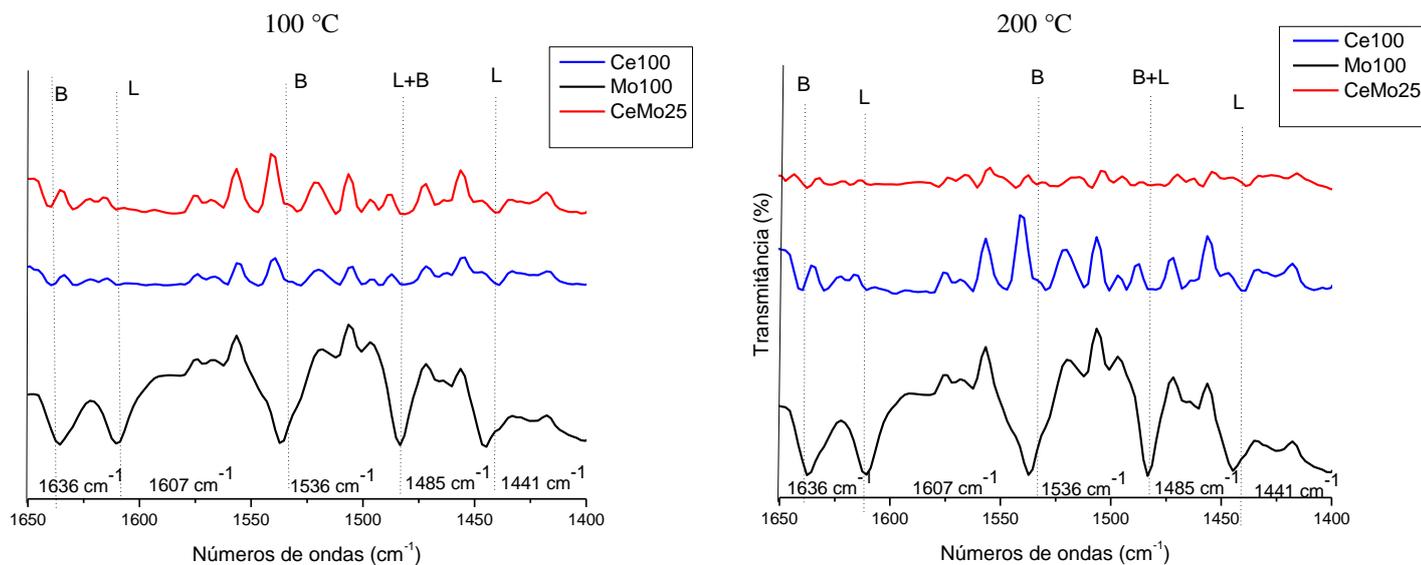
Fonte: Autora, 2022.

Conforme mostra a Figura 26, na temperatura ambiente, o Ce100 apresentou somente bandas fracas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis e Bronsted, as quais podem ter sido formadas devido ao deslocamento na rede cristalina e cátions insaturados da superfície (EDERER *et al.*, 2021). O CeMo25, por sua vez, exibiu bandas moderadas e fracas para ambos os sítios ácidos e somente o Mo100 apresentou sinais mais intensos e moderados.

Outro parâmetro avaliado foi à força dos sítios ácidos por meio da temperatura na qual ocorre a dessorção da molécula de piridina. Baseada nessa variável, os sítios podem ser classificados como fracos (<200 °C), moderados (200 °C a 300 °C) e fortes (>300 °C) (CABRAL, 2008; DOS SANTOS, 2017). A Figura 27 mostra os espectros de absorção da piridina em 100 e 200 °C.

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que os óxidos sintetizados apresentam interações fracas a moderadas dos sítios ácidos com a piridina. Não foram observadas ligações fortes, pois toda piridina foi completamente eliminada a 300 °C.

Figura 27 - FTIR de piridina com gradiente de temperatura para os catalisadores Ce100, Mo100 e CeMo25.

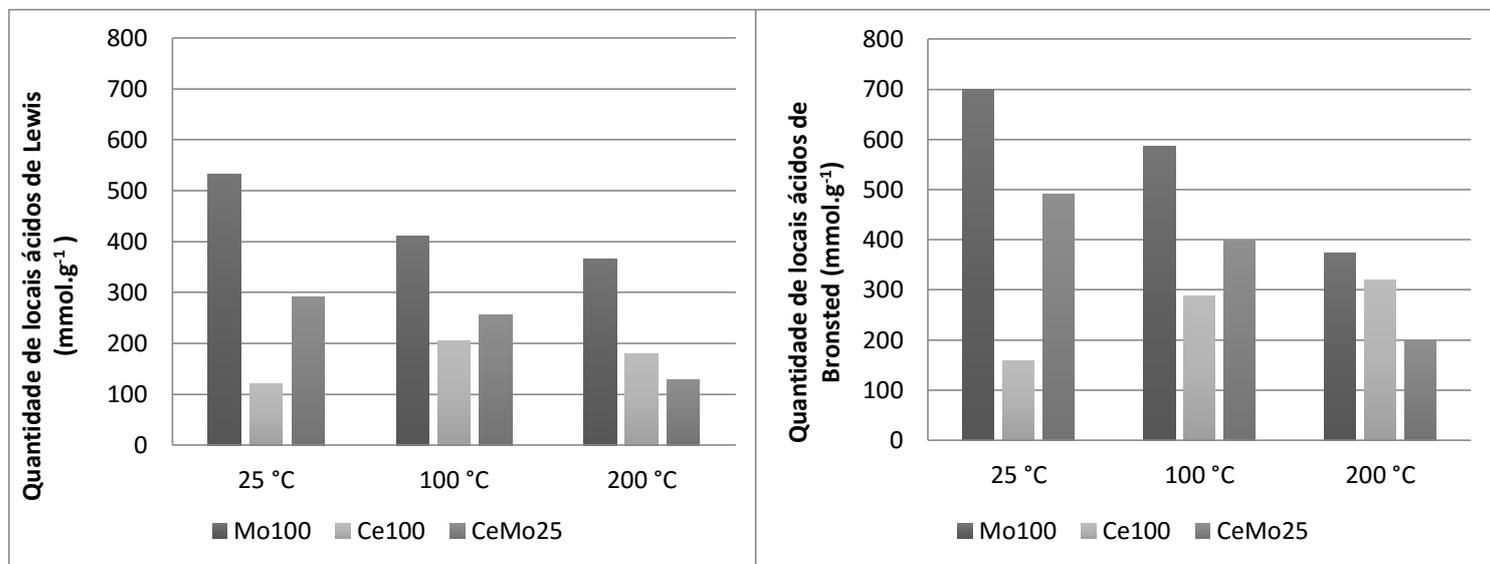


Fonte: Autora, 2022.

Pelos espectros obtidos foi possível calcular a força ácida, com o auxílio da equação 6, na qual D = diâmetro da pastilha (cm), w = massa da amostra (g), $A_{B,L}$ = integração das áreas das bandas características de Lewis e Bronsted que corresponde as faixa de $1435-1445\text{ cm}^{-1}$ e $1580-1588\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, $E_{B,L}$ = coeficiente de extinção da interação da piridina com os sítios ácido de Bronsted = $1,67 \pm 0,12\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e Lewis = $2,22 \pm 0,21\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (CALLABERO, 2000; DOS SANTOS, 2017).

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

Figura 28 - (A) Cálculo da força ácida de Lewis e (B) Força ácida de Bronsted, cálculos realizados através dos espectros de absorção no infravermelho médio com adsorção de piridina como molécula sonda com gradiente de temperatura para os catalisadores.



Fonte: Autora, 2022.

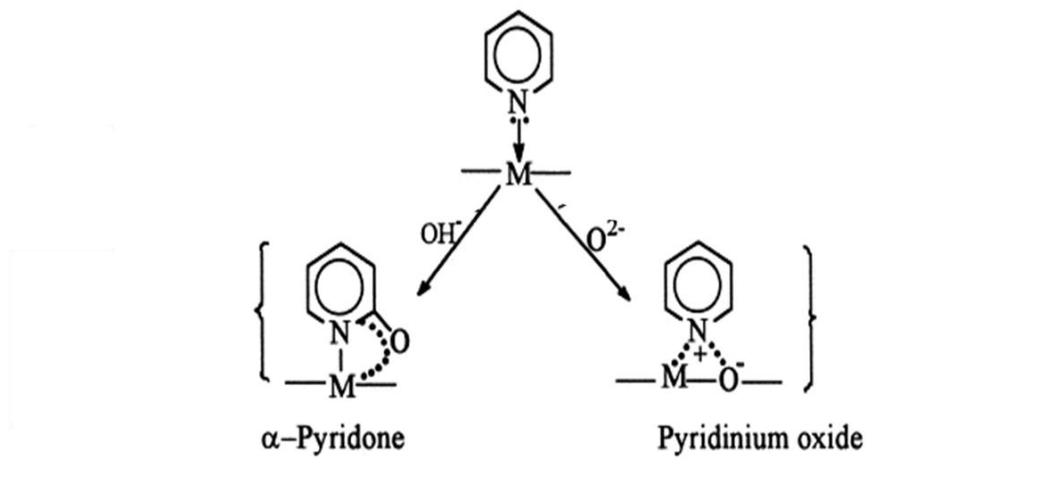
Para o Mo100, foi observada a presença marcante de sítios ácidos de Lewis e Bronsted, como relatado já na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2021; AL-YASSIR *et al.*, 2006). Na temperatura ambiente os centros ácidos de Bronsted apresentam concentrações mais elevadas quando comparada aos de Lewis. Quando a piridina adsorvida é exposta ao gradiente de temperatura, os resultados apontam a predominância desse padrão.

Em relação ao Ce100, foi observado que o aumento da concentração de sítios ácidos de Lewis e Bronsted quando exposto a elevação gradual da temperatura (Ver Figura 28). No trabalho desenvolvido por ZAQUI e colaboradores (2001) é relatado que em temperaturas mais elevadas ocorre a conversão da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis em espécies de carbonatos e carboxilatos, que são caracterizadas por absorções em aproximadamente 1480 cm⁻¹ e na faixa de 1560-1520 cm⁻¹, respectivamente, assim como também o sinal em 1600 cm⁻¹ pode ser associado à formação de carboxilatos (ZAQUI *et al.*, 1989). Pode-se observar que essas faixas coincidem com as bandas características da sobreposição dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted (~1485 cm⁻¹) e com o sinal que

corresponde ao sítio de Bronsted ($\sim 1535 \text{ cm}^{-1}$) e Lewis ($\sim 1607 \text{ cm}^{-1}$), separadamente (Ver Figura 26).

Portanto, diante do exposto, sugere-se que a formação dessas espécies provoca uma substituição das bandas fracas relacionadas aos centros ácidos pelas bandas mais intensas nas regiões descritas, o que implica no suposto aumento da concentração dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted em temperaturas mais elevadas no Ce100 (Ver Figura 28). Outras espécies podem ser geradas a partir de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e são relatadas na literatura, como óxido de piridina e α -piridona (Ver Figura 29).

Figura 29 - Interação da piridina em temperaturas superiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Adaptado de ZAQUI *et al.*, 2001.

A existência dessas espécies sugere a presença de sítios básicos fortes expostos na superfície, como também foi observado pelo FTIR do Ce100 (Figura 19) (MOHAMED, 2004). Por exemplo, para o α -piridona o mecanismo proposto consiste em um ataque nucleofílico de um grupo hidroxila básico presente na superfície do óxido na molécula de piridina já coordenada a um sítio ácido de Lewis, como mostra a Figura 29 (ZAQUI *et al.*, 1989).

No caso do óxido CeMo25, é possível concluir que o teor de molibdênio modifica a acidez do material. Claramente, ocorre um aumento da concentração ácida com a adição de

espécies de Mo (ver Figura 28). Tal resultado também é relatado por ZAQUI *et al.* (1989) que observou um aumento da quantidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted ao adicionar um metal a rede do óxido de cério (Cr^{+3} e Al^{+3}). É notável também que a termo-evacuação da piridina causou uma diminuição gradual da concentração dos sítios ácidos, como o esperado.

No entanto, não se pode descartar o aparecimento das espécies resultante da conversão da piridina coordenada também no óxido misto. É visível a diminuição gradual da concentração dos sítios ácidos quando exposto ao gradiente de temperatura, mas o valor pode ser inferior ao mostrado. ZAQUI e colaboradores (1989) relataram que para o óxido de cério modificado, essas reações que ocorrem na superfície com a piridina são retardadas, ou completamente inibidas. Já STOŠIĆ *et al.* (2012) observaram a existência dessas espécies nos óxidos mistos de nióbio-cério e relataram que os resultados são provenientes de uma superfície anfotérica.

Nesse ponto, cabe ressaltar que a literatura reporta que a conversão da piridina prossegue devido à existência de sítios básicos de superfície e a análise de variação do pH em função do tempo indicou a presença desses centros no CeMo25 (Ver Figura 24 B). Caso a formação dessas espécies seja realmente inibida, como o observado, é porque os sítios básicos são de força fraca no material (MOHAMED, 2004, STOŠIĆ *et al.*, 2012). De toda forma, o CeMo25 e o Ce100 podem ser considerados catalisadores bifuncionais.

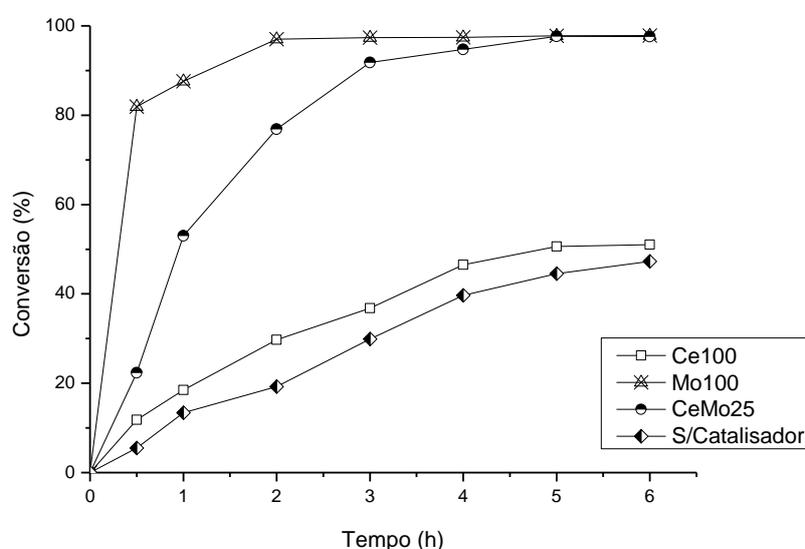
Todas as técnicas de caracterização foram fundamentais para a elucidação das estruturas e das características ácidas/básicas dos materiais estudados. Após essa etapa, os óxidos foram empregados na conversão da frutose a insumos químicos de elevada aplicabilidade industrial.

5.8 Conversão da frutose

Os óxidos de metais sintetizados (Ce100, Mo100 e CeMo25) foram avaliados na conversão da frutose, empregando uma temperatura de 150 °C e variando os tempos reacionais de 0,5 a 6 horas. Diversos solventes são continuamente estudados e aplicados para essas reações. No entanto, a água é o meio reacional altamente preferido, pois apresenta alta solubilidade para açúcares e, principalmente, um menor impacto ambiental e elevada viabilidade econômica (MARTINS, 2017).

A tendência da conversão da frutose, na ausência e presença de catalisador, em função do tempo reacional é mostrada na Figura 30. Os resultados obtidos sugerem que todos os catalisadores foram ativos na conversão da hexose. Observa-se também que para reação conduzida sem a adição do catalisador houve conversão de 47,3% em 6 horas. Isso pode ser associado à água no estado subcrítico exibindo características ácidas e básicas (DOS SANTOS, 2017; JADHAV *et al.*, 2013; VAZ, 2017).

Figura 30 - Conversões da frutose a 150°C empregando Ce100, Mo100 e CeMo25.



Fonte: Autora, 2022.

Para o Ce100 uma menor conversão foi alcançada, 51,01% em 6 horas de reação, quando comparado aos demais sistemas (Mo100 e CeMo25). Isso pode ser devido à menor

quantidade de sítios ácidos na superfície desse material (Ver Figura 28). STOSIC e colaboradores (2012) obtiveram uma conversão da frutose de 39% em 6 horas ao usar o óxido de cério como catalisador e constataram que proporções superiores de sítios ácidos estão intimamente relacionadas à maior atividade catalítica.

BODACHIVSKYI e colaboradores (2018) também relataram a importância do efeito sinérgico resultante da combinação de sítios ácidos (Lewis e Bronsted) para obter melhores resultados em termos de conversão de carboidratos em moléculas de plataforma. Na mesma perspectiva, o trabalho desenvolvido por DOUNGSRI e coautores (2019) ressalta que os sítios ácidos no catalisador são fatores importantes nessas reações.

Em contrapartida, é possível observar que o emprego do Mo100 e CeMo25 conduz a altas conversões da frutose em 6 horas, sendo 97,85 e 97,6%, respectivamente. Porém, até 5 horas de reação o Mo100 conduz a maiores conversões do que CeMo25. A partir dos resultados obtidos pelo FTIR de Piridina (ver Figura 28) e teste de variação de pH (ver Figura 24), é possível observar que o Mo100 apresenta uma elevada quantidade de sítios ácidos e que a sua adição ao Ce100 pode ser considerada uma estratégia eficiente para aumentar a acidez desse material.

Tal resultado também foi relatado por DOS SANTOS e colaboradores (2018) ao sintetizarem óxidos mistos de molibdênio e estanho. Os autores constataram que a adição gradual de MoO₃ ao SnO₂ aumentava a acidez e aprimorava a conversão da frutose. Segundo os autores, os sítios ácidos desempenham papel fundamental na conversão de carboidratos. É importante ressaltar que embora a área tenha reduzido bruscamente com a adição de molibdênio no presente trabalho (Ver Tabela 7), a atividade do CeMo25 aumentou quando comparado ao óxido de cério (Ce100), sugerindo que a área superficial não é um fator chave na conversão da frutose.

Conforme mostrado na Figura 30, conversões maiores foram alcançadas em tempos reacionais mais longos. A literatura reporta que esse parâmetro influencia diretamente na conversão de carboidratos. Além desse, outros fatores são considerados essenciais para a compreensão dessas reações, são eles: as variações na força e no tipo de sítios ácidos, como também a temperatura (WANG *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2014).

É muito importante destacar que embora haja vários estudos na literatura sobre diversas aplicações do molibdato de cério, como por exemplo, inibidor de corrosão em ligas metálicas e fotocatalisador, até o presente momento, ainda não existe relato sobre a sua avaliação na conversão de carboidratos (XU *et al.*, 2016; SENA *et al.*, 2017).

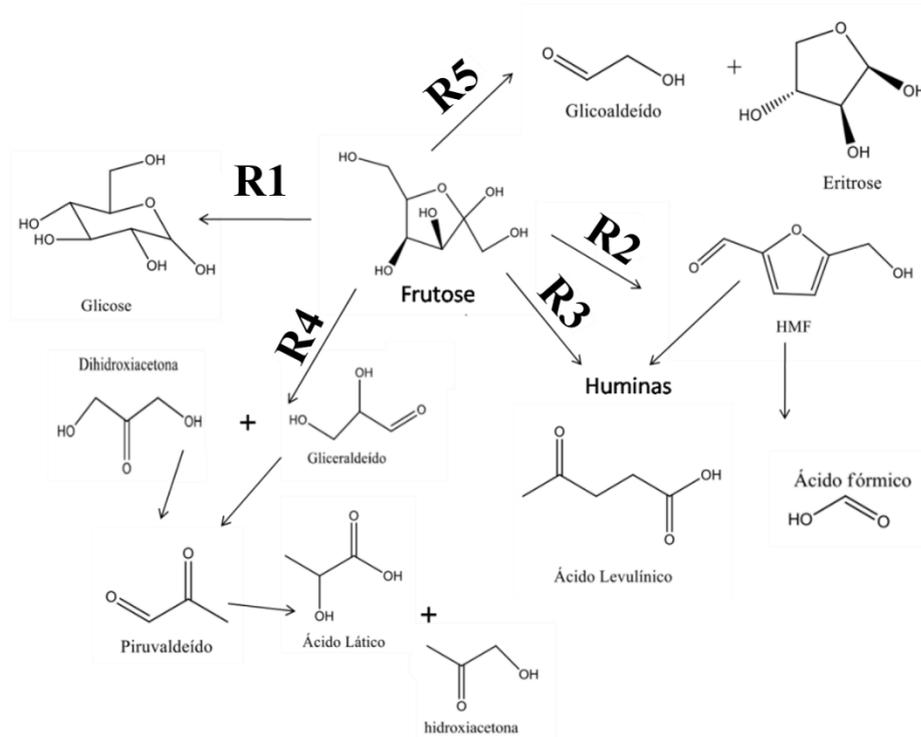
5.8.1 Seletividade e Rendimento

A conversão de carboidratos em blocos de construção é bastante complexa, pois conduz a vias reacionais em cascata que são diretamente relacionadas à natureza dos catalisadores e condições do processo. O motivo de ser considerada uma tarefa tão desafiadora, em termos de seletividade e rendimento, é porque ocorrem reações envolvendo os diversos grupos funcionais presentes nas moléculas (BODACHIVSKYI *et al.*, 2018; TSILOMELEKIS *et al.*, 2016).

Na Tabela 1 foram descritas as possíveis reações que podem ocorrer na conversão da frutose (VAZ, 2017). A seguir serão indicadas, de forma simplificada, as possíveis rotas reacionais para facilitar a compreensão em relação aos produtos formados (Figura 31). Em condições análogas a empregada no presente trabalho, DOS SANTOS (2015) reporta que a frutose pode:

- ✚ Se isomerizar a glicose (ROTA 1);
- ✚ Desidratar para formar o 5-HMF. No entanto, devido a sua instabilidade em meio aquoso, o 5-HMF pode reidratar em ácido levulínico e fórmico (ROTA 2);
- ✚ Se degradar para formar as huminas (ROTA 3);
- ✚ Se fragmentar para formar gliceraldeído e di-hidroxiacetona. Estes podem ser desidratados à piruvaldeído que em seguida segue para formação do ácido láctico e da hidroxiacetona (ROTA 4).
- ✚ Se fragmentar em glicolaldeído e eritrose. Está última é novamente quebrada para formar o ácido acético e o fórmico (ROTA 5).

Figura 31 - Esquema das possíveis rotas na conversão da frutose.



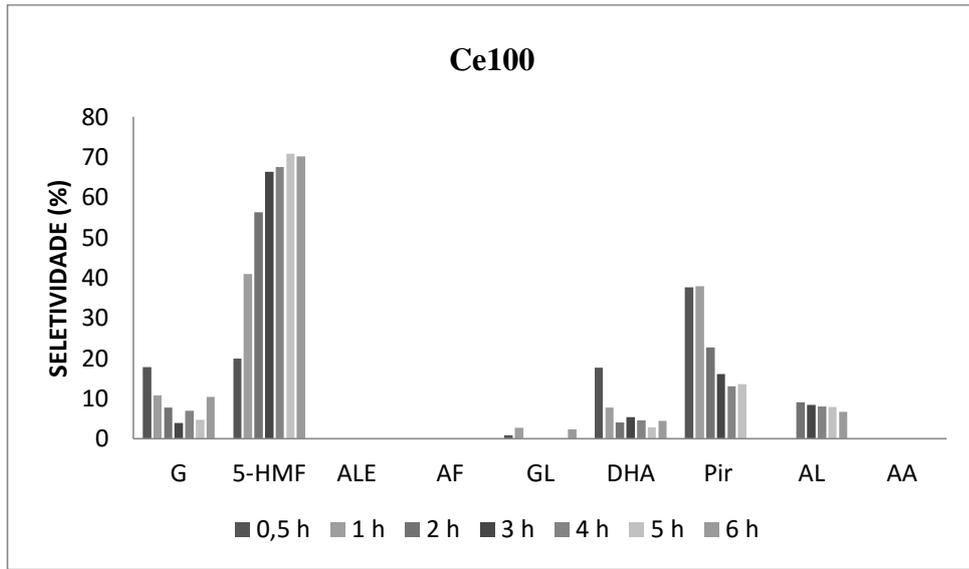
Fonte: Adaptado de ALBUQUERQUE, 2017.

No entanto, é importante mencionar que são os sítios ácidos que desempenham papel fundamental na reação de conversão da frutose. Portanto, a otimização do processo pode ser alcançada modulando a densidade, força e tipo de acidez, como também as condições reacionais (TGAHAVI *et al.*, 2021).

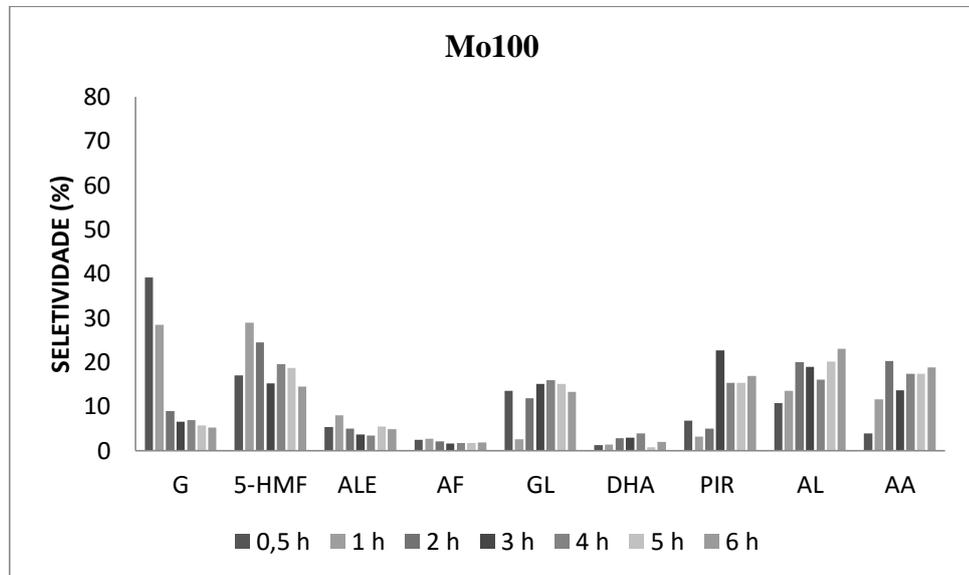
Os produtos detectados nas condições reacionais do presente trabalho foram ácido acético (AA), ácido fórmico (AF), ácido láctico (AL), ácido levulínico (ALE), gliceraldeído (GL), piruvaldeído (PIR), di-hidroxiacetona (DHA), glicose (G) e 5-HMF. Na Figura 32 estão apresentados os resultados da seletividade e na Tabela 9 o rendimento para cada sistema catalítico empregado.

Figura 32 - Seletividade dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C: (A) Ce100, (B) Mo100 e (C) CeMo25.

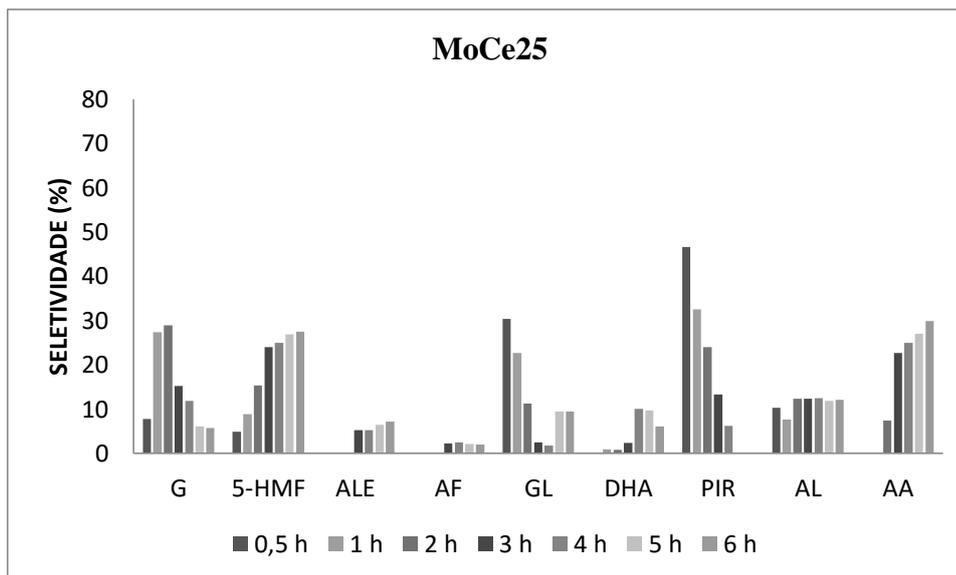
A)



B)



C)



Fonte: Autora, 2022.

Conforme mostra a Figura 32, é possível observar a seletividade do Ce100 majoritariamente a 5-HMF, como também, nota-se a presença de produtos da reação retro-aldólica (Pirivaldeído, DHA e ácido láctico) e glicose. Para o Mo100, foi verificada uma maior formação de produtos e especialmente a seletividade à glicose nos tempos iniciais, com destaque também a alta formação de huminas (ver Figura 32B).

Já para o CeMo25 altas conversões e uma notável diminuição do teor de material insolúvel formado indicam que a modulação da acidez do sistema com a adição do Mo foi efetiva. Conforme mostra a Figura 32 C, observa-se uma mudança de perfil na seletividade com a síntese do óxido misto. Além disso, foi verificado um direcionamento majoritário para a rota retro-aldólica (pirivaldeído, gliceraldeído, ácido láctico e ácido acético), isomerização (glicose) e desidratação (5-HMF).

Diante do exposto, com o intuito de justificar e mostrar como os sítios ácidos dos catalisadores interferem nas rotas de conversão, cada produto formado será discutido separadamente. Para isso, foram usados os resultados obtidos pela investigação da acidez e basicidade pela análise de variação de pH em função do tempo (Ver Figura 24) e o FTIR de piridina (Ver Figura 28).

Tabela 9 - Produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 150 °C (Rendimento (%)).

Catalisador	Tempo (h)	G	5-HMF	ALE	AF	GL	DHA	PIR	AL	AA	Conversão (%)	Total identificados
Sem catalisador	0.5	0.4	0.7	nd	5.51	1.1						
	1	0.9	2.9	nd	nd	nd	0.3	0.03	nd	nd	13.39	4.1
	2	0.9	6.0	nd	nd	nd	0.4	0.35	nd	nd	19.23	7.6
	3	0.4	3.5	nd	nd	nd	0.6	0.1	nd	nd	29.9	4.8
	4	0.4	5.5	nd	nd	nd	0.9	Nd	nd	nd	39.7	6.9
	5	0.4	6.6	nd	nd	nd	0.7	Nd	nd	nd	44.5	7.7
	6	0.45	12.0	nd	nd	nd	0.7	0.1	nd	nd	47.3	13.2
Ce100	0.5	0.82	0.99	nd	nd	0.35	0.88	2.24	nd	nd	11.84	5.3
	1	0.66	2.51	nd	nd	0.17	0.47	2.32	nd	nd	18.5	6.1
	2	1.16	8.43	nd	nd	nd	0.61	3.4	1.36	nd	21.67	14.9
	3	0.62	10.72	nd	nd	nd	0.86	2.6	1.37	nd	36.82	16.1
	4	1.29	12.51	nd	nd	nd	0.86	2.41	1.48	nd	46.49	18.5
	5	1.07	15.89	nd	nd	nd	0.65	3.06	1.77	nd	50.9	22.4
	6	3.02	22.11	nd	nd	0.68	1.28	Nd	1.93	nd	51.01	29.0
Mo100	0.5	9.72	4.21	1.33	1.33	3.35	0.3	1.68	2.66	0.97	81.93	25.5
	1	7.3	7.45	2.04	0.7	0.66	0.34	0.81	3.48	2.97	87.57	25.7
	2	2.68	7.36	1.48	0.63	3.56	0.83	1.5	6.01	6.1	97	30.1
	3	2.35	5.53	1.31	0.58	5.46	1.05	8.27	6.86	4.96	97.35	36.7
	4	2.34	6.68	1.16	0.59	5.44	1.33	5.26	5.47	5.92	97.413	34.1
	5	1.89	6.23	1.8	0.56	5.05	0.24	5.12	6.73	5.79	97.76	33.4
	6	1.89	5.32	1.78	0.66	4.86	0.72	6.22	8.46	6.92	97.85	36.8
CeMo25	0.5	1.31	0.82	nd	nd	5.11	nd	8.26	1.74	nd	22.37	17.2
	1	7.59	2.45	nd	nd	6.29	0.26	9.27	2.13	nd	52.99	28.0
	2	9.85	5.21	nd	nd	3.82	0.26	8.37	4.2	2.63	76.9	34.4
	3	4.9	7.7	1.68	0.75	0.79	0.77	4.4	3.95	7.25	91.8	32.1
	4	3.34	7.07	1.47	0.72	0.49	2.93	1.79	3.53	7.07	94.76	28.4
	5	1.86	8.29	2	0.68	3.03	3.09	Nd	3.65	8.34	97.67	31.0
	6	1.98	9.46	2.25	0.72	3.26	2.18	Nd	4.16	10.32	97.6	34.4

Fonte: Autora, 2022.

nd=não detectado.

5.8.2 Rotas dos produtos quantificados na conversão da frutose

ROTA 1- Formação da Glicose

HE e os coautores (2022) afirmaram que são os sítios ácido de Lewis que direcionam a reação de isomerização da frutose para glicose. A partir do FTIR de piridina (ver Figura 28) foi observada a presença desses sítios ácidos em todos os catalisadores estudados, no entanto o Ce100 exibiu uma quantidade inferior quando comparado aos demais. Nesse caso, tal parâmetro pode justificar o menor rendimento à glicose nos tempos iniciais quando empregado o Ce100.

O CeMo25 e o Mo100 apresentaram maiores rendimentos à glicose, os quais foram diminuindo ao longo do tempo reacional (ver Tabela 9). A evidente redução pode ser devido às reações paralelas que ocorrem simultaneamente à isomerização (MARIANOU *et al.*, 2016).

Cabe mencionar que a seletividade à glicose é de alta viabilidade econômica para o setor industrial, porque a glicose é o carboidrato mais abundante encontrado na natureza e apresenta um custo menor que a frutose. Logo, é um interessante material de partida. Conforme a literatura relata, a frutose já é bastante usada na indústria alimentícia e para a síntese de produtos de alto valor agregado, como no presente trabalho (LI *et al.*, 2022; MARIANOU *et al.*, 2016).

ROTA 2- Formação de 5-HMF, Ácido Levulínico e Fórmico.

A formação do 5-HMF segue a rota de desidratação da molécula de frutose, que ocorre pela perda consecutiva de três moléculas de água. No entanto, devido à alta instabilidade do 5-HMF no meio aquoso, ácidos orgânicos são formados, como também as huminas (Rota 3) (QIU *et al.*, 2008; GOMES *et al.*, 2017).

Observou-se que o catalisador Ce100 apresentou alto rendimento (22,11%) e seletividade (70,20%) ao 5-HMF em 6 horas reacionais. Já os óxidos Mo100 e CeMo25 exibiram menor seletividade nas mesmas condições ao produto, 14,45% e 27,49%,

respectivamente. Tal fato pode ser justificado pela formação de ácidos orgânicos (Levulínico e Fórmico) por meio da hidratação do 5-HMF, ver Figura 32 (QUI *et al.*, 2008).

Cabe ressaltar que para o Ce100 nenhum teor de ácido levulínico e ácido fórmico foram identificados. Ambos, como mencionado, são produtos gerados pela reidratação do 5-HMF. Este fato pode ser associado à menor concentração de sítios ácidos, principalmente de força moderada, no catalisador sintetizado (TGAHAVI *et al.*, 2021).

A literatura reporta que a decomposição do 5-HMF em ácidos orgânicos e outras reações colaterais são muito favorecidas quando se tem maiores quantidades de sítios ácidos no catalisador, especialmente de moderados a fortes (YANG *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2019). Como observado a partir do FTIR de piridina (ver Figura 28), o CeMo25 e o Mo100 apresentam porção superior desses sítios quando comparado ao Ce100.

TGAHAVI e colaboradores (2021) também observaram que as concentrações e a força de ambos os sítios ácidos de Brønsted e Lewis influenciam diretamente na formação de ácidos orgânicos.

No entanto, é importante mencionar que para o Ce100 e o CeMo25 o aumento da conversão da frutose implica no acréscimo do rendimento a 5-HMF, característica que não é observada para o Mo100 (Tabela 9).

ROTA 3- Formação de huminas

A seletividade reduzida do 5-HMF, principalmente do Mo100 (14,45%) e do CeMo25 (27,49%) em comparação ao Ce100 (70,20%), também pode estar associada à formação de huminas. A literatura aponta que esses subprodutos são promovidos pela rota de condensação entre o substrato, 5-HMF e outros intermediários reacionais (TSILOMELEKIS *et al.*, 2016).

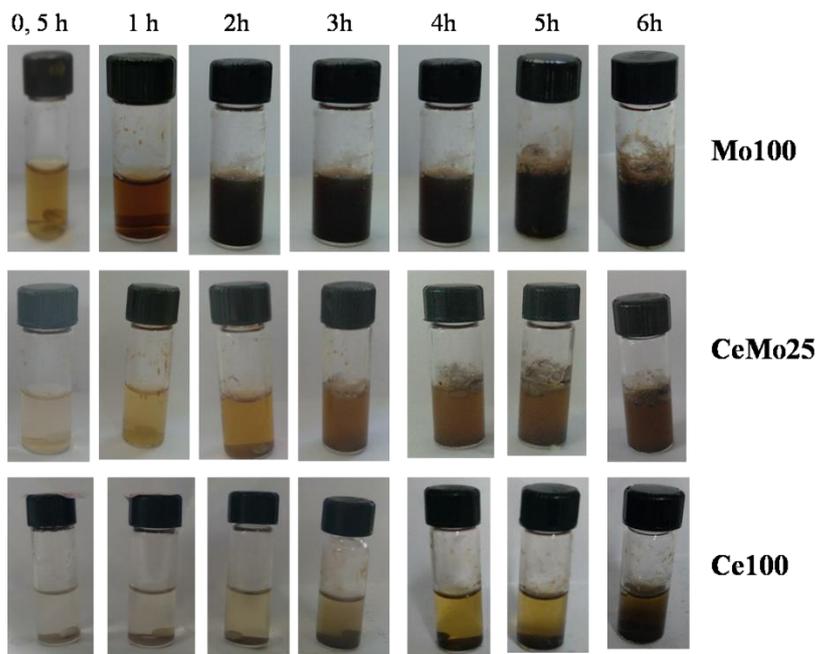
Estudos na literatura reportam que a formação de huminas no meio reacional está intimamente relacionada às condições usadas e a acidez do catalisador. É possível identificar qualitativamente a presença desse subproduto por meio da alteração de cor do meio reacional, ou seja, a evolução para a cor marrom-escura (TAGHAVI *et al.*, 2021).

Conforme mostrado pela Figura 33 é possível sugerir que para o Mo100 houve uma maior formação de huminas devido à acidez elevada do material (ver Figura 28). Já para o

CeMo25, pode-se observar que a acidez inferior e adequada inibiu a elevada geração desses subprodutos. A mesma justificativa pode ser usada para o Ce100, no entanto esse parâmetro (presença de sítios ácidos) também influenciou diretamente na atividade do catalisador (ver Figura 30).

Neste caso, a mudança estrutural no CeMo25 sintetizado leva a uma melhor conversão de frutose, mantendo a vantagem em termos de formação de uma quantidade menor de produtos insolúveis quando comparado ao Mo100.

Figura 33 - Aspecto visual das reações de conversão da frutose com os diferentes sistemas de 0,5 a 6 h de reação em 150 °C.



Fonte: Autora, 2022.

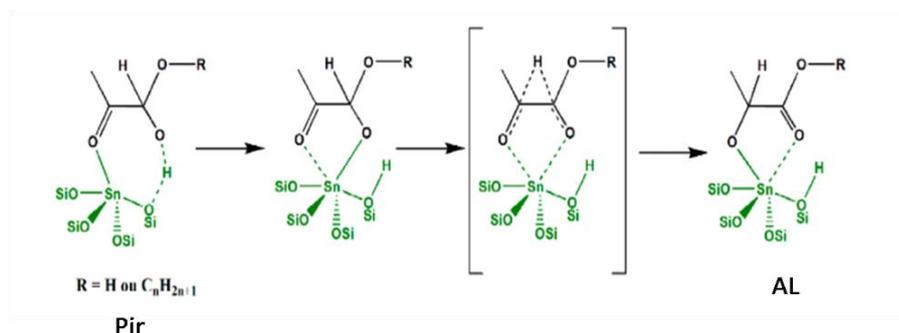
ROTA 4- Formação de gliceraldeído, di-hidroxiacetona, piruvaldeído e ácido lático

O ácido lático é um produto amplamente usado no setor industrial no ramo alimentício, químico, farmacêutico e de cosmético (CANTERO *et al.*, 2015). Quando empregado o CeMo25 e Ce100 foi observado uma alta seletividade para o piruvaldeído (precursor do ácido lático) nos tempos iniciais até 2 horas.

Em tempos reacionais mais longos, o rendimento e seletividade do piruvaldeído nas reações empregando o CeMo25 vai diminuindo à medida que o do ácido láctico vai aumentando. Curiosamente, para o Ce100 é notável a presença do gliceraldeído em níveis inferiores aos demais, indicando que a reação de conversão do produto à piruvaldeído é muito rápida (YE *et al.*, 2022).

Estudos da literatura reportam que os sítios ácidos de Brontesd e Lewis são fundamentais para promover a formação de ácido láctico, o primeiro atuando na desidratação do gliceraldeído a piruvaldeído enquanto que o segundo promove a conversão do piruvaldeído a ácido láctico, pelo do deslocamento 1,2 de hidreto (ver Figura 34) (KONG *et al.*, 2018; YE *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2018).

Figura 34 - Conversão do PIR hidratado em AL através dos sítios ácidos de Lewis.



Fonte: Adaptado de DOS SANTOS *et al.*, 2021.

Conforme mostra a Figura 32 e Tabela 9, o Mo100 apresentou maiores rendimentos e seletividade ao ácido láctico. Isso ocorre devido à maior quantidade de sítios ácidos de Lewis em sua estrutura que possibilitou a conversão do piruvaldeído (ver Figura 34).

De forma semelhante, tal justificativa também é empregada em relação à maior seletividade do CeMo25 ao ácido láctico quando comparado ao Ce100. Sugere-se também que a menor acidez de Lewis e quantidade consideráveis de sítios ácidos de Brontesd presentes no CeMo25 e Ce100 (Ver Figura 28) levaram a maiores seletividades a piruvaldeído, nos tempos reacionais iniciais.

ROTA 5- Formação de ácido acético

O ácido acético é um dos produtos de alta demanda na indústria química, usado como precursor de vários compostos químicos (LOMATE *et al.*, 2015). A rota de formação mais relatada de ácido acético por conversão de biomassa é a retro-aldólica (ver Figura 12). Quando empregado o Ce100 como catalisador não é observado a presença desse composto (MÖLLER *et al.*, 2012).

Isto ocorre porque a rota de decomposição para formação do ácido acético necessita de sítios ácidos de Lewis de força equivalente aos que conduzem para a geração dos ácidos levulínico e fórmico, os quais também não foram identificados quando empregado o Ce100 (SALAK ASGHARI *et al.*, 2006; FANG *et al.*, 2012).

Além disso, é observada uma maior seletividade do CeMo25 (29,9%) ao ácido acético em relação ao Mo100 (18,8%) no tempo reacional de 6 horas. Tal resultado sugere uma maior adequação de sítios no CeMo25 enquanto que a forte acidez do Mo100 conduziu para vias paralelas.

Portanto, em geral, pode-se concluir que a adição de molibdênio ao óxido cério é uma estratégia eficiente para modulação dos sítios ácidos, resultando em um sistema adequado para ser empregado na conversão da frutose, com menor formação de subprodutos insolúveis quando comparado ao Mo100. Além disso, foi observada uma estabilidade térmica superior do CeMo25 em relação ao Mo100.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Considerações finais

Esse trabalho consistiu na síntese de Ce100, Mo100 e CeMo25 por meio do método dos precursores poliméricos, usando o glicerol como poliol, para posterior exploração na conversão da frutose em insumos químicos de interesse industrial.

As técnicas de caracterização exibiram informações sobre as características estruturais e texturais dos óxidos de metais. Pela análise termogravimétrica (TG/DTG) foi possível observar que o Ce100 apresenta uma boa estabilidade. O termograma do Mo100 exibiu perdas de massa, na faixa de temperatura de 800-1000 °C, correspondentes à sublimação do MoO₃ e dos polimolibdatos. Além disso, o CeMo25 apresentou uma perda de massa de 19% a partir de 1000 °C que possivelmente ainda está associada à sublimação do MoO₃ e dos polimolibdatos, sugerindo, assim, o aumento da estabilidade térmica devido a interação das espécies.

Os espectros de FTIR exibiram bandas correspondentes às distintas ligações do metal-oxigênio em todos os óxidos sintetizados. A partir da análise de fisissorção de nitrogênio (BET e BJH) foi observado que o Ce100 apresentou uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 (característico de sólidos mesoporosos) e um aumento da área superficial (70,6 m²/g) quando comparado ao CeO₂ disponível comercialmente (4,0 m²/g). No caso do óxido de molibdênio, devido à baixa área superficial e limitação do equipamento, não foi possível tirar conclusões definitivas sobre as características texturais. Para o CeMo25 foi observado que a introdução da espécie de molibdênio alterou a área superficial e o volume dos poros.

Os difratogramas mostraram que o Ce100 apresentava uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita e o Mo100 uma fase ortorrômbica. Para o CeMo25, foi identificado a formação do Molibdato de cério. A partir da análise de UV-Vis foi verificada a redução da energia de *band gap* para o CeMo25, permitindo observar que a adição de molibdênio causa mudanças eletrônicas no material. O monitoramento de pH em função do tempo e o FTIR de piridina indicaram a presença de sítios ácidos de Lewis e Bronsted, como também sugeriram a existência de sítios básicos para o Ce100 e o CeMo25.

Com todos os catalisadores utilizados foi observada a conversão da frutose a 150 °C. O Ce100 conduziu a alta seletividade a HMF, porém apresentou baixa atividade. Com o emprego do Mo100 foram obtidas elevadas conversões de frutose e uma grande formação de materiais insolúveis. Já para o CeMo25 também observou-se altas conversões, mas com menor formação de materiais insolúveis.

Observa-se uma mudança de perfil na seletividade à medida que se adiciona Mo ao Ce100. Em primeiro lugar, uma maior gama de produtos é formada, como no caso da utilização do Mo100. Porém, observa-se uma diminuição do teor de material insolúvel formado e seletividade a 5-HMF, ácidos orgânicos (lático e acético), gliceraldeído e piruvaldeído

Diante disso, é plausível inferir que os óxidos sintetizados se mostraram catalisadores promissores para a conversão da frutose. Ademais, foi observado que o CeMo25 apresentou maior estabilidade térmica e uma modulação adequada de sítios ácidos quando comparado ao Mo100. Mesmo apresentando baixa área superficial, o CeMo25 exibiu atividade catalítica superior em relação ao Ce100, portanto é pertinente afirmar que os sítios ácidos são fatores determinantes na conversão da frutose em meio aquoso.

6.2 Perspectivas

- Aplicação do método Rietveld para determinar de forma precisa a estrutura do CeMo25;
- Realizar a técnica de ICP-OES para a quantificação do Ce e Mo;
- Realizar os testes de reuso e lixiviação.

REFERÊNCIAS

ABOU-YOUSEF, H. *et al.* Biocompatible hydrogel based on aldehyde-functionalized cellulose and chitosan for potential control drug release. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100419, jun. 2021.

AKHLISAH, Z. N. *et al.* Pretreatment methods for an effective conversion of oil palm biomass into sugars and high-value chemicals. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105901, jan. 2021.

ALBANEZ, N.E.F.K. **Obtenção de óxido de Cério com alta área superficial específica**. 1996. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Básica)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios- X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, mar. 2002.

ALBUQUERQUE, N.J.A. **Conversão da celulose e da glicose em presença de catalisadores sólidos ácidos a base de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ em insumos químicos**. 2017. 132 f. Tese (doutorado em Química e Biotecnologia)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

ALLAHKARAMI, E.; REZAI, B. A literature review of cerium recovery from different aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104956, fev. 2021.

AL-YASSIR, N.; MAO, R. L. V.; HENG, F. Cerium promoted and silica-alumina supported molybdenum oxide in the zeolite-containing hybrid catalyst for the selective deep catalytic cracking of petroleum naphthas. **Catalysis Letters**, v. 100, n.1-2, p. 1–6, 2005.

AL-YASSIR, N.; MAO, R. L. Physico-chemical properties of mixed molybdenum and cerium oxides supported on silica–alumina and their use as catalysts in the thermal–catalytic cracking (TCC) of n-hexane. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, n. 2, p. 130–139, may. 2006.

ANDRADE, R.C. DE. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. 2014. 63f. Dissertação (Mestrado em química)- Universidade Federal da grande Dourados, Mato Grosso do Sul, 2014.

ASSIS, G. C. *et al.* Photocatalytic properties of SnO₂/MoO₃ mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 407, p. 113035, fev. 2021.

ASSIS, G.C. DE. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO₂/MoO₃ e TiO₂/SnO₂: Aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol.** 2021. 160 f. Tese (Doutorado em ciências)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 5. ed. Bookman Companhia Ed., 2011.

BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: Dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, n. 41, v. 3, 2017.

BANSODE, N. D. *et al.* Ceria-Molybdenum Mix Metal Oxide: A Mild and Efficient Recyclable Catalyst for One-Pot Synthesis of Polyhydroquinoline via Hantzsch Reaction. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 17–23, may.2020.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Molybdenum. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 231–237, jan. 1999.

BARREIROS, R. C.; BOSSOLAN, G.; TRINDADE, C. E. P. Frutose em humanos: efeitos metabólicos, utilização clínica e erros inatos associados. **Revista de Nutrição**, v. 18, n. 3, p. 377–389, jun. 2005.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BENEVENUTI, C. S.J.; JR. PEREIRA, N. Technological forecasting of lactic acid production with in the context of biorefinery: Trends and opportunities. **Espacios**, v.37, n.23, p.10, 2016.

BERMEJO, B.; FRAGA, A. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F. The role of sulfonated activated carbons as catalysts for the hydrolysis of cellobiose. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 309–315, mar. 2019.

BERNAL, C. *et al.* Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, set. 2002.

BERNARDO, J. R.; OLIVEIRA, M. C.; FERNANDES, A. C. HReO₄ as highly efficient and selective catalyst for the conversion of carbohydrates into value added chemicals. **Molecular Catalysis**, v. 465, p. 87–94, mar. 2019.

BEZERRA, C.G.V. **TiO₂: Ce obtido pelo método de Pechini modificado para fotodegradação de azo-corante**. 2015. 67 f. Dissertação (mestrado em engenharia dos materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

BIAZUS, A; DA HORA, A.B.; LEITE, B.G.P. Panorama de mercado: celulose. BNDES Setorial, v.32, p. 311-370. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1763/2/BS%2032%20Panorama%20de%20mercado%20celulose_P.pdf. Acesso em: 3 jun. 2021.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, v. 50, p. 207-225, 1999.

BIZERRA, A.M.C. *et al.* O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: As concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. **Revbea**, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 99-315, 2018.

BLEICHER, L., SASAKI, J.M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS**. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em: 20 Fev. 2022.

BODACHIVSKYI, I.; KUZHIUMPARAMBIL, U.; WILLIAMS, D. B. G. Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates into Value-Added Small Molecules in Aqueous Media and Ionic Liquids. **ChemSusChem**, v. 11, n. 4, p. 642–660, 22 fev. 2018.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopedia. "Cério". Encyclopedia Britannica. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/cerium>. Acessado em: 16 fev. 2021.

BRITO, V. R. S. **Síntese e caracterização de MoO₃, HxMoO₃, @ZIF8, HxMoO₃@ZIF-8 E MoO₃@ZIF-8 aplicados em atividades bactericida e catalítica**. 121 f. 2019. Tese (doutorado em Ciência de Materiais)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

CALLISTER JR; WILLIAM D; SOARES, S. M. S. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CALPA, L.D.R.S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio**. 2012. Dissertação (mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CALVACHE-MUÑOZ, J.; PRADO, F. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 146–159, set. 2017.

CANTERO, D. A. *et al.* Selective transformation of fructose and high fructose content biomass into lactic acid in supercritical water. **Catalysis Today**, v. 255, p. 80–86, out. 2015.

CARRENO, N.L.V. *et al.* Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Quim.nova**, v.25, n.6, p.935-942, 2002.

CARRIJO, RMC; ROMERO, JR Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 331–337, jun. 2000.

CARVALHO, W. *et al.* Uma visão sobre a composição, e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.

CASTELLAN, A. *et al.* On the Formation of Cerium Molybdates under different atmospheric and thermal conditions. **Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie**, v. 422, n. 2, p. 155–172, 1976.

CAVASOTTO, T. **Obtenção e caracterização de óxido de cério, obtido a partir da decomposição térmica do tris (8-hidroxiquinolinato) Cério (III)**. 115 f. 2015. Dissertação (mestrado em física em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

CHÁVEZ- SIFONTES, M. La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. **An. Quím.**, v.115, n.5, p. 399-407, 2019.

CHEN, T. *et al.* Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 716, p. 136998, 2020.

CHERUBINI, F. *et al.* Toward a common classification approach for biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 534–546, 2009.

CLAUSER, N. M. et al. A framework for the design and analysis of integrated multi-product biorefineries from agricultural and forestry wastes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110687, 2021.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

CORSINO, Joaquim. **Bioquímica**. 213 p. Campo Grande: UFMS, 2009.

CORTEZ, K.A. **Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do metano empregando carbeto de molibdênio em óxido de cério como catalisador**. 90 f. 2008. Dissertação (Mestrado em ciências em engenharia)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

COSTA, A. C. F. M. et al. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 14-19, 2007.

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

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DE CARLI, S. **Purificação, caracterização bioquímica e potencial de aplicação biotecnológica de uma xilanase halotolerante e termoestável de *Colletotrichum graminicola***. 139 f. 2016. Dissertação (mestrado em ciências)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

DE FREITAS, C. **Hidrólise enzimática de hemicelulose do pseudocaule de bananeira com endoxilanase I de *Aspergillus versicolor* para produção de xilo-oligossacarídeos e avaliação de seu efeito prebiótico**. 82 f. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) -Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2019.

DE MELO, F.C. **Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos.** 138 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

DE OLIVEIRA, D.J.J. **Síntese e caracterização de óxidos mistos CeO₂-Nb₂O₅ para aplicação em catálise heterogênea.** 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Bacharel em Química.) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

DE OLIVEIRA, M. J. C *et al.* Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.3, p. 170-174, 2011.

DE SOUZA, A.C.S. **Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita de Carnaíba (Bahia).** 174 f. Dissertação (Mestrado em engenharia industrial)-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

DENARI, G.B., CAVALHEIRO, E.T.G. Princípios e aplicações de análise térmica. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 31 jun. 2021.

DEUS, R. C. *et al.* Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 416–423, out. 2015.

DI, J. H. *et al.* Enhanced conversion of biomass to furfurylamine with high productivity by tandem catalysis with sulfonated perlite and ω -transaminase whole-cell biocatalyst. **Journal of Biotechnology**, v. 334, p. 26–34, jun. 2021.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim.**, n.4, v.6, p. 840-871, 2012.

DONG, L.; CHEN, Y. The dispersion of molybdena on ceria. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 22, p. 4589, 1996.

DONG, M. *et al.* Synthesis of Cerium Molybdate Hierarchical Architectures and Their Novel Photocatalytic and Adsorption Performances. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 11, p. 5002–5009, nov. 2011.

DOS SANTOS, C.C.L. **síntese e aplicação biotecnológica de nanoestruturas de óxido de cério (IV), obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas.** 134 f. 2013. Tese (Doutorado em química) - Universidade federal de Paraíba, João pessoa, 2013.

DOS SANTOS, M.F.R.F; BORSCHIVER, S.; COUTO, M.A.P.G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Economia & Energia**. n. 82, 2011.

DOS SANTOS, T. G. *et al.*, Espécies de Estanho como Potenciais Catalisadores da Conversão da Frutose em Moléculas de Interesse Industrial. **Rev. Virtual Quim.**, v.13, n.2, p. 480-493, 2021.

DOS SANTOS, T. V. *et al.* Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, ago. 2018.

DOS SANTOS, T. V. *et al.* Tin, molybdenum and tin-molybdenum oxides: Influence of Lewis and Bronsted acid sites on xylose conversion. **Catalysis Today**, p. S0920586121004752, out. 2021.

DOS SANTOS, T. V. *et al.* 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**, p. S0920586120304600, jul. 2020.

DOS SANTOS, T.V. *et al.* Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, 2018.

DOUNGSRI, S.; RATTANAPHANEE, P.; WONGKOBLAP, A. Production of lactic acid from cellulose using solid catalyst. **MATEC Web of Conferences**, v. 268, p. 07006, 2019.

DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, p. 12–13, maio 2002.

DURÁN, P. *et al.* Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 9–10, p. 1711–1721, set. 2002.

EMBRAPA AGROENERGIA. Biomassa para química verde. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/967574/1/Biomassa-para-Qui769mica-Verde-Embrapa-2013.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2021.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155329/1/Doc-211.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2021.

EMBRAPA. Biorrefinarias. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/908142/1/biorrefinariamodificadoweb.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2021.

FANG, Y. *et al.* Na AcidicTwo-Step Hydrothermal Process To Enhance Acetic Acid Production from Carbohydrate Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 12, p. 4759–4763, mar. 2012.

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

FERREIRA, D.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. 131 f. 2013. Dissertação (mestrado em física)- Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

FERREIRA, D.S., *et al.* Metabolismo da frutose e a sua relação com a síndrome metabólica e esteatose hepática não alcoólica. **Revista Saúde UniToledo**, v. 2, n. 1, p. 93-103, 2018.

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

FINOS, G. *et al.* Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium–gallium mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 180, p. 9-18, 2012.

FOWLES, J. *et al.* A toxicological review of the ethylene glycol series: Commonalities and differences in toxicity and modes of action. **Toxicology Letters**, v. 278, p. 66–83, ago. 2017.

FU, Y.-P.; LIN, C.-H.; HSU, C.-S. Preparation of ultrafine CeO₂ powders by microwave-induced combustion and precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, n. 1–2, p. 110–114, abr. 2005.

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

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

GANI, A. Fossil fuel energy and environmental performance in an extended STIRPAT model. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126526, may2021.

GARCIA, A. B. S. *et al.* Effects of the Pechini's modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu^{3+} or Tb^{3+} -doped LaAlO_3 . **Materials Research Bulletin**, p. 111462, jul. 2021.

GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAM, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 6, p. 1113, 2012.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M.E.M.; GALVÃO, L.C.R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100021&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 09 de jun. de 2021.

GOPINATH, K. *et al.* Mycogenesis of cerium oxide nanoparticles using *Aspergillus niger* culture filtrate and their applications for antibacterial and larvicidal activities. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 295–303, set. 2015.

HE, Y. *et al.* Sulfated complex metal oxides solid acids with dual Brønsted-Lewis acidic property for production of 5-ethoxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132279, fev. 2022.

HENRICH, V. E.; COX, P. A.; DIEBOLD, U. The Surface Science of Metal Oxides. **Physics Today**, v. 48, n. 2, p. 58–59, fev. 1995.

HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 16, p. 2861–2868, dez. 2002.

HERSHFINKEL, M.; GHEBER, L. A.; VOLTERRA, V.; *et al.* Nested Polyhedra of MX_2 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) Probed by High-Resolution Electron Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 5, p. 1914–1917, 1994.

HSU, Y.-H.; CHANG, C.-C. Conversion of a readily available carbohydrate raw material into a rare l-deoxy hexose. **Tetrahedron Letters**, v. 63, p. 152718, jan. 2021.

HU, Y. *et al.* Leaf-derived sulfonated carbon dots: efficient and recoverable catalysts to synthesize 5-hydroxymethylfurfural from fructose. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100423, jun. 2021.

IMBROISE, B.D.A. **Uso do bambu nativo acreano Guadua Weberbaueri Pilger para o desenvolvimento de um carvão funcional em um sistema de baixo custo**. 116 f. 2015. Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal do Acre, Rio Branco, 2015.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

ITO, T. *et al.* Preparation of cerium molybdates and their antiviral activity against bacteriophage $\Phi 6$ and SARS-CoV-2. **Materials Letters**, v. 290, p. 129510, may 2021.

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

JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, A. D. Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC–CeO₂) nanocomposite. **Applied Physics A**, v. 125, n. 11, p. 742, nov. 2019.

JEONG, G.-T.; KIM, S.-K. Statistical optimization of levulinic acid and formic acid production from lipid-extracted residue of *Chlorella vulgaris*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105142, abr. 2021.

KANG, J.; GWON, Y. R.; CHO, S. K. Photoelectrochemical water oxidation on PbCrO₄ thin film photoanode fabricated via Pechini method: Various solution-processes for PbCrO₄ film synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114601, dez. 2020.

KARTSONAKIS, I. A.; KORDAS, G. Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 65–73, jan. 2010.

KHALIL, K. M. S.; ELKABEE, L. A.; MURPHY, B. Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol-gel process of ultrasonically dispersed cerium(IV) isopropoxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 1, p. 83–89, fev. 2005.

KIM, M. *et al.* Acid-basic property of YNbO₄ for lactic acid formation from glucose in water. Disponível em: <https://www.shokubai.org/tocat8/pdf/Poster/P2094.pdf>. Acesso em: set. 2021.

KONG, L. *et al.* Conversion of Sucrose into Lactic Acid over Functionalized Sn-Beta Zeolite Catalyst by 3-Aminopropyltrimethoxysilane. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 17430–17438, dez. 2018.

KUANG, W. *et al.* Partial Oxidation of Toluene over Ultrafine Mixed Mo-Based Oxide Particles. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 2, p. 310–317, set. 1999.

KUANG, W.; FAN, Y.; CHEN, Y. Structure and Reactivity of Ultrafine Fe–Mo Oxide Particles Prepared by the Sol–Gel Method. **Langmuir**, v. 16, n. 11, p. 5205–5208, may 2000.

KUMAR, B. *et al.* Perspectiva atual sobre tecnologias de pré-tratamento usando biomassa lignocelulósica: Um conceito emergente de biorrefinaria. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p. 106244, mar. 2020.

LANZIANO, C.A.S. **Avaliação de catalisadores mistos de titânia - zircônia na reação de isomerização da glicose a frutose e ajuste de parâmetros da cinética de reação**. 120 f. 2014. Dissertação (mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. & COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

LENARDÃO, E. J. *et al.* “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

LENGOWSKI, E. C. *et al.* Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, jun. 2013.

LI, Q. *et al.* A winged solar biomass reactor for producing 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). **Solar Energy**, v. 218, p. 455–468, abr. 2021.

LI, X. *et al.* Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 184–197, abr. 2019.

LI, Y. *et al.* Aluminum/Tin-doped UiO-66 as Lewis acid catalysts for enhanced glucose isomerization to fructose. **Applied Catalysis A: General**, v. 632, p. 118501, fev. 2022.

LIBERATO, M.D.C.T.C.; OLIVEIRA, M.S.C. **Bioquímica**. 2. ed. Fortaleza: Editora da Universidade Estadual do Ceará (EdUECE), 2019.

LICHTENTHALER, F. W.; PETERS, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 2, p. 65–90, fev. 2004.

LIN, J. *et al.* Multifunctional Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol–Gel Process: Synthesis and Characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5835–5845, abr. 2007.

LIRA, M. M. S. **Produção de carbeto de molibdênio a partir de mineral encontrado no interior do Rio Grande do Norte**. 87 f. 2019. Dissertação (Mestrado em engenharia química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2019.

LIU, L. *et al.* Effect of sintering temperature on the structure and properties of cerium-doped $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ piezo electric ceramics. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 458, n. 1–2, p. 504–508, jun. 2008.

LIU, Y. *et al.* Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110716, 2021.

LOMATE, S. *et al.* High yield lactic acid selective oxidation into acetic acid over a Mo-V-Nb mixed oxide catalyst. **Sustainable Chemical Processes**, v. 3, n. 1, p. 5, dez. 2015.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. D. O etanol de segunda geração no Brasil: políticas e redes sociotécnicas. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, v. 34, n. 100, p. e3410014, 2019.

LOS ALAMOS. PERIODIC TABLE OF ELEMENTS: LANL. Disponível em :<https://periodic.lanl.gov/58.shtml>. Acesso em: Fev.2021.

LU, H.; WRIGHT, D. S.; PIKE, S. D. The use of mixed-metal single source precursors for the synthesis of complex metal oxides. **Chemical Communications**, v. 56, n. 6, p. 854–871, 2020.

LUŇÁČEK, J. *et al.* Structure and magnetic properties of synthesized fine cerium dioxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 167–175, jul. 2018.

MAGAZZINO, C. *et al.* Can biomass energy curtail environmental pollution? A quantum model approach to Germany. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112293, jun. 2021.

MAISANG, W. *et al.* Photoluminescence and photonic absorbance of $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ nanocrystal synthesized by microwave–hydrothermal/solvothermal method. **Rare Metals**, v. 37, n. 10, p. 868–874, out. 2018.

MANARA, D. *et al.* Infrared laser absorption and melting behaviour of nano-sized cerium dioxide: A laser heating study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 2, p. 1384–1390, fev. 2021.

MANIBALAN, G. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of $\text{CeO}_2@ \alpha\text{-MoO}_3$ heterostructure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 16, p. 13692–13702, ago. 2018.

MANTOVANI, M. *et al.* Fructose dehydration promoted by acidic catalysts obtained from biodiesel waste. **Chemical engineering Journal**, v.398, p. 860-869, 2018.

MARIANO, A. A. *et al.* Glucose to Fructose Isomerization in Aqueous Media over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. **ChemCatChem**, v. 8, n. 6, p. 1100–1110, 18 mar. 2016.

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

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007.

MATIN, A. *et al.* Superhydrophobic and super oleophilic surfaces prepared by spray-coating of facile synthesized Cerium(IV) oxide nanoparticles for efficient oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 95–104, dez. 2018.

MEDEIROS, S.A.S.L.; FARIAS, A. F. F.; SANTOS, I. M. G. Síntese de Trióxido de Molibdênio com Diferentes Estruturas e Microestruturas pelo Método Pechini Modificado: Uma Nova Proposta Metodológica. **Rev. Virtual Quim.**, 2021, V.13, n.2, 2021.

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

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

MIRANDA, M.A.R. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017. 108 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2017.

MOHAMED, M. M. Effect of ceria-doped titânia on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 1–2, p. 135–142, jul. 2004.

MOHAMED, M. M.; KATIB, S. M. A. Structural and catalytic characteristics of MoO₃/CeO₂ catalysts: CO oxidation activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 236–243, jun. 2005.

MÖLLER, M.; HARNISCH, F.; SCHRÖDER, U. Microwave-assisted hydrothermal degradation of fructose and glucose in subcritical water. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 389–398, abr. 2012.

MORAIS, P. P. *et al.* Etanol de 2 geração: atual produção e perspectivas. **Bioenergia em revista: diálogos**, n. 1, p. 45-57, 2017.

MOURA, J.V.B. **Propriedades Estruturais, Vibracionais e Morfológicas de Microcristais de NaCe(MoO₄)₂ e Nanobastões de h-MoO₃**. 116 f. 2018. Tese (doutorado em Física)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MUTHUVEL, I. *et al.* Solar light driven cerium molybdate nanocatalyst for effective photodecomposition of fuchsin basic dye. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 2274–2279, 2021.

NASSER, H. *et al.* Thermal stability and surface structure of Mo/CeO₂ and Ce-doped Mo/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 1, p. 69–74, jan. 2009.

NEIVA, L.S.; ANDRADE, H.M.C.; GAMA, L. CuO-CeO₂ catalytic systems destined for CO removal synthesized by means of the Pechini method: An evaluation of the structures obtained. **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**, v. 2, n.5, p. 69-75, 2011.

NODA, L. K. *et al.* TiO₂ with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 85, n. 1, p. 69–74, set. 2003.

OGATA, B.H. **caracterização das frações de celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar potencial de uso em biorrefinarias**. 108 f. 2013. Dissertação (Mestrado em ciências)- Escola superior de agricultura ‘Luiz Queiroz’, Piracicaba, 2013.

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

OLIVEIRA, F. K. F. *et al.* Cerium molybdate nanocrystals: Microstructural, optical and gas-sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 857, p. 157562, mar. 2021.

PALAI, Y. N. *etal.* Silica supported Sn catalysts with tetrahedral Sn sites for selective isomerization of glucose to fructose. **Catalysis Today**, v. 365, p. 241–248, abr. 2021.

PANYACHANAKUL, T. *et al.* New insight into thermo-solvent tolerant lipase produced by *Streptomyces* sp. A3301 for re-polymerization of poly (DL-lactic acid). **Polymer**, v. 204, p. 122812, set. 2020.

PARA, T. A. *et al.* Grain size disposed structural, optical and polarization tuning in ZnO. **Applied Physics A**, v. 122, n. 8, p. 730, ago. 2016.

PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4745–4755, out. 2011.

PEITER, G. C. *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, nov. 2016.

PEIXOTO, J.A. **Desenvolvimento de biomateriais micro e nanoestruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicação em regeneração óssea e reconstituição dentária**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado em ciências e Engenharia de materiais) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2011.

PINTO, B.F. **Síntese, caracterização e estudo do desempenho catalítico de óxido de molibdênio na produção de biodiesel**. 2018. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2018.

PŁOTKA-WASYLKA, J. *et al.* Green analytical chemistry as an integral part of sustainable education development. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 31, p. 100508, out. 2021.

POMIN, V. H.; MOURÃO, P. A. S. Carboidratos. **Ciência Hoje**, v. 35, n. 233, p. 24-35, 2006.

POTEMKIN, D. I. *et al.* Copper-cerium oxide catalysts prepared by the Pechini method for CO removal from hydrogen-containing mixtures. **Kinetics and Catalysis**, v. 51, n. 1, p. 119–125, fev. 2010.

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

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

QI, X. *et al.* Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchangers in mixed-aqueous system by microwave heating. **Green Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 799, 2008.

QIN, H. *et al.* Solid-state chemical synthesis and xylene-sensing properties of α -MoO₃ arrays assembled by nanoplates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 769–776, abr. 2017.

QUEIROZ, C.G.R. **Influência do Método de Síntese e da Adição de Concentrado de Terras Raras na Condutividade Iônica de Sistema Ce-Gd-Sm**. 114 f. 2019. Dissertação (Mestrado em ciências mecânicas)- Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

QUEIROZ, CAS *et al.* Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 45–50, mar. 2001.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 198–214, mar. 2011.

RAIZADA, P. *et al.* Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. **Journal of Materiomics**, v. 7, n. 2, p. 388–418, mar. 2021.

RANGEL, M. DO C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 265–277, mar. 2003.

RAO, K. T. V. *et al.* Nitrogen-doped carbon: A metal-free catalyst for selective oxidation of crude 5-hydroxymethylfurfural obtained from high fructose corn syrup (HFCS-90) to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 127063, jan. 2021.

REIS, J. V. *et al.* Synthesis of CeNb₃O₉ perovskite by Pechini method. **Materials Letters**, v. 227, p. 261–263, sep. 2018.

ROMÁN-LESHKOV, Y. *et al.* Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 47, p. 8954–8957, 15 nov. 2010.

SALAK ASGHARI, F.; YOSHIDA, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 7, p. 2163–2173, 1 mar. 2006.

SALES, H. B. *et al.* Development of Sustainable Heterogeneous Catalysts for the Photocatalytic Treatment of Effluents. **Sustainability**, v. 12, n. 18, p. 7393, jan. 2020.

SALIBA, E. DE O. S. *et al.* Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, out. 2001.

SAMARANCH, B. *et al.* Study of the Structure, Acidic, and Catalytic Properties of Binary Mixed-Oxide MoO_3 – ZrO_2 Systems. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 6, p. 1581–1586, 1 mar. 2006.

SÁNCHEZ-CONTRERAS, MA. I. *et al.* Recycling industrial waste water for improved carbohydrate-rich biomass production in a semi-continuous photobioreactor: Effect of hydraulic retention time. **Journal of Environmental Management**, v. 284, p. 112065, abr. 2021.

SANGSEFIDI, F. S. *et al.* Study of hydrogen storage performance of ZnO – CeO_2 ceramic nanocomposite and the effect of various parameters to reach the optimum product. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 51, p. 22955–22965, dez. 2018.

SANTIAGO, B.L.S.; RODRIGUES, F.D. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: Uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 7, p. 1011–1022, 2017.

SANTOS, C.C.L.D. **Síntese e aplicação biotecnológica de nanoestruturas de óxido de cério (IV), obtidas pelo método hidrotermal de microondas**. 134 f. 2013. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

SANTOS, G. H. F.; DO NASCIMENTO, R. S.; ALVES, G. M. Biomassa como energia renovável no Brasil. **Uningá Review Journal**, [S.l.], v. 29, n. 2, fev. 2017. ISSN 2178-2571. Disponível em: <http://revista.uninga.br/index.php/uningareviews/article/view/1966>. Acesso em: 30 dez. 2020.

SANTOS, K.M.A. *et al.* Conversão de gliceraldeído a ácido láctico em reator em fluxo constante sobre catalisadores óxidos. *In*: congresso brasileiro de engenharia química, XXII, São Paulo, 2018. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2018/PT.0301.pdf>. Acesso em: 5. jan. 2022.

SENA, M. S. *et al.* Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Semiconductor Nanoparticles. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 485–491, out. 2017.

SENA, M.S. **Avaliação do potencial catalítico do molibdato de cério obtido pelo método EDTA/citrato na degradação do azul de metileno**. 102 f. 2016. Dissertação (mestrado em engenharia química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatalise de efluente têxtil sintético. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 454–465, set. 2018.

SILVA, J.B.; RODRIGUES, J.A.J.; NONO, M.D.C.D.A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 71 f. 2008. Qualificação (Doutorado em Engenharia e tecnologia)-Instituto nacional de pesquisas espaciais, São José dos campos, 2008.

SING, K. S. W. Physisorption of nitrogen by porous materials. **Journal of Porous Materials**, v. 2, n. 1, p. 5–8, jul. 1995.

SINGH, V. *et al.* Precursor Dependent Microstructure Evolution and Nonstoichiometry in Nanostructured Cerium Oxide Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3700–3708, 2010.

SINGHVI, M. S.; GOKHALE, D. V. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 23–24, p. 9305–9320, dez. 2019.

SONI, S. *et al.* Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO₂ nanoparticles doped with Sm³⁺ cation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 520–531, jul. 2018.

SOUZA, V. H. A. D. *et al.* Aspectos sustentáveis da biomassa como recurso energético. **Revista Augustus**, v. 20, n. 40, p. 105–123, jan. 2016.

SREERAM, K. J. *et al.* Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 687–692, 2007.

SRIVASTAVA, R. Eco-friendly and morphologically-controlled synthesis of porous CeO₂ microstructure and its application in water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 600–607, ago. 2010.

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

SUN, S. *et al.* Controlling morphology and catalysis capability of Sn/Ce porous coordination polymers by cerium coordination for catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 108, p. 102–113, mar. 2020.

SUNDE, T. O. L.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (Eds.). Handbook of Sol-Gel Science and Technology. **Cham: Springer International Publishing**, p. 1–30, 2016.

SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO₂ nanoparticles by chemical precipitation method. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 457–464, may 2013.

SCIRE, S.; PALMISANO, L. (EDS.). **Cerium oxide (CeO₂): synthesis, properties and applications**. Amsterdam, Netherlands ; Cambridge, MA: Elsevier, 2020.

TAGHAVI, S. *et al.* CuZSM-5@HMS composite as an efficient micro-mesoporous catalyst for conversion of sugars into levulinic acid. **Catalysis Today**, p. S092058612100523X, nov. 2021.

TAMURA, M. *et al.* Effective Heterogeneous MoO_x-Modified CeO₂ Catalyst for Michael Addition of Dimethyl Malonate to 2-Cyclohexen-1-one. **Chem Cat Chem**, v. 13, n. 19, p. 4075–4079, 7 out. 2021.

TAO, C. *et al.* Al-modified heteropolyacid facilitate salkyllevulinate production from cellulose and lignocellulosic biomass: Kinetics and mechanism studies. **Fuel Processing Technology**, v. 213, p. 106709, mar. 2021.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Os Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001.

TEMPELMAN, C. H. L. *et al.* Processing of agricultural apple fruit waste into sugar rich feedstocks for the catalytic production of 5-HMF over a Sn Amberlyst-15 resin catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 99, p. 443–448, jul. 2021.

TENÓRIO, N.V.N. **Síntese de catalisadores pelo método de Pechini utilizando glicerol como agente quelante para decomposição catalítica do metano**. 112 f. 2018. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

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

TONG, S. *et al.* Multi-functional nanohybrid of ultrathin molybdenum disulfide nanosheets decorated with cerium oxide nanoparticles for preferential uptake of lead (II) ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 22–31, 2018.

TSILOMELEKIS, G. *et al.* Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1983–1993, 2016.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Rev. Virtual Quim.**, v.5, n. 1, p. 106-116, 2013.

VAN ZANDVOORT, I. *et al.* Structural characterization of 13 C-enriched humins and alkali-treated 13 C humins by 2D solid-state NMR. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4383-4392, 2015.

VASHISHT, A. *et al.* Waste valorization: Identification of an ethanol tolerant bacterium *Acetobacterpasteurianus* SKYAA25 for acetic acid production from apple pomace. **Science of The Total Environment**, v. 690, p. 956-964, nov. 2019.

VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 40-50, 2014.

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

VELMURUGAN, R.; INCHAROENSAKDI, A. Nanoparticles and Organic Matter. **Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganism**, p. 407-428, 2018.

VIEIRA, G.E.G; NUNES, A.P; TEIXEIRA, L.F; COLEN, A.G.N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.

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

WANG, F. *et al.* Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for Power generation and energy storage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 247–280, jun. 2021.

WANG, F.; UEDA, W. High Catalytic Efficiency of Nanostructured Molybdenum Trioxide in the Benzoylation of Arenes and an Investigation of the Reaction Mechanism. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 3, p. 742–753, jan. 2009.

WATTANAPAPHAWONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; YAMAGUCHI, A. Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts. **RSC Advances**, v. 7, n. 30, p. 18561–18568, 2017.

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

WELDU, Y. W.; ASSEFA, G. Evaluating the environmental sustainability of biomass-based energy strategy: Using an impact matrix framework. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 60, p. 75–82, set. 2016.

WOLSKI, L. *et al.* Enhanced adsorption and degradation of methylene blue over mixed niobium-cerium oxide – Unraveling the synergy between Nb and Ce in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, p. 125665, ago. 2021.

WU, X. *et al.* $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides for soot oxidation: Activity and thermal stability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 283–290, mar. 2011.

XU, M.-K.; OUYANG, Z.-H.; SHEN, Z.-R. Topological evolution of cerium(III) molybdate micro flake assemblies induced by amino acids. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 5, p. 673–677, may 2016.

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

YANG, F. *et al.* Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, fev. 2011.

YASAKAU, K. A. *et al.* Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 58, p. 41–51, 2012.

YE, X. *et al.* Photothermal strategy for the highly efficient conversion of glucose into lactic acid at low temperatures over a hybrid multifunctional multi-walled carbon nanotube/layered Double hydroxide catalyst. **Green Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 813–822, 2022.

YOUSEFI, T. *et al.* Cerium(III) molybdate nanoparticles: Synthesis, characterization and radionuclides adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215–216, p. 266–271, may 2012.

ZAKI, M. I. *et al.* Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 51, n. 2, p. 209–220, 1989.

ZAKI, M. I. *et al.* In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. **Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects**, v. 190, n. 3, p. 261–274, out. 2001.

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