

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

**JAILMA BARROS DOS SANTOS**

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE FRUTOSE E GLICOSE EM PRESENÇA DE**  
**CATALISADORES DE Sn(IV)**

**Maceió – AL**

**2015**

**JAILMA BARROS DOS SANTOS**

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE FRUTOSE E GLICOSE EM PRESENÇA DE  
CATALISADORES DE Sn(IV)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Ciências na área de Físico-Química e subárea de concentração em Catálise Molecular e de Superfície.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simoni M. P. Meneghetti  
Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti.

**Maceió – AL**

**2015**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade**

S237c Santos, Jailma Barros dos.  
Conversão catalítica de frutose e glicose em presença de catalisadores de Sn(IV) / Jailma Barros dos Santos. – 2015.  
145f. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.  
Coorientador: Mario Roberto Meneghetti.  
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação Em Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 131-140.  
Apêndice: f. 141-145.

1. Biomassa. 2. Carboidratos. 3. Glicose. 4. Frutose. 5. Estanho (IV).  
6. Catalisadores metálicos. I. Título.

CDU: 542.92'7



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



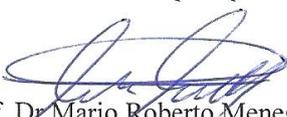
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Jailma Barros dos Santos**, intitulada: “**CONVERSÃO CATALÍTICA DE FRUTOSE E GLICOSE EM PRESENÇA DE CATALISADORES DE Sn(IV)**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 21 de agosto de 2015, às 09h, na Sala de Aulas do PPGQB, na Universidade Federal de Alagoas.

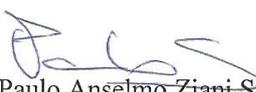
COMISSÃO JULGADORA

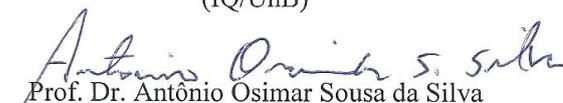
  
Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)

  
Profa. Dra. Ana Catarina Rezende Leite  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Profa. Dra. Carmen Lúcia de Paiva Zanta  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
(IQ/UnB)

  
Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
(CTEC/UFAL)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida, por me iluminar com sua força suprema e me fortalecer permitindo superar todos os obstáculos que muitas vezes me amedrontavam, por ser meu mais e fiel amigo de todas as horas, a Ele, minha eterna gratidão.

A toda minha família, em especial aos meus pais José Rogério e Maria Aparecida por sempre ter acreditado em mim; meus irmãos Jacielma e Almir pelo apoio, carinho e compreensão.

A minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Simoni M. Plentz Meneghetti pela excelente orientação, paciência e dedicação, não apenas pelo desenvolvimento deste trabalho, mas por sempre ter me aceitado como orientanda (graduação, mestrado e doutorado). A ela, dedico meu eterno agradecimento por estar sempre ao meu lado em todas estas etapas de minha vida, fazendo um papel, não apenas de orientadora, mas muitas vezes de mãe e amiga.

Ao Prof. Dr. Mario R. Meneghetti pela orientação, paciência, compreensão e principalmente por toda ajuda para realização deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora por sua contribuição na obtenção do meu título de Doutora.

A todos do GCAR que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho. Aos professores Dr<sup>ª</sup>. Rusiene Monteiro, Dr<sup>ª</sup>. Monique Angelo em especial a Dr<sup>ª</sup>. Janaina Bortoluzzi pela amizade e por ter me ajudado com análises e vários problemas técnicos. Ao Dr. Edgar Catari, pelas contribuições a este trabalho durante sua estada no grupo.

A todos os meus amigos, em especial ao Nilson de Albuquerque e Daniela Padilha que sempre estiveram comigo nos momentos de alegria e tristeza, por todas as contribuições para concretização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

A Prof<sup>ª</sup>. Carmem L. de P. Zanta por todas as contribuições, principalmente com as análises de TOC.

À equipe do Laboratório de Fotônica no Instituto de Física, pela disponibilização do equipamento de MEV/EDX. Ao Cantídio Lima Neto pelo apoio na realização dessas caracterizações.

Ao Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCAT por ter cedido o equipamento para análises de DRX, em especial ao Prof. Dr. Antônio Osimar.

Aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq, FINEP e FAPEAL), à Universidade Federal de Alagoas e principalmente ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia – PPGQB, do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB).

## RESUMO

Atualmente, o petróleo de fácil exploração vem ficando cada vez mais escasso, podendo promover um aumento nos preços de seus derivados e/ou uma possível escassez das matérias-primas, insumos químicos de grande importância para a indústria química. Além disso, a redução da dependência de recursos não renováveis, como os a base de petróleo, estão firmemente atrelados no anseio da sociedade contemporânea, sendo o conceito de química “verde”, intimamente associado à busca por produtos e/ou processos químicos que estejam vinculados ao uso de tecnologias limpas e ao desenvolvimento sustentável. Com isso, muitos esforços têm sido empregados na busca de novas fontes como insumos químicos e energia através de fontes como carboidratos da biomassa lignocelulósica. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o de aplicar e avaliar sistemas catalíticos a base de Sn(IV) (Dibutildilaurato de estanho (IV) (DBTDL), Ácido butilestanóico (BTA), Óxido de dibutil estanho (DBTO) e Óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ )), na conversão de carboidratos como frutose e glicose em insumos químicos com alto valor agregado (5-hidroximetilfurfal e ácido lático, por exemplo), comparativamente a sistemas tradicionais como reações sem uso de catalisador e com o catalisador ácido sulfúrico. A atividade em termos de conversão, rendimento e seletividade desses complexos catalíticos foram avaliadas em reações realizadas nas temperaturas de 150 e 190 °C, em água, em diversos tempos de reação. A 150 °C, o emprego dos catalisadores conduziram a baixos rendimentos e conversões, porém, a 190 °C os catalisadores BTA, DBTO e DBTDL apresentaram bom desempenho nas reações de degradação da frutose, havendo conversão total em 30 min de reação. Os três sistemas foram seletivos, principalmente, a ácido lático: o BTA apresentou menor seletividade (33 %) enquanto que a seletividade para os catalisadores DBTO e DBTDL foi de 55 % em 30 min. O DBTO também foi avaliado em tempos de 5, 10 e 15 min. A conversão foi superior a 90 % em 5 e 10 min e total em 15 min, com seletividade a ácido lático de 58 % já em 15 min. Para as reações de degradação da glicose, o complexo metálico DBTO também foi ativo em isomerizar a glicose à frutose, e convertê-la em produtos como o 5-hidroximetilfurfural e ácido lático, porém com menores rendimentos quando se compara com os resultados obtidos com a frutose.

**PALAVRAS-CHAVE:** biomassa; carboidratos; glicose; frutose; estanho(IV).

## ABSTRACT

Currently, the oil of easy exploration has become increasingly scarce, and it may promote an increase in the prices of its derivatives and/or a possible shortage of raw materials, chemical products of great importance for the chemical industry. In addition, the reduction of dependence on non-renewable resources, such as the ones on petroleum-based, are firmly linked in the yearning of contemporary society, being the concept of "green" chemistry closely associated with the search for products and/or chemical processes that are linked to the use of clean technologies and sustainable development. Thus, many efforts have been employed in the search for new sources as chemical raw materials and energy through sources like carbohydrates from lignocellulosic biomass. In this context, the aim of this study was to implement and evaluate catalytic systems Sn base (IV) (dibutyltin dilaurate (IV) (DBTDL), Butylstannic acid (BTA), di-n-butyl-oxo-stannane (DBTO) and tin oxide ( $\text{SnO}_2$ )), in the conversion of carbohydrates such as fructose and glucose and chemical products with high added value (5-hydroximetilfurfal and lactic acid, for example), as compared to conventional systems without using catalyst reactions with the catalyst and sulfuric acid. The activity in terms of conversion, yield and selectivity of these catalytic complexes were evaluated in reactions performed at temperatures of 150 to 190 ° C, in water, at various reaction times. At 150 ° C, the use of catalysts led to low yields and conversions, however, the 190 ° C catalysts BTA, DBTO and DBTDL performed well in the fructose degradation reactions, with complete conversion within 30 min of reaction. The three systems were selective principally to lactic acid: BTA showed lower selectivity (33%) whereas the selectivity to DBTO and DBTDL catalyst was 55% at 30 min. The DBTO was also evaluated at times of 5, 10 and 15 min. The conversion was greater than 90% at 5 and 10 min, and the total in 15 min, with selectivity to lactic acid of 58% already at 15 min. For glucose degradation reactions, the metal complex DBTO was also active in isomerizing glucose to fructose and convert it into products such as 5-hydroxymethylfurfural and lactic acid, but with lower yields when compared with the results obtained with fructose.

**KEY WORDS:** biomass; carbohydrates; glucose; fructose; tin (IV).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo mundial de energia. A linha tracejada representa uma projeção 2009-2040. ....	19
Figura 2 - Balanço do ciclo de carbono. ....	21
Figura 3 – Composição da Biomassa renovável. ....	22
Figura 4 – Aldoses e Cetoses. ....	23
Figura 5 – Projeções de Fischer das D-aldoses. ....	24
Figura 6 - Formação das duas formas cíclicas da D-glicose. ....	25
Figura 7 - Piranoses e furanoses. ....	27
Figura 8 - Possibilidades de transformações da glicose. ....	29
Figura 9 - Isomerização da glicose em frutose. ....	30
Figura 10 - Panorama esquemático para a conversão da biomassa e seus componentes. ....	31
Figura 11 - Reações de conversão da frutose. ....	31
Figura 12- Mecanismo de reação estimado do rearranjo Benzil-Ácido Benzílico de pirivaldeído para ácido lático em água a elevadas temperaturas e pressões. ....	33
Figura 13 - Transformação Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (TLBE) de glicose e frutose. ....	35
Figura 14 – Passos para converter glicose em HMF. ....	36
Figura 15 - Reação de Condensação Aldólica. ....	36
Figura 16 – Possíveis produtos derivados do HMF. ....	38
Figura 17 - Mecanismo para a formação de ácido levulínico a partir do HMF. ....	39
Figura 18 - Derivados potencialmente promissores do ácido levulínico. ....	40
Figura 19 - Ativação das espécies oxigenadas via interações do tipo ácido-base de Lewis. ...	47
Figura 20 - Espectro do BTA, DBTO e DBTDL na região do infravermelho médio. ....	60
Figura 21 - Espectro do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> _nano na região do infravermelho médio. ....	61
Figura 22 - Análise de fisissorção para os catalisadores SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> _nano. ....	63
Figura 23 - Conversão da frutose na ausência e na presença de diversos catalisadores na temperatura de 150 °C. ....	65
Figura 24 - Conversão da frutose na ausência e na presença de diversos catalisadores na temperatura de 190 °C. ....	65
Figura 25 - Conversão da glicose na presença de diversos catalisadores na temperatura de 150 °C. ....	67
Figura 26 - Conversão da glicose na presença de diversos catalisadores na temperatura de 190 °C. ....	67
Figura 27 - Rota 01 - Representação esquemática da reação de isomerização de glicose, caminhos catalisados por quaisquer catalisadores biológicos ou químicos. ....	70
Figura 28 - Rota 02 - Via de reação, formação e decomposição de 5-HMF. ....	70
Figura 29 - Rota 03 - Via de reação proposta de formação de dihidroxiacetona, ácido lático e hidroxiacetona. ....	71
Figura 30 - Rota 04 - Via de reação de formação de ácido acético e ácido fórmico. ....	71
Figura 31 - Produtos detectados na reação a 150 °C e na ausência de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	72
Figura 32 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, na ausência de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	73
Figura 33 - Produtos detectados na reação a 150 °C e em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	74
Figura 34 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	75

Figura 35 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	76
Figura 36 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	77
Figura 37 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	78
Figura 38 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	79
Figura 39 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	80
Figura 40 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	81
Figura 41 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença do SnO <sub>2</sub> , nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	82
Figura 42 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> , nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	83
Figura 43 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença do SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	84
Figura 44 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	85
Figura 45 - Produtos detectados na reação a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	86
Figura 46 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	87
Figura 47 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	88
Figura 48 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	89
Figura 49 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	90
Figura 50 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	91
Figura 51 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min. ....	92
Figura 52 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min. ....	93
Figura 53 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	94
Figura 54 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	95
Figura 55 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> , nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	96
Figura 56 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> , nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	97
Figura 57 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	98
Figura 58 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	99
Figura 59 - Espectro na Região do Infravermelho médio para os catalisadores A, B e C antes e após da reação de hidrólise. ....	100

Figura 60 – Difratoogramas do complexo BTA antes e após as reações de hidrólise nos tempos de 30 e 240 min, na temperatura de 190 °C.....	102
Figura 61 – Difratoogramas do complexo DBTO antes e após as reações de hidrólise nos tempos de 30 e 240 min, na temperatura de 190 °C. ....	103
Figura 62 - Imagens da mistura reacional antes e após filtração para os catalisadores DBTO e SnO <sub>2</sub> _nano, em diferentes tempos reacionais.....	105
Figura 63 - Imagens da mistura reacional antes e após filtração para o catalisador H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...	106
Figura 64 - Imagem correspondente ao material recuperado após filtragem da mistura reacional, após 120 min de reação a 190 °C, com o catalisador BTA.....	108
Figura 65 - Micrografia eletrônica do material obtido após reação para o catalisador BTA em 120 min a 190 °C. ....	108
Figura 66 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTO em 120 min a 190 °C. ....	109
Figura 67 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTDL em 120 min a 190 °C.....	110
Figura 68 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador SnO <sub>2</sub> _nano em 120 min a 190 °C. ....	111
Figura 69 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	113
Figura 70 - Rendimento e seletividade da glicose, a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.....	114
Figura 71 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min. ....	115
Figura 72 - Rendimento e seletividade da glicose, a 150 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.....	116
Figura 73 - Produtos detectados na reação a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min. ....	117
Figura 74 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.....	118
Figura 75 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.....	119
Figura 76 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min. ....	120
Figura 77 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min. ....	121
Figura 78 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.....	122
Figura 79 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60, 120, 180 min. ....	123
Figura 80 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de SnO <sub>2</sub> _nano, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.....	124
Figura 81 – Curva analítica da glicose. ....	143
Figura 82 – Curva analítica da frutose.....	144
Figura 83 - Cromatograma referente à reação realizada com frutose em presença do catalisador DBTO no tempo reacional de 30 min e temperatura de 190 °C.....	145

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagens em pureza.....	52
Tabela 2 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho. ....	53
Tabela 3– Principais bandas de vibrações observadas para o BTA, DBTO e DBTDL, SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> _nano. ....	61
Tabela 4 - Propriedades físicas dos catalisadores: SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> _nano. ....	63
Tabela 5–Percentual dos produtos solúveis e insolúveis determinados via TOC para as reações sem catalisador e na presença dos catalisadores BTA e DBTO a 190 °C, nos diferentes tempos reacionais. ....	107
Tabela 6 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador BTA em 120 min a 190 °C. ....	109
Tabela 7 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTO em 120 min a 190 °C. ....	110
Tabela 8 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação com o catalisador DBTDL em 120 min a 190 °C.....	111
Tabela 9 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador SnO <sub>2</sub> _nano em 120 min a 190 °C.....	112
Tabela 10 - Equações e R-quadrado obtidos das curvas de calibração plotadas para cada padrão. ....	144

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. ....	56
Equação 2. ....	56
Equação 3. ....	56
Equação 4. ....	57
Equação 5. ....	57

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- AA - ácido acético
- AF - ácido fórmico
- AL - Ácido láctico
- ALE - Ácido levulínico
- BET- Teoria de Adsorção Multimolecular
- 2,5- BHF - 2,5-bis-hidroximetilfurano
- BTA - Ácido butilestanóico
- DBTO - Óxido de dibutil estanho
- DBTDL - Dibutildilaurato de estanho
- DMSO -Dimetilsulfóxido
- DP - Grau de polimerização
- 2,5-DFP - 2,5-diformilfurano
- 2,5-DMF - 2,5-dimetilfurano
- FDCA 2,5-furanodicarboxílico
- F/M - Frutose/manose
- FUR - Furfural
- FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- G - glicose
- GL - Gliceraldeído
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- HMF -5-hidroximetilfurfural
- PIR - Pirivaldeído
- PLA -Ácido polilático
- PET - Politereftalato de etileno
- rpm - Rotações por minuto
- TLBE - Transformação de Lobryde Bruyn-Alberda van Ekenstein

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1	Aplicações da Biomassa para a Produção de Energia e Produtos Químicos.....	19
2.2	Biomassa: Definições, Fontes e Composição.....	20
2.2.1	Carboidratos .....	21
2.2.2	A celulose .....	26
2.2.3	A glicose.....	26
2.2.4	A frutose .....	29
2.3	A conversão de Biomassa em Produtos Químicos .....	30
2.3.1	Hidrólise .....	33
2.3.2	Desidratação .....	34
2.3.3	Isomerização.....	34
2.3.4	Condensação Aldólica.....	36
2.4	Conversão da biomassa para HMF .....	37
2.5	Conversão da Biomassa para Ácido Levulínico e Ácido Fórmico .....	38
2.6	Conversão da Biomassa para Ácido Lático .....	41
2.7	Conversão da Biomassa para Ácido Acético .....	42
2.8	Catalisadores Metálicos .....	43
2.8.1	Degradação de carboidrato catalisada por metais .....	43
2.8.2	Degradação de carboidratos catalisada por catalisadores a base de Sn(IV).....	45
3	OBJETIVOS.....	50
3.1	Geral.....	50
3.2	Específicos .....	50
4.	METODOLOGIA .....	52

4.1	Reagentes e Solventes.....	52
4.2	Caracterização dos Complexos Metálicos (Catalisadores).....	53
4.2.1	Caracterização dos catalisadores.....	54
4.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
4.2.1.2	Análises de fisissorção.....	54
4.2.1.3	Difração de Raios X.....	54
4.3	Testes Catalíticos.....	55
4.3.1	Processo de conversão da frutose e glicose.....	55
4.3.2	Caracterização e quantificação dos produtos de reação.....	55
4.3.3	Análises de teor de carbono total (TOC).....	57
4.4	Caracterização do material sólido formado após reação.....	57
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
4.4.2	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX).....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1	Caracterização dos Catalisadores.....	60
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	60
5.1.2	Análises de fisissorção.....	62
5.2	Processo de Conversão da Frutose e Glicose: Comparação entre Reações Realizadas na Ausência de Catalisador e em Presença de Ácido Sulfúrico e Caracterização dos Produtos Reacionais.....	63
5.2.1	Conversão da Frutose e da Glicose.....	64
5.3	Produtos Formados no Processo de Degradação da Frutose e Glicose.....	69
5.3.1	Produtos formados no processo de degradação da frutose a 150 °C.....	72
5.3.2	Produtos formados no processo de degradação da frutose a temperatura de 190 °C.....	85
5.3.3	Considerações gerais (Frutose).....	99
5.3.4	Produtos formados no processo de degradação da glicose a temperatura de 150 °C.....	112

5.3.5 Produtos formados no processo de degradação da glicose a temperatura de 190 °C	116
5.3.6 Considerações gerais (GLICOSE)	124
6 CONCLUSÕES	128
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
8 APÊNDICE	142
8.1 Quantificação dos produtos obtidos das reações de degradação de frutose e glicose através do HPLC	142
8.2 Soluções de calibração	142
8.3 Procedimento	142
8.4 Construção da curva	143
8.5 Cromatogramas obtidos através das análises por HPLC	145

# INTRODUÇÃO

## 1 INTRODUÇÃO

É crescente a busca por materiais “verdes”, matérias-primas renováveis e produtos biodegradáveis, seja devido à dificuldade crescente do acesso às reservas das fontes de petróleo ou devido à preocupação com o meio ambiente. Preocupações com as questões ambientais tanto por parte dos produtores quanto dos consumidores têm se tornado cada vez mais intensa e como consequência, observa-se o aumento da produção e do consumo de produtos ambientalmente amigáveis (FABER, 2011).

Lenardão et al., (2003) dividem os princípios envolvidos na química verde em três grandes categorias:

- i) Uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- ii) Aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- iii) Minimização do uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

No âmbito das fontes renováveis ou recicláveis de matéria-prima, a biomassa vegetal constitui uma fonte potencial de carbono e energia que pode ser empregada em vários processos para a produção de diversos produtos de alto valor agregado. O mercado, para os produtos derivados da biomassa vegetal, inclui energia e insumos químicos em geral (CANETTIERI et al., 2002). Portanto, a utilização da biomassa como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais, a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas ou mesmo o uso mais eficiente da energia e o desenvolvimento de estratégias de mitigação de impactos ambientais, corroboram para a discussão de diversas alternativas aos produtos petroquímicos convencionais (MENDES, 2012).

Considerando a biomassa vegetal, como materiais de origem florestal (principalmente madeira), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e resíduos de culturas agrícolas e de madeira, é composta por carboidratos como xilose, frutose, glicose, sacarose etc., têm se destacado, por serem materiais renováveis, abundantes e de baixo custo, são atualmente vistos como matéria-prima para a química verde e deverão ser futuramente fontes economicamente viáveis para substituir os atuais derivados petroquímicos (CORMA et al., 2007).

Os açúcares, por exemplo a frutose e glicose, podem ser desidratados para se obter o ácido levulínico ou furfurais. Glicose pode sofrer isomerização enzimática ou química para formar frutose, e ambos os carboidratos podem ser transformados em blocos de construção para uma série de substâncias químicas e bioquímicas (ZHAO et al., 2007). As aplicações da frutose se estendem desde a indústria de xarope de glicose (para produção de produtos dietéticos) até a

produção de energia elétrica (célula combustível), passando pela produção de HMF e ácido láctico. O HMF possui grande potencial como intermediário para obtenção de diversos produtos químicos, inclusive o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), possível substituto “verde” para o ácido tereftálico (unidade monomérica do PET). O ácido láctico é um interessante produto químico que tem sua demanda incrementada no mercado e com muitas aplicações promissoras. Sua principal aplicação é na indústria de alimentos, e mais recentemente, na produção de ácido polilático (PLA), usada na fabricação de sacolas plásticas biodegradáveis (cujo processo de degradação no meio ambiente é mais rápido que o do plástico comum), possíveis substitutas “verdes” às sacolas convencionais (FABER, 2011; BICKER et al., 2005).

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho, é obter insumos químicos de grande aplicação industrial, avaliando catalisadores a base de estanho(IV) no processo de conversão da frutose e glicose, comparativamente a reações realizadas sem catalisador e em presença do catalisador ácido sulfúrico, a fim de avaliar suas atividades em termos de conversão, rendimento e seletividade.

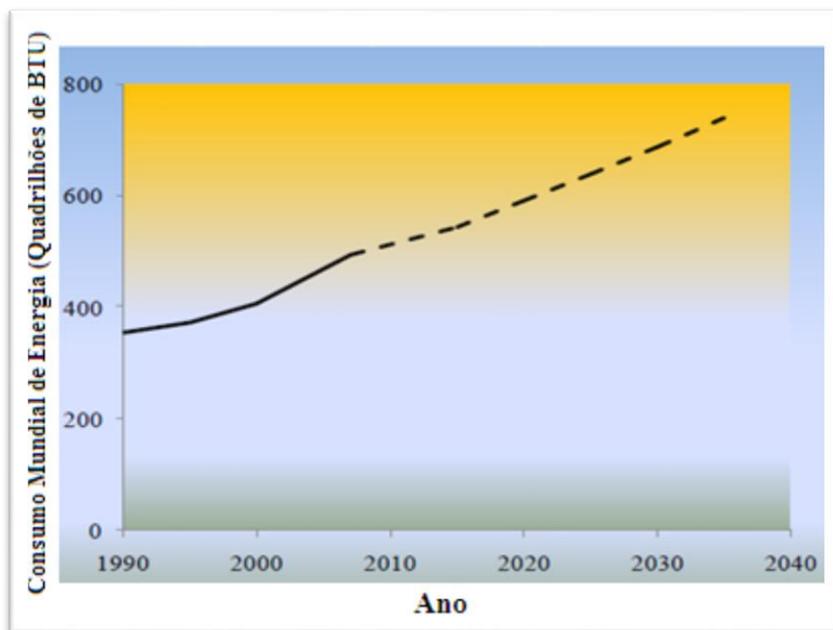
**REVISÃO**  
**BIBLIOGRÁFICA**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aplicações da Biomassa para a Produção de Energia e Produtos Químicos

O mundo é altamente dependente da utilização dos recursos fósseis (por exemplo, petróleo, gás natural e carvão) para suprir as suas necessidades energéticas. Além disso, uma grande variedade de produtos modernos, como polímeros, resinas, têxteis, lubrificantes, fertilizantes, etc., também são derivados do petróleo. Com a crescente demanda em todo o mundo por essa fonte, surgiram grandes desafios para a sociedade, pois tais recursos não são renováveis, com tendência à diminuição de sua disponibilidade. Espera-se um aumento no consumo mundial de energia na ordem de 49 % de 2007 para 2040, como mostra a Figura 1. Em decorrência, a procura por fontes alternativas renováveis tem se intensificado para suprir o constante aumento da demanda energética e de matérias-primas para a obtenção de insumos (OROZCO-PULIDO, 2011; GIRISUTA, 2007).

**Figura 1 - Consumo mundial de energia. A linha tracejada representa uma projeção 2009-2040.**



Fonte: Adaptada de OROZCO-PULIDO, 2011.

A queima de combustíveis fósseis resulta em emissões de CO<sub>2</sub> com grande aumento em sua concentração na atmosfera terrestre. Esta questão tem trazido grandes desafios para a humanidade neste século e um deles é fazer a transição para um futuro de energia sustentável,

o que estimula o desenvolvimento de recursos renováveis alternativos, em substituição aos fósseis (GIRISUTA, 2007).

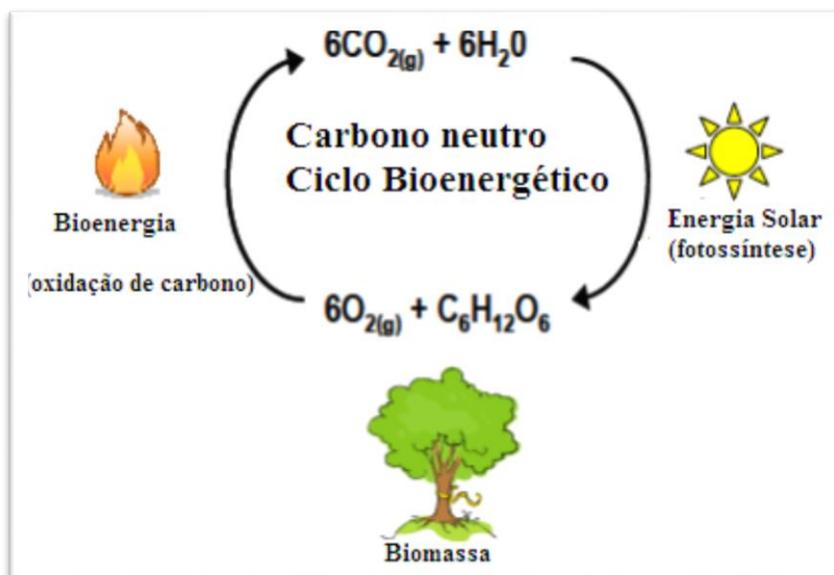
Atingir objetivos de sustentabilidade exigirá mudanças significativas no fornecimento de um conjunto de recursos atuais visando à busca por tecnologias com baixo teor de carbono e fontes de energias renováveis, incluindo combustíveis de ponta. A biomassa é um excelente candidato, porque tem grande potencial energético, além de ser única fonte fixa de carbono renovável, tornando-a essencial para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos (GIRISUTA, 2007; FAPESP, 2007).

## **2.2 Biomassa: Definições, Fontes e Composição.**

A biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica ou em produtos químicos, e abrange culturas de origem florestal (principalmente madeira), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras), resíduos de culturas agrícolas, plantas aquáticas, resíduos de madeira, resíduos de origem animal entre outros. Os derivados obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada (cujo potencial energético varia de tipo para tipo) quanto da tecnologia para obtenção dos energéticos (SALOMOM, 2007).

A biomassa é um recurso renovável (ver Figura 2) e quando utilizada para fins energéticos, apresenta baixas emissões de gases de efeito estufa, pois se pode considerar que as emissões de CO<sub>2</sub> geradas pela combustão são provenientes da fixação de CO<sub>2</sub> durante o crescimento da planta, na forma de um mecanismo de compensação, como mostrado na Figura 02. Isto é particularmente atraente, pois permite o uso contínuo de combustíveis à base de carbono de alta densidade de energia em aplicações diversas, como o transporte, considerando a possibilidade de captura e do armazenamento de carbono (BARBER e WARNKEN, 2008).

Figura 2 - Balanço do ciclo de carbono.



Fonte: Adaptada de BARBER e WARNKEN, 2008.

A biomassa celulósica é composta de cadeias de celulose (polissacarídeo formado por moléculas de glicose unidas através de ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4), que estabelecem entre si ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio é responsável pela estrutura espacial linear da molécula de celulose, o que forma fibras insolúveis. Essas longas fibras celulósicas são, por sua vez, recobertas por hemiceluloses (polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico) e ligninas (redes poliméricas tridimensionais formadas por unidades fenilpropano interligadas) (OGEDA e PETRI, 2010).

A lignina, que constitui de 15 a 25 % do material lignocelulósico, é essencialmente o cimento que propicia a rigidez estrutural das plantas e árvores, formada por uma rede polimérica tridimensional de unidades metoxilas, arilpropanos e hidroxifenóis. A fórmula empírica deste polímero complexo é  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_n$  no qual  $n$  é a razão de  $\text{CH}_3\text{O}$  para grupos  $\text{C}_9$ ;  $n = 1,4$ ;  $0,94$  e  $1,18$  para as madeiras duras, moles e gramíneas, respectivamente. O que dá a rigidez a esta rede polimérica são as ligações cruzadas. (RODRIGUES, 2011).

### 2.2.1 Carboidratos

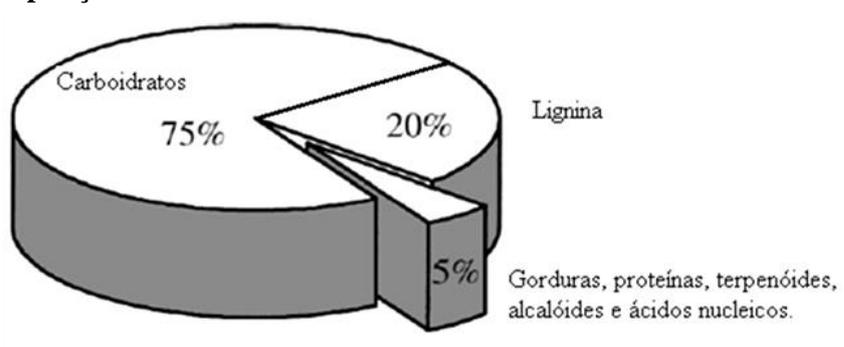
Os carboidratos são definidos como polihidroxialdeídos ou polihidroxicetonas ou substâncias que geram estes compostos quando hidrolisados. Muitos possuem a fórmula empírica  $[\text{CH}_2\text{O}]_n$  e são classificados como monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos;

a palavra “sacarídeo” é derivado do grego *sakcharon* e significa “açúcar” (NELSON e COX, 2014).

Os carboidratos têm sido largamente estudados pelos químicos orgânicos sob vários aspectos (estereoquímica, síntese e mecanismos reacionais, entre outros), apesar do seu principal papel estar relacionado às várias funções na bioquímica dos seres vivos. A biomassa renovável de carboidratos é constituída principalmente de polissacarídeos como a celulose, o amido, a inulina e a hemicelulose que, por sua vez, são constituídos de unidades de menores massas moleculares, como os monossacarídeos (uma única unidade de açúcar sem ligações glicosídicas com outras unidades) e dissacarídeos, por exemplo. (FERREIRA e ROCHA, 2009).

As principais fontes de carboidratos são os vegetais produtores de amido (um polímero linear ou ramificado de glicose) como reserva energética (milho, mandioca, beterraba, arroz e todos os cereais), seguido dos produtores de sacarose (glicose mais frutose) (cana-de-açúcar, beterraba, etc.). As frutas contêm grande quantidade de frutose, além de outros carboidratos. O leite e seus derivados contêm a lactose (formada por glicose e galactose) (VIEIRA, 2003). A Figura 3 apresenta a composição da biomassa, produzida através da fotossíntese, dos quais 75 % podem ser atribuídos à classe dos carboidratos. Destes, somente cerca de 4 % é utilizado pelo homem (CORMA et al., 2007; LICHTENTHALER, 2007).

**Figura 3 – Composição da Biomassa renovável.**



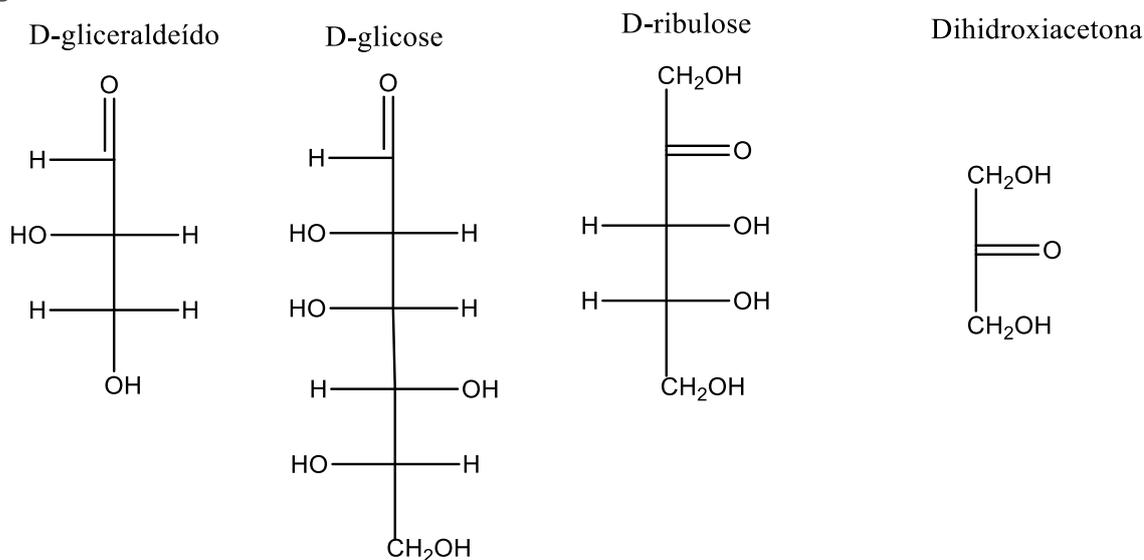
Fonte: Adaptada de LICHTENTHALER, 2007.

Os monossacarídeos são os carboidratos mais simples e possuem de 3 a 7 carbonos, sendo denominados, respectivamente, trioses, tetroses, pentoses, hexoses e heptoses, contendo uma única unidade cetônica ou aldeídica. Cada molécula destas, exceto a dihidroxiacetona, possui pelo menos um átomo de carbono assimétrico, o que confere formas estereoisoméricas. Portanto, possuem inúmeros isômeros estruturais e ópticos. O número de isômeros ópticos pode ser determinado por  $2^n$  ( $n$  = número de carbonos assimétricos da molécula). O gliceraldeído,

aldose mais simples, tem um carbono assimétrico, portanto tem dois isômeros ópticos diferentes, denominado enantiômeros. No entanto, essas duas formas são designado isômero D e o outro isômero L (VIEIRA, 2003; LEHNINGER, 1976).

Todos os monossacarídeos são sólidos incolores cristalinos, são completamente solúveis em água, mas insolúveis em solventes apolares e a maioria possui sabor adocicado. A espinha dorsal de um monossacarídeo é uma cadeia de carbono não ramificado em que todos os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples. Em cadeia aberta, um dos átomos de carbono unido a um átomo oxigênio através de uma ligação dupla forma o grupo carbonila, cada um dos outros átomos de carbono tem um grupo hidroxil. Se o grupo carbonila está no fim da cadeia de carbono, o monossacarídeo é um aldeído (chamada de aldose), se o grupo carbonila está em qualquer outra posição, o monossacarídeo é uma cetona (chamada de cetose) (Figura 4) (NELSON e COX, 2014)

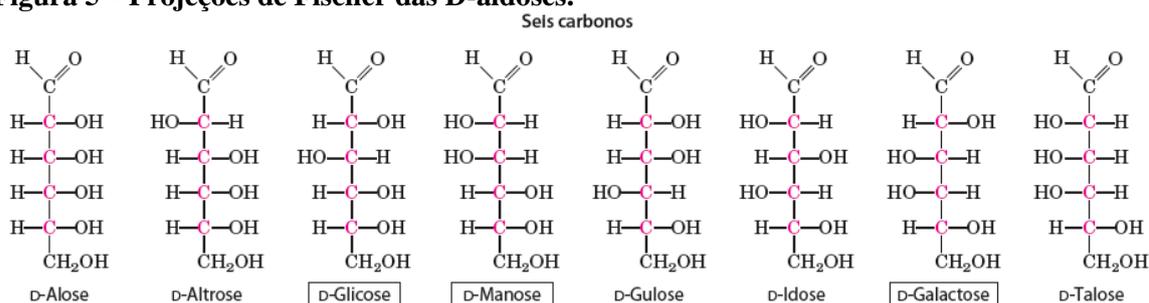
**Figura 4 – Aldoses e Cetoses.**



Fonte: NELSON e COX, 2014.

A Figura 5 apresenta as fórmulas de projeções de Fischer das D-aldoses até 6 átomos de carbono (NELSON e COX, 2014).

**Figura 5 – Projeções de Fischer das D-aldoses.**

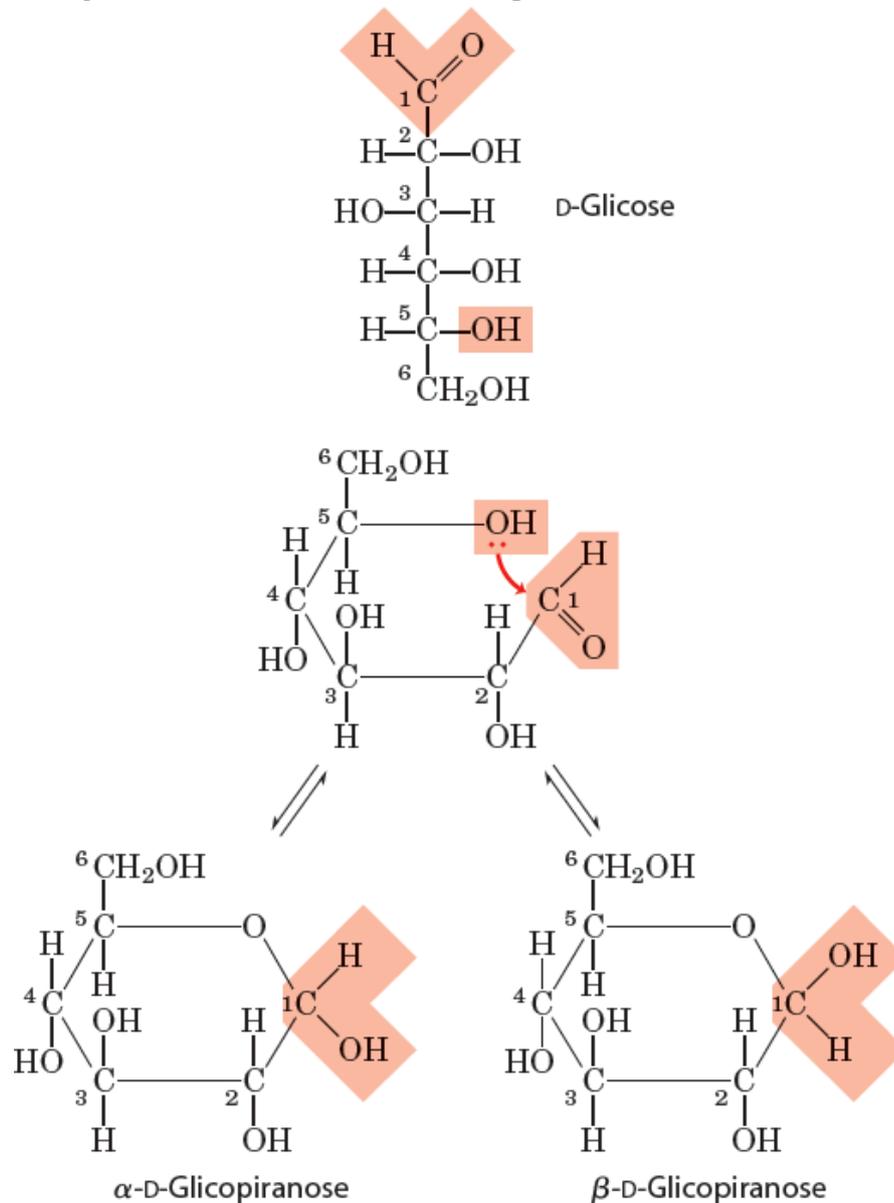


Fonte: NELSON e COX, 2014.

Aldeídos reagem com alcoóis formando hemiacetais bem como as cetonas, quando dissolvidas em alcoóis formam hemicetais. O grupo hidroxila em C5 da glicose, e de outras pentoses e hexoses, pode se aproximar do carbono da carbonila a uma distância que permite a formação de uma ligação, podendo ocorrer a ciclização, formando um hemiacetal cíclico (SOLOMONS, et al., 2009; NELSON e COX, 2014).

O C1, que era aquiral na estrutura acíclica, se torna quiral na estrutura cíclica. O novo centro quiral é chamado de centro anomérico e se localiza sempre no C1 das aldoses. As configurações do carbono anomérico ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) podem ser visualizadas nas fórmulas de projeção de Haworth. Para os açúcares da série D, o OH<sup>-</sup> do carbono anomérico está para baixo no isômero  $\alpha$  e está para cima no isômero  $\beta$  (Figura 6) (NELSON e COX, 2014).

Figura 6 - Formação das duas formas cíclicas da D-glicose.



Fonte: NELSON e COX, 2014.

Os carboidratos que constituem a biomassa são formados principalmente de polissacarídeos como celulose, amido, inulina e hemicelulose que, são constituídos de unidades de massas moleculares menores, chamadas de monossacarídeos, formados por unidade de açúcar sem ligações glicosídicas com outras unidades. Cerca de 75 % da biomassa produzida na natureza é formada de carboidratos. Em termos de utilização industrial, não incluindo a alimentação, seu uso é restrito a alguns mono e dissacarídeos de baixa massa molecular: glicose, frutose e sacarose. Estes carboidratos são extremamente atrativos como matéria-prima pelo fato da grande disponibilidade e do baixo valor agregado (MENDES, 2012; FERREIRA e ROCHA, 2009).

### 2.2.2 A celulose

A celulose é um polissacarídeo no qual suas estruturas são em unidades manoméricas de glicose. Contém unidades de D-glicopiranosídeo unidas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) formando cadeias lineares muito longas (SOLOMONS et al., 2009).

Em geral, a biomassa lignocelulósica consiste de 40 a 50 % de celulose, 25 a 30 % de hemicelulose e de 15 a 30 % de lignina. Portanto, a transformação de celulose, principal componente da biomassa lignocelulósica, em produtos químicos é essencial para a utilização eficaz da biomassa e tem recebido muita atenção nos últimos anos (DENG et al., 2014).

A transformação seletiva de celulose, pode conduzir à obtenção de vários produtos químicos e combustíveis. Ácidos orgânicos, tais como ácido levulínico, ácido láctico, ácido glucônico e ácido fórmico são importantes produtos da plataforma química. Atualmente, a conversão de carboidratos em ácidos orgânicos tem atraído muita atenção (DENG et al., 2014).

A celulose é um polímero cristalino de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. As unidades repetidas de glicose define o grau de polimerização (DP) da celulose. Dependendo da origem e do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica bruta, o DP da celulose pode variar de 100 a 15.000. Os oligossacarídeos com DP de 2 a 6 são solúveis em água, e os de 7 a 13 ou maior são solúveis em água quente. A estrutura e propriedades dos polissacarídeos com DP superior a 30 tornam-se semelhantes às da celulose.

Devido à grande quantidade de grupos hidroxila presentes na molécula de celulose, muitas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares são estabelecidas, o que torna a estrutura cristalina da celulose robusta. A celulose microcristalina é insolúvel em água e nos solventes mais comuns a temperaturas moderadas (DENG et al., 2014). Todos esses fatos têm causado dificuldades na ativação de celulose em condições brandas de processo. Além disso, existem vários tipos de ligações CC e CO em macromoléculas de celulose e, em consequência, a produção seletiva de um determinado composto é bastante difícil (DENG et al., 2014).

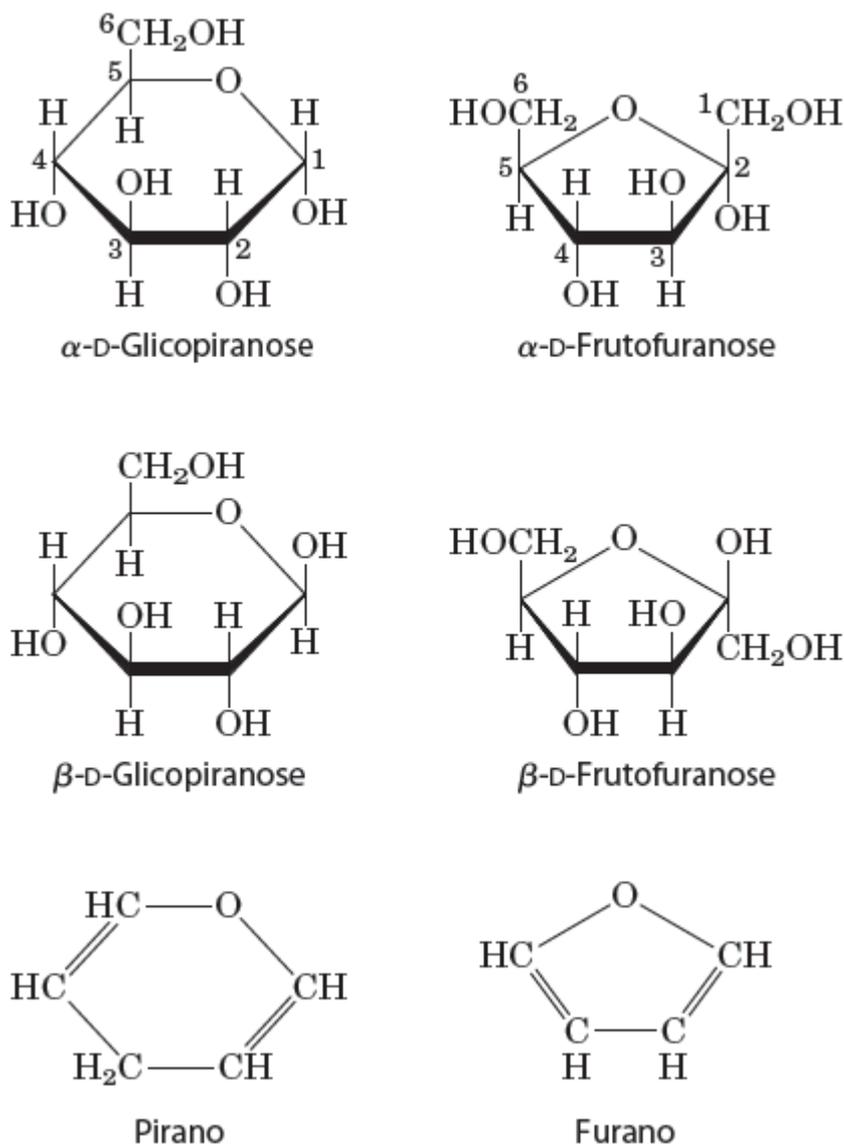
### 2.2.3 A glicose

A glicose é um açúcar de seis carbonos, que possui fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$  e fórmulas estruturais cíclicas e acíclicas. Em solução, a tendência das formas acíclicas da glicose é a formação de anéis piranosídicos (NELSON e COX, 2014).

Os compostos com anéis de seis membros são denominados piranoses, pois se assemelham ao composto em anel de seis membros pirano (Figura 7). O aldeído em C1, na

forma em cadeia aberta, reage com a hidroxila em C5, formando um hemiacetal intramolecular chamado pirano. Os nomes sistmáticos para as duas formas em anel da D-glicose são a  $\alpha$ -D-glicopiranoose e  $\beta$ -D-glicopiranoose. As cetohexoses, como frutose, por exemplo, também ocorrem como compostos cíclicos com formas anoméricas  $\alpha$  e  $\beta$ . O grupo hidroxila em C5, da frutose, reage com o grupo cetona em C2, assim, forma o anel furanose, contendo uma ligação hemiacetal, o anômero mais comum desse açúcar, em formas combinadas ou em derivados, é a  $\beta$ -D-frutofutanose (NELSON e COX, 2014).

**Figura 7 - Piranoses e furanoses**



Fonte: NELSON e COX, 2014.

Dos dois enantiômeros dos açúcares aldohexose, D-glicose e L-glicose, apenas D-glicose é biologicamente ativa. Esta forma D-glicose é muitas vezes referida como monohidrato de dextrose, ou, especialmente na indústria alimentar, simplesmente de dextrose (glicose a

partir de dextrógiro). O isômero L-glicose não pode ser metabolizado pelas células no processo bioquímico conhecido como glicólise, ou seja, não pode ser oxidado na via glicolítica (KHOWALA et al., 2008).

A D-glicose e a D-manose têm as mesmas configurações em C3, C4 e C5, porém diferem na configuração em C2. Aldoses que diferem na configuração em um único centro de assimetria são chamados epímeros. Neste caso, D-glicose e D-manose são epímeros em C2 (SOLOMONS et al., 2009).

A glicose é extremamente solúvel em água (1 g de glicose dissolve-se aproximadamente em 1 mL de água) e é a principal fonte de energia para a maioria dos organismos, representando o monômero primário básico dos polissacarídeos mais abundantes, tais como amido e celulose. Possui peso molecular igual a 180,16 e ponto de fusão 146 °C. (GABRIEL, 2009).

A D-glicose é um açúcar redutor e em solução aquosa apresenta quatro estruturas cíclicas, furanosídicas e piranosídicas cada uma com dois estereoisômeros  $\alpha$  e  $\beta$  (epímeros) gerados no carbono hemiacetalico, também conhecido como carbono anomérico. A forma  $\beta$ -D-glicopiranosose é a mais abundante em solução (FERREIRA E ROCHA, 2009).

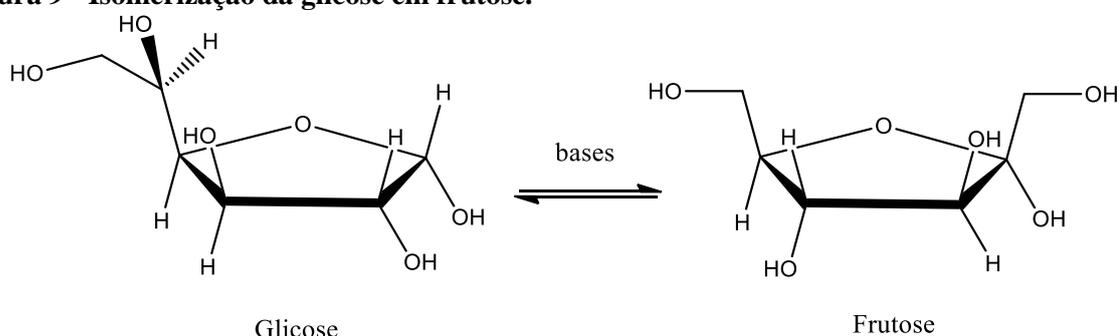
A glicose pode ser transformada em uma variedade de insumos industriais e muitos deles podem ser utilizados já na sua forma final como, por exemplo, alguns carboidratos (sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, entre outros), o glicerol e o glicol ou como intermediários para obtenção de outros produtos como alcoóis (etanol), poliálcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (cítrico, láctico e acético) como também a vitamina C. A Figura 8 apresenta um esquema de transformação da glicose em alguns desses produtos químicos (FERREIRA e ROCHA, 2009).



isomerização de glicose em frutose se tornou um importante passo intermediário, empregando catálise enzimática ou básica (FERREIRA e ROCHA, 2009).

A isomerização da glicose em frutose (Figura 9) é um processo catalítico industrial realizado em grande escala, em que se utiliza, principalmente, a enzima isomerase obtendo-se rendimentos máximos de 48 % de frutose (ESSAYEM et al., 2012a). A quantidade de frutose produzida pela reação de isomerização está relacionada com a constante de equilíbrio da reação de isomerização da glicose para frutose, que resulta, aproximadamente, em uma mistura equimolar dos açúcares a 60 °C, com variação de pH entre 6,5 e 8,2 (GAILY et al., 2010).

**Figura 9 - Isomerização da glicose em frutose.**



Fonte: Adaptada de GAILY et al., 2010.

Devido aos inconvenientes apresentados quando se utiliza enzimas nestes tipos de reações, como por exemplo, longo tempo de reação, baixo rendimento, etc. (GAILY et al., 2010), catalisadores do tipo sólidos ácidos (LIU et al., 2013) e básicos (MOREAU et al., 2006a; ESSAYEM et al., 2012a; DESPAX et al., 2013) vêm ganhando espaço na literatura, como alternativas para catalisar reações de isomerização da glicose em frutose. Despax et al. (2013) estudou uma série de catalisadores sólidos heterogêneos em uma mistura de solventes orgânicos no processo de isomerização da glicose em frutose. Foi observada uma seletividade de 72 % em frutose e conversão de 68 % de glicose, com o catalisador  $\text{NaAlO}_2$  e uma mistura de dimetilsulfóxido (DMSO)/propilenoglicol/água (2/5/3), como solvente.

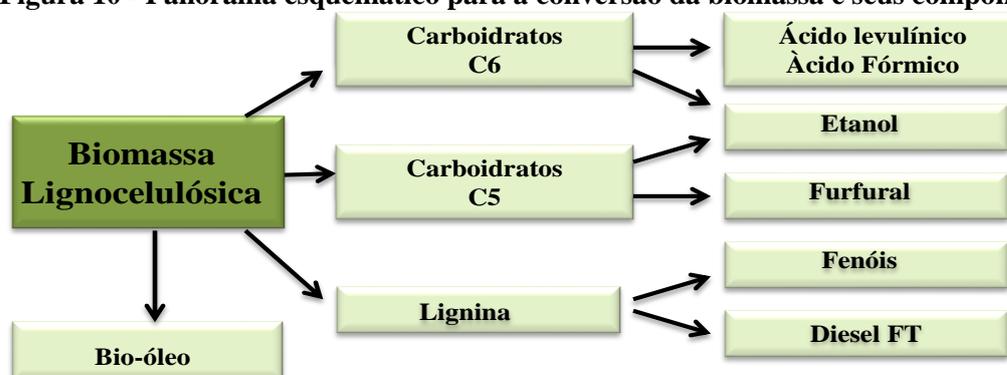
### 2.3 A conversão de Biomassa em Produtos Químicos

Diferentes tecnologias são empregadas para a obtenção de produtos químicos e combustíveis a partir dos componentes de biomassa lignocelulósica. A conversão bioquímica é usada para processar os componentes da celulose e hemicelulose para obtenção de etanol pela fermentação. Já a conversão química, através da hidrólise ácida, por exemplo, pode levar à

produção de produtos químicos valiosos como ácido levulínico e furfural (RODRIGUES, 2011).

A lignina, que representa o terceiro componente em termos percentuais da biomassa lignocelulósica, pode ser queimada para gerar eletricidade e calor, ou passar por tratamentos termoquímicos para produzir biocombustíveis (diesel a partir de gás de síntese após a gaseificação) e produtos químicos através do processo de pirólise. Além disso, todos os três componentes principais da biomassa podem ser gaseificados para gás de síntese ou pirolisados para bio-óleo, os quais podem ser transformados para produzir biocombustíveis ou produtos químicos (Figura 10) (RODRIGUES, 2011).

**Figura 10 - Panorama esquemático para a conversão da biomassa e seus componentes.**



Fonte: Adaptada de RODRIGUES et al., 2011.

Um dos principais desafios no domínio da conversão da biomassa para combustíveis e produtos químicos é o controle da remoção de grupos funcionais contendo oxigênio. A biomassa pode ser desoxigenada através de duas rotas: a desidratação, obtendo-se  $H_2O$ , ou descarbonilação e descarboxilação, produzindo  $CO$  e  $CO_2$ , respectivamente (KRUGER et al., 2012).

A modificação catalítica de hexoses/pentoses em furanos envolve várias etapas como desidratação, hidratação, hidrólise, isomerização, reforma, condensação aldólica, hidrogenação e oxidação. A Figura 11 exibe reações de conversão da frutose, em água, que podem ocorrer quando a mesma é submetida a diferentes condições como altas temperaturas e altas pressões. O esquema mostra várias etapas envolvidas quando a frutose é explorada dentro do contexto industrial (AIDA et al., 2007).

**Figura 11 - Reações de conversão da frutose.**

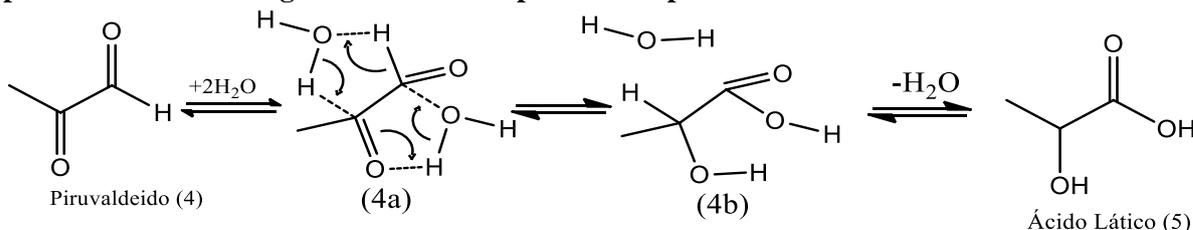


(4) seguido por um rearranjo Benzil-Ácido Benzílico e, finalmente, a desidratação para formar o ácido láctico (5) (AIDA et al., 2007).

Nesse estudo, AIDA et al., (2007) afirma que, a uma dada temperatura, o aumento da quantidade de água aumenta a formação de ácido láctico enquanto que os rendimentos em gliceraldeído, dihidroxiacetona e piruvaldeído são diminuídos. Isto significa que a conversão de gliceraldeído e dihidroxiacetona para piruvaldeído e, finalmente, para o ácido láctico é promovida pelo aumento da concentração de água no meio reacional.

A Figura 12 apresenta o mecanismo de formação do ácido láctico a partir do piruvaldeído (4). Esse interage com duas moléculas de água, para formar um estado de transição cíclico de cinco membros (4a) e, em seguida, após rearranjo (4b) acontece a desidratação e a formação do ácido láctico (5).

**Figura 12- Mecanismo de reação estimado do rearranjo Benzil-Ácido Benzílico de piruvaldeído para ácido láctico em água a elevadas temperaturas e pressões.**



Fonte: AIDA et al., 2007.

O HMF é um exemplo dos produtos furânicos que constitui uma valiosa matéria-prima com inúmeras aplicações industriais (SHI et al., 2013), como por exemplo, na produção do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que substitui o ácido tereftálico na produção do poli(tereftalato de etileno) (PET) (TONG et al., 2010). Neste contexto, hexoses e pentoses se tornaram alternativas promissoras, por seu caráter renovável, como matéria-prima para produção de compostos tais como furfural e HMF, através de reações de desidratação e/ou hidratação, catalisadas ou não (ASGHARI e YOSHIDA, 2006).

### 2.3.1 Hidrólise

A hidrólise é uma das principais reações de processamento de polissacarídeos, em que as ligações glicosídicas, entre unidades do polissacarídeo, são quebradas de modo a formar açúcares simples como glicose, frutose, xilose e dímeros parcialmente hidrolisados e outros oligômeros. O desafio é identificar as condições de reação e catalisadores para converter um

conjunto diversificado de polissacarídeos (tais como celulose, hemicelulose, amido, inulina e xilana), obtidos a partir de uma variedade de fontes de biomassa (CHHEDA, 2007a). A celulose, polissacarídeo mais abundante com ligações  $\beta$ -glicosídicas, é o material mais difícil de hidrolisar em função de sua alta cristalinidade (CHHEDA, 2007a).

As reações de hidrólise são tipicamente realizadas com catalisadores ácidos ou básicos a temperaturas que variam de 100 a 300 °C, dependendo da estrutura e natureza dos polissacarídeos. A hidrólise ácida é mais comumente praticada, pois a hidrólise alcalina leva a um maior número de reações secundárias e, conseqüentemente, rendimentos mais baixos.

A hidrólise ácida ocorre pela quebra da ligação C-O entre duas moléculas de açúcar. Muitas vezes, as condições reacionais podem conduzir à degradação dos açúcares em produtos, tais como furfural, HMF, entre outros.

### **2.3.2 Desidratação**

Reações de desidratação de carboidratos e moléculas derivadas dos mesmos, compreendem uma importante classe de reações no domínio da química dos açúcares. Como, por exemplo, os açúcares podem ser desidratados para formar os compostos como furfural e HMF (CHHEDA, 2007a).

A desidratação é particularmente promissora na conversão de açúcares derivados da biomassa (celulose e hemicelulose, bem como outros polissacarídeos, tais como amido e inulina), pois não reduz o número de átomos de carbono presentes na matéria-prima e não produz CO<sub>2</sub>. As reações que são importantes em desidratação do açúcar incluem isomerização de aldoses e cetoses, desidratação de açúcares para os seus derivados furânicos, e reidratação de furanos para a plataforma de moléculas ácidas, tal como o ácido levulínico (KRUGER et al., 2012).

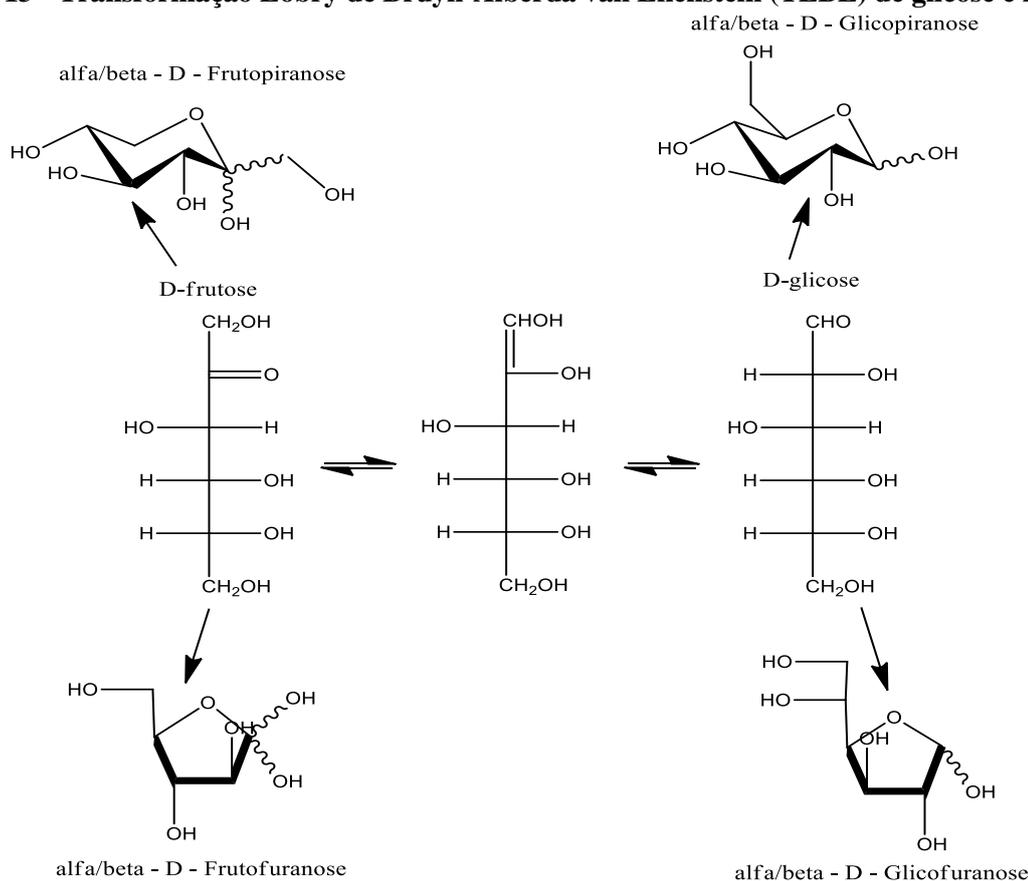
### **2.3.3 Isomerização**

A isomerização de carboidratos é tipicamente realizada na presença de catalisadores básicos em temperaturas amenas e em diferentes solventes. A conversão da glicose em frutose é amplamente praticada, principalmente a partir de xarope de milho, por exemplo (CHHEDA, 2007a).

As reações de isomerização envolvem a formação de uma espécie enolato intermediário em forma de cadeia aberta para transformar as aldohexoses em cetoaldozes. A taxa de isomerização da glicose é determinada pela fração de moléculas de glicose que estão na forma de cadeia aberta, e sofre grande influência da natureza do solvente e temperatura do meio. Então, as velocidades de reação são maiores em solventes apróticos, tais como DMSO, em que a quantidade da forma acíclica é de cerca de 3 % de frutose em comparação com a água que é menos de 0,8 %. Além disso, uma elevação na temperatura de até 90 °C aumenta a quantidade na forma de cadeia aberta, aumentando assim a taxa de isomerização (CHHEDA, 2007a).

A transformação da glicose em frutose foi primeiramente relatada em 1895 e se tornou conhecida como transformação Lobryde Bruyn-Alberda van Ekenstein (TLBE). A Figura 13 ilustra tal transformação que pode ser obtida sob condições hidrotérmicas.

**Figura 13 - Transformação Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (TLBE) de glicose e frutose.**

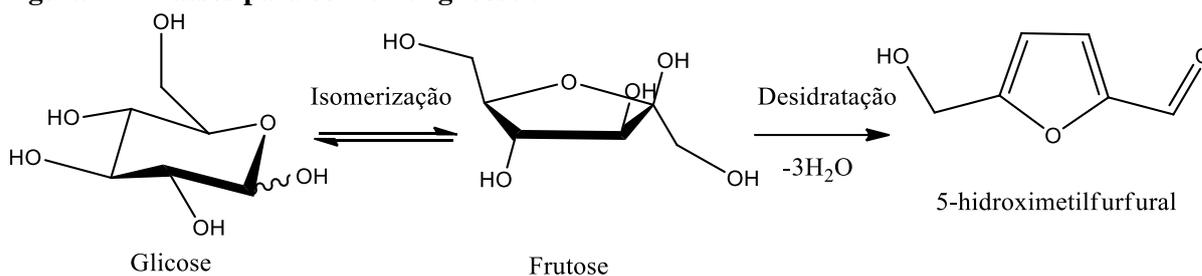


Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012.

Devido ao crescente interesse na transformação dos polissacarídeos em valiosos derivados de furanos, tais como HMF e principalmente FDCA (ácido dicarboxílico furano) identificado como um monômero potencial para preparar materiais poliméricos renováveis, a isomerização da glicose em frutose demonstra ser uma etapa intermediária de grande

importância. Neste contexto, a glicose é a hexose mais amplamente disponível, porém, a sua desidratação em HMF ocorre em ritmo mais lento em comparação com a taxa de desidratação de frutose, uma ceto-hexose. Neste caso, vários processos em escala industrial tem dado preferência, primeiramente, à isomerização da glicose em frutose e posteriormente, a frutose passa pelo processo de degradação em produtos químicos valiosos, como por exemplo, o HMF (Figura 14) (ESSAYEM et al., 2012b).

**Figura 14 – Passos para converter glicose em HMF.**



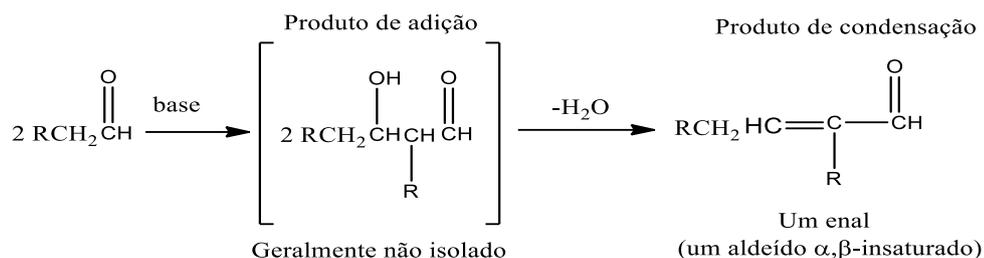
Fonte: Adaptada de DESPAX et al., 2013.

### 2.3.4 Condensação Aldólica

Condensação aldólica é uma reação de formação de ligação C-C, geralmente realizadas de modo a se obter moléculas maiores, em temperaturas brandas e na presença de um catalisador. Os compostos furfural, HMF, dihidroxiacetona, acetona e tetrahidrofurfural podem ser condensados em solventes aquosos e orgânicos para formar moléculas maiores (C7- C15), que podem ser posteriormente convertidas em outros compostos.

As condensações aldólicas requerem pelo menos um composto carbonilado que contenha um hidrogênio  $\alpha$ . Este tipo de reação, quando ocorre na presença de um catalisador básico, se inicia pela abstração do hidrogênio  $\alpha$  que está próximo ao grupo carbonila, para formar uma espécie intermediária carbânion (íon enolato), que pode atacar o átomo de carbono do grupo carbonila a partir de outra molécula, podendo ou não ter um hidrogênio  $\alpha$ , de modo a formar uma ligação C-C. O produto da adição aldólica (aldol) pode sofrer desidratação adicional para formar um aldeído ou cetona  $\alpha,\beta$ -insaturado, denominada condensação aldólica (Figura 15). Fatores como temperatura, solvente, proporção molar de reagente, estrutura molecular do reagente e natureza do catalisador determinam a seletividade do processo no sentido dos compostos mais pesados (CHHEDA, 2007a).

**Figura 15 - Reação de Condensação Aldólica.**



Fonte: Adaptada de SOLOMONS et al., 2009.

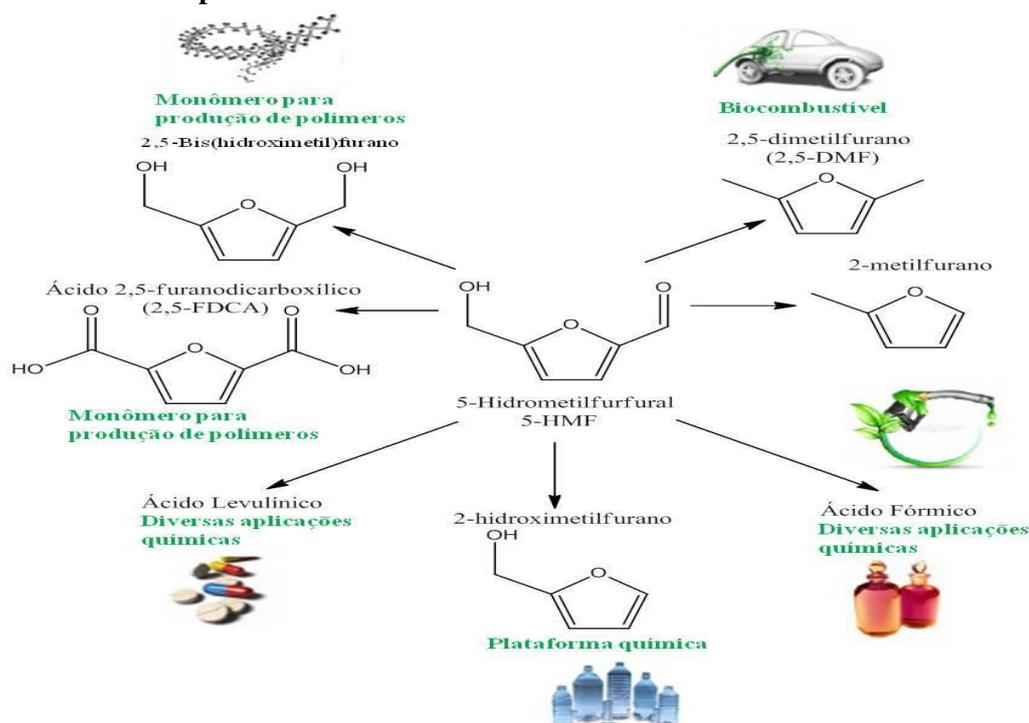
## 2.4 Conversão da biomassa para HMF

O HMF é um dos produtos que pode ser obtido da biomassa, tanto a partir da celulose, como a partir da frutose e glicose, tornando-se uma alternativa promissora para o fornecimento sustentável de outros compostos químicos funcionais, como por exemplo, monômeros para a síntese de polímeros e uma variedade de produtos químicos, solventes ou biocombustíveis. Isso torna o HMF uma matéria-prima de grande importância para obtenção de tais produtos, considerados renováveis, que podem ser usados em substituição aos derivados do petróleo (MENDES, 2012).

A partir do HMF podem ser obtidos derivados (Figura 16), tais como o 2,5-diformilfurano (2,5-DFF), ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), 2,5-bis-hidroxi metilfurano (2,5- BHF) e 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), podem também ser utilizados para a preparação de materiais poliméricos, como poliésteres, poliamidas e poliuretano (MENDES, 2012; SHI et al., 2013).

A síntese de HMF a partir da glicose ou frutose encontra dificuldades típicas, em termos de seletividade e rendimento, daquelas observadas na conversão de açúcares altamente funcionalizados, tornando a produção limitada devido aos altos custos. A taxa de desidratação de glicose é de cerca de 40 vezes menor do que a de frutose, e mais baixa é o rendimento em produtos. Estudos mostram que vários fatores influenciam na conversão dos açúcares para HMF, como por exemplo, a concentração inicial de glicose ou frutose, a acidez da fase aquosa, o tipo de solvente, ocorrência de reações indesejáveis, condições reacionais (tempo e temperatura) e natureza do catalisador (CARATZOULAS E VLACHOS, 2011).

**Figura 16 – Possíveis produtos derivados do HMF.**



Fonte: Adaptada de MENDES, 2012.

Neste contexto, a desidratação da D-glicose e D-frutose para HMF tem sido bastante investigada, seja em presença de água sub ou supercrítica (ASGHARI e YOSHIDA, 2006; JADHAV et al., 2013), solventes orgânicos apróticos (acetona, dimetilsulfóxido (DMSO)) (NAKAMURA e MORIKAWA, 1980; CHHEDA et al., 2007b; BICKER et al., 2003), sistemas bifásicos (água/metilisobutilcetona (MIBK)) (CHHEDA et al., 2007b), líquidos iônicos (LANSALOT-MATRAS e MOREAU, 2003; ZHAO et al., 2007; HU et al., 2009; MOREAU et al., 2006b; ZHOU et al., 2014; LI et al., 2013; CHINNAPPAN et al., 2014), utilizando catalisadores como ácidos orgânicos (oxálico, maleico) (ASGHARI e YOSHIDA, 2006; SHAW et al., 1867), ácidos inorgânicos (sulfúrico, clorídrico e fosfórico) (ASGHARI e YOSHIDA, 2006; SHAW et al., 1867; TUERCKE, et al., 2009), sais (ZHOU et al., 2014; KRUGER et al., 2014) e sólidos ácidos (SHIMIZU et al., 2009; JADHAV et al., 2013). Todos estes estudos têm sido explorados em busca de vantagens e condições favoráveis que possam elevar as taxas de rendimento e seletividade destes carboidratos para HMF.

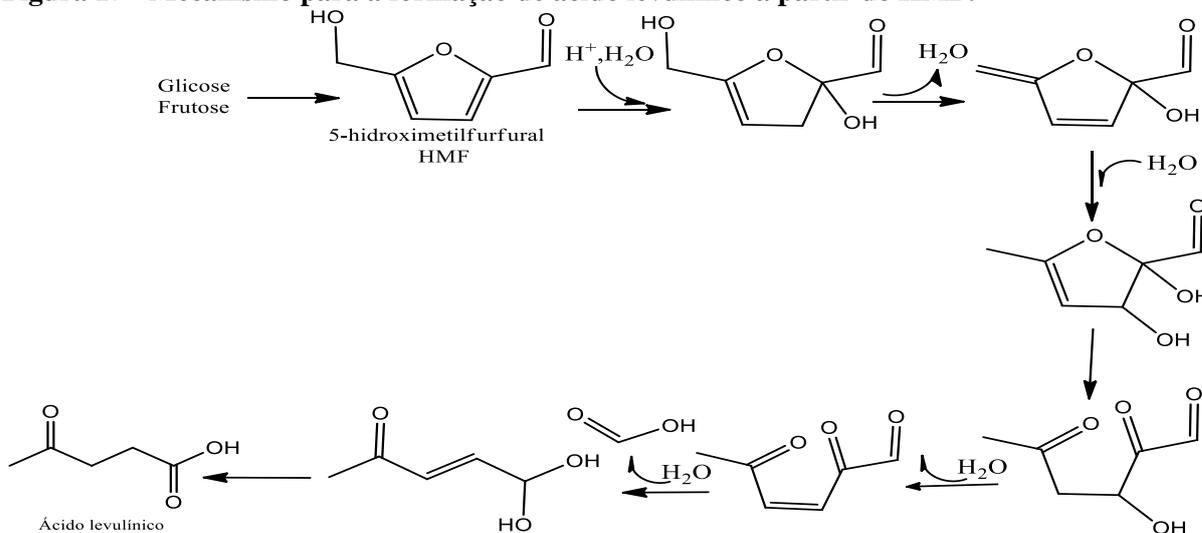
## 2.5 Conversão da Biomassa para Ácido Levulínico e Ácido Fórmico

Ácido levulínico é um composto que contém, em sua estrutura, um grupo cetona e um ácido carboxílico. A presença desses grupos resulta em padrões de reatividade interessantes,

tornando-o facilmente solúvel em água, etanol, éter dietílico, acetona e muitos outros solventes orgânicos (GIRISUTA, 2007).

Esse ácido é obtido, como produto final, a partir de açúcares, conforme mostrado na Figura 17. O substrato é desidratado a HMF, que na sequência passa pelas etapas de reidratação e desidratação, formando ácido levulínico e ácido fórmico. Durante esta reação, grandes quantidades de produtos sólidos (huminas ou alcatrão) também são formadas (HUBER et al., 2006; HUBER et al., 2013).

**Figura 17 - Mecanismo para a formação de ácido levulínico a partir do HMF.**



Fonte: Adaptada de HUBER et al., 2006.

O ácido levulínico pode ser convertido em produtos químicos valiosos, como polímeros, resinas, substâncias aromáticas e aditivos para combustíveis, todos com diversas potencialidades para aplicações industriais (PENG et al., 2010) (Figura 18). Pode-se citar como exemplo, a obtenção de ésteres levulínicos e metil tetrahidrofurano, que podem ser utilizados como combustíveis para motores diesel e aditivos oxigenados para a gasolina. Tais produtos podem ser sintetizados por esterificação (MELERO et al., 2013) e hidrogenação (DELHOMME et al., 2013) do ácido levulínico, respectivamente.

Figura 18 - Derivados potencialmente promissores do ácido levulínico.



Fonte: Adaptada de GIRISUTA et al., 2006b.

O ácido fórmico (HCOOH), que é produzido de forma convencional, em geral, como um subproduto da produção de ácido acético por oxidação em fase líquida de hidrocarbonetos, também é um subproduto da produção de ácido levulínico a partir de celulose. Ele pode ser purificado por destilação e vendido diretamente como um produto químico e é amplamente utilizado como descalcificante, como agente acidulante e no curtimento de couros. Também é empregado na preparação de ésteres orgânicos e na fabricação de medicamentos, tinta, inseticidas e refrigerantes. O ácido fórmico pode também ser utilizado na preparação de catalisadores como também na regeneração de um catalisador metálico envenenado com enxofre (HAYES et. al., 2008).

Uma série de estudos experimentais tem sido relatados sobre a conversão catalítica da biomassa em ácido levulínico. Girisuta et al. realizou vários estudos sobre a conversão da biomassa em HMF, para a produção de ácido levulínico. Seus trabalhos consistem em propor um modelo cinético para a conversão, catalisada por ácido sulfúrico, de HMF (GIRISUTA et al., 2006a), glicose (GIRISUTA et al., 2006b) e celulose (GIRISUTA et al., 2007) em ácido levulínico. Todos estes modelos buscaram as melhores condições para se obter maior rendimento em ácido levulínico. Mais recentemente, GIRISUTA et al., (2013) desenvolveram outro modelo cinético através da hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar em ácido levulínico com o objetivo de determinar as condições ótimas de reação para a sua produção.

ASGHARI e YOSHIDA (2007) também estudaram um modelo cinético na desidratação da frutose a HMF e a reidratação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico em água subcrítica, na presença de HCl como catalisador.

O desempenho catalítico de vários cloretos de metal na conversão de celulose em ácido levulínico, em água, a temperaturas elevadas foi investigada por PENG et al., (2010). Os efeitos

dos parâmetros reacionais sobre o rendimento em ácido levulínico foram também explorados. Os resultados mostraram que os cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, não foram eficazes na conversão da celulose, enquanto os cloretos de metais de transição, especialmente  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuCl}_2$  e um do grupo IIIA ( $\text{AlCl}_3$ ), mostraram maior atividade catalítica, e o maior rendimento obtido em ácido levulínico foi de 67 % (molar) quando foi utilizado o  $\text{CrCl}_3$  como catalisador (PENG et al., 2010).

## 2.6 Conversão da Biomassa para Ácido Lático

O ácido lático (ácido 2-hidróxiopropanóico) é considerado um monômero de grande potencial para conversões químicas, porque contém um grupo carboxil e um grupo hidroxila em sua molécula (LASPRILLA, 2012).

A produção de ácido lático tem uma grande demanda em todo o mundo, devido à sua aplicação em indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis, couro, produtos químicos e como monômero na produção de polímeros biodegradáveis, tais como o ácido polilático (PLA). Esse último, devidos às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de processamento termoplástico é usado na fabricação de sacolas de plásticos biodegradáveis como alternativa às sacolas convencionais. Além disso, possui aplicações na fabricação de embalagens de cosméticos, alimentos, produtos agrícolas e materiais descartáveis (BICKER, 2005; LASPRILLA, 2012).

Vários trabalhos têm foco na produção de ácido lático e principalmente o emprego de catalisadores com acidez de Lewis e/ou Brønsted são relatados (RASRENDRA, et al., 2010; RASRENDRA, et al., 2011; HOLM et al., 2010; CLIPPEL et al., 2012; LI, et al., 2011; WEST et al., 2010; PESCARMONA, et al., 2010; JANSSEN et al., 2007; WANG et al., 2013).

Outra alternativa, para a produção de ácido lático, é a conversão direta de carboidratos ou biomassa em água pura, como solvente, em estado sub e supercrítico empregando catalisadores alcalinos. Nessas condições reacionais, vários estudos têm sido realizados na desidratação destes sacarídeos (YAN et al., 2007; YAN et al., 2010; SÁNCHEZ, et al., 2012; KISHIDA et al., 2006; ONDA et al., 2008; ZHANG et al., 2011; CANTERO et al., 2014 ).

Yan et al., (2007) estudaram a conversão da glicose em um reator descontínuo a 300 °C na presença de NaOH e obtiveram um rendimento de ácido lático máximo de 27 % em 60 s de reação (YAN et al., 2007; YAN et al., 2010). Yan et al. (2010) usaram, além de glicose, celulose e amido, em experimentos realizados com variação na temperatura de reação (300 a 400 °C) e tempos de 30 a 180 s com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,32 mol/L) e  $\text{OH}^-$  (0,64 mol/L) como

catalisadores. A maior produção de ácido láctico a partir da celulose foi de 19,2 %, a qual foi obtida na temperatura de reação de 300 °C e tempo de 90 s. O maior rendimento em ácido láctico, a partir de amido foi de 18,7 %, obtido a 300 °C e tempo de 60 s (YAN et al., 2010).

Sánchez et al. (2012) estudaram a produção de ácido láctico a partir de espigas de milho através de tratamento alcalino hidrotérmico. Os resultados experimentais mostraram que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foi o melhor catalisador para converter a celulose em ácido láctico. Os melhores rendimentos foram obtidos a 300 °C nos tempos de 15 e 30 min de reação utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,7 mol/L) como catalisador, os resultados obtidos foram: rendimentos de 44,67 % ( $\pm 1,23$  %) e 44,76 % ( $\pm 2,59$  %) em ácido láctico, respectivamente (Sánchez et al., 2012).

Kishida e colaboradores estudaram a conversão de glicolaldeído, gliceraldeído, acetaldeído e glicose em ácido láctico empregando NaOH como catalisador. O maior rendimento foi a 300 °C com NaOH (0,75 mol/L) a partir do gliceraldeído, condição em que foram obtidos 39,9 % de ácido láctico (KISHIDA et al., 2006).

## 2.7 Conversão da Biomassa para Ácido Acético

O ácido acético é uma importante matéria-prima da química orgânica, e é largamente utilizado no mercado de ácidos orgânicos e acetatos, no processamento de alimentos (acidulante e preparação de ésteres frutíferos), na confecção de tintas, materiais para impressão fotográfica, em compostos adesivos e como ingrediente de lacas especiais para a indústria aeronáutica. Pode-se citar ainda aplicação na produção de anidrido, acrilatos, ácido tereftálico, solventes para sínteses na indústria farmacêutica (AQUINO, 2008), na produção de acetato de cálcio e magnésio que pode ser utilizado como substituto para o descongelante sal de cloreto, os quais não são corrosivos para os automóveis e são biodegradáveis (JIN, 2005). A produção global do ácido acético é em torno de 6,8 milhões toneladas por ano. Aproximadamente 44 % do ácido acético produzido no ano de 2001 foi destinado para a produção de acetato de vinila e seus derivados: poli acetato de vinila (PVA) e álcool polivinílico (AQUINO, 2008).

Mais recentemente, tem sido aplicado no processo de cicatrização de feridas pseudomonal (NAGOBA, 2013) e no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica atuando no processo de deslignificação. Além disso, o ácido acético melhora grandemente a degradação enzimática da celulose (ZHAO, 2014).

O ácido acético pode ser obtido a partir da carbonilação do metanol (AQUINO, 2008), fermentação alcoólica de vinhaça (GOES e ZANGIROLAM, 2005), oxidação do acetaldeído (obtido após oxidação do etanol) (VIEIRA, 2012), sequestro químico de  $\text{CO}_2$  (síntese direta do

ácido acético a partir de CO<sub>2</sub> e metano) (AQUINO, 2008) e mais recentemente, a partir de ácido láctico catalisado por um agente oxidante (CuO) (HUO et al., 2015).

## 2.8 Catalisadores Metálicos

### 2.8.1 Degradação de carboidrato catalisada por metais

A obtenção de insumos químicos, a partir da conversão de materiais presentes na biomassa, pode se constituir numa plataforma química de vital importância. Se esse conjunto de processos e reações for conduzido em presença de catalisadores que não sejam ou não dependam de reagentes corrosivos e que possam ser recuperados ou reutilizados, vários dos requisitos da química “verde” aliada à viabilidade econômica são atendidos. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores alternativos que apresentem alta atividade, mesmo que homogêneos, constitui campo de grande interesse na área.

A degradação de sacarídeos pode ser obtida com água pura em estado sub ou supercrítico (MOK e ANTAL JR.,1992; KABYEMELA et al., 1998; ANTAL JR. e MOK, 1990; SASAKI et al., 2002; QI e XIUYANG, 2007) como solvente, porém, na condição subcrítica, pequenos rendimentos são obtidos. Em condição supercrítica, maiores rendimentos podem ser alcançados, no entanto, são exigidas condições severas de reação, ou seja, temperaturas e pressões superiores ao ponto crítico da água ( $T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_c=22,1\text{ MPa}$  e  $\rho_c=320\text{ kg/m}^3$ ), elevando com isso os custos dos equipamentos, como também uma série de reações indesejadas.

A água pode participar em reações como catalisador ácido/base, pois sofre autodissociação ou como uma espécie que modifica e estabiliza algum estado de transição formado durante a reação. Além disso, a água pode ser o reagente ou produto da reação. A vantagem dos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> provenientes de água é que a adição de ácidos e bases pode ser evitada. Isto significa que a limpeza e o tratamento de equipamentos podem ser mais fáceis e menos dispendiosos (KRUSE E DINJUS, 2007).

Outro tipo de reação que encontra grande interesse, são reações de condensação em presença de água quente comprimida. Nesta situação, a água é o solvente bem como o produto e muitas vezes são consideradas como sendo a fonte de íons H<sup>+</sup> para catálise. Em algumas reações de condensação, a conversão completa é atingida sem a adição de ácido (catalisador), à temperatura subcrítica. Em outros casos, por exemplo, eliminação de água a partir etanol,

propanol, glicerol, frutose, e etc. a adição de um ácido mineral é útil para alcançar rendimentos satisfatórios e uma quantidade menor de subprodutos indesejáveis pela quebra da ligação C-C nas reações (KRUSE E DINJUS, 2007).

A adição de catalisador nestas reações podem melhorar significativamente os resultados, seja em termos de rendimento ou seletividade, e até mesmo a diminuição dos custos e condições de reação. Diante disso, nos últimos anos, os catalisadores utilizados no processo de desidratação de carboidratos vêm sofrendo notável evolução e vários catalisadores alternativos têm sido relatados (MENDES, 2012). Nesse contexto, catalisadores a base de metais tem se mostrado úteis na seletividade a vários produtos de interesse industrial (BICKER et al., 2005; ONDA et al., 2008; CHOUDHARY et al., 2013; YANG et al., 2015).

Bicker et al., (2005) investigou a influência de sulfatos de íons metálicos (Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II)), em reações de açúcares tais como sacarose, glicose, frutose, manose, sorbose, dihidroxiacetona e piruvaldeído em água subcrítica (T=200 a 360 °C, 25 MPa). Com o emprego do catalisador ZnSO<sub>4</sub> obteve-se rendimentos em ácido láctico quando se usou dihidroxiacetona (86 %), piruvaldeído (75 %) e os demais açúcares (variação entre 40 a 48 %) em condições subcríticas de 300 °C e 25 MPa.

Onda et al., (2008) estudou a conversão catalítica de monossacarídeos (glicose, frutose, manose, galactose e xilose), em ácido láctico e ácido glucônico em meio alcalino, utilizando catalisadores metálicos (Ru, Cu, Ag, Pd, Pt) suportados. Dentre os catalisadores utilizados, o Pt/C levou aos melhores rendimentos em ácido láctico (cerca de 45 %) e ácido glucônico (cerca de 45 %) a partir da glicose sob fluxo de ar.

Choudhary et al., (2013) estudaram a produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose através da catálise bifuncional, na qual se utiliza um catalisador ácido de Lewis (CrCl<sub>3</sub>) juntamente com um catalisador ácido de Brønsted (HCl) em meio aquoso. O CrCl<sub>3</sub> se mostrou um catalisador ativo na isomerização da glicose em frutose e o HCl foi ativo nas reações de desidratação e reidratação. Com a combinação dos catalisadores (CrCl<sub>3</sub> e HCl) atingiu-se rendimentos de 59 % em HMF em um sistema bifásico a temperaturas moderadas.

Rasrendra et al., (2010) investigaram o desempenho catalítico de vários sais inorgânicos na conversão da glicose em água. Os cloretos e sulfatos de Cr(III) e Al(III) praticamente converteram completamente a glicose a 140 °C durante 6 h, mas o rendimento em ácido láctico não foi superior a 20 % (RASRENDRA, et al., 2010). Mais tarde, o mesmo grupo empregou catalisadores homogêneos, sob a forma de sais de metal para a conversão de trioses, tais como a dihidroxiacetona e gliceraldeído, em ácido láctico em água. Os sais de Al(III) foram identificados com os maiores rendimentos em ácido láctico (> 90 % em mol), obtidos a 140 °C

e um tempo de reação de 90 min. Um modelo cinético foi desenvolvido para a conversão de dihidroxiacetona em ácido láctico com piruvaldeído como o intermediário. Previsões do modelo, apoiados por experimentos, indicaram que um rendimento em ácido láctico é favorecido em soluções diluídas de dihidroxiacetona (0,1 mol/L) em temperaturas elevadas (180 °C) e tempos de reação menores que 10 min (RASRENDRA, et al., 2011).

Wang e colaboradores observaram que a celulose pode ser convertida diretamente em ácido láctico, em água quente, com a simples adição de cátions metálicos (Pb(II)). Rendimento em ácido láctico (68 %) foi obtido na presença de Pb (II) (7 mmol/L) em água, na conversão da celulose, que foi previamente triturada, a 190 °C durante 4 horas de reação (WANG et al., 2013).

### **2.8.2 Degradação de carboidratos catalisada por catalisadores a base de Sn(IV)**

O emprego dos catalisadores ácidos de Lewis a base de Sn(IV) vêm sendo ampliado em estudos de processos de conversão de celulose (SANTOS et al., 2013) e outros carboidratos de menor peso molecular como hexoses (HU, S. et al., 2009; LEW et al., 2012a), pentoses (SUZUKI et al., 2011) e trioses (LI et al., 2011; CLIPPEL et al., 2012). Tais catalisadores demonstram ser altamente ativos e seletivos, alcançando altas conversões e rendimento para os produtos desejados, ao passo que mostraram ser sistemas particularmente adequados para esta aplicação.

Os óxidos de Al, Ga e Sn suportado em MCM-41 (material mesoporoso) foram estudados como catalisadores para a conversão de dihidroxiacetona em lactato de etila em meio alcoólico. Elevada seletividade para o lactato foi obtida com o óxido de gálio e com o material mesoporoso Sn-MCM-41. O catalisador Sn-MCM-41 foi ativo, o qual teve conversão completa depois de 6 h de reação. O excelente desempenho catalítico de Sn-MCM-41 é atribuído a uma combinação de fortes sítios ácidos de Lewis e fracos sítios ácidos de Brønsted (LI et al., 2011).

Clippel e colaboradores também estudaram a conversão de mono e dissacarídeos (glicose, frutose e sacarose), como também trioses (dihidroxiacetona) a lactato de alquila e ácido láctico, utilizando catalisadores bifuncionais contendo carbono-sílica, em metanol. Um destes catalisadores foi uma sílica mesoporosa (MCM-41), preenchida com uma rede de carbono poliaromático semelhante ao grafite, que contém tanto sítios ácidos fracos de Lewis como de Brønsted. A acidez de Lewis é proporcionada por inserção de Sn(IV) (Sn-Si-MCM-41), enquanto que a fraca acidez de Brønsted é originada nos grupos funcionais que contém o oxigênio na parte do carbono. O teor de grupos ácidos de Brønsted foi variado alterando a

quantidade de carbono, a temperatura de pirólise e o procedimento pós-tratamento. Neste caso, o ajuste de ambas as funcionalidades catalíticas, de forma independente, foi crucial para acelerar a taxa de reação de trioses para lactato. Com estes sistemas catalíticos, atingiu-se conversão de 100 % de dihidroxiacetona a lactato de alquila com 100 % de seletividade em 6 h de reação, pressão de 1 atm de N<sub>2</sub> e temperatura de 90 °C. Quando o substrato foi à sacarose o rendimento máximo em lactato de metila foi de 45 %. Com o emprego da frutose, o maior rendimento foi 35 %, num tempo reacional de 20 h, a 155 °C de temperatura (CLIPPELet al., 2012).

O SnCl<sub>4</sub> em líquido iônico ([EMim]BF<sub>4</sub> – tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazol), foi usado para a conversão de glicose, frutose, inulina, celobiose e amido em 5-HMF. O processo foi bastante eficiente, com maiores conversões quando a matéria-prima empregada foi a glicose (HU, S. et al., 2009).

Os catalisadores ácidos de Lewis (Ti-, Sn- e Zr-Beta), ácidos de Brønsted (H-Al-Beta) e não ácidos (Si-Beta) foram investigados na conversão de mono e dissacarídeos a lactato de metila, dissolvidos em metanol a 160 °C. O catalisador Sn-Beta tem a mais forte acidez de Lewis, o que pode explicar a sua maior seletividade com sacarose como substrato, atingindo rendimento de 68 % em lactato de metila (HOLM et al., 2010).

A zeólita Sn-Beta também é aplicada em processos de isomerização de sacarídeos. Moliner et al., (2010) aplicou uma série de catalisadores (HCl (pH=2), Sn-Beta, Sn-Beta/HCl (pH =2), Ti-Beta, SnO<sub>2</sub> e SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) na isomerização de glicose em frutose. Dentre estes catalisadores, o Sn-Beta foi o mais eficiente na isomerização da glicose, em solução aquosa, com alta atividade e seletividade. Os rendimentos de produto foi aproximadamente 46 % de glicose, 31 % de frutose e 9 % de manose, após 30 e 12 min de reação a 110 e 140 °C, respectivamente.

Zeólitas do tipo Sn-MFI e Sn-BEA também foram aplicadas no processo de isomerização de dihidroxiacetona, xilose e glicose para ácido lático, xilulose e frutose, respectivamente, em água. O catalisador Sn-BEA foi mais ativo que Sn-MFI para glicose, enquanto ambos catalisadores foram capazes de isomerizar dihidroxiacetona e xilose. Os rendimentos em ácido lático, xilulose e frutose usando Sn-BEA foram de 54, 24 e 34 %, respectivamente, a conversão de 93, 81 e 65 %, respectivamente, depois de 210 min de reação a 90 °C. Usando Sn-IMF, os rendimentos foram de 65, 19 e 4 %, respectivamente. A conversão foi de 98, 40 e 9 %, respectivamente. A maior atividade do Sn-BEA para os três açúcares está associada ao tamanho dos poros, tamanho de substrato e área superficial do catalisador (LEW et al., 2012a).

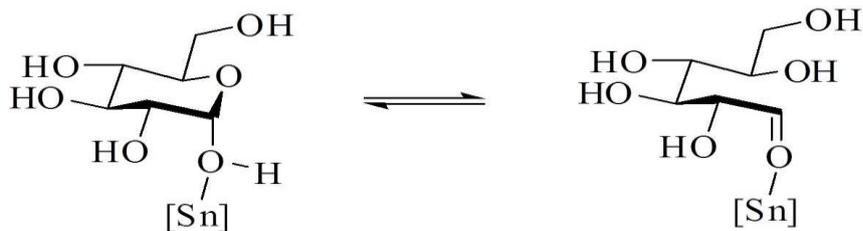
Vários óxidos metálicos sulfatados ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HfO}_2$ ) foram testados como catalisadores sólidos ácidos para a desidratação de xilose em furfural em condições brandas em solução de água e tolueno. O óxido de estanho sulfatado apresentou maior atividade catalítica do que os demais óxidos, com conversão e rendimento de 57,3 e 26,6 %, respectivamente. Este mesmo catalisador foi reutilizado por mais três vezes e ainda obteve resultados promissores até a quarta reutilização (conversão de 43,8 % e rendimento de 17,4 %) (SUZUKI et al., 2011).

A conversão hidrotérmica de celulose foi investigada na presença de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  como catalisadores. Neste estudo, o efeito da conversão da celulose com o catalisador  $\text{ZnO}$  foi mais notável a 300 °C, o catalisador  $\text{SnO}_2$  mostrou-se eficaz para a conversão de celulose nas temperaturas de 400 e 500 °C (SINAG et al., 2011).

Nosso grupo de pesquisa (SANTOS et al., 2013) avaliou a utilização de uma série de catalisadores organometálicos a base de  $\text{Sn(IV)}$  (ácido butilestanóico (BTA), óxido de dibutil estanho (DBTO) e dibutildilaurato de estanho (DBTDL)) na hidrólise de celulose em comparação com dois sistemas tradicionalmente empregados neste tipos de estudo: na presença de catalisador ácido sulfúrico e sem o uso de catalisadores. O estudo foi realizado nas temperaturas de 150 e 190 °C em tempos reacionais de 1, 2, 4 e 8 h. Os resultados foram avaliados em termos de solubilização/hidrólise e degradação da celulose, expressos em consumo de celulose (análise gravimétrica) e seletividade. Na temperatura de 150 °C o consumo foi inferior a 14 % e não houve formação significativa de produtos em todos os sistemas estudados. A 190 °C, o consumo de celulose para os sistemas organometálicos foi promissor, porém, inferior ao catalisador ácido de Brønsted. Uma série de produtos foi detectado, no entanto, os complexos catalíticos de  $\text{Sn(IV)}$  foram mais seletivos para a formação de 1,6-anidroglicose e ácido láctico, enquanto as reações sem catalisador e as catalisadas com o ácido foram mais seletivos à glicose e HMF.

Acredita-se que no caso das reações envolvidas nos processos de hidrólise da celulose e nas reações de degradação subsequentes, os catalisadores de  $\text{Sn(IV)}$  que são espécies que contém sítios ácidos de Lewis, sigam um mecanismo de coordenação, no qual o oxigênio da celulose (ou glicose e derivados) interaja com o centro do metal ativando as ligações para as reações subsequentes, como por exemplo hidrólise e degradação (Figura 19).

**Figura 19 - Ativação das espécies oxigenadas via interações do tipo ácido-base de Lewis.**



[Sn] = *óxido de estanho(IV) ou óxido híbrido de estanho(IV)*

Fonte: elaborada pelo autor

Nesse contexto, devido ao amplo leque de aplicações do estanho na catálise química de processos industriais, como por exemplo, em reações de esterificação, transesterificação e policondensação (OTERA et al., 1991; HABIB e MALEK, 1976; BAJAJ et al., 1979; MAYHAN et al., 1977), para obtenção de polímeros e intermediários, em reações para produção de biodiesel (MENDONÇA, 2008; ABREU et al., 2004; FERREIRA et al., 2007), e principalmente, pelo fato do estanho ter elevado seu potencial em termos de atividade e seletividade na hidrólise e degradação de celulose (SANTOS et al., 2013), vislumbrou-se o interesse em utilizar estes complexos em substrato mais simples, como por exemplo, frutose e glicose, a fim de investigar seu comportamento catalítico.

Portanto, a proposta desse trabalho foi de investigar a atividade catalítica dos compostos ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO) e dibutildilaurato de estanho(IV) (DBTDL) em reações de degradação da frutose e da glicose em produtos químicos de interesse industrial, em comparação ao catalisador  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e também sem a presença de catalisador.

# **OBJETIVOS**

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Avaliar a atividade de sistemas catalíticos a base de Sn(IV) na conversão de monossacarídeos como frutose e glicose, visando obter insumos químicos de grande aplicação industrial, como por exemplo, ácido lático e HMF, comparativamente a reações realizadas sem catalisador e em presença de ácido sulfúrico, em termos de conversão, rendimento e seletividade.

#### 3.2 Específicos

- ✚ Selecionar e caracterizar os catalisadores a base de estanho(IV);
- ✚ Realizar reações de conversão de monossacarídeos (frutose e glicose) empregando catalisadores à base de estanho(IV), comparativamente a reações em presença de ácido sulfúrico e sem catalisador;
- ✚ Identificar e quantificar os produtos formados;
- ✚ Avaliar o efeito das condições reacionais (temperatura e tempo) sobre a conversão da frutose e glicose e determinar rendimento e seletividade.

# **METODOLOGIA**

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Reagentes e Solventes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagens em pureza.**

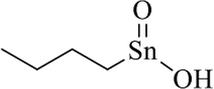
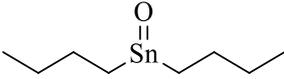
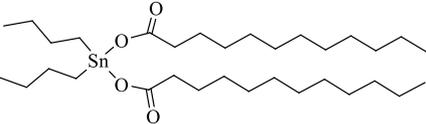
Reagentes	Pureza	Fornecedor
Pirivaldeído	40 % em água	Sigma-Aldrich
D – Frutose	100 %	Vetec
Manose	> 99 %	Vetec
D(+) Glicose anidra P.A ACS	> 99 %	Vetec
Ácido láctico	100 %	Vetec
Ácido acético	> 99 %	Vetec
Gliceraldeído	99 %	Sigma-Aldrich
5(hidroximetil)furfural	98 %	Acros
Ácido levulínico	>98 %	Acros
Ácido Fórmico P.A ACS	>98 %	Vetec
Ácido Sulfúrico P.A ACS	95-99 %	Dinâmica
Dibutildilaurato de estanho(IV)	>95 %, mínimo 18 % Sn	Miracema - Nuodex
Ácido butilestanoico	>95 %, mínimo 55 % Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho	>98 %, mínimo 47 % Sn	Atochem
Óxido de estanho	99,9 %	Sigma-Aldrich
Óxido de estanho nanoestruturado	99,9 %	Sigma-Aldrich
Água Deionizada	-	-

Fonte: elaborada pelo autor

## 4.2 Caracterização dos Complexos Metálicos (Catalisadores)

No âmbito desse estudo investigou-se o processo de conversão da frutose e glicose, sem adição de catalisador e na presença dos catalisadores ácido sulfúrico e dos complexos ácido butilestanoico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO), dibutildilaurato de estanho(IV) (DBTDL), óxido de estanho(IV) ( $\text{SnO}_2$ ) e óxido de estanho(IV) nanoestruturado ( $\text{SnO}_2_{\text{nano}}$ ), apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho.**

Catalisador	Fórmula Química	Nomenclatura	Estrutura Molecular
BTA	$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnO}(\text{OH})$	Ácido butilestanoico	
DBTO	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$	Óxido de dibutil estanho	
DBTDL	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$	Dibutil dilaurato de estanho	
Óxido de estanho(IV)	$\text{SnO}_2$	Óxido de estanho(IV)	$\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$
Óxido de estanho(IV)	$\text{SnO}_2$	Óxido de estanho(IV) nanoestruturado	$\text{O}=\text{Sn}=\text{O}$

Fonte: elaborada pelo autor

Inicialmente, foram realizadas algumas caracterizações dos catalisadores a base de estanho(IV) com o objetivo de analisar algumas características dos mesmos para melhor avaliar seus comportamentos frente as reações de conversão de frutose e glicose.

## **4.2.1 Caracterização dos catalisadores**

Os catalisadores de estanho empregados nesse estudo foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho médio e análises de fisissorção.

### **4.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros de adsorção na região do infravermelho médio, foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier modelo Varian 660-IR usando KBr como agente dispersante. Tal material foi submetido à análise de FTIR através de pastilhas de Kbr.

### **4.2.1.2 Análises de fisissorção**

Foram realizadas análises de fisissorção com o objetivo de obter isotermas de adsorção/dessorção das amostras, área superficial específica, o volume total e diâmetro de poros. Tais parâmetros foram determinados a partir das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas através do instrumento da marca Nova 2200, onde os catalisadores foram previamente ativados à 200 °C sob vácuo durante 4 horas, em seguida foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física de N<sub>2</sub> à -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, baseado nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) de 0,05 a 0,30. O diâmetro e a distribuição de poros foram mensurados pelo método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P<sub>0</sub> igual a 0,95.

### **4.2.1.3 Difração de Raios X**

A técnica de difração de raios-X usada na caracterização das amostras foi o método de pó. Neste método as amostras pulverizadas foram expostas a uma radiação monocromática. O equipamento utilizado foi da Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK  $\alpha$  com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2 $\theta$  de 3 ° a 90 ° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02 °.

## 4.3 Testes Catalíticos

### 4.3.1 Processo de conversão da frutose e glicose

Nas reações foi empregada 0,48 g de frutose ou glicose e 60 mL de água deionizada na presença ou não de catalisador. As reações foram realizadas em diferentes tempos reacionais (5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min) nas temperaturas de 150 e 190 °C. A escolha das temperaturas, bem como dos teores de catalisadores usados neste trabalho, foi baseada no artigo de Santos et al., (2013).

As reações foram realizadas em batelada, num reator de aço inoxidável de 200 mL, acoplado a um manômetro, que permitiu o controle da pressão no interior do reator. O reator foi colocado diretamente sobre um sistema de agitação magnética operando a 1000 rpm e o aquecimento foi realizado por um sistema com controlador de temperatura da marca Novus, o qual controla o tempo e a programação de temperatura.

Ao término do processo, a mistura foi filtrada em papel de filtro, para separação do catalisador e possíveis materiais insolúveis formados. A mistura líquida (volume final de 70 mL) foi analisada em HPLC para determinação dos produtos formados.

### 4.3.2 Caracterização e quantificação dos produtos de reação

A mistura líquida foi submetida à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm (Millipore<sup>TM</sup>), para em seguida ser injetado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RI). O cromatógrafo em questão estava equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 µL, detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi a de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (eluente) foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.L<sup>-1</sup>) com fluxo de 0,70 mL.min<sup>-1</sup>.

Para a quantificação dos produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram preparadas soluções padrão, nas concentrações de 30, 300, 600, 900, 1200 e 1500 ppm, de cada composto, para construção das curvas de calibração e detecção do tempo de

retenção (foram injetados soluções contendo glicose, frutose, manose, piruvadeído, gliceraldeído, HMF e os ácidos orgânicos: láctico, fórmico, acético e levulínico).

Uma vez determinado o tempo de retenção de cada amostra, então as misturas obtidas após reação foram injetadas e analisadas em corridas de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade.

A conversão da frutose/glicose foi calculada pela razão entre a diferença da concentração de frutose ou glicose inicial menos a concentração de frutose ou da glicose final e a concentração inicial (Equação 1).

$$C(\%) = \left( \frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$C(\%)$  = conversão da frutose ou glicose;

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

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

O rendimento de cada produto identificado foi calculado conforme Equação 2.

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_i}{C_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$R_i(\%)$  = Rendimento do produto i, por exemplo, i=HMF ou outro produto;

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

$C_o$  = concentração inicial da frutose ou glicose.

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 3.

$$S_i(\%) = \left( \frac{C_i}{(C_i + C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4} + C_{i5})} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$S_i(\%)$  = Seletividade do produto i, por exemplo, i = HMF ou outro produto;

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

### 4.3.3 Análises de teor de carbono total (TOC)

O teor de carbono total foi determinado num aparelho TOC – V CPH (Shimadzu). Cada amostra foi introduzida através do capilar, o qual inicialmente foi succionada um determinado volume, para garantir uma lavagem correta no interior do aparelho, evitando assim interferência da amostra anterior. O segundo volume succionado, foi levado até uma câmara onde foi calcinada a 650 °C, sendo a quantidade de dióxido de carbono liberada pelo aparelho, relaciona com o teor de carbono orgânico e ou inorgânico através de curvas calibração. O aparelho determina o teor de carbono total (orgânico e inorgânico) e o teor de carbono inorgânico.

O teor de carbono orgânico total foi determinado pela subtração do carbono inorgânico do carbono total (ou seja: TOC = Carbono total - carbono inorgânico)

O percentual de produtos solúveis ( $P_{TOC}(\text{solúveis})$ ), foi calculado pela razão entre os valores do TOC obtidos das amostras após reação ( $TOC_{\text{reação}}$ ) e o TOC de uma solução padrão ( $TOC_{\text{amostra padrão}}$ ), ou seja, amostra antes da reação, vezes 100, conforme Equação 4.

$$P_{TOC}(\text{solúveis})(\%) = \left( \frac{TOC_{\text{reação}}}{TOC_{\text{amostrapadrão}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

O percentual de insolúveis ( $C_{TOC}(\text{insolúveis})$ ) foi calculado através da Equação 5.

$$P_{TOC}(\text{insolúveis})(\%) = (100 - C_{TOC}(\text{solúveis})) \quad (5)$$

## 4.4 Caracterização do material sólido formado após reação

Foram realizadas reações de hidrólise com os catalisadores BTA, DBTO e DBTDL, por um período de 30 e 240 min para os catalisadores BTA e DBTO, e 240 min para o DBTDL, na temperatura de 190 °C. Ao término da reação, o material sólido, oriundo das reações com os catalisadores BTA e DBTO foi filtrado e em seguida foi seco em estufa a 90 °C sob vácuo por 24 horas. No caso do catalisador DBTDL embora seja um material líquido, mas não miscível com água, após um processo de centrifugação foi recolhido com um auxílio de uma pipeta, depois de separado também foi seco em estufa, não sob vácuo. Após a secagem, estes materiais foram submetidos a análises de DRX e FTIR, conforme metodologia já descrita.

No processo de filtração da mistura reacional proveniente das reações de conversão da frutose ou glicose foi recuperado um material sólido, formado durante o processo reacional. Alguns foram selecionados e submetidos análises de MEV e EDX conforme descrição a seguir.

#### **4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura**

Os materiais sólidos foram observados em Microscópio Eletrônico de Varredura TM-3000 (Hitachi High Technologies, Japão). As condições experimentais foram estabelecidas com aceleração de Voltagem no estado Analy e os materiais sólidos não sofreram tratamento prévio. As imagens mais representativas nos aumentos 1000x e 2000x foram ilustradas sem nenhum tratamento estatístico.

#### **4.4.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)**

O conteúdo das amostras (material sólido) foi determinado pela Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX), através do Microscópio Eletrônico de Varredura (TM-3000, Hitachi High Technologies, Japão) equipado com o programa SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis for Hitachi TM3000 Table Top Mycrosopic (Oxford Instruments,USA). A análise foi realizada sobre as superfícies do material sólido após os procedimentos experimentais, para determinar os níveis elementares (%) de estanho (Sn), carbono (C) e oxigênio (O). Foram especificados três ou quatro pontos aleatórios na imagem capturada na porção central de cada material, na ampliação nominal de 1000x.

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos Catalisadores

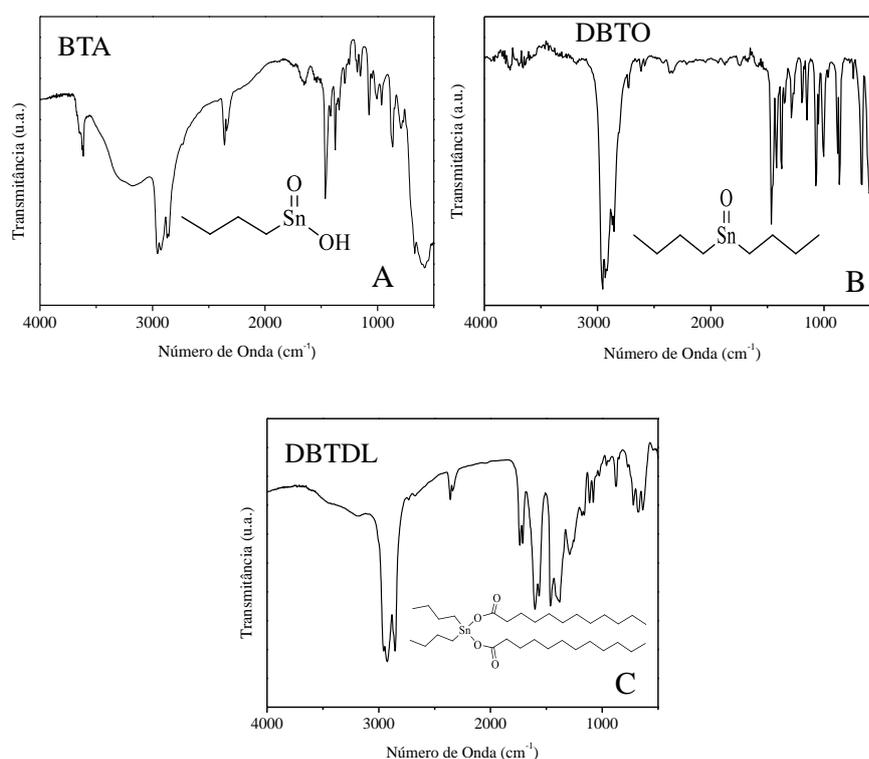
Os compostos a base de Sn (IV) empregados como catalisadores neste trabalho, foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho, análises texturais e difração de raios X. A seguir, serão apresentados os resultados e discussões.

#### 5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Inicialmente, os compostos a base de estanho(IV), utilizados como catalisadores, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio, a fim de confirmar a presença dos principais grupamentos presentes em suas estruturas.

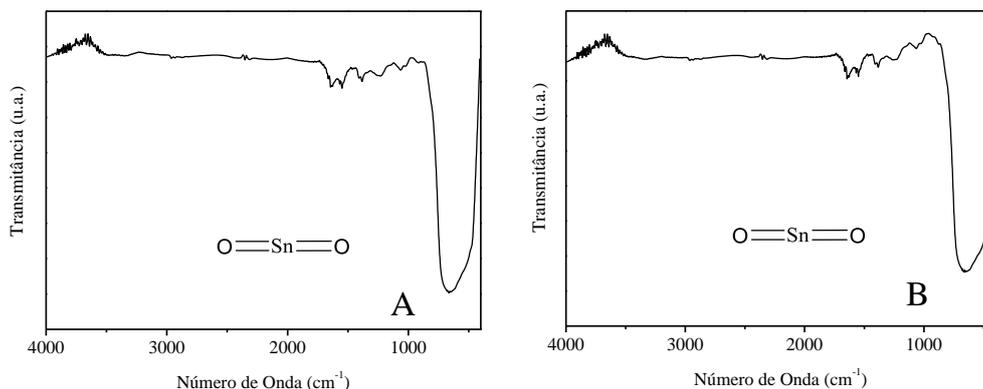
Os espectros de absorção, na região do infravermelho médio, dos complexos BTA, DBTO, DBTDL e dos óxidos de estanho(IV) estão apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

**Figura 20 - Espectro do BTA, DBTO e DBTDL na região do infravermelho médio.**



Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 21 - Espectro do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano na região do infravermelho médio.**



Fonte: elaborada pelo autor

Na Tabela 3 observam-se as principais bandas de vibrações e suas atribuições para os catalisadores exibidos nas Figuras 20 e 21, conforme indicações da literatura (NAKAMOTO, 1997; BARBOSA, 2007).

**Tabela 3– Principais bandas de vibrações observadas para o BTA, DBTO e DBTDL, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano.**

Atribuições	Bandas (cm <sup>-1</sup> )				
	BTA	DBTO	DBTDL	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> _nano
vO-H	3253	-	-	-	-
v <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	2960	2960	2960	-	-
v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	2930	2930	2930	-	-
v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	2870	2870	2870	-	-
v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	2853	2853	2853	-	-
v C=O	-	-	1733	-	-
v C-C	1594	1594	1594	-	-
δ <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	1466	1466	1466	-	-
δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1377	1377	1377	-	-
vC-O	-	1069	1069	-	-
vC-O	-	911	911	-	-
ρ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>	-	719	719	-	-
v <sub>s</sub> O-Sn-O	560	553	-	520	520
v <sub>as</sub> O-Sn-O	-	-	-	610	610

Fonte: elaborada pelo autor

A análise do espectro (Figura 20A) e as atribuições apresentadas na Tabela 3 permitem evidenciar que o BTA possui carbonos primários ( $sp^3$ ) e a presença de ligação OH.

Investigou-se o espectro do DBTO (Figura 20B) comparativamente ao espectro do BTA, e observa-se que devido ao fato do DBTO possuir uma cadeia alquílica a mais e, da mesma forma, coordenada ao estanho, as bandas de vibração referentes à deformação angular aparecem mais intensas, e a ausência da hidroxila, causa o desaparecimento da banda de estiramento O-H.

Analisando o espectro do DBTDL (Figura 20C) observa-se que devido ao fato do DBTDL possuir cadeias alquílicas longas, as bandas de vibração referente à deformação angular assimétrica do  $CH_2$  [ $\delta_{as} CH_2$ ], normalmente observada em cadeias lineares acima de sete carbonos, aparecem no seu espectro a  $719\text{ cm}^{-1}$ .

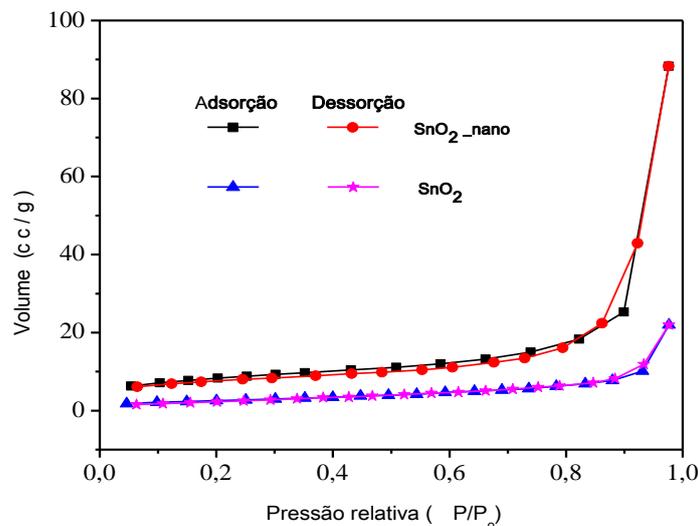
Através dos espectros (Figura 21A e 21B) para amostras de  $SnO_2$  foram observadas bandas de estiramento simétrico e assimétrico referente a presença da ligação Sn-O.

### 5.1.2 Análises de fisissorção

Através das análises de fisissorção foram obtidos as isotermas para os dois óxidos ( $SnO_2$  e  $SnO_2$ \_nano) exibidos na Figura 22. As propriedades texturais (área superficial, diâmetro de poro e volume de poro) estão apresentadas na Tabela 4.

A isoterma de adsorção de  $N_2$  para o catalisador  $SnO_2$  é do tipo III, em que observou-se que para  $P/P_0$  de 0,95 ocorre uma adsorção de  $N_2$ , comportamento intrínseco de materiais não porosos a microporosos. Entretanto, o catalisador  $SnO_2$ \_nano apresentou isoterma do tipo III, porém, com uma leve histerese indicando a presença de alguns mesoporos, segundo a IUPAC (Figura 22).

Figura 22 - Análise de fisissorção para os catalisadores SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2\_nano</sub>.



Fonte: elaborada pelo autor

Nota-se através das análises dos dados (Tabela 4) que o SnO<sub>2</sub> tem menor área superficial bem como menor diâmetro e volume de poro em comparação ao SnO<sub>2\_nano</sub>.

Tabela 4 - Propriedades físicas dos catalisadores: SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2\_nano</sub>.

Catalisadores	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)
SnO <sub>2</sub>	10	36	0,03
SnO <sub>2_nano</sub>	30	93	0,09

Fonte: elaborada pelo autor

## 5.2 Processo de Conversão da Frutose e Glicose: Comparação entre Reações Realizadas na Ausência de Catalisador e em Presença de Ácido Sulfúrico e Caracterização dos Produtos Reacionais

Como já mencionado, nosso grupo de pesquisa estudou a utilização de alguns complexos metálicos a base de Sn(IV) na conversão de celulose e foram obtidos resultados promissores em termos de solubilização/hidrólise/degradação da celulose e seletividade a alguns produtos como 5-HMF, 1,6-anidroglicose e ácidos orgânicos (lático, acético e fórmico) (SANTOS et al., 2013). Devido a tais resultados, e em virtude da complexidade da celulose, despertou-se o interesse em investigar o comportamento catalítico destes complexos metálicos

em substratos mais simples, como por exemplo, frutose e glicose, a fim de verificar o mecanismo de atuação desses catalisadores.

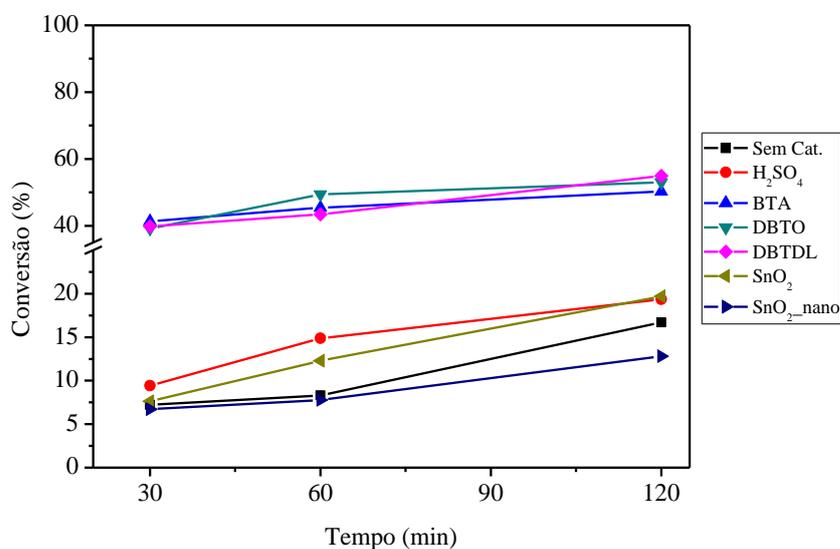
O presente trabalho tem como objetivo explorar a capacidade de catalisadores a base de Sn(IV) na conversão da frutose e glicose em produtos químicos de interesse industrial. Para melhor avaliação do comportamento catalítico destes materiais, foram também realizados experimentos sem catalisador e na presença do catalisador ácido sulfúrico, para fins comparativos. A seguir são apresentados os resultados obtidos nesse estudo.

Inicialmente, foi realizada a conversão da frutose em água na ausência de catalisador, na presença dos catalisadores metálicos e do catalisador ácido sulfúrico. Estudos de conversão de material celulósico e moléculas oriundas desse, em presença de ácido sulfúrico e na ausência de catalisador, já são bastante citados na literatura (SAEMAN, 1945; HELM e YOUNG, 1989; BIENKOWSKI et al., 1987; SAKAKI et al., 1996; KABYEMELA et al., 1997a; KABYEMELA et al., 1997b; KABYEMELA et al., 1997c; KABYEMELA et al., 1999), tais condições (sem catalisador e com o catalisador ácido sulfúrico) foram utilizadas para fins comparativos com os sistemas catalíticos a base de Sn(IV). Os experimentos foram realizadas em temperaturas de 150 e 190 °C em tempos reacionais de 30, 60 e 120 min com iguais quantidades molares dos catalisadores ( $2,65 \times 10^{-5}$  mol), 0,48 g de frutose em 60 mL de água deionizada, conforme descrito na metodologia.

### **5.2.1 Conversão da Frutose e da Glicose**

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados os resultados obtidos para a conversão da frutose, na ausência e na presença dos catalisadores apresentados neste estudo, para as reações conduzidas a 150 e 190 °C, respectivamente, realizadas nos três tempos reacionais.

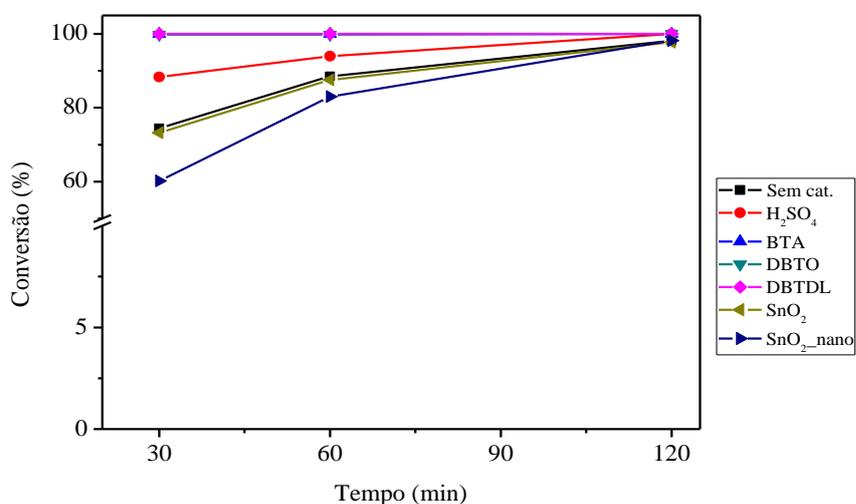
**Figura 23 - Conversão da frutose na ausência e na presença de diversos catalisadores na temperatura de 150 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

Na temperatura de 150 °C (Figura 24), a conversão da frutose nas reações realizadas sem catalisador, com o catalisador ácido sulfúrico e com os dois óxidos de estanho(IV) apresentaram valores muito próximos em todos os tempos de reação. À medida que o tempo aumentou é possível observar um leve aumento da conversão para todos, porém não ultrapassando 20 % de conversão em nenhum caso. Nesse contexto, torna-se difícil estabelecer uma tendência clara entre eles.

**Figura 24 - Conversão da frutose na ausência e na presença de diversos catalisadores na temperatura de 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

Para os catalisadores BTA, DBTO e DBTDL as conversões também são comparáveis entre si, e variaram entre 40 e 55 %, mas foram superiores aos demais sistemas. O tempo também teve influência na conversão, pois a mesma cresceu de acordo com o aumento do tempo reacional.

Na temperatura de 190 °C (Figura 24), para as reações realizadas sem catalisador, a conversão da reação em 30, 60 e 120 min foi de 74,4, 88,5 e 98,1 %, respectivamente. Para o catalisador ácido sulfúrico, a conversão foi superior às reações sem catalisador em todos os tempos reacionais, chegando a 100 % em 120 min de reação. Os óxidos de estanho(IV) ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ \_nano) apresentaram conversões comparáveis entre si e semelhantes a água em todos os tempos de reação, atingindo o máximo de 98 % para ambos sistemas em 120 min. No caso dos catalisadores BTA, DBTO e DBTDL a conversão foi total em todos os tempos reacionais, tornando-os superiores, em termos de atividade na conversão, aos demais sistemas catalíticos aqui apresentados.

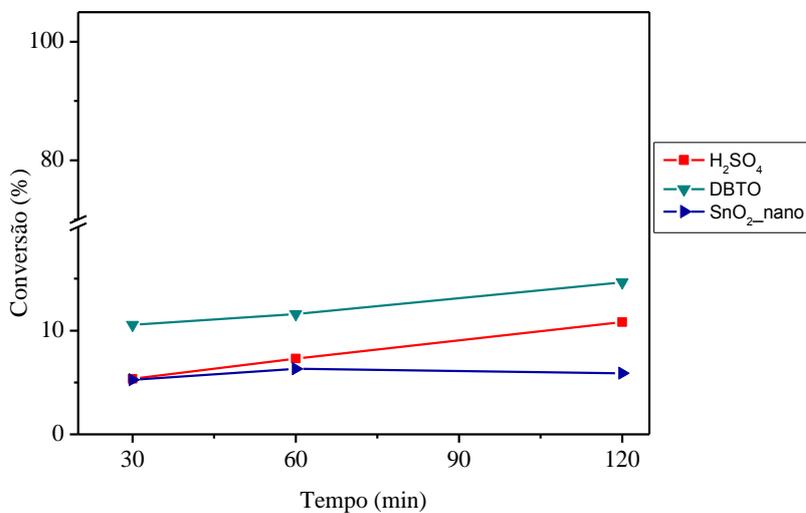
Fazendo um comparativo entre as duas temperaturas estudadas no que diz respeito a conversão da frutose (Figuras 23 e 24), fica claro que a temperatura desempenha importante papel. Em 150 °C, as conversões foram inferiores a 55 % para todos os sistemas catalíticos e para os sistemas sem catalisador, enquanto que a 190 °C, as conversões foram acima de 60 % e na maioria dos casos, atingiram conversão total.

Reações de conversão da glicose, do mesmo modo que realizado para a frutose, foram estudadas e avaliados os efeitos da temperatura e tempo reacional, na presença de catalisadores. Foram selecionados alguns sistemas catalíticos testados na desidratação da frutose para serem aplicados em reações de desidratação da glicose nas mesmas condições temperatura com tempos de 30, 60 e 120 min para as reações a 150 °C e 30, 60, 120 e 180 min para a temperatura de 190 °C. Assim, apenas um complexo metálico (DBTO) e um óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ \_nano) foram selecionados para este estudo. O catalisador ácido sulfúrico foi empregado nas duas temperaturas e as reações sem uso do catalisador foram realizadas apenas a 190 °C.

A escolha do DBTO reside no fato de que os três complexos metálicos empregados na conversão da frutose tiveram comportamentos semelhantes, tanto em termos de conversão como em relação ao perfil de produtos formados. O mesmo motivo se aplica para a escolha do catalisador óxido.

Nas Figuras 25 e 26 estão os resultados da conversão da glicose para as temperaturas de 150 e 190 °C, respectivamente.

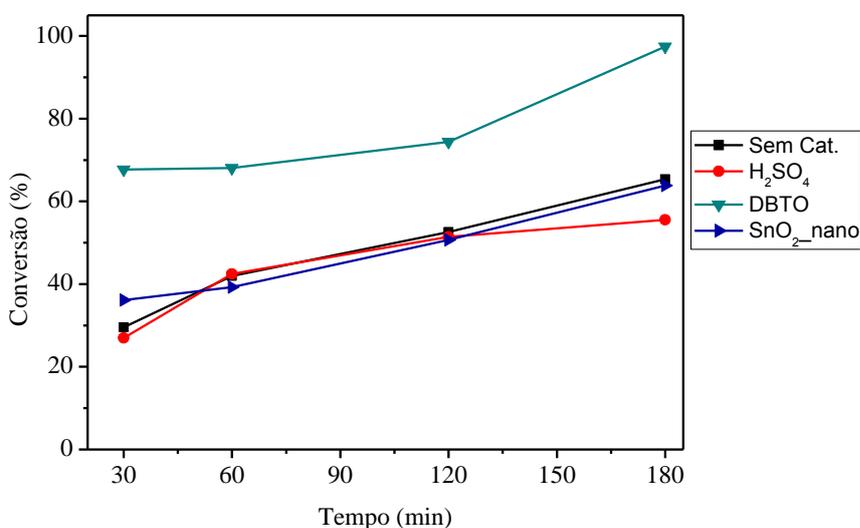
**Figura 25 - Conversão da glicose na presença de diversos catalisadores na temperatura de 150 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

A 150 °C (Figura 25), as reações realizadas em presença do SnO<sub>2</sub>\_nano foram observadas conversões abaixo de 6 % nos três tempos reacionais. No caso do emprego do ácido sulfúrico, foram obtidos resultados semelhantes aos óxidos. Para o catalisador DBTO, foram observadas conversões de 10,5, 11,6 e 14,6 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente, maiores que os outros dois sistemas catalíticos.

**Figura 26 - Conversão da glicose na presença de diversos catalisadores na temperatura de 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

Já a 190 °C, como esperado, existe grande efeito da temperatura na conversão da glicose. Nesta temperatura, as reações realizadas sem catalisador e as com o catalisador óxido e ácido sulfúrico apresentaram comportamento semelhantes, com conversões que não ultrapassaram os 65 % em todos os tempos reacionais, portanto, o DBTO resultou em conversões superiores, de 68, 68, 75 e 97 % em 30, 60, 120 e 180 min, respectivamente.

O desempenho dos sistemas catalíticos segue o mesmo comportamento, em termos de ordem de reatividade, observado na conversão da frutose. Entretanto, as conversões nas duas temperaturas estudadas foram significativamente menores para a glicose, porém, em 180 min, com o catalisador DBTO observou-se praticamente conversão total.

Estudos na literatura afirmam que a taxa de desidratação de glicose é cerca de 40 vezes menor do que a da frutose e bem mais baixo são os rendimentos dos produtos (CARATZOULAS E VLACHOS, 2011). Além disso, HU et al., (2009), afirmam que, devido ao alto teor de grupos hidroxila, a glicose tem baixa volatilidade e alta reatividade e só pode ser dissolvida em poucos solventes, tais como água, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Mas quando a água é usada como solvente a conversão da glicose pode ser ineficiente, além de necessitar de tempos maiores de reação (DESPAX, et al., 2013). Catalisadores metálicos em líquidos iônicos vêm ganhando destaque nos processos de conversão da glicose em HMF. Hu e colaboradores usaram SnCl<sub>4</sub> em líquidos iônicos ([EMim]BF<sub>4</sub>), para converter glicose em HMF e tiveram excelentes conversões e um rendimento máximo de 61 %. A eficiência do sistema catalítico é atribuída à sua capacidade de isomerizar glicose em frutose, uma ceto-hexose, mais facilmente desidratada (ESSAYEM et al., 2012a). Resultados semelhantes foram obtidos com o sistema catalítico CrCl<sub>2</sub>/EMIMCl (ZHAO et al., 2007). Muito recentemente, foram usados como catalisadores líquidos iônicos ácidos funcionalizados-SO<sub>3</sub>H em um sistema bifásico como solvente (H<sub>2</sub>O-4-metil-2-pentanona (MIBK)) para desidratar glicose em 5-HMF, a conversão da glicose atingiu 99,3 % e o rendimento foi de 78,5 % (TAO et al., 2014).

É bastante interessante destacar os resultados de catalisadores ácidos metálicos que são geralmente utilizados para a conversão direta de D-glicose em HMF e os quais são conhecidos por prosseguir através de dois passos reacional de desidratação/isomerização (ESSAYEM et al., 2012b). Uma aplicação neste processo, fora do contexto líquido iônico, foi de Despax et al. (2013) que estudou uma série de catalisadores sólidos básicos heterogêneos em uma mistura de solventes orgânicos (DMSO/propilenoglicol/água). Foi observada uma seletividade de 72 %

em frutose e conversão de 68 % de glicose, com o catalisador  $\text{NaAlO}_2$ , conforme já mencionado na revisão bibliográfica.

Na Figura 26 (conversão da glicose a 190 °C) é possível observar que o complexo metálico (DBTO), apresentou maior conversão dentre os sistemas estudados, o que corrobora com a literatura acima citada, ressaltando que o solvente usado foi à água.

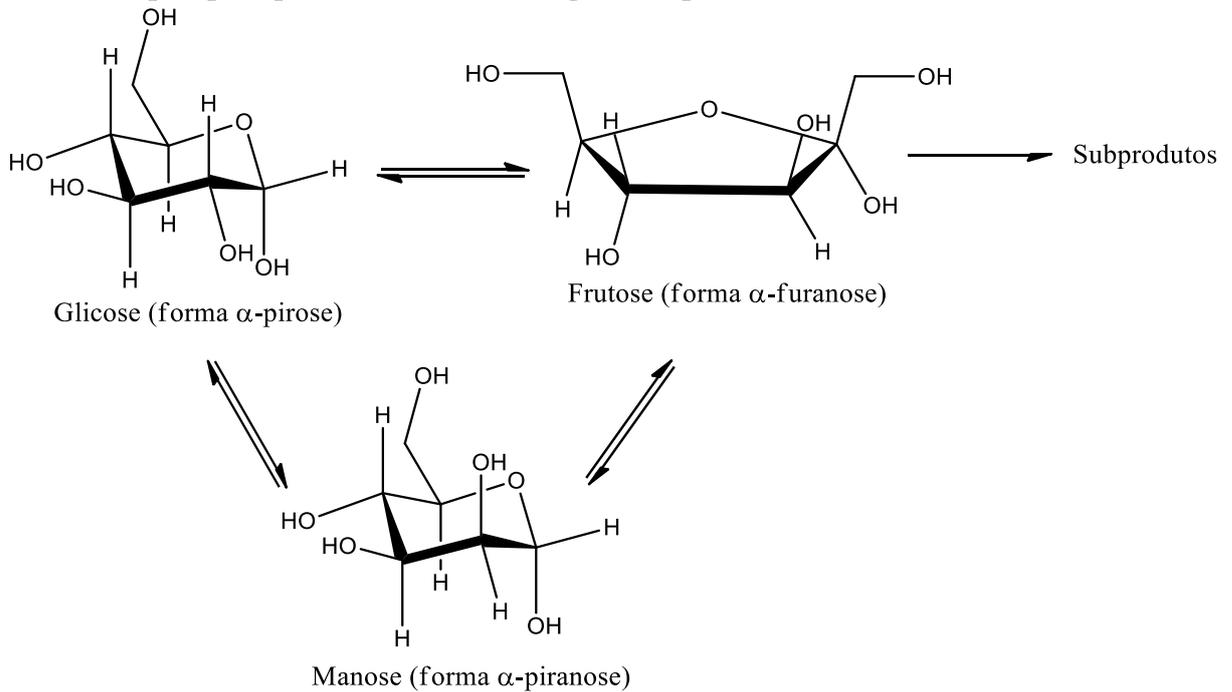
### **5.3 Produtos Formados no Processo de Degradação da Frutose e Glicose**

A frutose e a glicose são consideradas alternativas promissoras e renováveis que podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de produtos químicos com uma versátil plataforma, tais como 5-HMF, ácido láctico, ácido levulínico, furfural, entre outros, conforme já foi abordado na revisão bibliográfica deste estudo. Estes produtos são obtidos através de reações de desidratação e/ou hidratação, que podem ser catalisadas ou não. Porém, diversos tipos de catalisadores podem promover diferentes etapas de desidratação e/ou reidratação para tais produtos químicos, ocorrendo também reações de polimerização que levam à formação de materiais solúveis e huminas insolúveis, os quais são considerados produtos indesejados ao processo (HU, X. et al., 2011; GIRISUTA, 2007).

No âmbito deste estudo, os diversos sistemas catalíticos direcionaram a frutose e glicose para diferentes rotas de formação dos produtos. A seguir, será apresentada uma breve introdução sobre tais rotas reacionais, a partir da frutose ou glicose. Para facilitar as discussões dos resultados, em termos de produtos formados neste trabalho, tais dados estão divididos de acordo com seu caminho (rota) de formação.

Inicialmente, a glicose pode se isomerizar a frutose e a manose, e/ou a frutose pode se isomerizar a glicose e manose (Figura 27) (MOLINER et al., 2010; LEW et al., 2012a; LEW et al., 2012b). Neste caso, não descartamos a possibilidade da formação destes dois produtos no meio reacional. Esta transformação explica a detecção de glicose como um subproduto da conversão de frutose e vice-versa. Essa via, para fins desse estudo será denominada Rota 01.

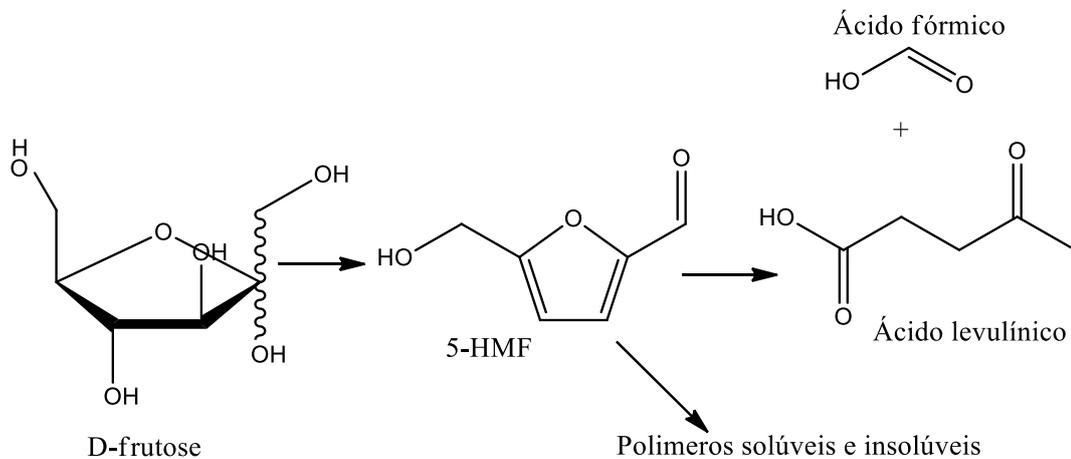
**Figura 27 - Rota 01 - Representação esquemática da reação de isomerização de glicose, caminhos catalisados por quaisquer catalisadores biológicos ou químicos.**



Fonte: adaptada de MOLINER et al., 2010.

A Figura 28 ilustra a via de desidratação da frutose a HMF e, conseqüentemente, a reidratação do HMF aos ácidos levulínico e fórmico. Além da formação de HMF, prevê-se a formação de outros produtos, tais como materiais poliméricos solúveis ou insolúveis (huminas) (MOLLER et al., 2012). Essa via, para fins desse estudo será denominada Rota 02.

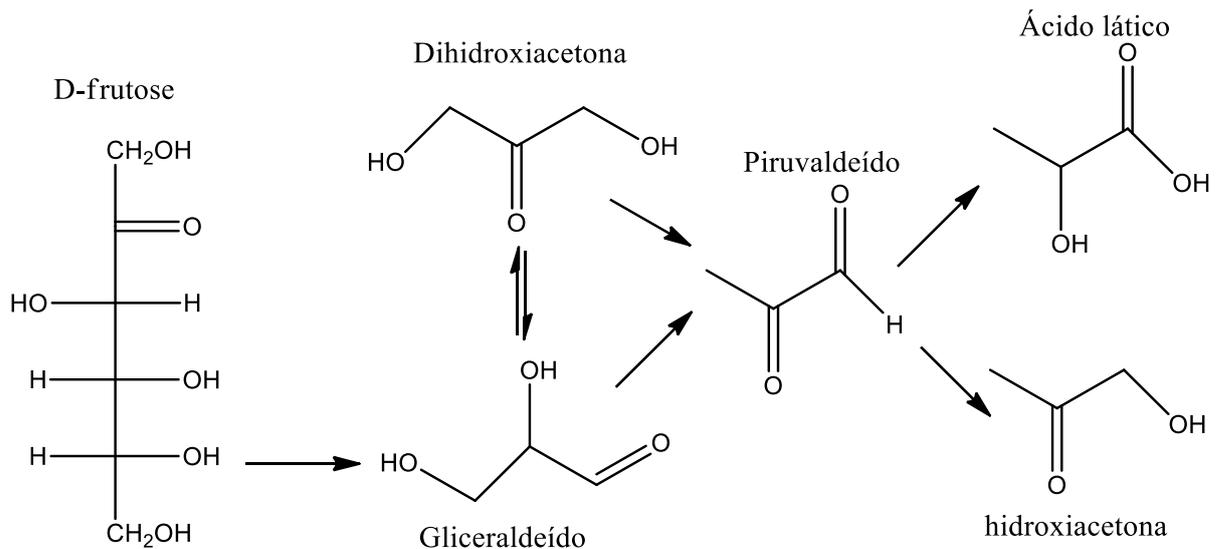
**Figura 28 - Rota 02 - Via de reação, formação e decomposição de 5-HMF.**



Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012.

Outra via (denominada aqui de Rota 03) pela qual a frutose pode sofrer transformações é aquela em que, primeiramente, a mesma sofre decomposição a gliceraldeído (isômero da dihidroxiacetona) (Figura 29). Ambos os compostos (gliceraldeído e dihidroxiacetona) podem ser desidratados para se obter piruvaldeído. Além disso, o piruvaldeído pode ser desidratado a ácido láctico ou reduzido a hidroxiacetona (acetol) (MOLLER et al., 2012).

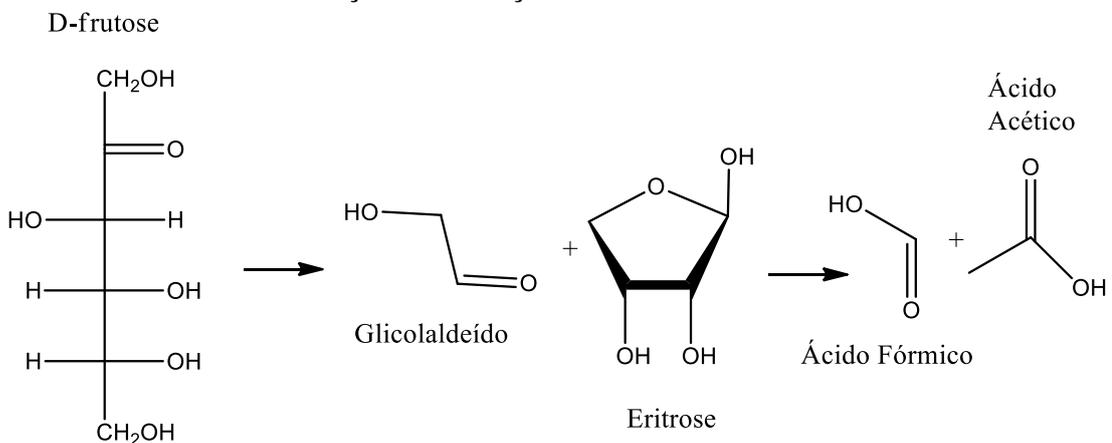
**Figura 29 - Rota 03 - Via de reação proposta de formação de dihidroxiacetona, ácido láctico e hidroxiacetona.**



Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012.

Outro caminho de reação (Rota 04) é mostrado na Figura 30. A frutose é clivada via reação retro-aldol em glicolaldeído e eritrose, que novamente é clivada em ácido fórmico e acético (MOLLER et al., 2012).

**Figura 30 - Rota 04 - Via de reação de formação de ácido acético e ácido fórmico.**



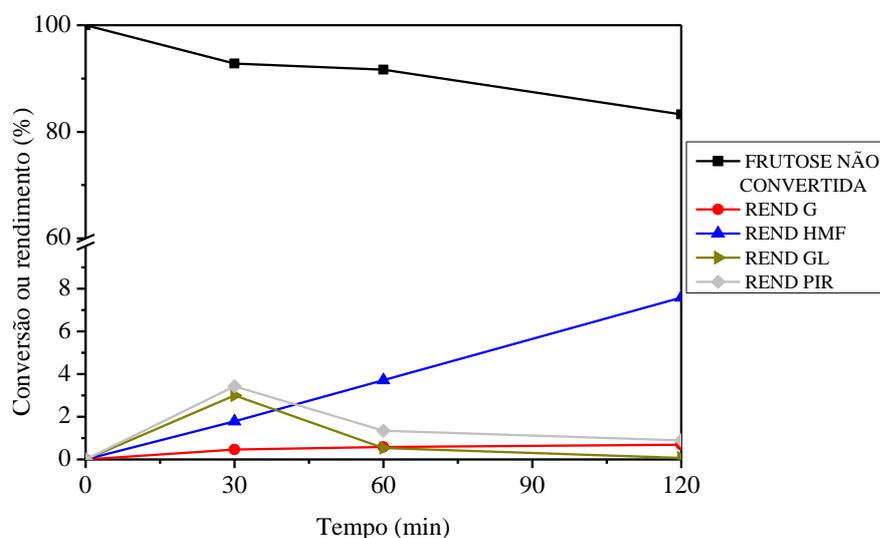
Fonte: Adaptada de MOLLER et al., 2012.

### 5.3.1 Produtos formados no processo de degradação da frutose a 150 °C

Os produtos detectados a partir da degradação da frutose nas condições reacionais aqui empregadas foram: ácido acético (AA), ácido fórmico (AF), ácido láctico (AL), gliceraldeído (GL), piruvaldeído (PIR), 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), glicose (G) (produto de isomerização da frutose), ácido levulínico (ALE) e furfural (FUR). Para esse último, apenas pequenas quantidades (em nível de traço) foram detectadas em algumas reações quando o catalisador foi o ácido sulfúrico. A seguir, serão apresentados os resultados em termos do percentual de produtos presentes no meio reacional, para cada sistema catalítico testado.

Nas Figuras 31 e 32 são apresentados tais resultados, para as reações realizadas sem catalisador a 150 °C.

**Figura 31 - Produtos detectados na reação a 150 °C e na ausência de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

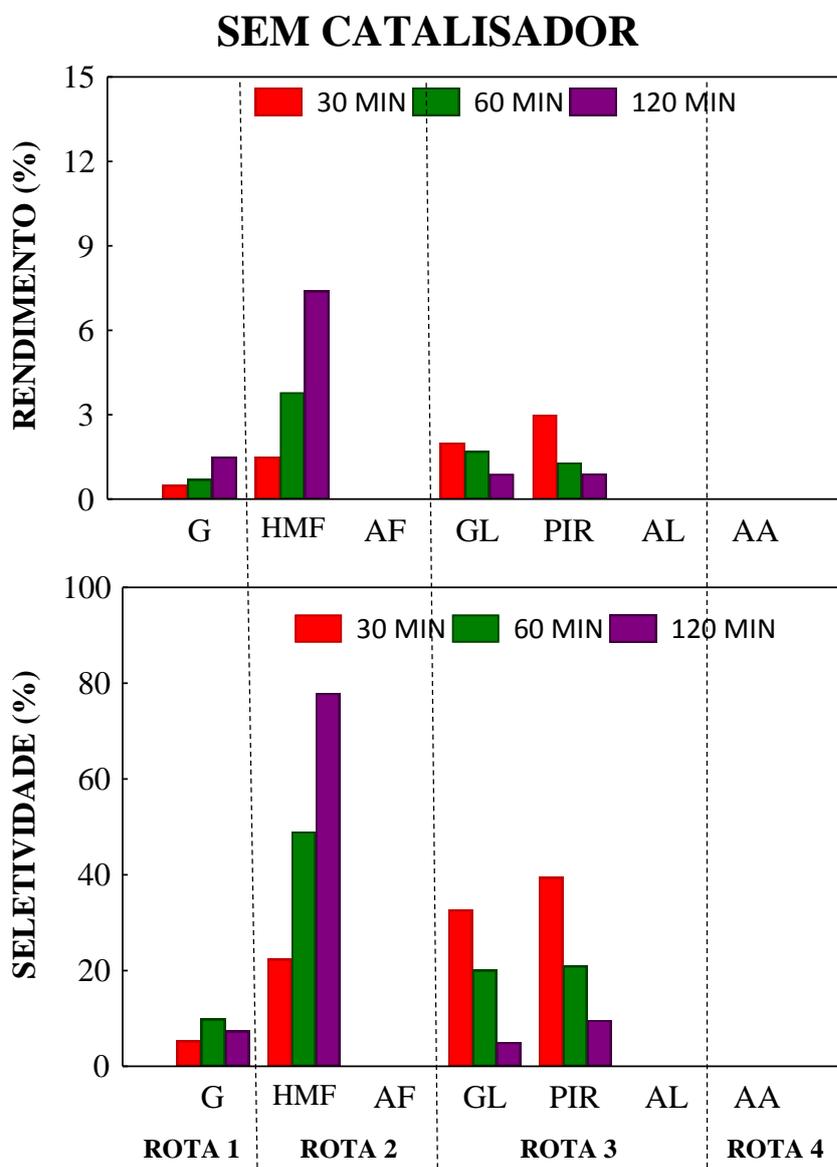


Fonte: elaborada pelo autor

Na temperatura de 150 °C, conforme já foi mostrado nas seções anteriores (Figuras 23 e 24), baixas conversões foram observadas, tanto para frutose como para glicose com o emprego dos sistemas catalíticos, e conseqüentemente os rendimentos em produtos também apresentaram a mesma tendência. Conforme se observa nas Figuras 31 e 32, quando não se empregou catalisador em 30 e 60 min praticamente nenhuma frutose foi convertida. Os rendimentos em HMF foram 1,5, 3,8 e 7,4 % e a seletividades de 22,4, 49,0, 77,9 % em 30, 60

e 120 min, respectivamente. À medida que o tempo aumentou, tanto o rendimento como a seletividade do HMF aumentaram enquanto que o gliceraldeído e o piruvaleído diminuíram.

**Figura 32 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, na ausência de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

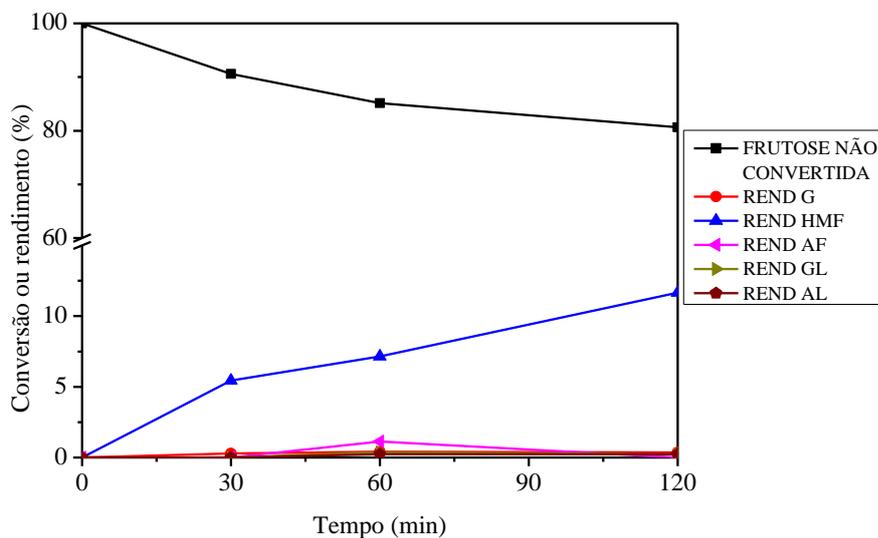


Fonte: elaborada pelo autor

É possível observar que também houve a formação de pequenas quantidades de glicose, com seletividades menores que 10 % em todos os tempos (produto da rota 01). Nenhum traço de ácido levulínico e ácido fórmico foram detectados (produtos de degradação do HMF pela rota 02). Apesar dos rendimentos em gliceraldeído e piruvaleído terem diminuído à medida que o tempo aumentou, não houve formação de ácido láctico, produto previsto pela rota 03, nem do ácido acético (produto da rota 04).

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentados os produtos da conversão da frutose em presença do catalisador ácido sulfúrico, na temperatura de 150 °C.

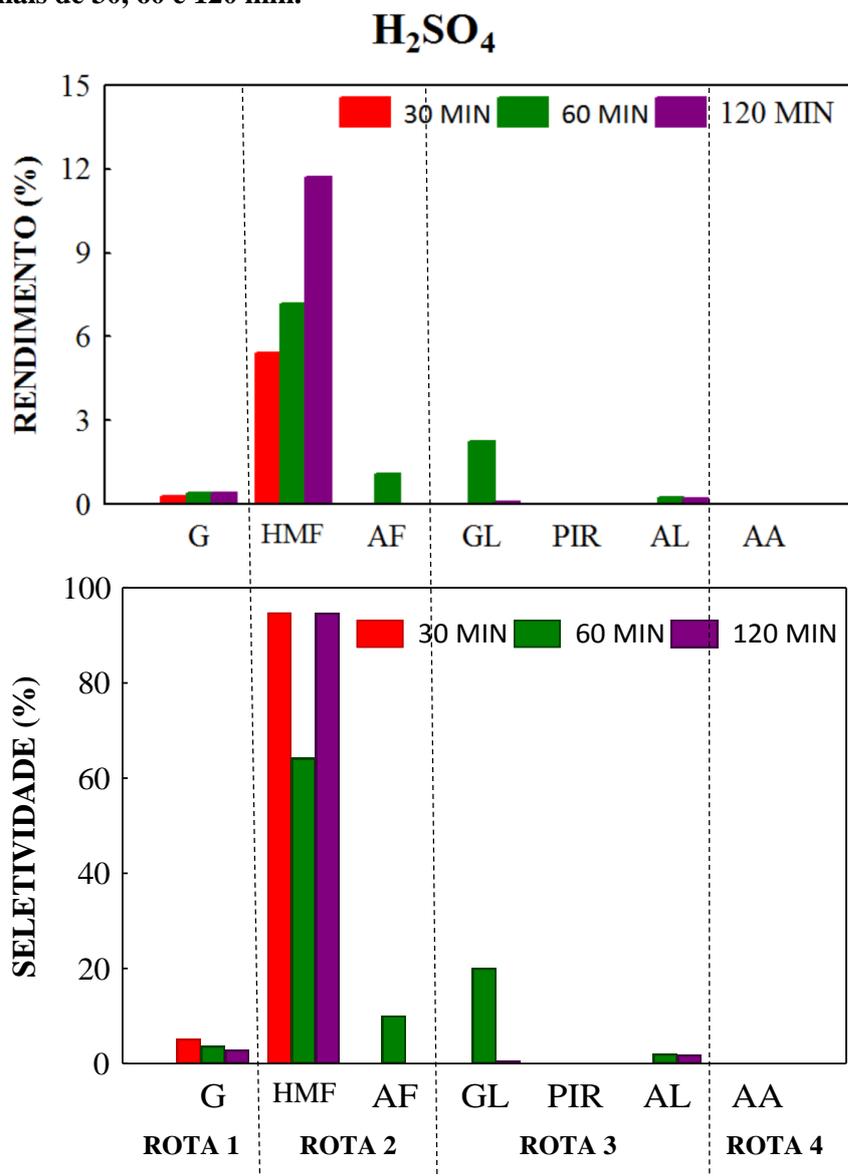
**Figura 33 - Produtos detectados na reação a 150 °C e em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

É possível observar (Figura 33) que, nessa temperatura, observa-se baixa conversão da frutose e baixos rendimentos em produtos, pois nos primeiros 30 min a frutose convertida foi de 10 %, atingindo o valor máximo de 20 %, em 120 min de reação. Da mesma forma que a conversão aumentou com o aumento do tempo, o rendimento em HMF também aumentou, porém não ultrapassou 12 % nos três tempos (Figura 34), já a seletividade foi 77,2, 57,4 e 94,4 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente. Em 1 hora de reação a seletividade do HMF foi mínima, porém houve maior formação de G, GL e PIR, que praticamente não foram detectados em 120 min, o que elevou a seletividade do HMF para mais de 90 % neste tempo.

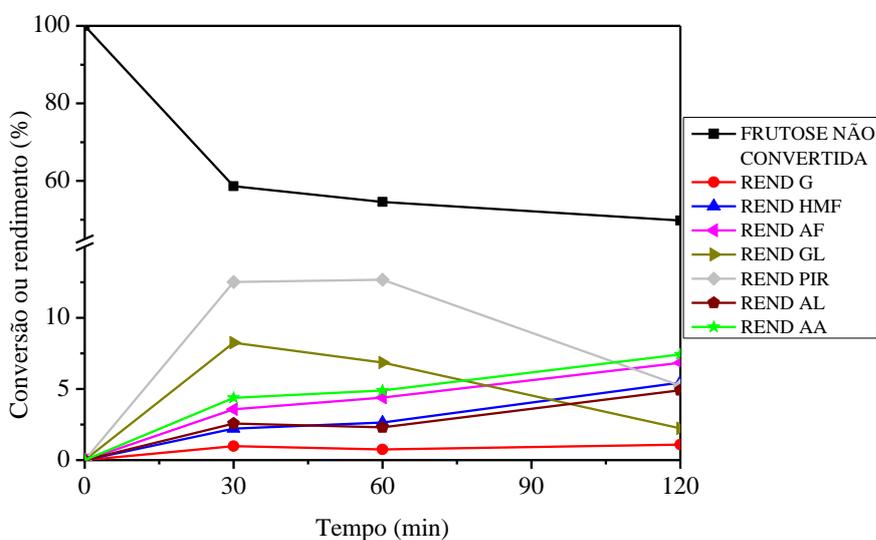
Figura 34 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: elaborada pelo autor

Nas Figuras 35 a 40 estão exibidos os dados reacionais envolvendo a frutose para os complexos metálicos (BTA, DBTO e DBTDL), em termos de produtos detectados pela conversão da frutose bem como em rendimento e seletividade dos produtos, na temperatura de 150 °C.

**Figura 35 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

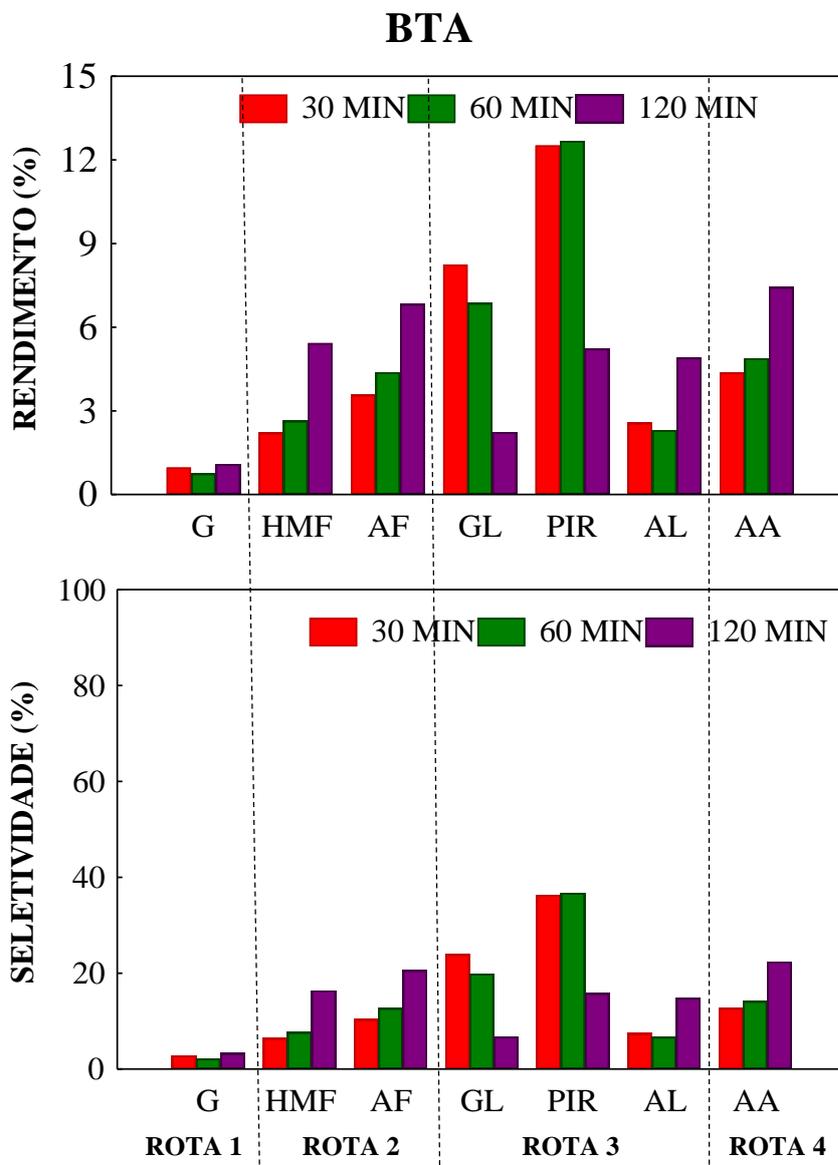


Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 35 é possível notar que nos primeiros 30 min a conversão de frutose foi de 41,4 % passando para 45,4 % (30 min) e 50,2 % em 120 min, portanto, à medida que o tempo aumentou houve um decréscimo de apenas 9 % do primeiro para o último tempo.

Quanto ao perfil dos produtos formados, quando se emprega o catalisador BTA (Figuras 35 e 36), observa-se uma diferença em relação ao catalisador ácido sulfúrico ou até mesmo quando nenhum catalisador foi utilizado (Figuras de 31 a 33). Enquanto estes sistemas tiveram praticamente atuação nas rotas 01 e 02, a Figura 36 mostra claramente a atuação do BTA nas rotas 02, 03 e 04. Apesar dos rendimentos terem sido menores que 13 %, mesmo assim, é possível distinguir a diferente atividade entre estes sistemas.

Figura 36 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



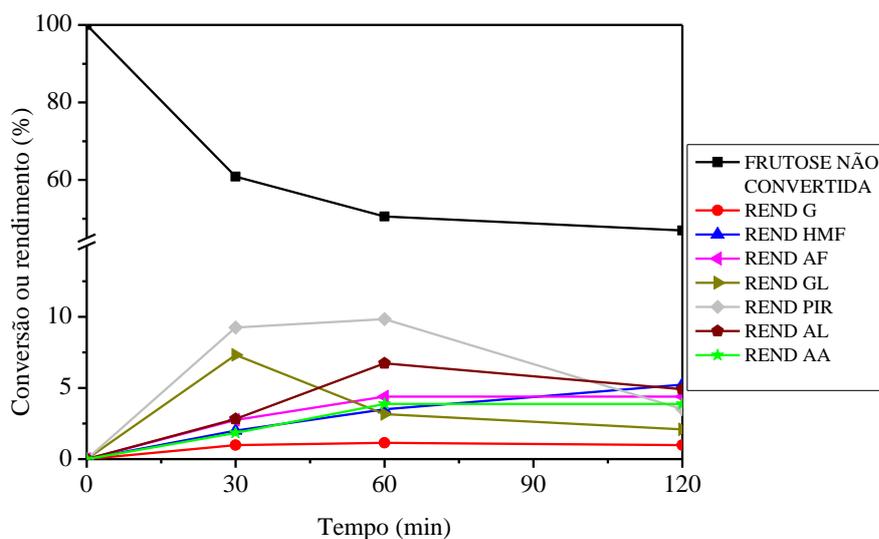
Fonte: elaborada pelo autor

Mínimas quantidades de glicose (G) foram formadas e a produção de HMF e de ácido fórmico cresceram à medida que o tempo aumentou. Nesta rota (Rota 02), primeiramente a frutose é desidratada a HMF, que é reidratado aos ácidos levulínico e fórmico. Nestas condições reacionais nenhum teor de ácido levulínico foi observado. Na rota 03, a frutose se degrada à dihidroxiacetona, que pode se isomerizar a gliceraldeído ou pode se transformar diretamente em piruváldo; estes dois últimos podem sofrer uma desidratação para formar ácido láctico. Neste caso, a dihidroxiacetona foi detectada, porém não foi quantificada. Na Figura 36 observa-se percentuais de gliceraldeído e piruváldo maiores que ácido láctico. O teor de ácido acético,

produto de degradação da frutose (rota 04), também aumentou com o aumento do tempo reacional (Figura 36).

Nas Figuras 37 e 38 estão apresentados os dados da frutose para o catalisador DBTO em termos de produtos detectados nas reações de conversão da frutose, rendimento e seletividade dos produtos.

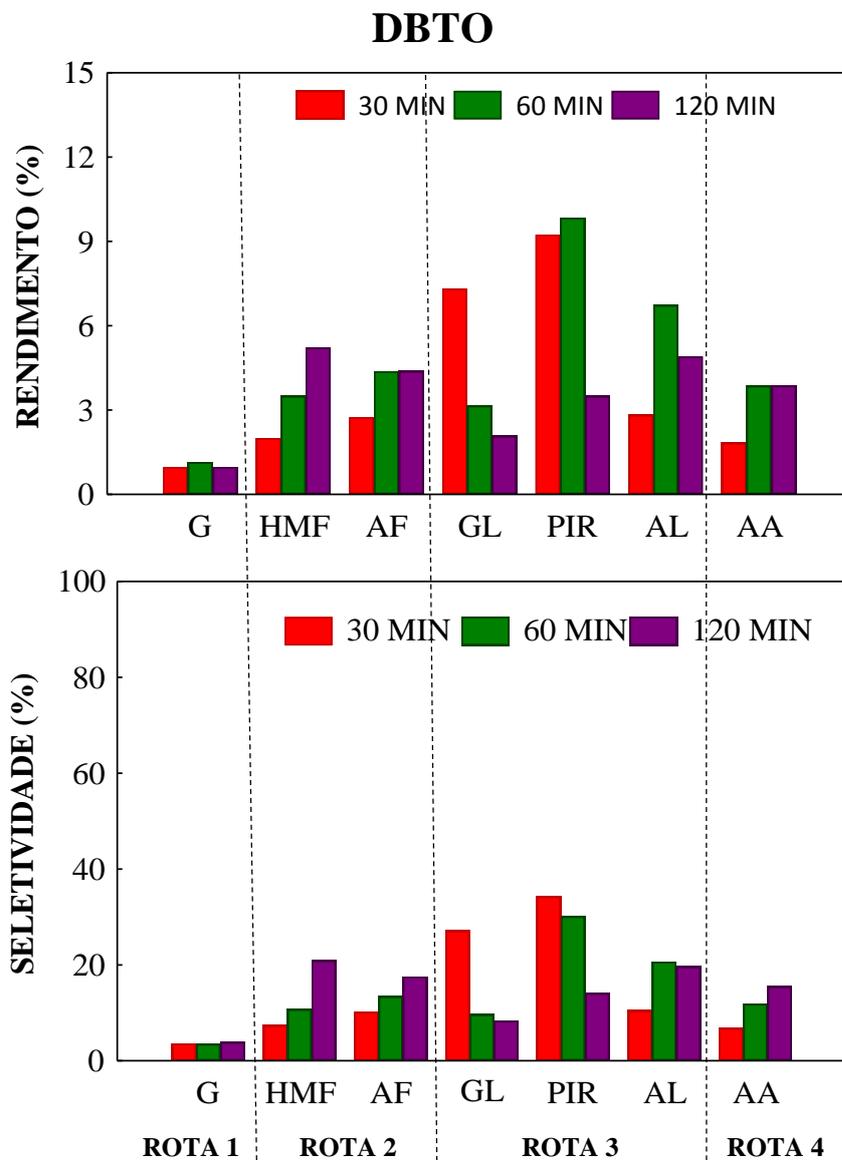
**Figura 37 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

Observa-se (Figura 37) que nos primeiros 30 min a conversão de frutose foi de 39 % e à medida que o tempo aumentou houve um acréscimo para 49 e 53 %, em 60 e 120 min, respectivamente. O rendimento (Figuras 37 e 38) de cada produto, correspondente aos três tempos, foi inferior a 10 %. Os produtos com maior rendimento foram o GL, PIR e AL, como também maior seletividade nos dois primeiros tempos, já em 120 min, a maior seletividade está atribuída para o HMF, AL, AF e AA, em ordem decrescente, respectivamente.

Figura 38 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.

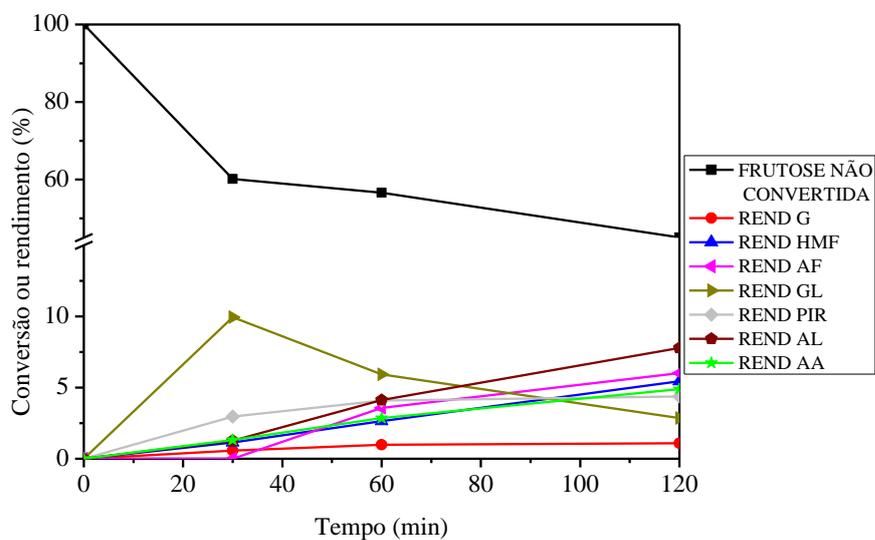


Fonte: elaborada pelo autor

O perfil de produtos formados, de uma maneira geral, foi semelhante ao catalisador BTA. Com aumento do tempo reacional, os teores de HMF e de ácido fórmico tiveram um leve aumento, o gliceraldeído decresceu, o piruvaldeído e a glicose permaneceram constantes, o ácido láctico teve um acréscimo de 30 para 60 min, porém, em 120 min seu rendimento sofreu uma leve queda. O ácido acético aumentou de 30 para 60 min, porém permaneceu constante em 60 e 120 min.

Nas Figuras 39 e 40 estão apresentados os produtos resultantes da conversão da frutose para o catalisador DBTDL bem como o rendimento e seletividade.

**Figura 39 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

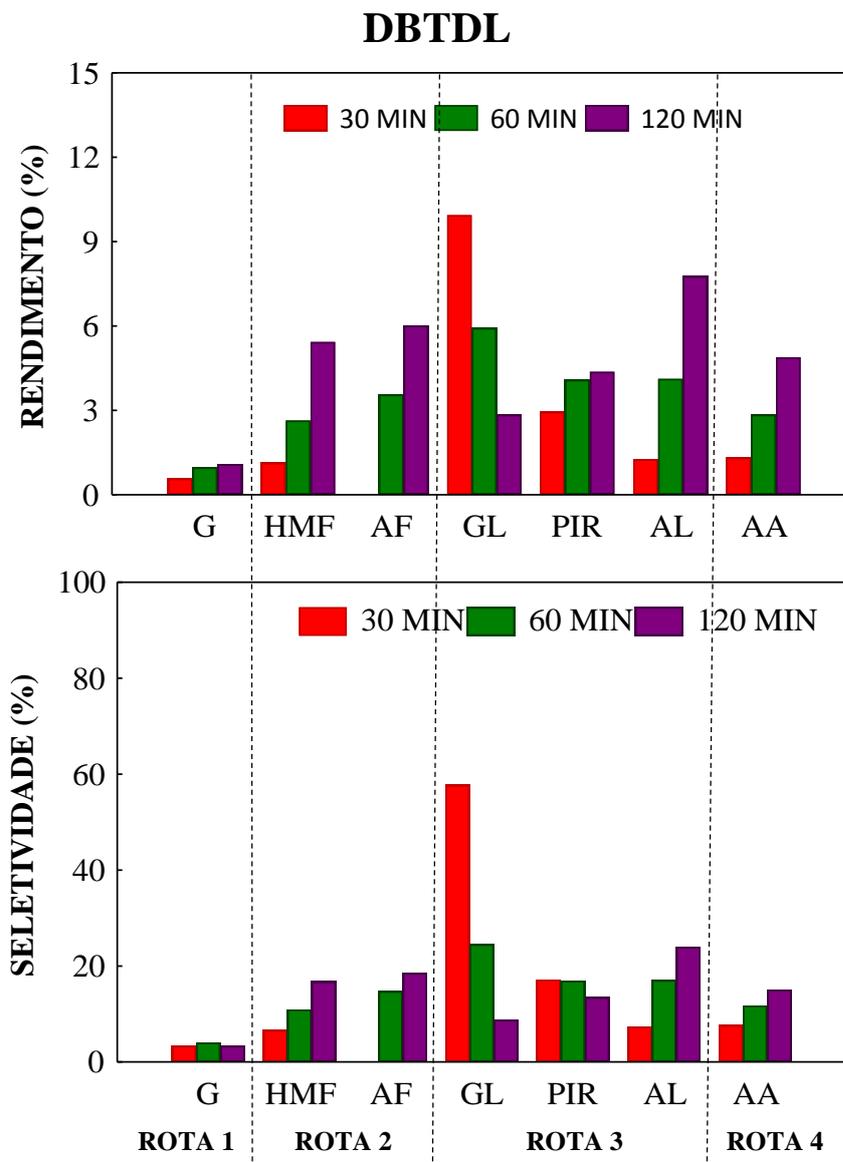


Fonte: elaborada pelo autor

A conversão (Figura 39) para este catalisador apresenta-se similar à observada para os outros dois catalisadores complexos metálicos usados neste trabalho. A conversão da frutose foi de 40, 43, e 55 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente.

O rendimento de cada produto foi inferior a 10 % em todas as rotas, porém, aumentaram levemente de acordo com o aumento do tempo, com exceção do gliceraldeído que diminuiu com o aumento do tempo de reação (Figura 40). O sistema foi seletivo, principalmente para o gliceraldeído que em 30 min atingiu seletividade máxima de 70 %.

Figura 40 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: elaborada pelo autor

Analisando estes três sistemas catalíticos (BTA, DBTO e DBTDL), nesta temperatura, conclui-se que os mesmos apresentaram comportamento semelhantes em termos de atividade.

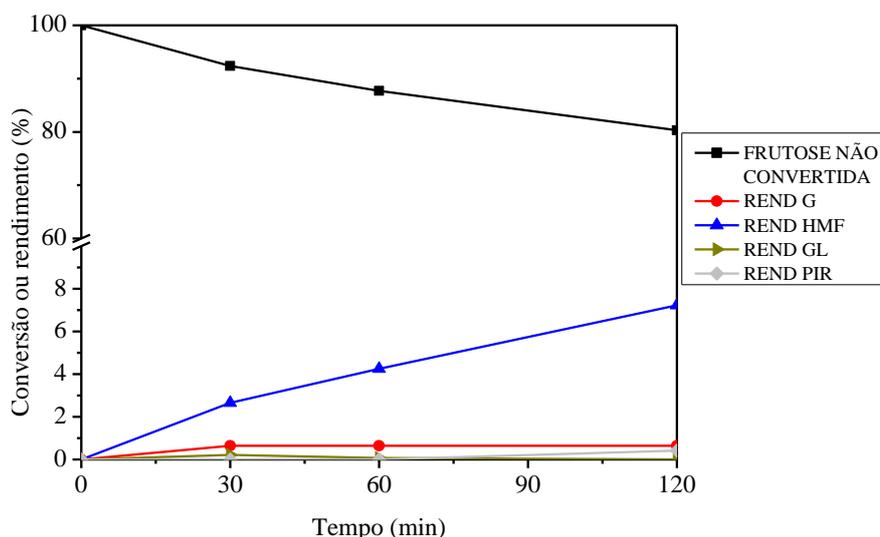
De uma maneira geral, o emprego dos catalisadores metálicos resultou em menor seletividade para HMF, porém, tais complexos levaram à formação de outros produtos (GL, PIR, AL e AA).

Em estudo subsequente, foi avaliado a atividade de dois diferentes óxidos de estanho(IV) na degradação da frutose nas mesmas condições reacionais. Estes catalisadores, que se diferenciam em suas propriedades texturais (Tabela 4), são aqui representados como SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano (nanoestruturado). As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram os resultados para a

conversão da frutose, o rendimento e a seletividade em G, HMF, GL e PIR para ambos os óxidos.

Nesta temperatura, os dois catalisadores se assemelham em termos de conversão e rendimentos. Foram detectados os mesmos produtos de reação (G, HMF, GL e PIR) para ambos. Os rendimentos em HMF foram inferiores a 10 % (Figura 41) e apenas traços (menor que 1 %) para a G, GL e PIR (Figuras 41 e 42) foram detectados. Em 30 min de reação, a frutose convertida foi 7,6 %, em 60 min 12,3 % e em 120 min 19,7 % para o SnO<sub>2</sub>. O rendimento em HMF foi baixo, portanto, aumentou à medida que o tempo cresceu, ao passo que a conversão também aumentava.

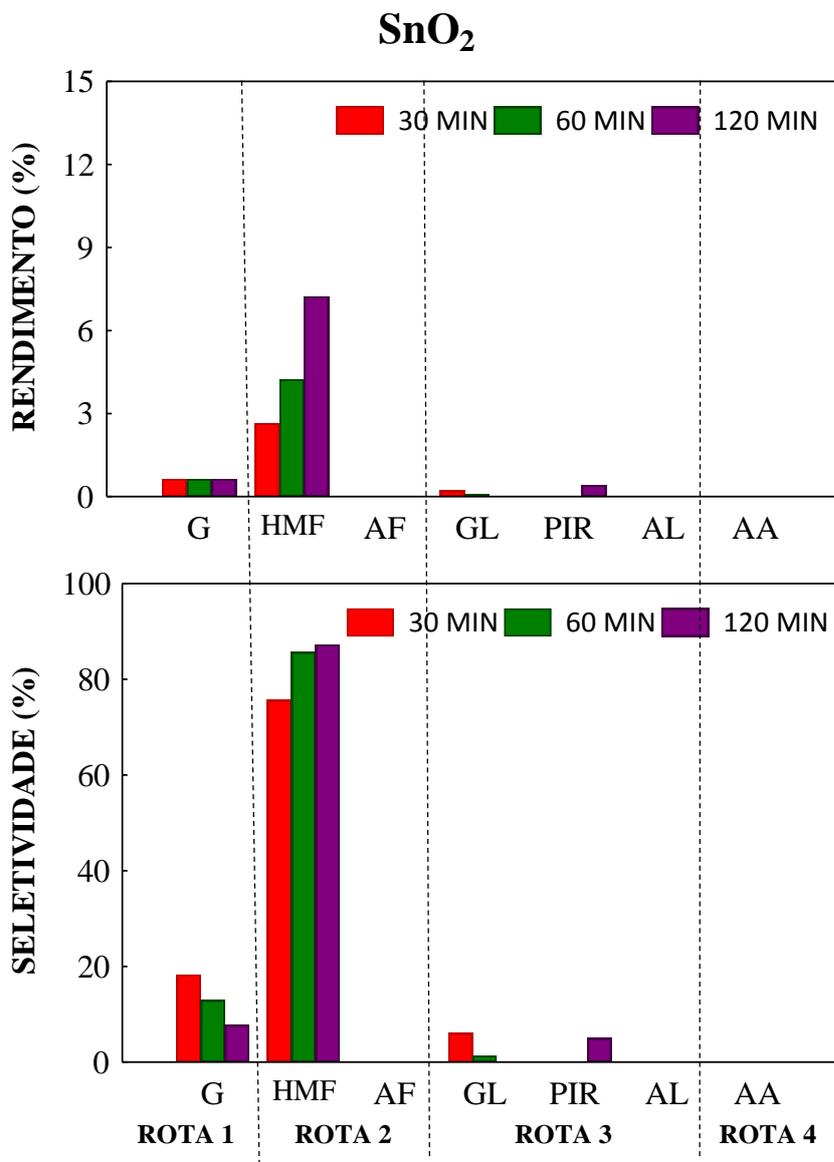
**Figura 41 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença do SnO<sub>2</sub>, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 42 exibe o rendimento e a seletividade do SnO<sub>2</sub>. É possível observar que nesta temperatura de reação, o óxido foi seletivo a HMF em todos os tempos.

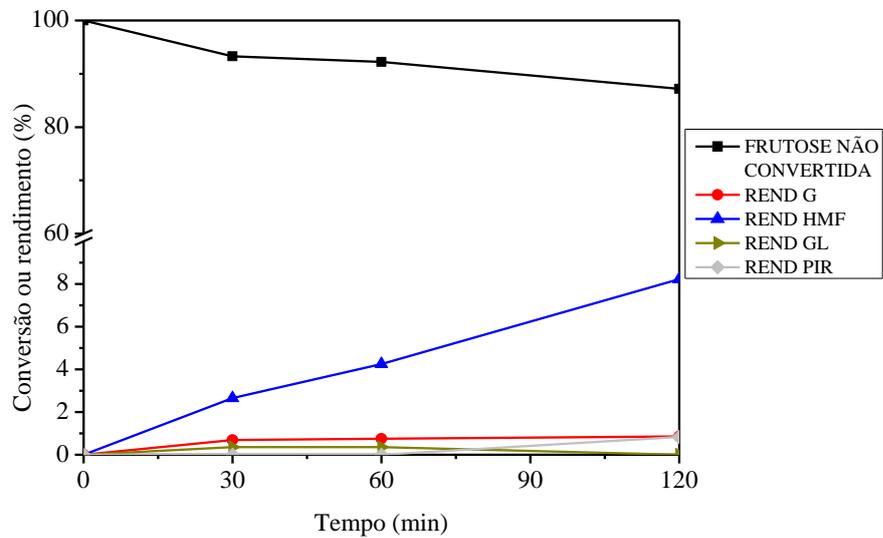
Figura 42 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os dois catalisadores óxidos tiveram o mesmo comportamento em termos de conversão, rendimento e seletividade. Os rendimentos em HMF também foram inferiores a 10 % (Figura 43) e apenas traços dos demais produtos foram detectados (Figuras 43 e 44). Em 30 min de reação a frutose convertida foi de 6,7 %, em 60 min 7,7 % e em 120 min 12,8 % para o SnO<sub>2</sub>\_nano.

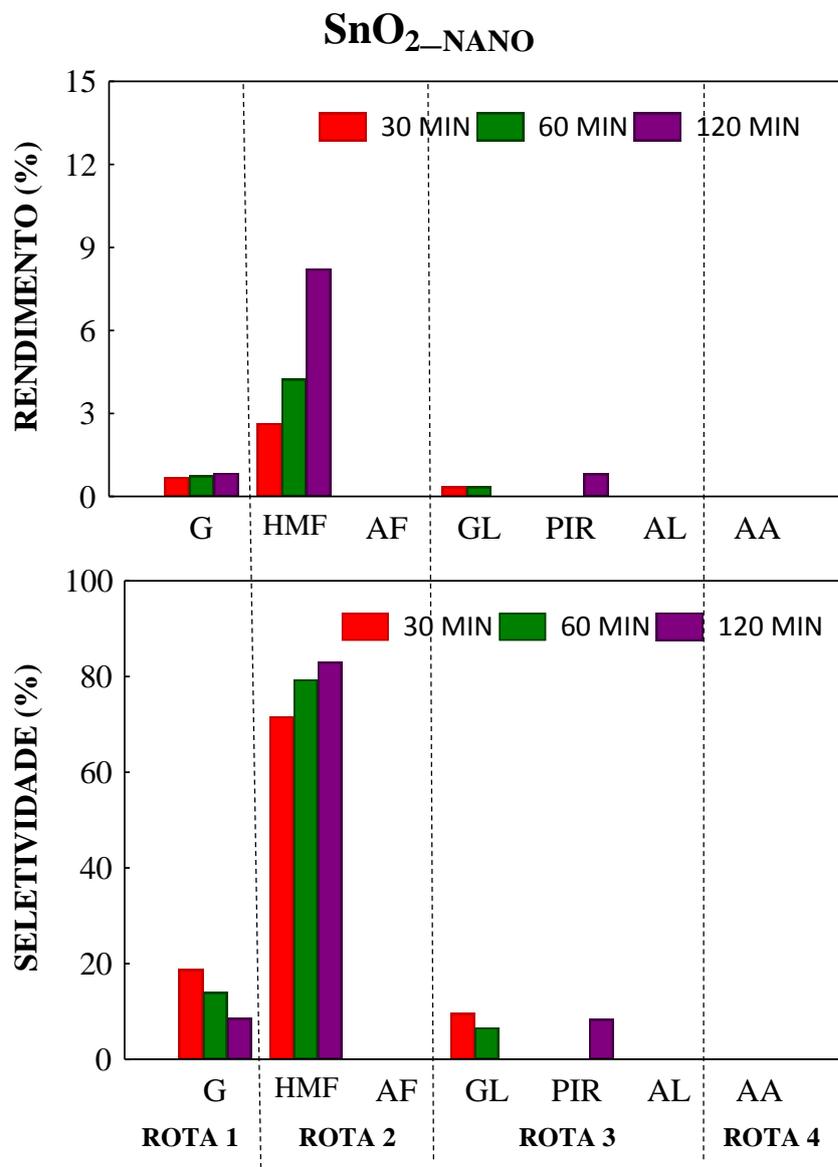
**Figura 43 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença do SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: Elaborada pelo autor

Em relação à seletividade (Figura 44) para o SnO<sub>2</sub>\_nano, observa-se que nesta temperatura de reação, à medida que decrescia a seletividade da glicose, aumentava a do HMF em todos os tempos.

Figura 44 - Rendimento e seletividade da frutose, a 150 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



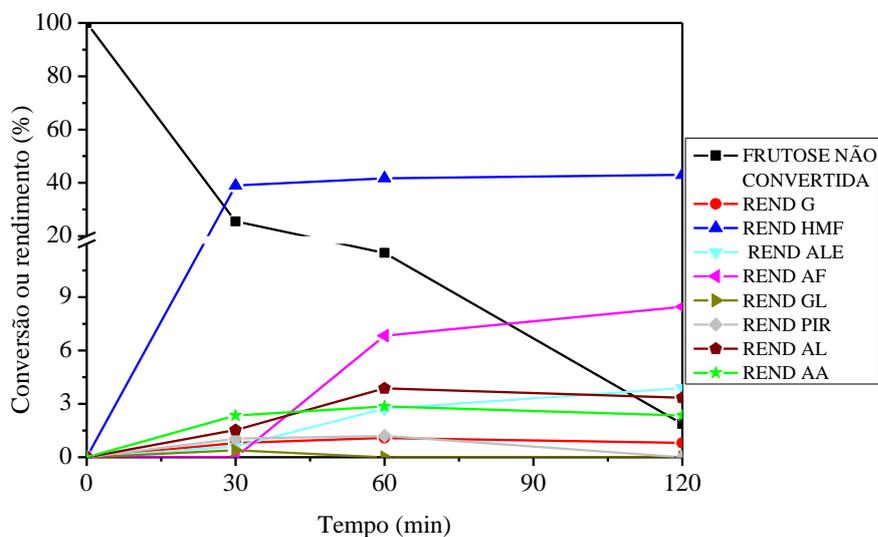
Fonte: elaborada pelo autor

### 5.3.2 Produtos formados no processo de degradação da frutose a temperatura de 190 °C

Os produtos de degradação da frutose para estas condições seguiram o mesmo perfil de produtos para as reações realizadas a 150 °C, porém, com quantidades superiores e variadas. A seguir, graficamente, os dados obtidos experimentalmente.

As Figuras 45 e 46 apresentam tais dados da frutose para as reações sem catalisador em termos de frutose convertida, rendimento e seletividade, na temperatura de 190 °C nos tempos de 30, 60 e 120 min.

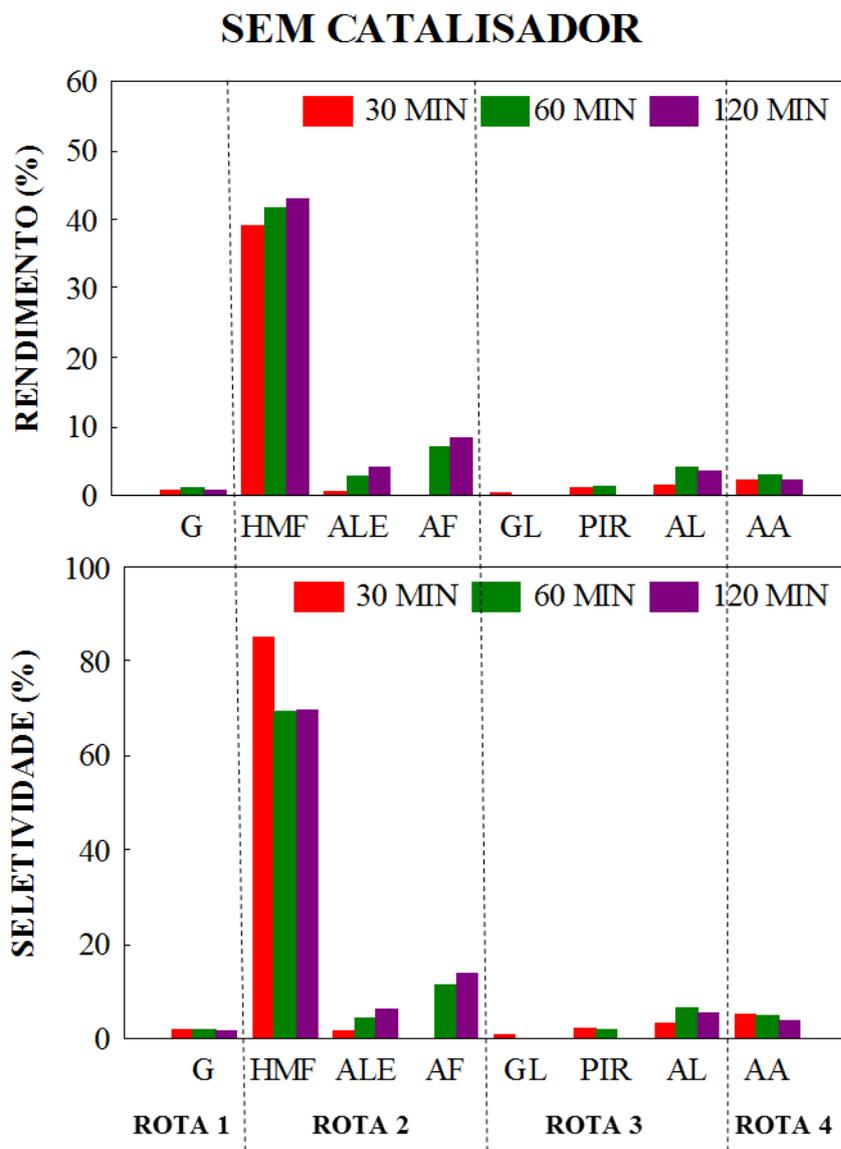
**Figura 45 - Produtos detectados na reação a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

Ao contrário das reações realizadas a 150 °C, na temperatura de 190 °C observou-se grande influência nas reações de degradação da frutose, pois é possível observar (Figura 45) que nos primeiros 30 min a frutose convertida foi de 74,4 %, passando por 88,5 e 98,1 % em 60 e 120 min, respectivamente.

Figura 46 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



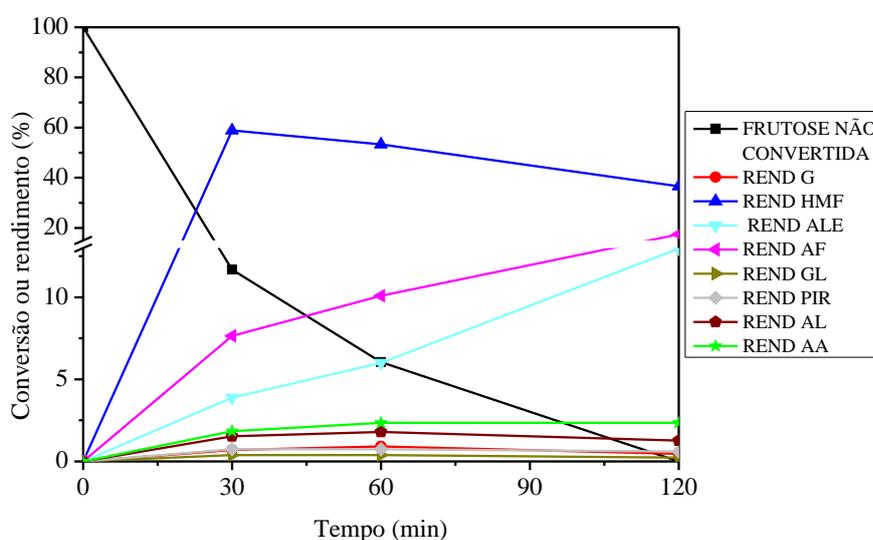
Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 46 mostra que o rendimento HMF teve uma leve queda à medida que o tempo aumentou, enquanto que o teor dos ácidos, levulínico e fórmico, tiveram uma tendência a aumentar, ao passo que o HMF decrescia e o tempo reacional aumentava. É importante salientar que na temperatura de 190 °C foi detectado apenas traços dos produtos como piruvaldeído e gliceraldeído (rota 03), em todos os sistemas catalíticos e para as reações sem catalisador, ao contrário das reações a 150 °C, nas quais houve a formação destes produtos. Portanto, estes três produtos, em alguns tempos, não aparecerão nos gráficos que corresponde à degradação da frutose a 190 °C.

O rendimento máximo (43 %) em HMF para este sistema foi em 120 min, para os produtos como os ácidos: láctico, fórmico, acético e levulínico os rendimentos foram inferiores a 9 %, independente do tempo. A seletividade do HMF em 30 min foi cerca de 85 %, em 60 e 120 min foram 69 % para ambos (Figura 46).

As Figuras 47 e 48 mostram os dados da frutose para o catalisador ácido sulfúrico em termos de conversão, rendimento e seletividade, na temperatura de 190 °C.

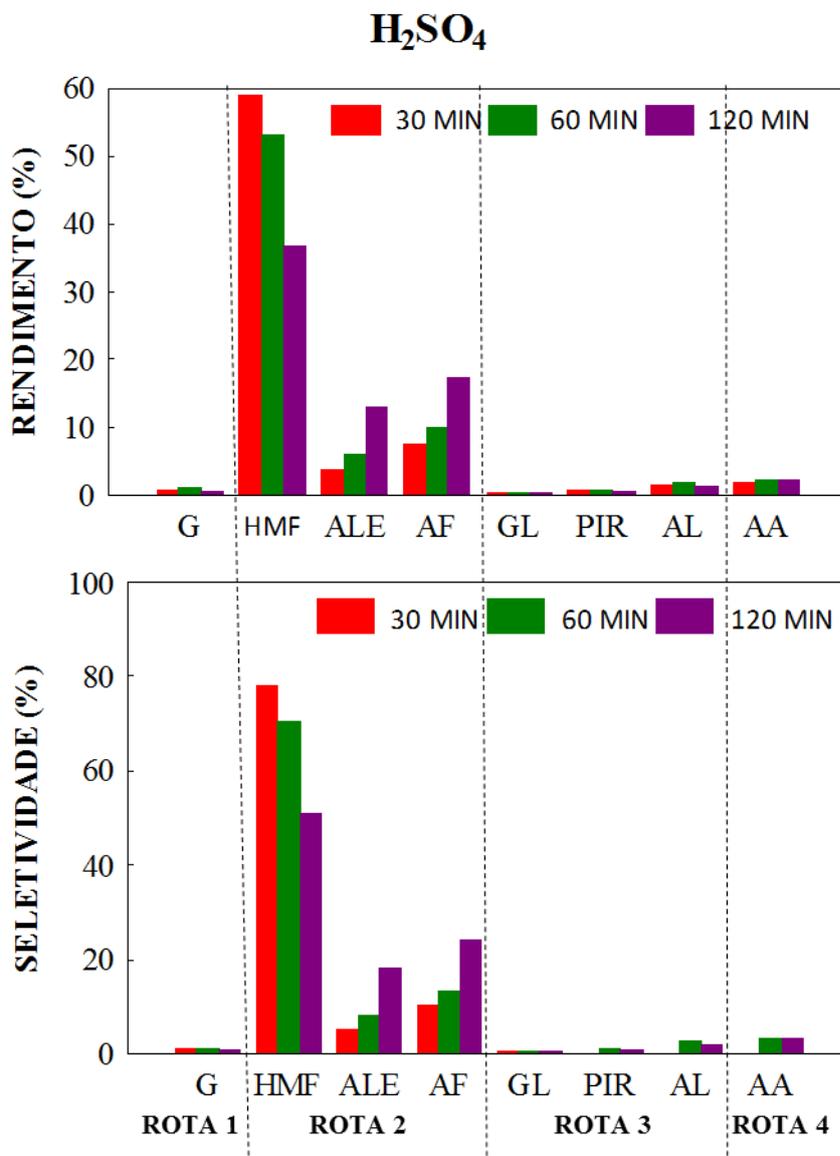
**Figura 47 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

Para o catalisador ácido sulfúrico, a conversão da frutose em 30 min foi de 88,0 %, passando para 94 % em 60 min e em 120 min atingiu conversão total (Figura 47). O rendimento em HMF foi maior no primeiro tempo e decresceu à medida que o tempo aumentou 58,9, 53,3 e 36,6 % (30, 60 e 120 min, respectivamente). Como consequência, temos o aumento dos teores dos ácidos fórmico e levulínico com o aumento do tempo, produtos estes de degradação do HMF (Figuras 47 e 48). Diante destes resultados, fica claro que para este catalisador ( $H_2SO_4$ ), maiores rendimentos em HMF são alcançados em tempos curtos de reação, pois, à medida que o tempo aumenta, o HMF vai se degradando nos ácidos fórmico e levulínico como também pode se degradar em material solúvel e insolúvel, como huminas, por exemplo.

Figura 48 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: elaborada pelo autor

Ainda é possível observar, na Figura 48, que os produtos como os ácidos láctico e acético tiveram rendimentos muito baixos para este catalisador. A seletividade dos produtos segue a mesma tendência do rendimento, sendo que a maior seletividade para o HMF foi obtida em 30 min de reação (77,9 %).

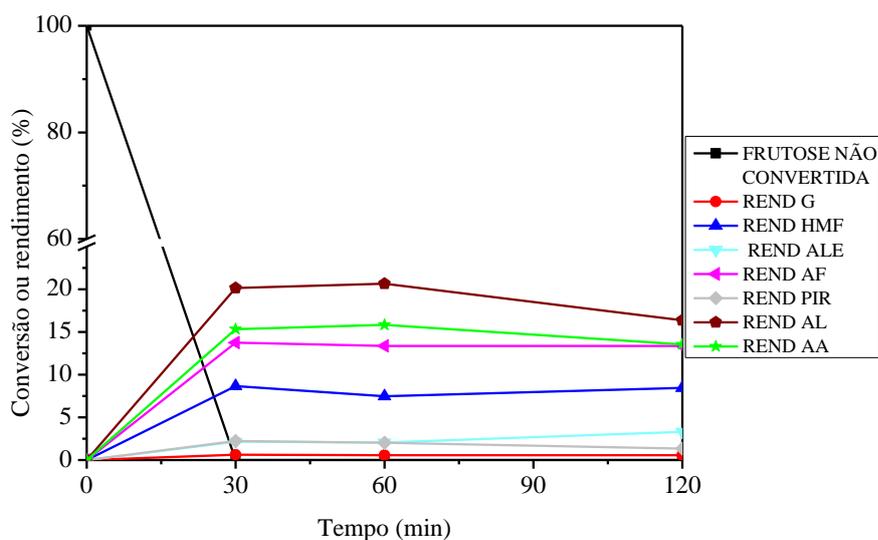
Comparando este sistema catalítico com as reações sem catalisador, é possível observar que a seletividade a HMF foi maior quando não se usou catalisador, portanto, seus produtos de degradação (os ácidos fórmicos e levulínico) foram maiores para o catalisador ácido sulfúrico, indicando que o uso deste catalisador é mais ativo na rota (rota 02) de

degradação do HMF, o que justifica a seletividade em HMF ter sido maior quando não usou catalisador.

As Figuras 49 a 54 mostram os valores reacionais para a frutose quando se empregou os catalisadores a base de Sn(IV): BTA, DBTO e DBTDL, respectivamente. Os valores estão apresentados graficamente em termos de produtos detectados nas reações de conversão da frutose, rendimento e seletividade, na temperatura de 190 °C. As reações com os catalisadores BTA e DBTDL foram realizados nos três tempos usados neste estudo, já as reações com DBTO, além destes três tempos, foram realizadas nos tempos de 5, 10, 15 e 180 min.

Houve conversão total da frutose, na presença dos três sistemas catalíticos em todos os tempos reacionais (Figuras 49, 51 e 53). Quanto ao perfil de produtos formados, estes sistemas diferenciaram quantitativamente dos dois sistemas anteriores (sem catalisador e  $H_2SO_4$ ).

**Figura 49 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

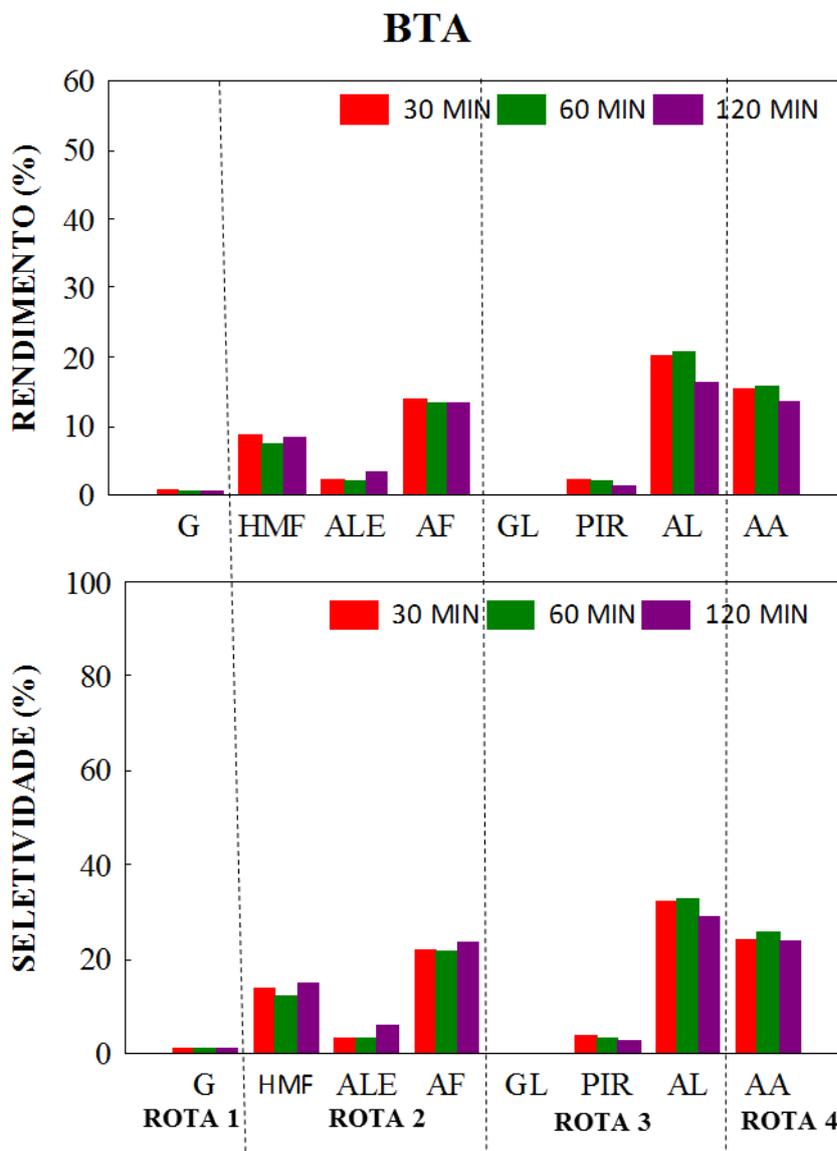


Fonte: elaborada pelo autor

No que se refere a rendimentos em glicose e HMF para o catalisador BTA (Figuras 49 e 50), é possível observar que os mesmos foram menores que 1 e 10 %, respectivamente, nos três tempos. Os produtos de degradação do HMF (os ácidos fórmico e levulínico), também apresentaram comportamento diferenciado dos sistemas anteriores. Por exemplo, os rendimentos do ácido fórmico foram em 30, 60 e 120 min de 13,8, 13,4 e 13,4%, respectivamente, já os rendimentos do ácido levulínico foram menores que 4 % nos dois tempos

iniciais. Para o ácido acético, nos três tempos, foram observados rendimentos de 15,3, 15,8 e 13,5 %, respectivamente.

**Figura 50 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de BTA, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

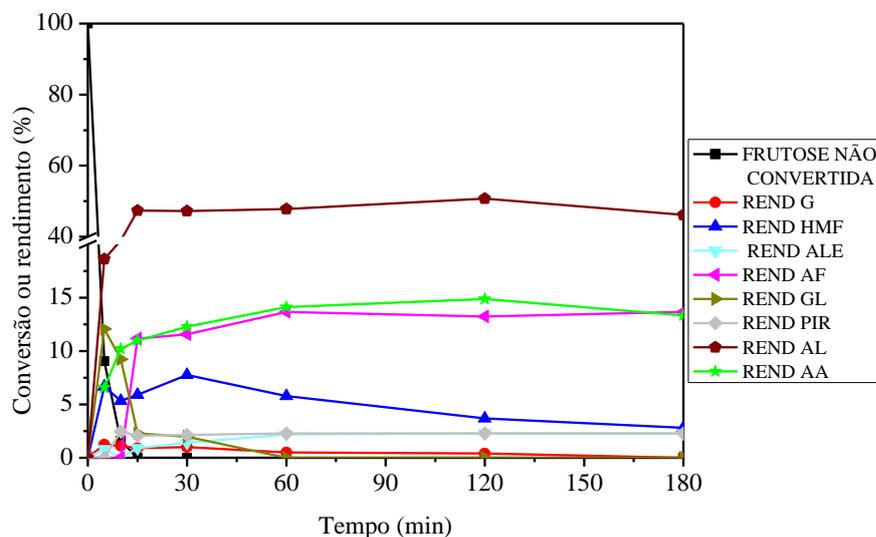


Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 50 mostra maior rendimento e seletividade a ácido láctico, comparada aos demais produtos. A seletividade do ácido láctico foi 32, 33 e 28,8 %, com o aumento do tempo reacional, respectivamente.

As Figuras 51 e 52 exibem os resultados para o catalisador DBTO. Os valores estão representados graficamente em termos de conversão, rendimento e seletividade, na temperatura de 190 °C, nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min, conforme já mencionado.

**Figura 51 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min.**

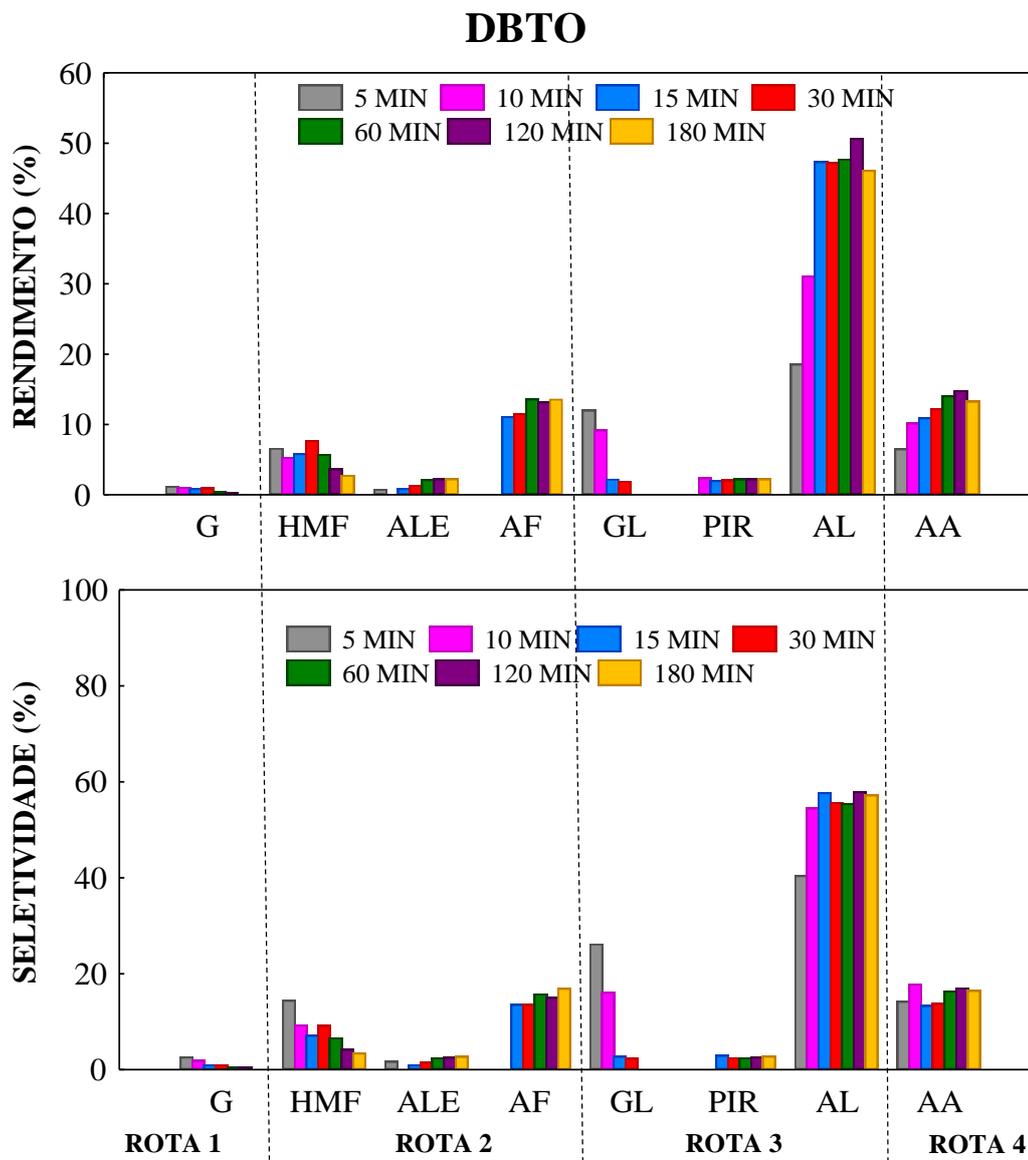


Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 51 é possível observar que, em 5 min de reação a conversão da frutose foi de 91 % e em 10 min 98,4 %, ou seja, houve quase conversão total nos primeiros 10 min de reação, a partir de 15 até 180 min a conversão atingiu os 100 %.

Os rendimentos em ácido lático também foram majoritários logo nos primeiros minutos de reação, porém ocorreu um acréscimo de 18 % (5 min) para 50 % (120 min), com um leve decréscimo em 180 min (46,2 %). Os ácidos fórmico e acético, tiveram rendimentos entre 6 e 15 %, com excessão do ácido fórmico, pois em 5 e 10 min não houve formação deste produto. O rendimento da glicose foi menor que 1,5 %, o HMF foi menor que 8 % e o ácido levulínico menor que 3 % em todos os tempos reacionais. O gliceraldeído só foi detectado nos primeiros quatro tempos, tendo rendimento máximo de 12,1 % em 5 min, enquanto que o piruváldo foi formado em todos os tempos, porém não ultrapassou 2,5 % (Figuras 51 e 52).

Figura 52 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.

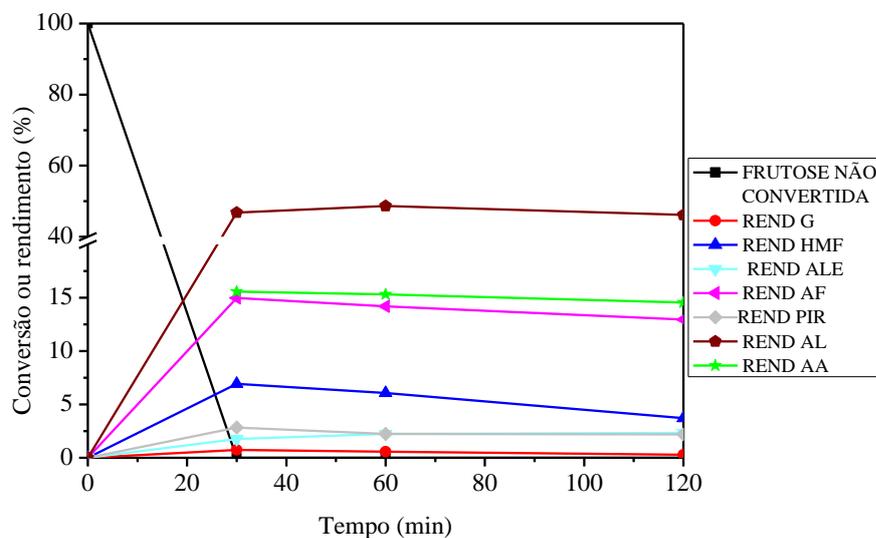


Fonte: elaborada pelo autor

O produto para o qual se observou maior seletividade foi o ácido láctico, e basicamente não houve variação à medida que o tempo aumentou com exceção do tempo 5 min em que a seletividade foi 40,5 %, enquanto que nos demais tempos variou entre 54,6 e 58,0 % (Figura 52). É importante mencionar que, independente do tempo de reação o perfil de produtos se mantém, uma exceção ao gliceraldeído, conforme já mencionado.

Nas Figuras 53 e 54 encontram-se dados da frutose para o catalisador DBTDL. Os valores estão representados graficamente em termos de conversão, rendimento e seletividade na temperatura de 190 °C.

**Figura 53 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

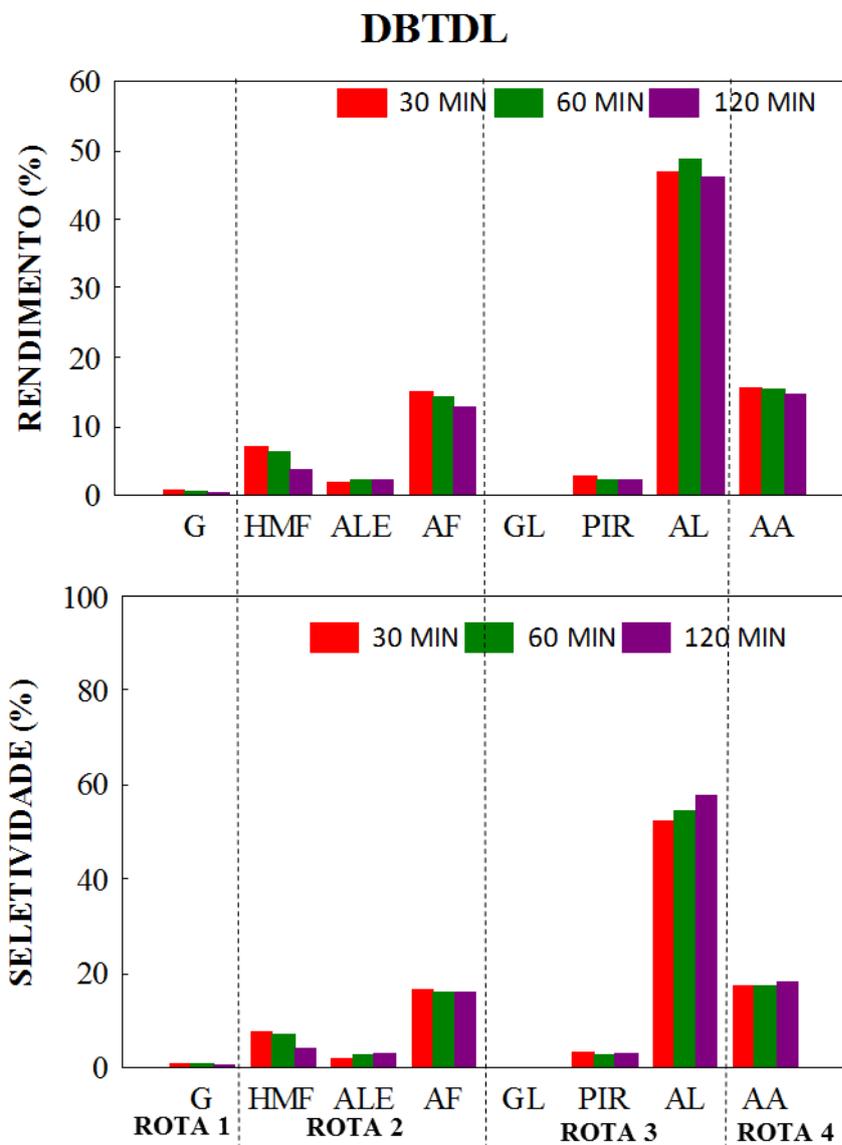


Fonte: elaborada pelo autor

Observam-se, nas Figuras 53 e 54, que este complexo (DBTDL) se comportou, em termos de formação de produtos, de modo semelhante aos dois sistemas catalíticos anteriores. Os rendimentos em ácido láctico foram de 46,8, 48,7 e 46,2 % em 30, 60, e 120 min, respectivamente. Os rendimentos deste produto praticamente não sofreram influência com acréscimo do tempo, ou seja, foram basicamente constantes nos três tempos. Os rendimentos para os ácidos fórmico e acético ficaram entre 13 e 16 %, respectivamente. Para a glicose, o HMF e o ácido levulínico foram menores que 7 %.

O ácido láctico, também foi o produto para o qual se observou maior seletividade, com valores de 52,5, 54,4 e 57,7 % em 30, 60, e 120 min, respectivamente (Figura 54).

Figura 54 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de DBTDL, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.

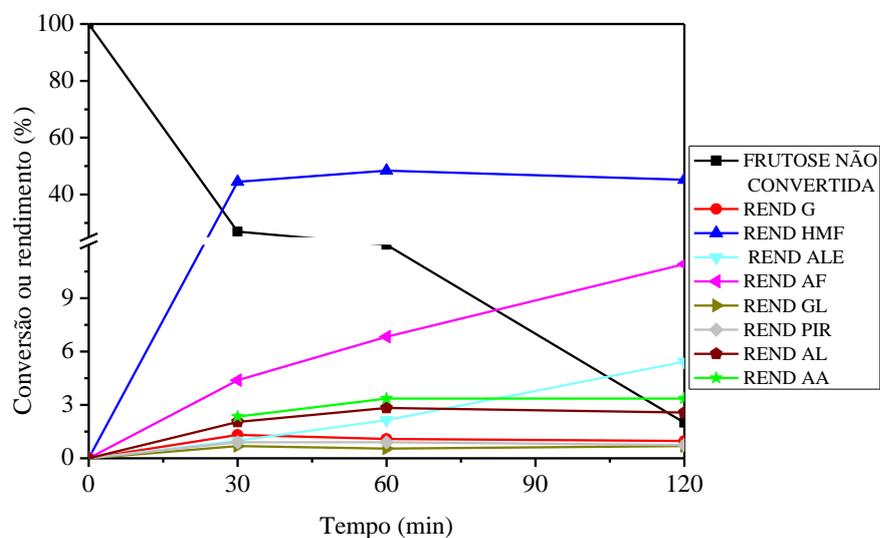


Fonte: elaborada pelo autor

A 190 °C também foram realizadas reações com os dois diferentes tipos de óxidos de estanho utilizados a 150 °C. As Figuras de 55 a 58 apresentam os resultados das reações com os óxidos de estanho nas mesmas condições de tempo e temperatura dos sistemas anteriores.

Na Figura 55 podemos acompanhar o comportamento da conversão da frutose para o SnO<sub>2</sub>. Em 30, 60 e 120 min a frutose convertida foi 73,2, 87,6 e 97,7 %, respectivamente, em que se torna claro que o consumo diminui à medida que o tempo aumenta.

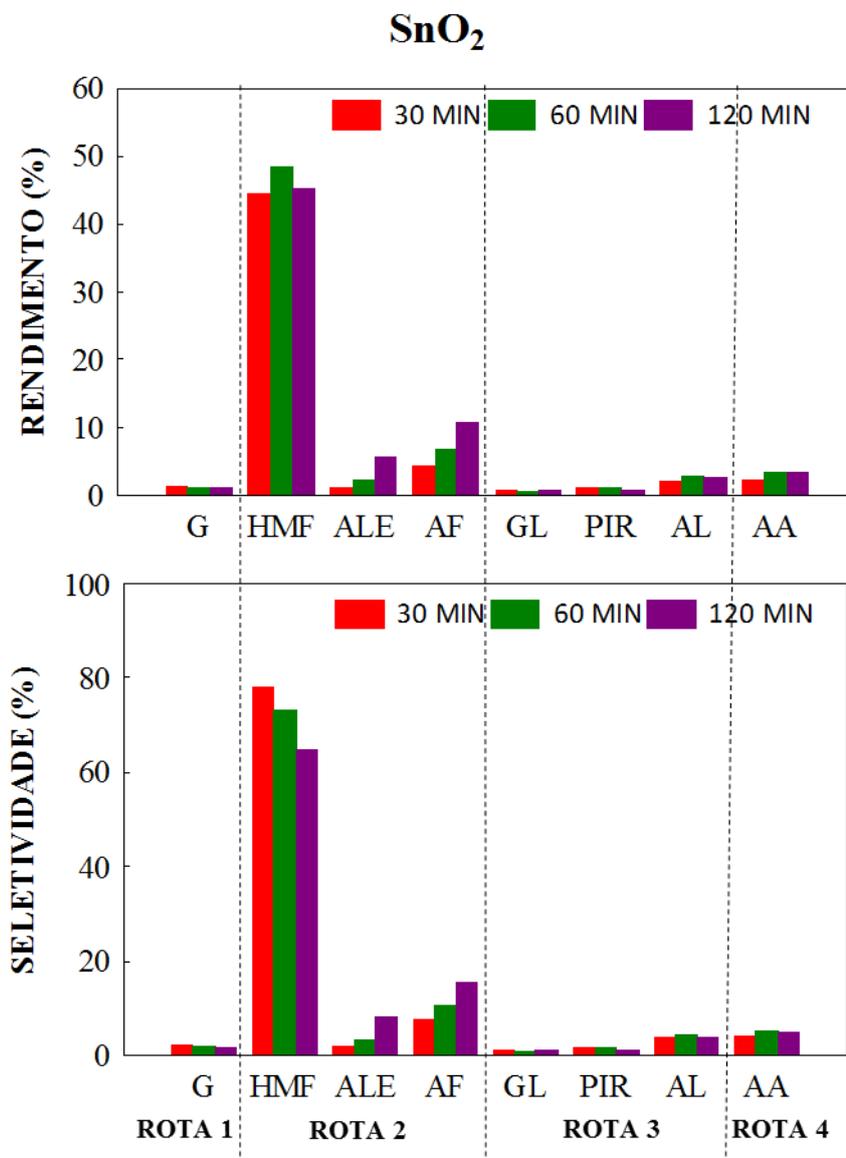
**Figura 55 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

Qualitativamente, o perfil de produtos formados segue o mesmo caminho dos sistemas catalíticos anteriormente mostrados. O HMF destaca-se como produto com maiores rendimentos, 44,5, 48,4 e 45,2 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente. Seguido do ácido fórmico (entre 5 e 11 %), dos ácidos acético e lático (entre 2 e 3,4 %), na sequência: glicose, piruváldo e gliceraldeído (rendimentos menores que 1,5 %) (Figuras 55 e 56).

Figura 56 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



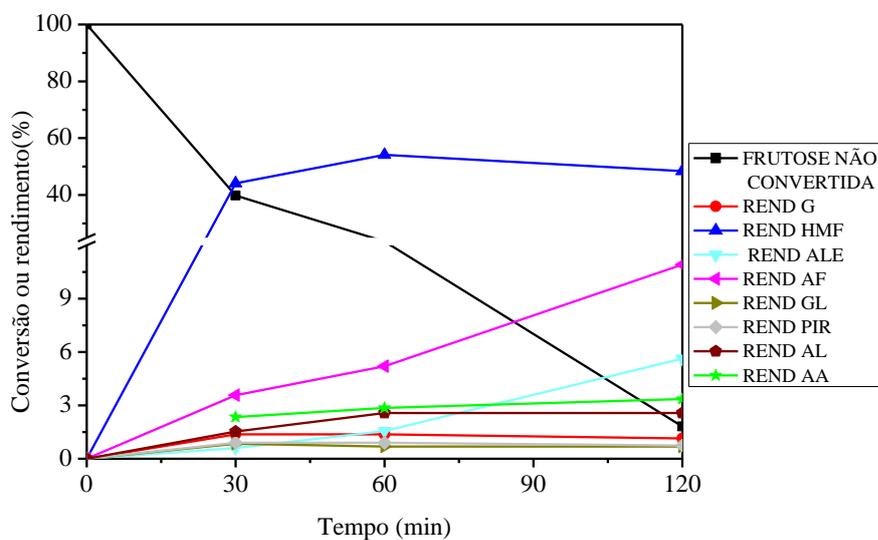
Fonte: elaborada pelo autor

A seletividade do HMF foi de 77,9, 73,2 e 64,7 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente (Figura 56).

Nas Figuras de 57 e 58 se encontram os valores obtidos para o catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano nas mesmas condições reacionais. Em 30, 60 e 120 min a conversão da frutose foi de 60,2, 83,0 e 98,2 %, respectivamente.

Os dois óxidos de Sn(IV) diferenciaram nos valores das conversões ao longo do tempo, sendo que, a maior diferença aconteceu em 30 min de reação (60 % para SnO<sub>2</sub>\_nano e 73 % para SnO<sub>2</sub>).

**Figura 57 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**

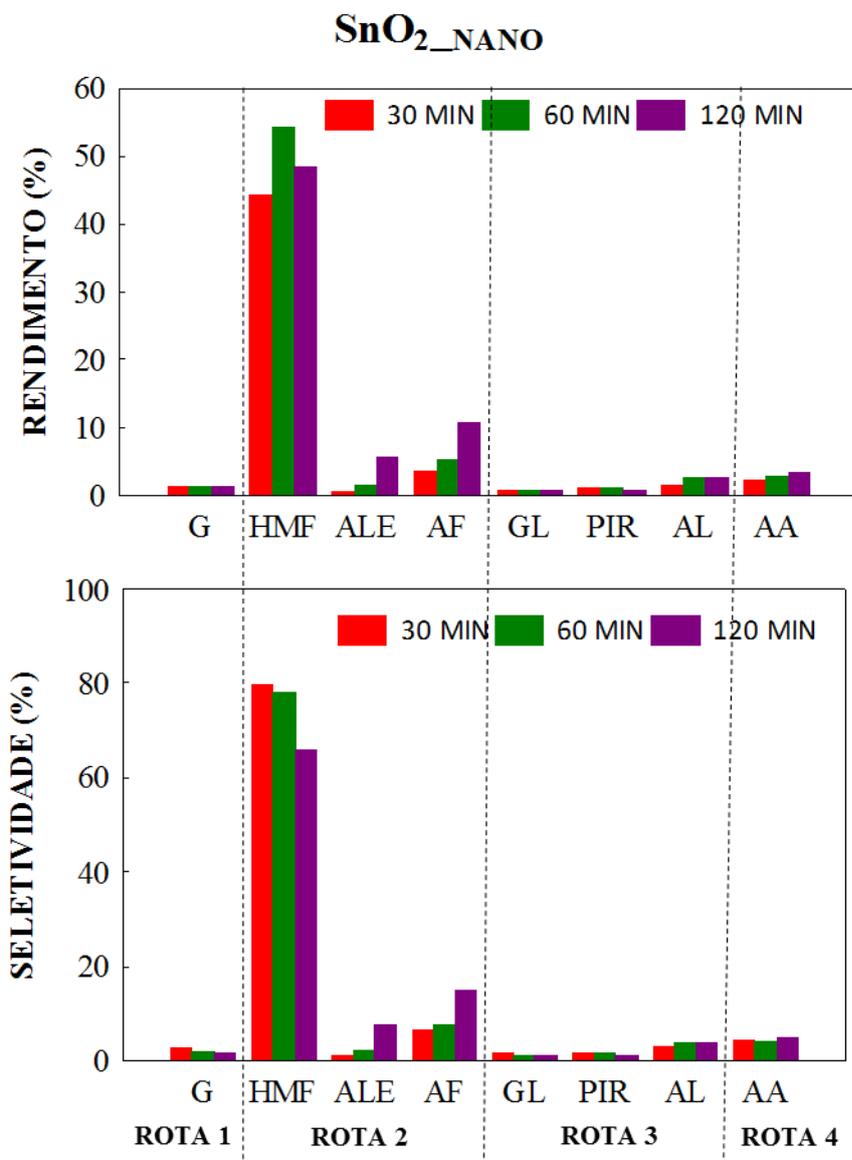


Fonte: elaborada pelo autor

Os rendimentos em HMF nos tempos de 30, 60 e 120 min foram 44,1, 54,2 e 48,8 %, respectivamente, valores muito próximos para os dois catalisadores (SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano). Para os demais produtos, os resultados numéricos também foram praticamente iguais para ambos (Figuras 55 a 58).

Ainda é possível observar na Figura 58 que a seletividade em HMF foi 79,8, 78,2 % e 65,9 %, em 30, 60 e 120 min, respectivamente.

Figura 58 - Rendimento e seletividade da frutose, a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: elaborada pelo autor

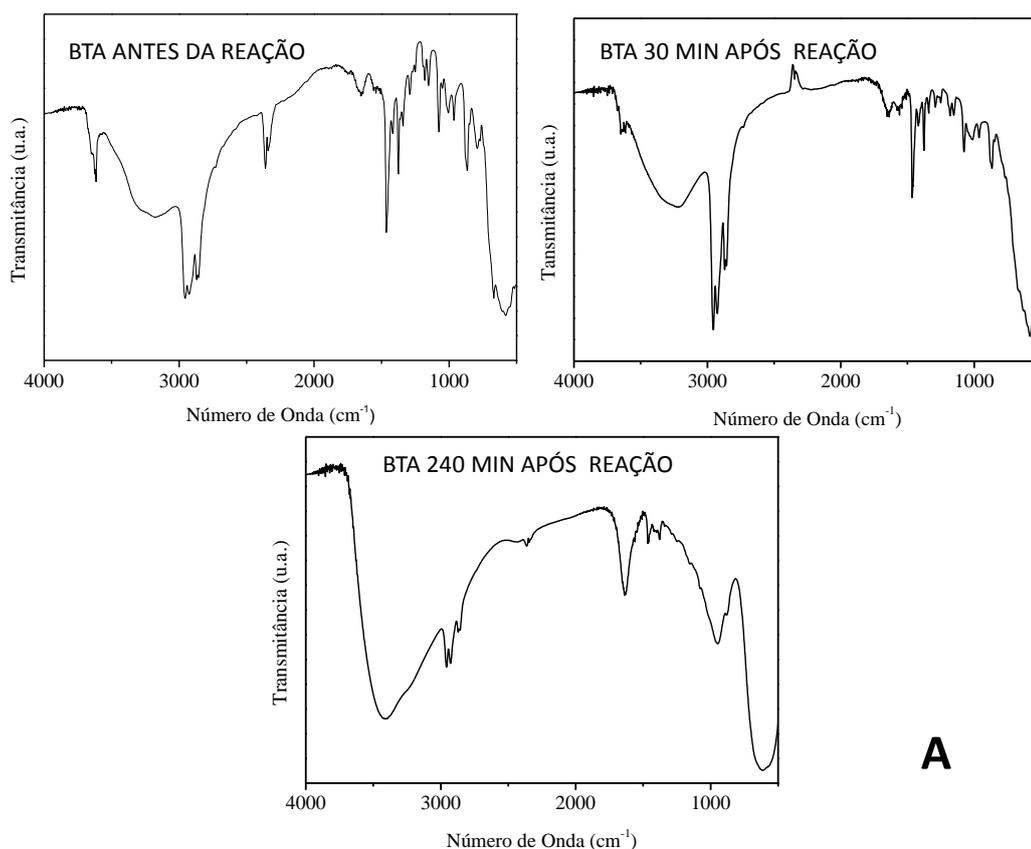
### 5.3.3 Considerações gerais (Frutose)

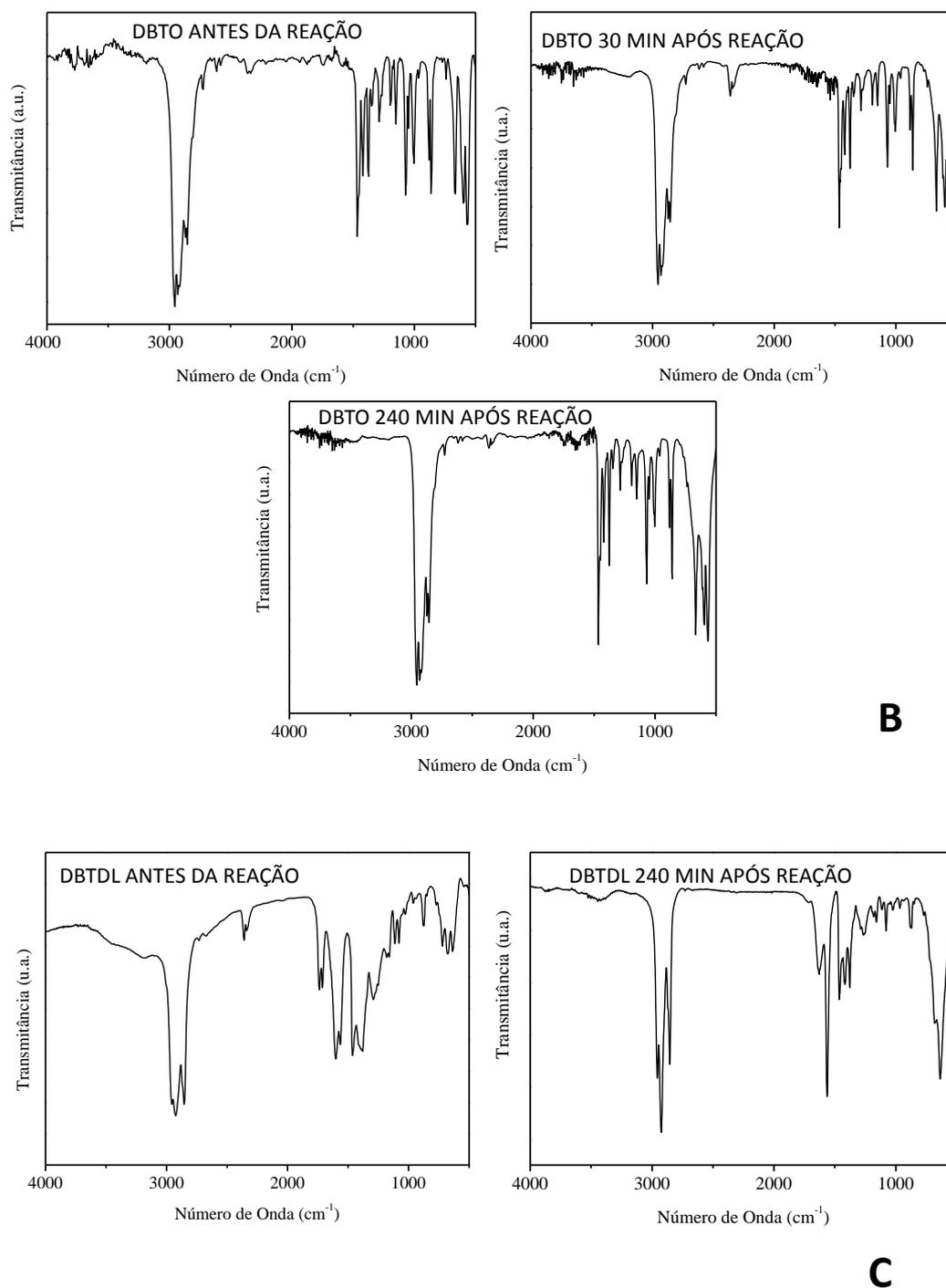
Analisando estes três sistemas catalíticos (complexos de Sn(IV)), é possível observar que os mesmos se comportaram de maneira semelhante em termos de conversão da frutose e no perfil dos produtos formados. No que diz respeito ao rendimento e à seletividade, observa-se que a 190 °C o DBTO e o DBTDL são mais seletivos à formação de ácido láctico, em comparação ao BTA. Comportamento semelhante a este já foi observado em outro estudo deste mesmo grupo em que Santos et al. (2013), investigaram a conversão da celulose catalisada por estes três sistemas, nas mesmas condições reacionais. A hipótese é de que espécies ativas

estruturalmente semelhantes se formam nos três casos, quando os catalisadores são submetidos às condições reacionais empregadas. Neste caso, é possível ocorrer a formação de óxidos ou óxidos híbridos como produtos de hidrólise a partir da espécie molecular do Sn(IV) (XIANG et al., 2003).

Para confirmação dessa possibilidade, foram realizadas reações de hidrólise apenas com os catalisadores, ou seja, sem adição de substrato, a fim de verificar o comportamento dos mesmos, por tempos de 30 e 240 min, para os complexos BTA e DBTO, e 240 min para o DBTDL, na temperatura de 190 °C. Ao término da reação de hidrólise, houve a recuperação do catalisador, conforme descrito no tópico 4.4 na metodologia, que posteriormente foram analisados por DRX e FTIR. Na Figura 59 estão os espectros obtidos na região do infravermelho médio para o BTA, DBTO e DBTDL.

**Figura 59 - Espectro na Região do Infravermelho médio para os catalisadores A, B e C antes e após da reação de hidrólise.**





Fonte: elaborada pelo autor

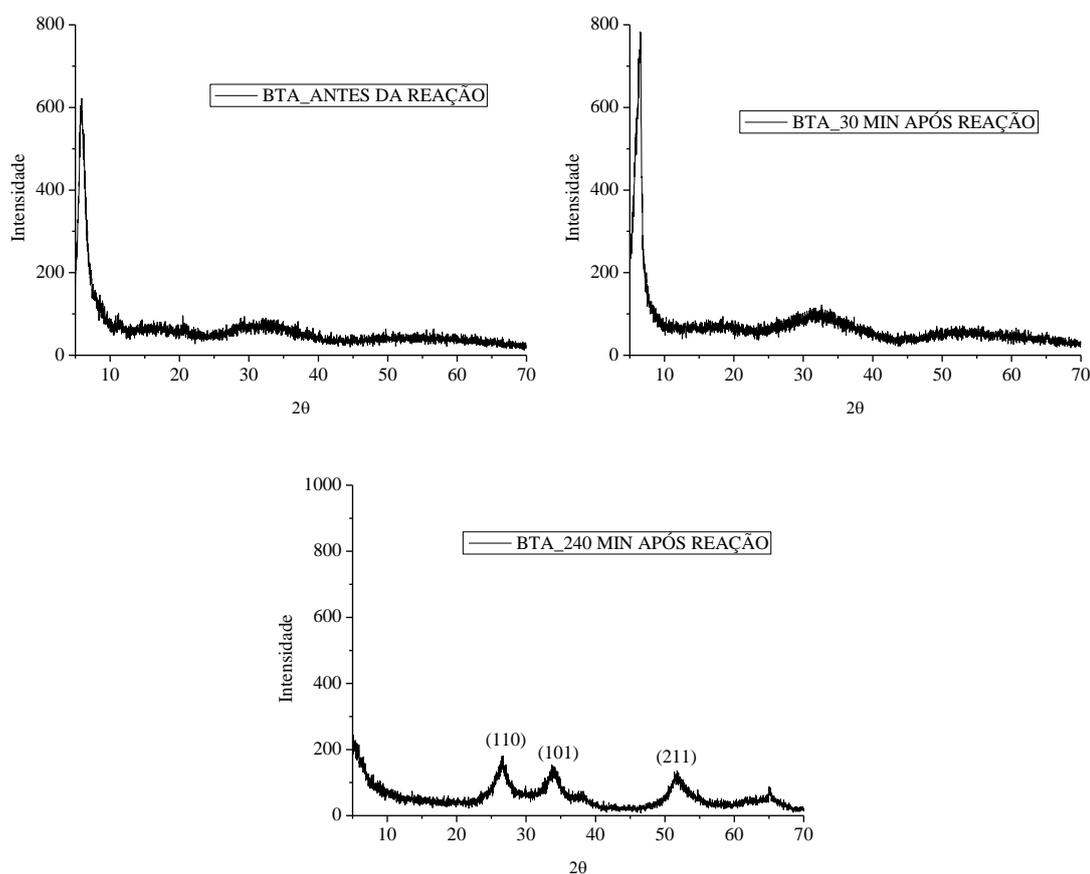
De fato, é possível verificar, Figura 59A, B e C, que as bandas de absorção, atribuídas à presença de grupamentos orgânicos na estrutura dos complexos, permanecem nos espectros obtidos após os catalisadores serem submetidos às condições reacionais de hidrólise, em qualquer um dos tempos. Porém, o aumento da intensidade ou o aparecimento de uma banda

larga na região de 670 a 550, sugere a formação de óxido metálico ( $v_s\text{O-Sn-O}$  e  $v_{as}\text{O-Sn-O}$ ). Ressaltando que nos primeiros 30 min para o BTA, as formações de tais bandas são mais intensas do que para o DBTO no mesmo tempo de reação e até mesmo do que o DBTDL, em 240 min.

Por outro lado, vale ressaltar que a presença dos três complexos metálicos mudou claramente o mecanismo de produção de produtos, a partir da frutose, em comparação com o catalisador ácido de Brønsted e também quando não foi empregado catalisador.

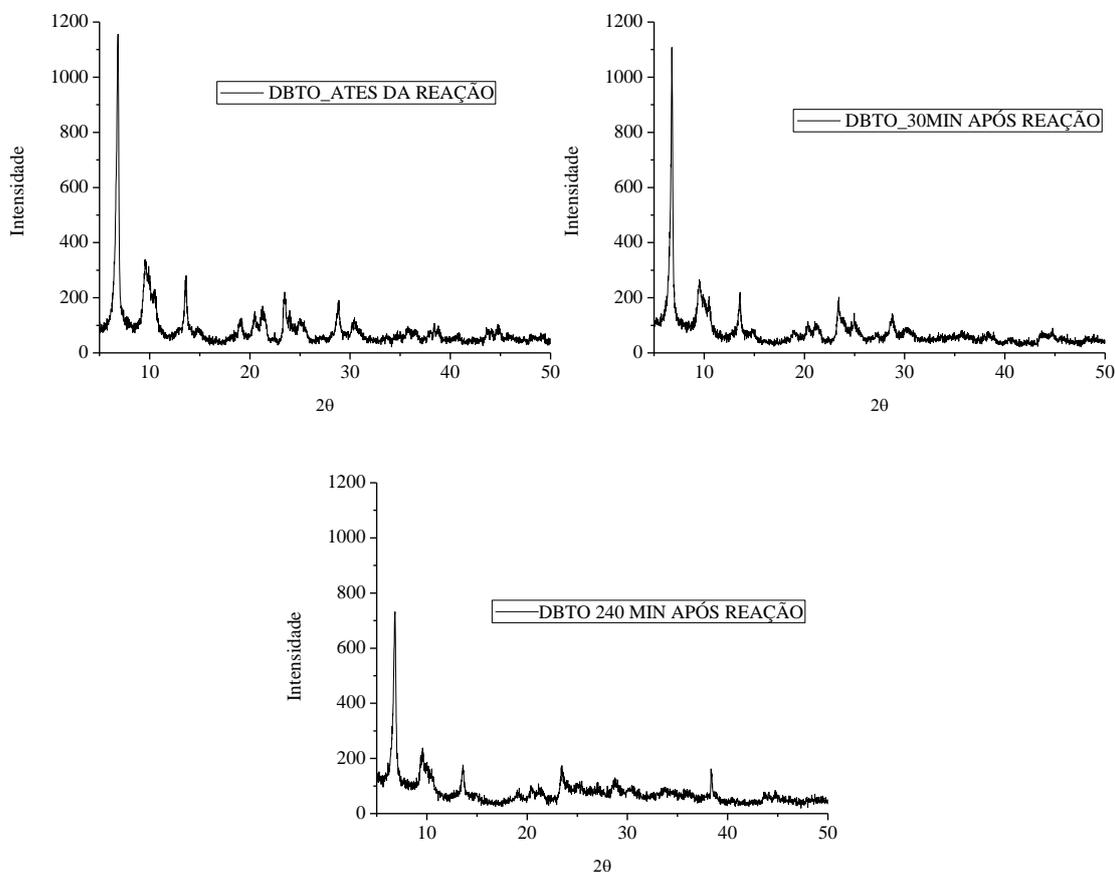
Com o objetivo de corroborar com esta afirmativa foi realizada análises de DRX para os complexos BTA e DBTO antes e após as reações de hidrólise nos tempos de 30 e 240 min, na temperatura de 190 °C (Figuras 60 e 61).

**Figura 60 – Difratomogramas do complexo BTA antes e após as reações de hidrólise nos tempos de 30 e 240 min, na temperatura de 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

**Figura 61 – Difratomogramas do complexo DBTO antes e após as reações de hidrólise nos tempos de 30 e 240 min, na temperatura de 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

É possível observar na Figura 60 que em 30 e 240 min de reação ocorre uma modificação na estrutura do complexo BTA, em relação ao espectro do mesmo antes de ser submetido à reação. Surgem sinais (240 min de reação) correspondentes aos planos em (110), (101), (211) a  $2\theta$  de valores de 26,7 °, 33,8 °, 51,6 °, respectivamente, comparáveis com o SnO<sub>2</sub> tetragonal puro (JCPDS, 77-0452).

Para o DBTO (Figura 61), observa-se uma diminuição dos vários sinais já em 30 min de reação, que se acentua em 240 min. Tanto as análises de FTIR como as de DRX confirmam que tais complexos sofrem modificações de suas estruturas, no meio reacional.

Avaliando o processo de degradação da frutose para estes sistemas catalíticos nas duas temperaturas empregadas neste estudo, podemos concluir, de uma maneira geral, que não apenas o tipo do catalisador, mas a temperatura exerce influência importante neste processo, tanto em termos de conversão quanto de rendimento. A 150 °C, as conversões dos catalisadores H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano e para as reações sem emprego do catalisador não ultrapassaram 20

% nos três tempos, enquanto que a 190 °C, a conversão destes mesmos sistemas foram acima de 60 % logo nos primeiros 30 minutos, e chegaram a atingir quase conversão total no tempo de 120 min.

No caso dos complexos metálicos (BTA, DBTO e DBTDL), a 150 °C, a conversão da frutose variou de 40 a 55 %, nos três tempos, sendo importante ressaltar que mesmo não havendo conversão total foram superiores aos demais sistemas aqui avaliados. A 190 °C, os complexos atingiram conversão total já nos primeiros 30 min de reação.

Qualitativamente, não houve variação de produtos identificados para todos os sistemas nas duas temperaturas, porém, quantitativamente houve variação significativa entre elas. A 190 °C observou-se elevação no rendimento dos produtos que foram definidos na temperatura mais baixa (150 °C).

Uma exceção são os produtos gliceraldeído e piruvaldeído, para os quais na temperatura de 150 °C observou-se os maiores rendimentos do que a 190 °C, quando se empregou os três complexos de Sn(IV) como catalisador. Como anteriormente discutido, gliceraldeído, piruvaldeído e ácido láctico são formados através da rota 03. Como o ácido láctico é o produto final desta rota, podemos concluir que gliceraldeído e piruvaldeído são formados em temperaturas mais baixas, e à medida que a temperatura aumenta vai se transformando em ácido láctico. Para corroborar com esta afirmativa foi realizada uma reação à 110 °C no tempo de 120 min, utilizando o catalisador BTA. Nestas condições, obtiveram-se como resultados, 20 % de conversão da frutose, os produtos reacionais foram glicose (apenas traços), gliceraldeído e piruvaldeído com rendimentos de 12,3 e 5,4 %, respectivamente. A 150 °C os rendimentos foram de 2,2 % (gliceraldeído) e 5,2 % (piruvaldeído). Apesar dos valores obtidos terem sido baixos a 110 °C é possível confirmar que estes complexos têm forte tendência em direcionar a frutose a se degradar via rota 03, lembrando que o ácido láctico foi o produto de maior rendimento a 190 °C.

Conforme já relatado, nas duas temperaturas, os catalisadores metálicos converteram a frutose para produção de uma maior gama de produtos, diferentemente dos catalisadores ácido e dos óxidos como também dos sistemas sem catalisador, que além de direcionar a frutose para os produtos da rota 02, demonstraram mais seletivos a tais produtos, ou seja, enquanto os complexos metálicos são mais seletivos a ácido láctico, os demais sistemas foram mais seletivos a HMF. Adicionalmente, os complexos conduziram ainda a frutose tanto para a rota 02 como para a rota 04, porém com baixa seletividade.

É importante mencionar ainda que durante o processo de degradação de carboidratos, como por exemplo, celulose, sacarose, frutose e etc. que além da formação de produtos com

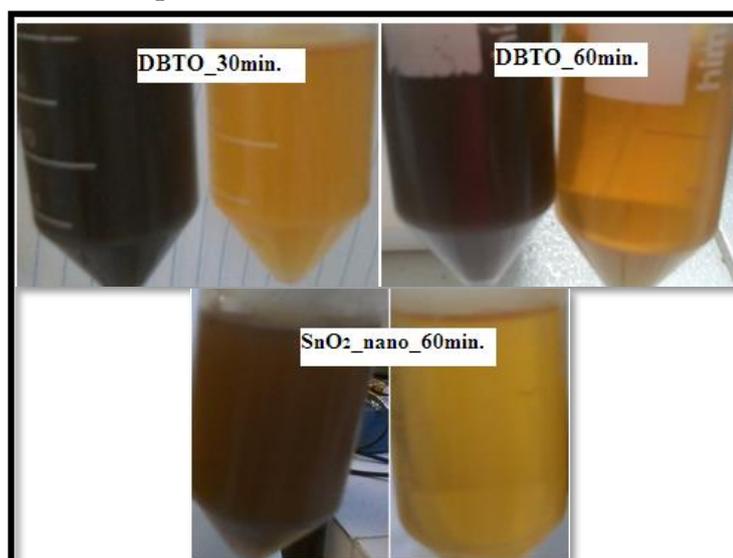
fins industriais, como já mencionados, podem ocorrer à síntese de produtos orgânicos solúveis e insolúveis, denominados de produtos poliméricos, huminas, etc. que não são desejáveis ao processo. Algumas variáveis como temperaturas elevadas, longos tempos de reação ou até mesmo a natureza do catalisador, podem levar a formação de tais produtos em maiores ou menores quantidades (HU, X. et al., 2011; GIRISUTA, 2007).

Neste estudo, durante a degradação da frutose a 190 °C, independente do emprego ou não de catalisador, foi constatado que ao final das reações, a mistura reacional apresentava coloração escura e turva, que depois de filtrado, ficava retido no filtro um material sólido e insolúvel e a solução apresentava cor amarelada e transparente.

Algumas destas reações foram selecionadas e fotografadas e, em alguns casos, os sólidos obtidos após filtração foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), para um estudo mais detalhado, com o objetivo de verificar a formação de materiais insolúveis. Complementarmente, a solução filtrada, também de algumas amostras, foram submetidas a análises quantitativas através da determinação do teor de carbono total (TOC).

Inicialmente serão apresentados os comentários relativos à análise visual das imagens (Figuras 62 e 63). É importante salientar que a solução, antes de qualquer processo reacional, é completamente incolor e transparente.

**Figura 62 - Imagens da mistura reacional antes e após filtração para os catalisadores DBTO e SnO<sub>2</sub>\_nano, em diferentes tempos reacionais.**

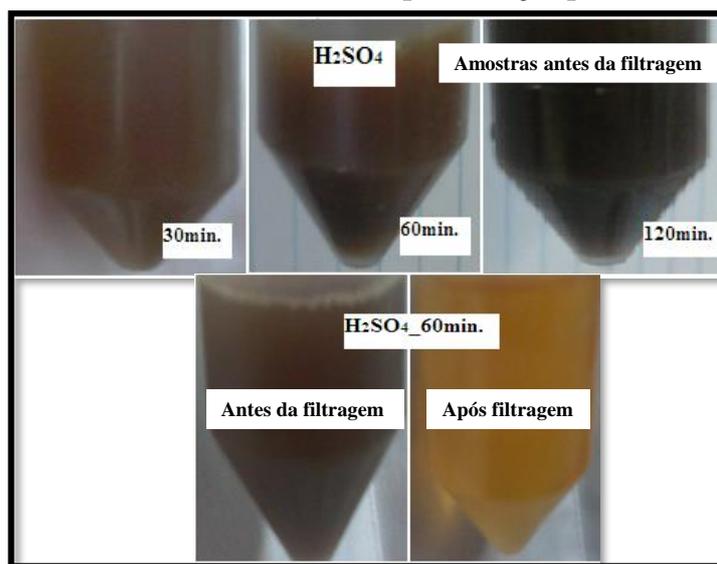


Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 62 mostra claramente que durante o processo reacional houve a formação de subprodutos que foram responsáveis pela coloração desenvolvida ao longo da reação, que foi de castanho a marrom escuro (entre 30 e 60 min) para os dois catalisadores a base de estanho(IV).

A Figura 63 apresenta as misturas reacionais antes e depois da filtração para o catalisador  $H_2SO_4$ , em diferentes tempos reacionais.

**Figura 63 - Imagens da mistura reacional antes e após filtração para o catalisador  $H_2SO_4$ .**



Fonte: elaborada pelo autor

Para o catalisador ácido sulfúrico, foi coletado imagens de reações correspondentes aos três tempos reacionais, e notou-se variação da cor da mistura antes da filtração. Observa-se que à medida que o tempo foi aumentando, a cor passou de marrom claro (30 min) para marrom escuro (60 min), atingindo a cor preta em 120 min (Figura 63). É importante ressaltar que depois da filtração a mistura não sofreu variação significativa na cor, quando comparado às imagens da Figura 62.

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises de TOC os quais foram utilizados para determinar o carbono orgânico dissolvido contido na fase aquosa para as reações sem catalisador e com os complexos metálicos BTA e DBTO, em 190 °C. Para as reações sem catalisador e como o catalisador BTA os tempos foram de 30, 60 e 120 min e para o DBTO os tempos foram de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min.

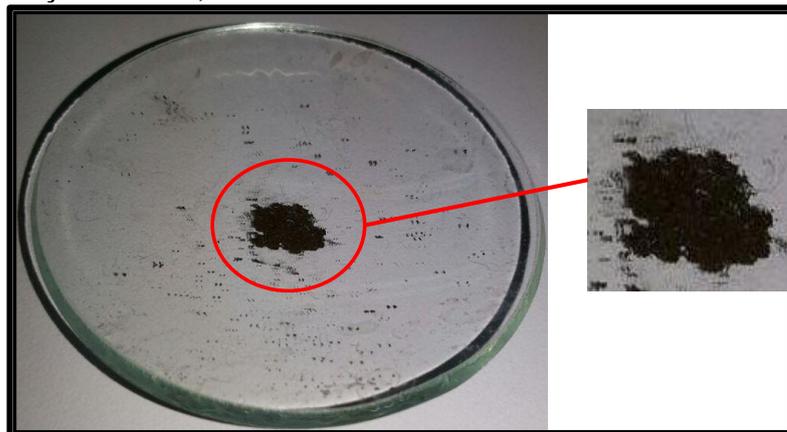
**Tabela 5–Percentual dos produtos solúveis e insolúveis determinados via TOC para as reações sem catalisador e na presença dos catalisadores BTA e DBTO a 190 °C, nos diferentes tempos reacionais e frutose como substrato.**

<b>Catalisador</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Conversão (%) HPLC</b>	<b>Produtos solúveis (%)</b>	<b>Produtos insolúveis (%)</b>
<b>SEM CAT.</b>	30	72	90,5	9,5
	60	94	82,8	17,2
	120	99	75,0	25,0
<b>BTA</b>	30	100	78,5	21,5
	60	100	73,5	26,5
	120	100	62,9	37,1
<b>DBTO</b>	5	91,0	82,6	17,4
	10	98,4	79,3	20,7
	15	100	73,4	26,6
	30	100	71,0	29,0
	60	100	67,0	33,0
	120	100	63,0	37,0
	180	100	59,6	40,4

Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se na Tabela 5 que a quantidade de carbono dissolvido em água foi maior para as reações sem catalisador (coluna 4), porém, cabe salientar que para estas reações, a frutose não foi totalmente convertida (coluna 3). Nas reações de 5 e 10 min, para o catalisador DBTO, também não houve conversão total da frutose (linhas 8 e 9). Para os dois complexos (BTA e DBTO) à medida que o tempo reacional foi aumentando, a quantidade de carbono dissolvido foi diminuindo, conseqüentemente o carbono insolúvel foi aumentando, o que pode ser um indicativo da formação de materiais poliméricos tais como ácidos húmicos, denominado de huminas, o que é corroborado pela análise qualitativa da coloração das amostras, discutida anteriormente. Cabe ressaltar, que este processo foi visivelmente observado ao término das reações em que a coloração da mistura foi ficando cada vez mais escura e turva do menor para o maior tempo. Este percentual de produtos insolúveis, provavelmente corresponde ao sólido retido no papel de filtro (Figura 64).

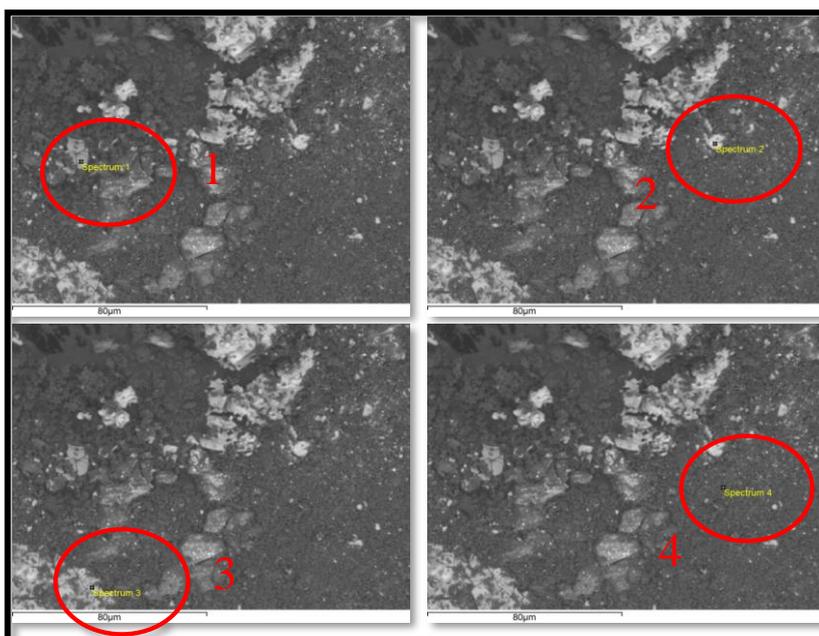
**Figura 64 - Imagem correspondente ao material recuperado após filtração da mistura reacional, após 120 min de reação a 190 °C, com o catalisador BTA.**



Fonte: elaborada pelo autor

A imagem da Figura 64 mostra, na parte central, um exemplo de material recuperado após filtração. Tal material foi submetido, no caso de algumas reações, à caracterização por MEV/EDX. É importante salientar que foram realizadas análises de uma amostra para cada catalisador a base de Sn(IV) aqui estudado (Figuras de 65 a 68). Assim, a Figura 65 corresponde às micrografias obtidas para o material sólido, resultante da reação com o catalisador BTA no tempo de 120 min.

**Figura 65 - Micrografia eletrônica do material obtido após reação para o catalisador BTA em 120 min a 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

De acordo com as micrografias (Figura 65), é possível observar que a amostra tem composição diferente, comprovado através da análise de EDX (Tabela 6), indicando que o material claro corresponde ao estanho, proveniente do catalisador e o material mais escuro, é um material orgânico (presença de C e O) e insolúvel que foi formado durante a reação de degradação da frutose, conforme as análises feitas nas diferentes regiões (1 a 4) da Figura 65 e os dados apresentados na Tabela 6.

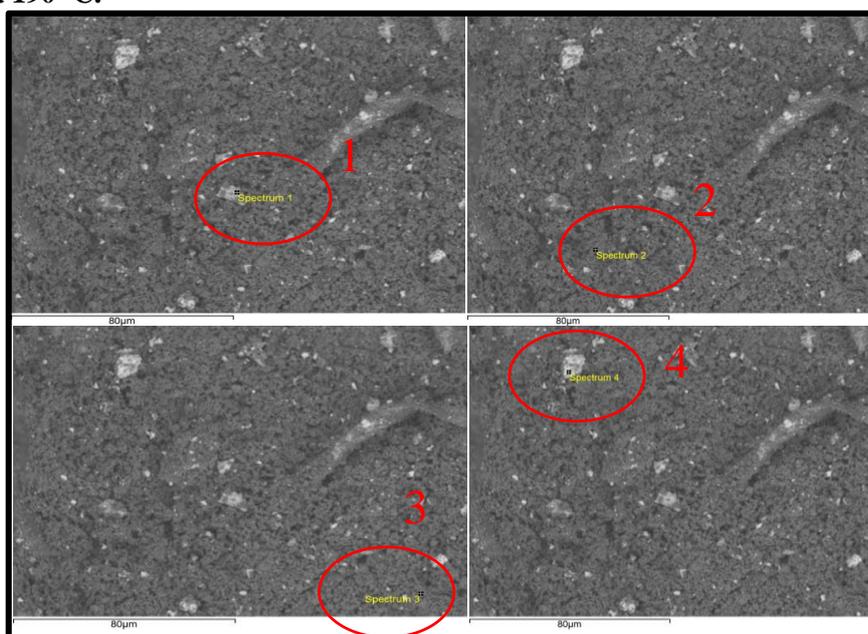
**Tabela 6 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador BTA em 120 min a 190 °C.**

REGIÃO ELEMENTO	1 Peso (%)	2 Peso (%)	3 Peso (%)	4 Peso (%)
CARBONO	38,58	17,88	19,73	74,20
OXIGÊNIO	28,78	12,53	71,91	25,80
ESTANHO	32,64	69,59	8,36	-

Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 66 mostra a micrografia para o material sólido, resultante da reação de degradação da frutose com o catalisador DBTO em 120 min de reação a 190 °C.

**Figura 66 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTO em 120 min a 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

As micrografias, da Figura 66, mostram que o estanho aparentemente está mais misturado à amostra e apresenta aglomerações/formas menores e mais arredondadas do que quando o catalisador BTA foi utilizado (Figura 65). Indicam também que a amostra possui diferentes regiões, em termos de composição, e a análise de EDX mostra também o mesmo material observado para o catalisador BTA, porém com percentual em massa diferente, conforme as análises feitas nas diferentes regiões (1 a 4) da Figura 66 e os dados apresentados na Tabela 7.

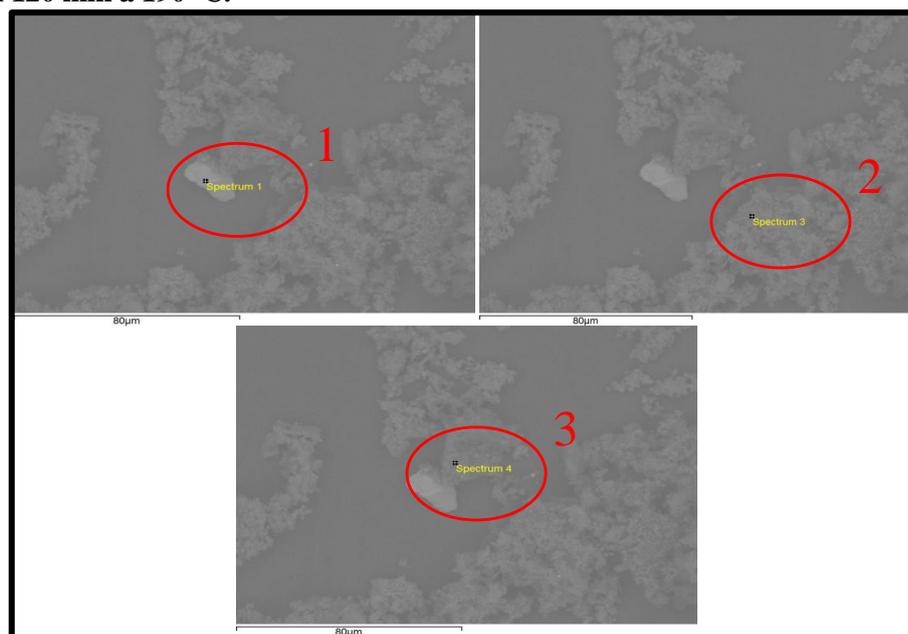
**Tabela 7 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTO em 120 min a 190 °C.**

REGIÃO	1	2	3	4
ELEMENTO	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
<b>CARBONO</b>	51,13	83,36	88,10	18,98
<b>OXIGÊNIO</b>	15,00	16,64	11,90	7,65
<b>ESTANHO</b>	33,87	-	-	73,37

Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 67 mostra a micrografia para o material sólido, resultante da reação de degradação da frutose com o catalisador DBTDL em 120 min de reação a 190 °C.

**Figura 67 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador DBTDL em 120 min a 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

**Tabela 8 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação com o catalisador DBTDL em 120 min a 190 °C.**

REGIÃO ELEMENTO	1 <sup>a</sup> Peso (%)	2 Peso (%)	3 Peso (%)
CARBONO	24,10	27,03	27,13
OXIGÊNIO	67,63	0,76	0,48
ESTANHO	-	72,21	72,39

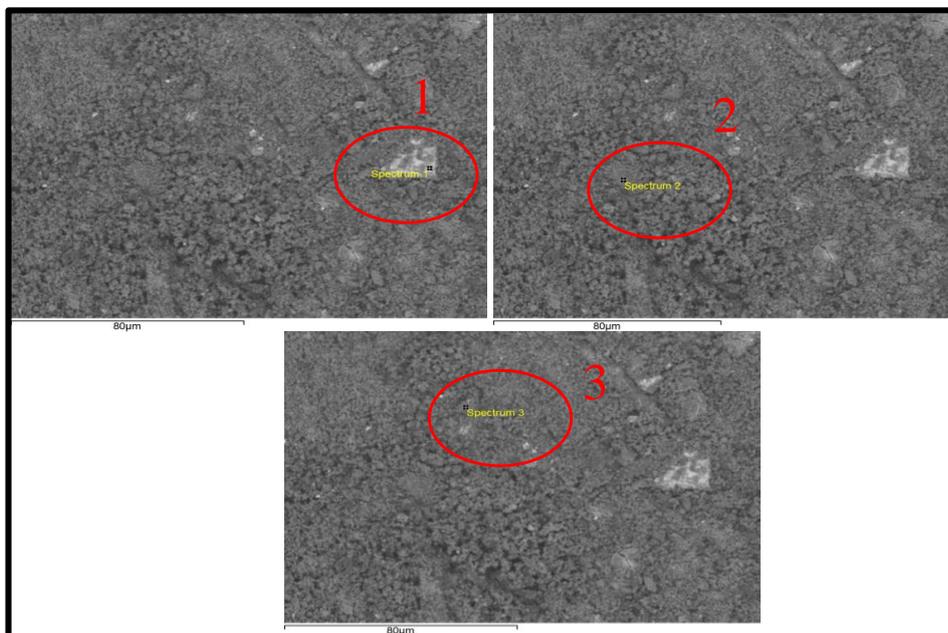
<sup>a</sup> nessa amostra foram detectados 8,27 % de cálcio e magnésio, devido à possível contaminação da amostra.

Fonte: elaborada pelo autor

Assim como no caso dos outros dois catalisadores, a caracterização do DBTDL evidencia a mesma composição do material. Cabe salientar que o estanho aparenta estar mais misturado ao material (Figura 67 e Tabela 8).

A Figura 68 mostra a micrografia para o material sólido, resultante da reação de degradação da frutose com o catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano em 120 min de reação a 190 °C.

**Figura 68 - Micrografia eletrônica do material sólido obtido após reação para o catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano em 120 min a 190 °C.**



Fonte: elaborada pelo autor

As micrografias da Figura 68 apresentam que amostra também possui composição diferente e a análise de EDX também indica o mesmo material observado para os demais catalisadores, conforme as análises feitas nas diferentes regiões (1 a 3) da Figura 68 e os dados apresentados na Tabela 9. O estanho, aparentemente está disperso no outro material, pois em

todas as diferentes regiões da análise de EDX foi detectado estanho, conforme se observa na Tabela 9, deixando a amostra com característica homogênea (Figura 68).

**Tabela 9 - Resultado da análise de EDX do material sólido obtido após reação para o catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano em 120 min a 190 °C.**

REGIÃO	1	2	3
ELEMENTO	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
CARBONO	49,07	54,32	55,66
OXIGÊNIO	26,37	21,77	27,12
ESTANHO	24,56	23,91	17,22

Fonte: elaborada pelo autor

A avaliação qualitativa desses resultados permite sugerir que ocorre formação de compostos tais como polímeros, huminas, etc. (HU, X. et al., 2011; GIRISUTA, 2007), pois:

(i) visualmente ocorre formação de material insolúvel no final da reação.

(ii) os resultados das análises de EDX indicam que o material sólido apresenta resíduos de catalisadores, além de uma quantidade significativa de material orgânico, não justificado pelos teores empregados de catalisador.

Não podemos descartar a presença de material solúvel, provavelmente não detectado por HPLC.

### 5.3.4 Produtos formados no processo degradação da glicose a temperatura de 150 °C

Após os testes catalíticos com a frutose, foi selecionado alguns catalisadores (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DBTO e SnO<sub>2</sub>\_nano), daqueles usados nas reações com frutose, e foram empregados nas reações de degradação de glicose, nas temperaturas de 150 °C e 190 °C, em tempos de reação de 30, 60 e 120 min. A 190 °C foi acrescentado mais um tempo de 180 min. Cabe salientar que nestas condições também foram realizadas reações sem uso do catalisador.

Os produtos de degradação da glicose para estas condições reacionais foram: hidroximetilfurfural (HMF), piruvaldeído (PIR) e Frutose/Manose (F/M). Em nossas condições metodológicas (ver dados em metodologia), através da caracterização via HPLC, não foi possível separar de forma clara produtos reacionais como frutose e manose, pois os mesmos possuem tempos de retenção semelhantes. Neste contexto, a glicose pode se isomerizar a frutose e a manose, e/ou a frutose pode se isomerizar a glicose e manose (MOLINER et al., 2010),

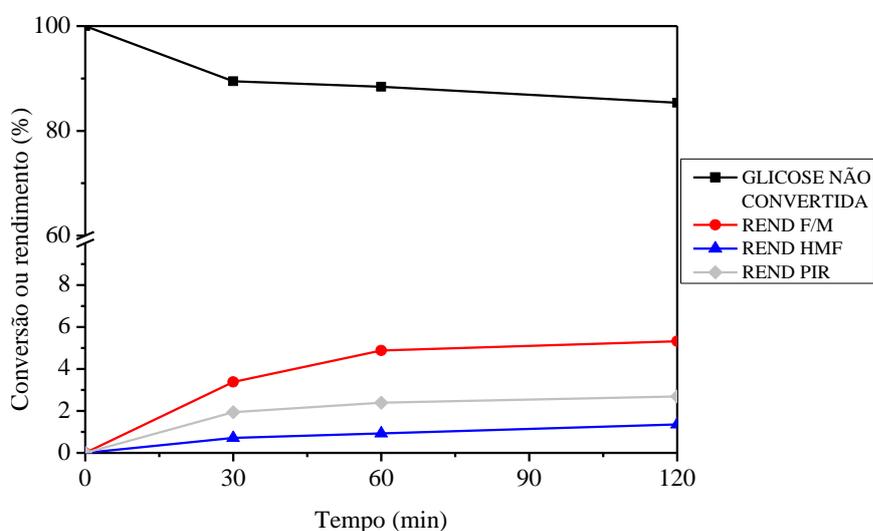
neste caso, não descartamos a possibilidade da formação destes dois produtos em meio reacional, conforme já mencionamos.

A seguir, são apresentados os resultados para a glicose em termos de conversão, rendimento e seletividade para cada sistema catalítico testado.

Para as reações realizadas com o catalisador ácido sulfúrico, a 150 °C, a conversão da glicose foi 5,4, 7,3 e 10,8 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente. Para este catalisador, a conversão foi muito baixa e como produtos de reação foram detectados apenas traços de piruvaldeído. Cabe salientar que, nesta temperatura de reação, foram alcançadas baixas conversões e conseqüentemente baixos rendimentos em produtos, independente do catalisador usado.

Nas Figuras 69 e 70 estão os resultados para a glicose em termos de produtos detectados, rendimento e seletividade para as reações realizadas com o catalisador DBTO a 150 °C.

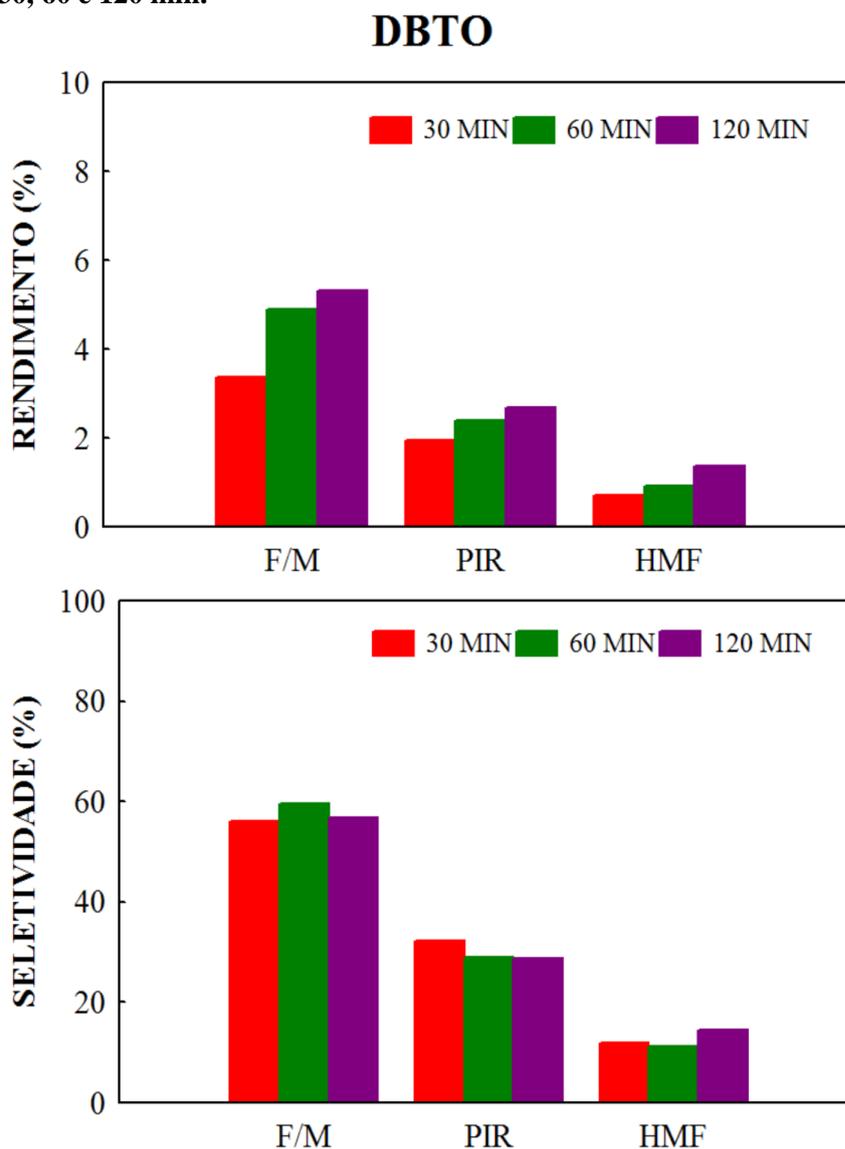
**Figura 69 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 69 mostra que a glicose convertida foi 10,6, 11,6 e 14,7 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente, e que maiores rendimentos foram em frutose/manose (menor que 6 %, em todos os tempos). Os rendimentos em PIR e HMF foram menores que 3 %.

Figura 70 - Rendimento e seletividade da glicose, a 150 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.

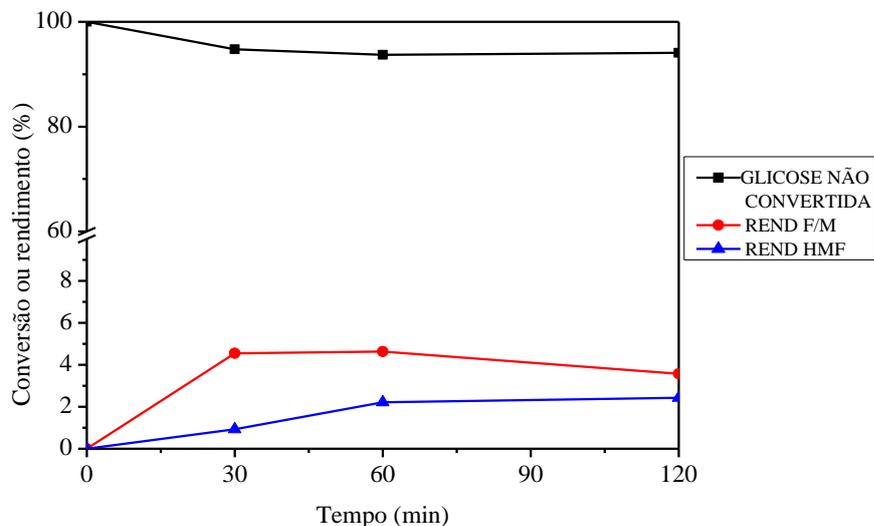


Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 70 observa-se que a seletividade da Frutose/manose (F/M) está situada entre 56 e 60 % em todos os tempos, para o piruvaldeído entre 32 e 28 % nos três tempos reacionais e para o HMF foi entre 11 e 15 %.

Nas Figuras 71 e 72 estão os resultados para a glicose em termos de produto detectados, rendimento e seletividade para as reações realizadas com o catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano a 150 °C.

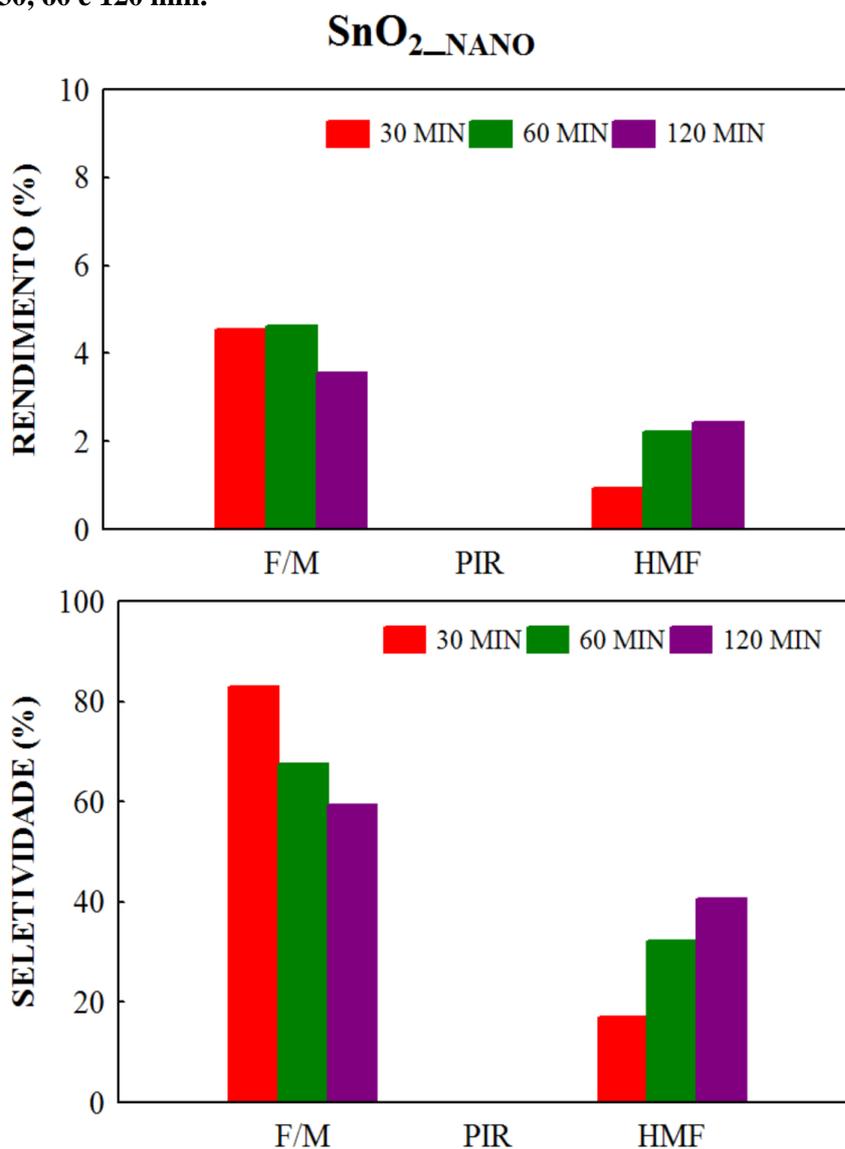
**Figura 71 - Produtos detectados na reação a 150 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 71 mostra que a conversão da glicose foi 5,3, 6,3 e 5,9 % em 30, 60 e 120 min, respectivamente, ou seja, praticamente não houve variação da conversão com o aumento do tempo reacional e os maiores rendimentos observados foram em frutose/manose e pequenas quantidades de HMF. Não foi identificado nenhum teor de piruváldéido (Figuras 71 e 72). Portanto, o rendimento em frutose/manose foi constante quando passou de 30 para 60 min (4,6 %), diminuindo (3,6 %) em 120 min, enquanto que o HMF teve um leve acréscimo com o aumento do tempo, porém não ultrapassou 3 % de conversão.

Figura 72 - Rendimento e seletividade da glicose, a 150 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60 e 120 min.



Fonte: elaborada pelo autor

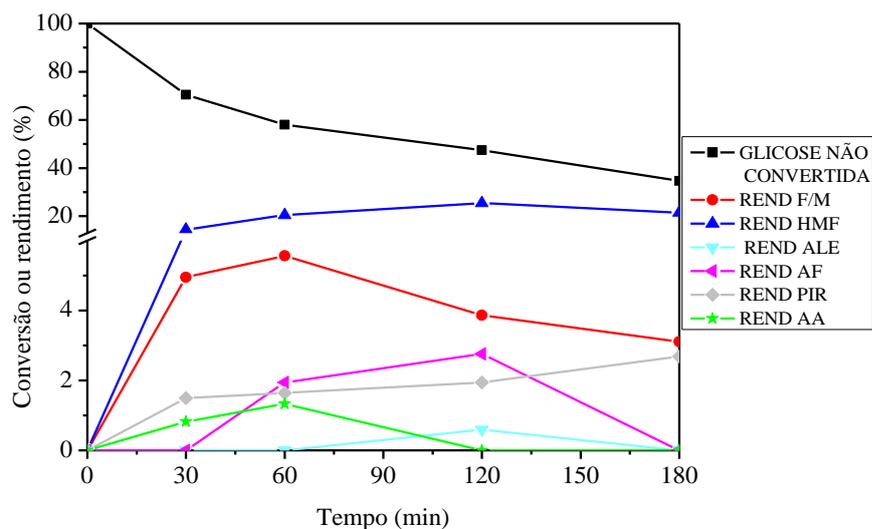
A seletividade da F/M foi de 83 % em 30 min, porém decresceu com o aumento do tempo, enquanto que o HMF teve um leve aumento ao passo que a F/M diminuiu.

### 5.3.5 Produtos formados no processo de degradação da glicose a temperatura de 190 °C

Os produtos de degradação da glicose para estas condições reacionais foram: frutose/manose (F/M), 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico (ALE), ácido fórmico (AF), piruvaldeído (PIR), ácido lático (AL) e ácido acético (AA). Os sistemas catalíticos usados nesta temperatura de reação foram: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, DBTO e SnO<sub>2</sub>\_nano, e também, foram realizadas

reações sem catalisador, em tempos de reação de 30, 60, 120 e 180 min. Nas Figuras de 73 a 80 estão os valores correspondentes para a glicose em termos conversão, rendimento e seletividade para estes sistemas. As Figuras 73 e 74 estão os dados reacionais catalíticos em conversão, rendimento e seletividade para as reações realizadas sem catalisador a 190 °C.

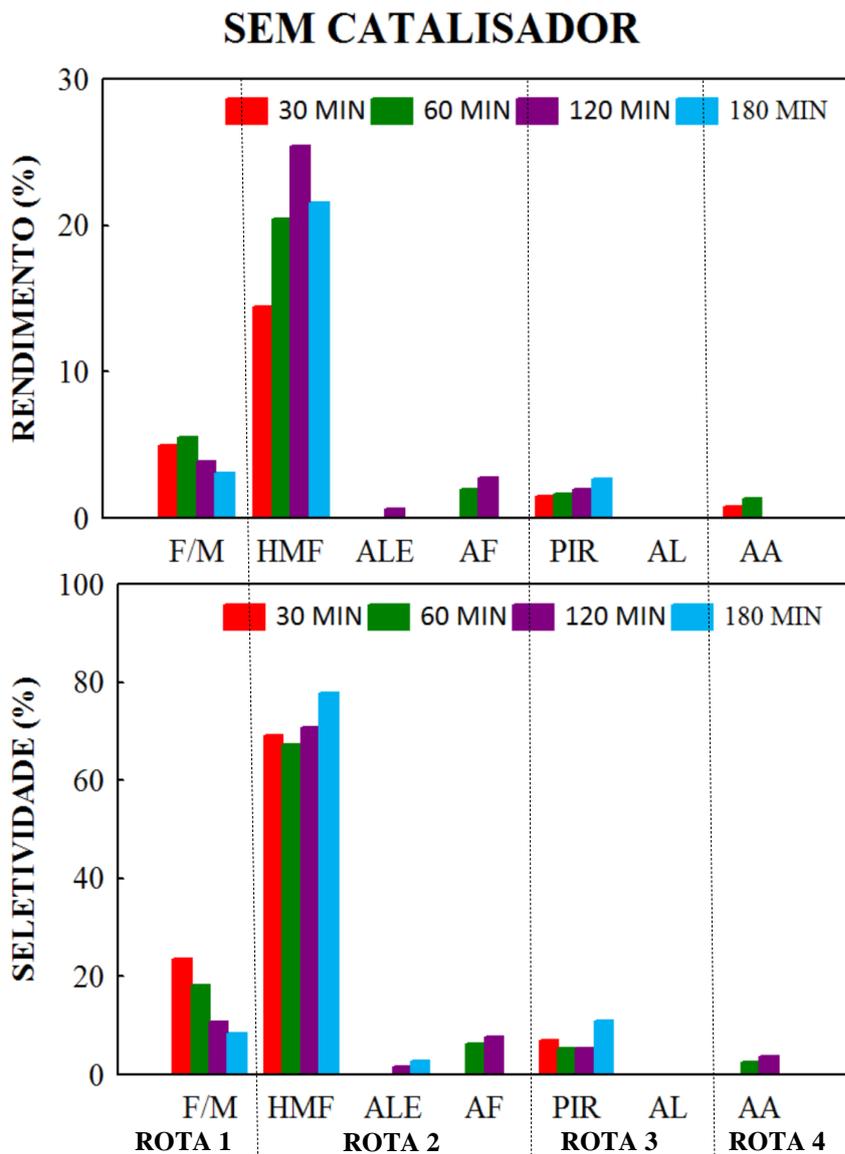
**Figura 73 - Produtos detectados na reação a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

A glicose convertida, para as reações realizadas sem catalisador, foi de 29,6, 42,0, 52,6 e 65,3 %, com o aumento do tempo, respectivamente. A 190 °C, os rendimentos em produtos também foram baixos, no caso da frutose/manose os rendimentos foram inferiores a 6 % com um leve decréscimo com o aumento do tempo reacional, ao passo que os rendimentos em HMF aumentaram de 30 até 120 min (14,4, 20,5 e 25,4 %, respectivamente), e diminuiu (21,5 %) em 180 min. Para os demais produtos, não ultrapassaram 3 % em rendimento (Figuras 73 e 74).

Figura 74 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, sem presença de catalisador, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.

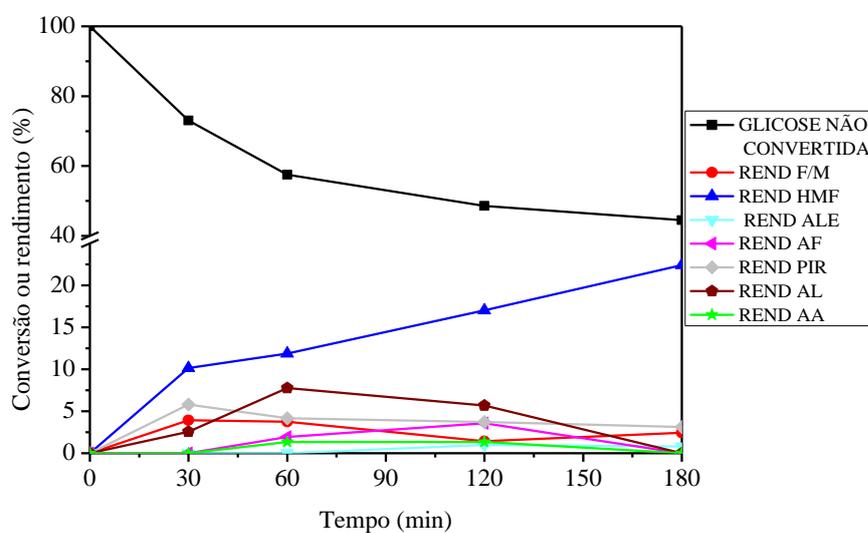


Fonte: elaborada pelo autor

Analisando Figura 74 verifica-se que a maior seletividade foi ao HMF, nos quatro tempos de reação e que aumentou à medida que o tempo aumentava.

Nas Figuras 75 e 76 estão os dados reacionais catalíticos para a glicose em termos de conversão, rendimento e seletividade para as reações realizadas com catalisador  $H_2SO_4$  a 190 °C.

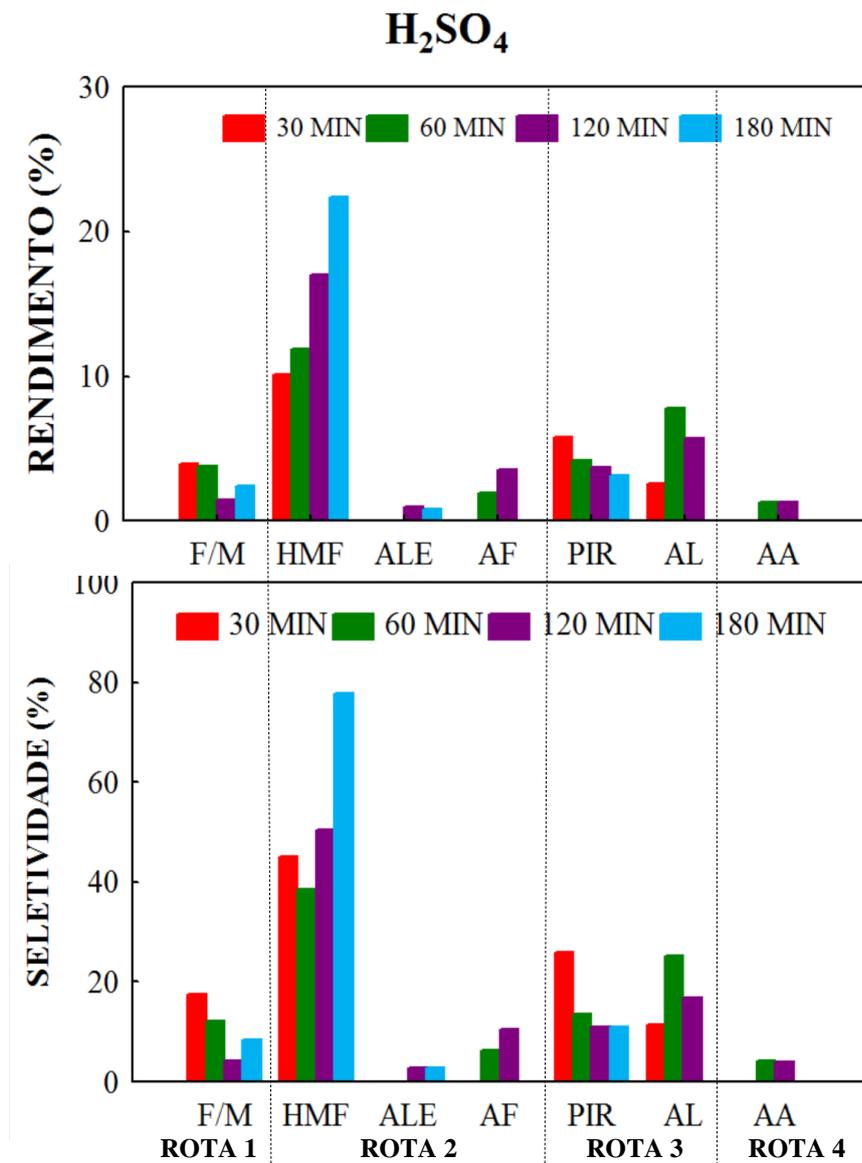
**Figura 75 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

Para o catalisador ácido sulfúrico, a glicose foi convertida em 27,0, 42,5, 51,2 e 55,5 % em 30, 60, 120 e 180 min, respectivamente (Figura 75). Estes resultados foram semelhantes aos valores obtidos para as reações realizadas sem catalisador. À medida que o tempo aumentou houve um decréscimo da F/M, enquanto que o teor de HMF aumentou. Pequenas quantidades dos demais produtos (ALE, AF, PIR, AL e AA) foram observados em todos os tempos de reação.

Figura 76 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de ácido sulfúrico, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.

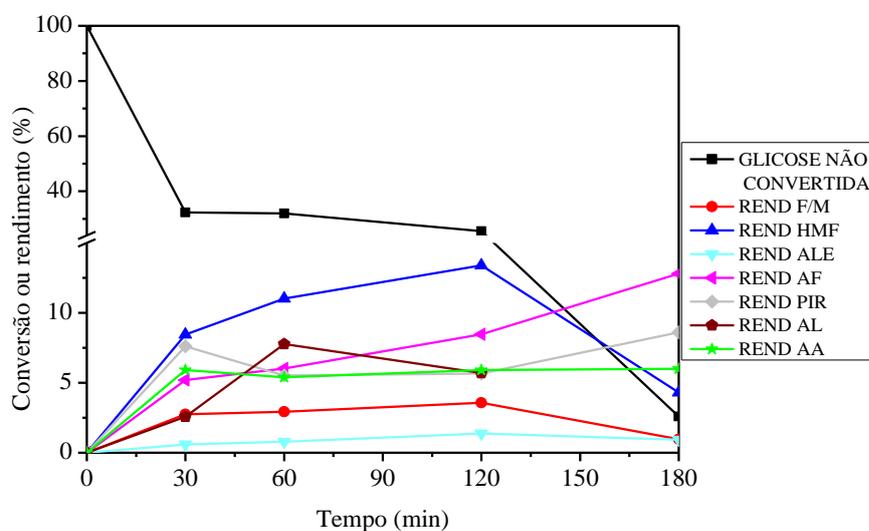


Fonte: elaborada pelo autor

Da mesma forma que as reações realizadas sem catalisador, as com o catalisador ácido foi mais seletivo a HMF (Figura 76).

As Figuras 77 e 78 estão os dados reacionais para a glicose em termos de conversão, rendimento e seletividade para as reações realizadas na presença do catalisador DBTO, a 190 °C.

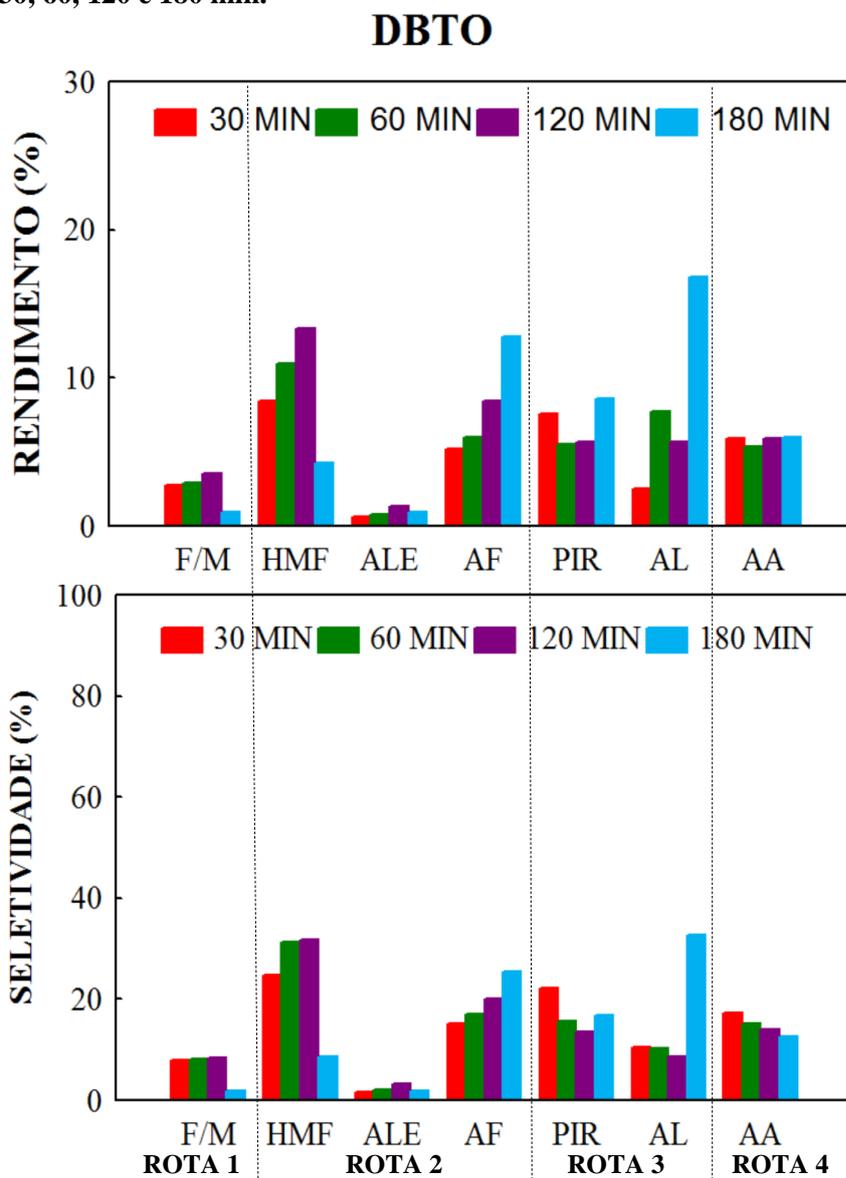
**Figura 77 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

O catalisador DBTO converteu a glicose em 67,7, 68,0, 74,5 e 97,4 %, nos tempos de 30, 60, 120 e 180 min e observa-se que em 180 min a conversão foi quase total (Figura 77). O catalisador ácido de Lewis rendeu uma série de produtos, porém com baixos rendimentos, nos primeiros três tempos o HMF foi o produto com maior rendimento, mas decresceu em 180 min, já os produtos AF, PIR, AL e AA tiveram um acréscimo no tempo de 180 min (Figuras 77 e 78).

Figura 78 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de DBTO, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.

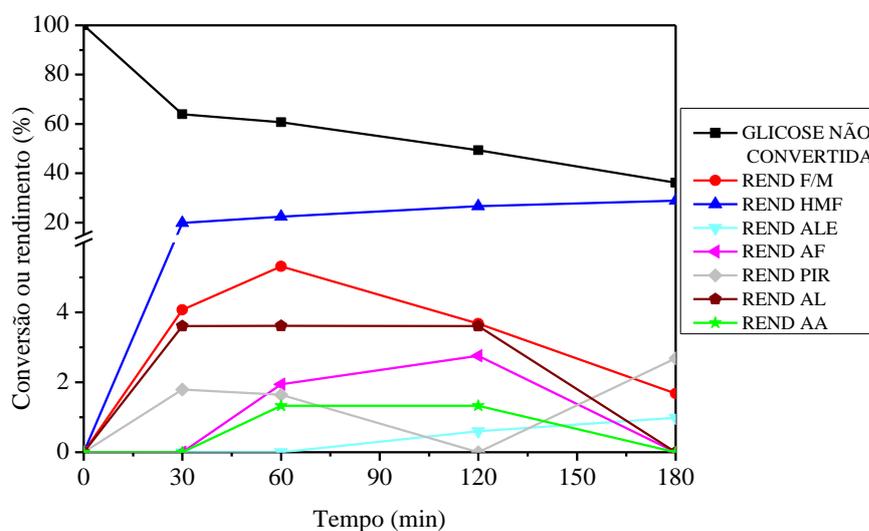


Fonte: elaborada pelo autor

Nestas condições de reação, observou-se pequena seletividade ao ALE em todos os tempos; as maiores seletividades foi para o HMF, nos três primeiros tempos, e para o AL em 180 min de reação (Figura 78).

Nas Figuras 79 e 80 estão os dados reacionais para a glicose em termos de conversão, rendimento e seletividade para as reações realizadas com catalisador SnO<sub>2</sub>\_nano, a 190 °C.

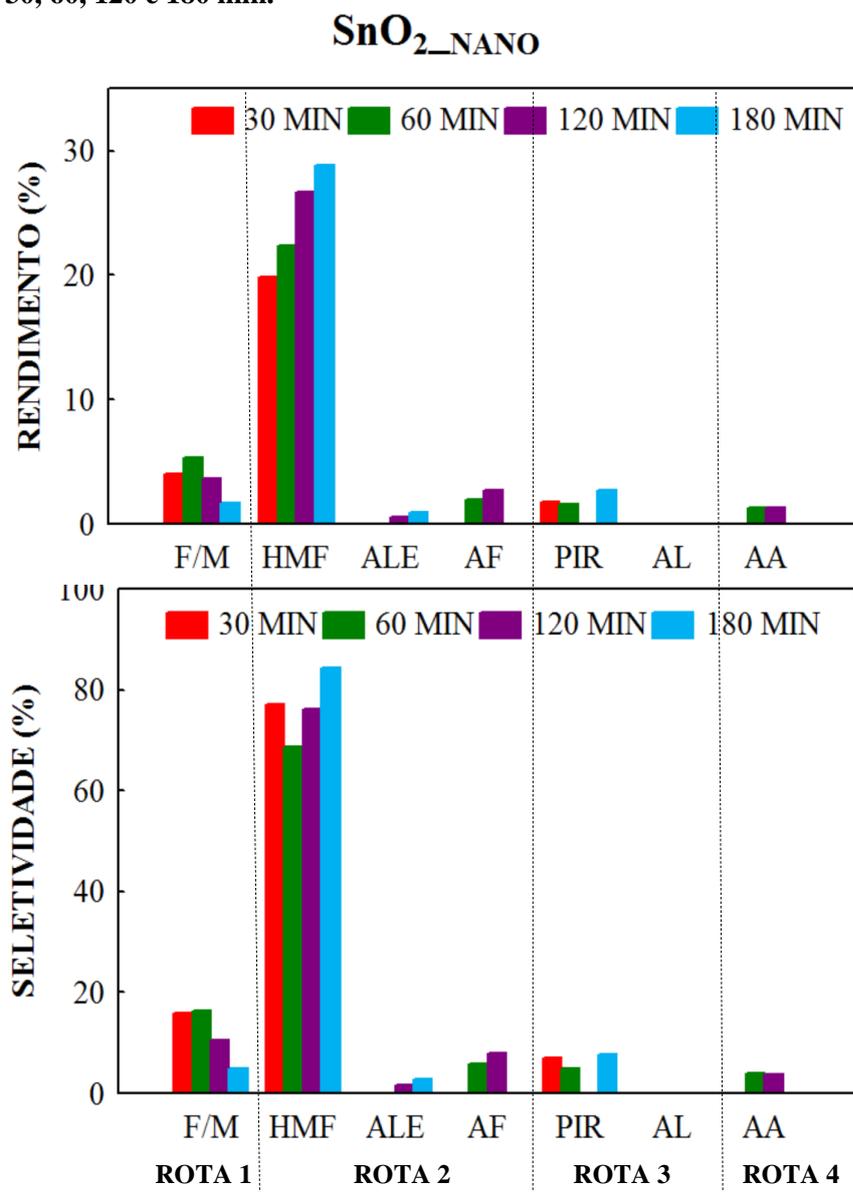
**Figura 79 - Produtos detectados na reação a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60, 120, 180 min.**



Fonte: elaborada pelo autor

A glicose convertida para este sistema catalítico foi de 36,1, 39,3, 50,7 e 63,8 % para o acréscimo do tempo reacional, respectivamente (Figura 79). O HMF foi o produto de maior rendimento (19,8, 22,4, 26,7 e 28,8 %) e aumentou com o aumento do tempo. Os rendimentos dos demais produtos não ultrapassaram 6 % (Figuras 79 e 80).

Figura 80 - Rendimento e seletividade da glicose, a 190 °C, em presença de SnO<sub>2</sub>\_nano, nos tempos reacionais de 30, 60, 120 e 180 min.



Fonte: elaborada pelo autor

Observa-se também na Figura 80 que o HMF foi o produto com maior seletividade em todos os tempos reacionais.

### 5.3.6 Considerações gerais (GLICOSE)

A 150 °C, já foi possível observar que os catalisadores DBTO e SnO<sub>2</sub>\_nano apresentam potencial em isomerizar a glicose e consequente conversão em produtos. Já o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

praticamente não demonstrou atividade nestas condições, pois quantidades de frutose/manose somente foram observadas com o emprego dos catalisadores DBTO e SnO<sub>2</sub>\_nano.

A 190 °C, de uma maneira geral, as reações sem catalisador e na presença dos catalisadores H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano tiveram comportamento bastante semelhantes em termos de conversão e rendimentos em produtos e, basicamente, foram detectados a presença de pequenas quantidades de frutose/manose indicando que a glicose foi primeiro isomerizada em frutose e ou manose e logo em seguida desidratado para HMF. As reações sem catalisador e com o SnO<sub>2</sub>\_nano tiveram maiores rendimentos em HMF do que as reações com o catalisador ácido sulfúrico. Vale ressaltar que o catalisador DBTO teve comportamento diferenciado dos demais sistemas, em termos de rendimento e seletividade, porém, análogo quando o substrato foi a frutose, mas com valores bem inferiores. Estudos na literatura afirmam que a taxa de desidratação (degradação) da glicose é de cerca de 40 vezes menor do que a de frutose e bem mais baixa são os rendimentos dos produtos. Isso se deve ao fato, de que durante o processo reacional a glicose está sendo isomerizada à frutose, etapa lenta em relação à de degradação (CARATZOULAS E VLACHOS, 2011). Além disso, a reação de isomerização ocorre a elevadas temperaturas o que pode levar à formação de outros açúcares e de soluções coloridas. Outro fator importante é que a frutose produzida por isomerização química tem o sabor e o teor dulcificado reduzido (BHOSALE et al., 1996).

De uma maneira geral, os resultados das reações de desidratação da glicose não indicaram altas conversões nas condições estudadas, cabe ressaltar uma exceção ao catalisador DBTO que logo nos primeiros 30 min de reação a conversão foi superior ao maior tempo (180 min) dos demais sistemas (com e sem catalisador), e em 180 min praticamente atingiu-se conversão total. Os resultados obtidos mostram que este sistema catalítico foi capaz de isomerizar/desidratar glicose em água, todavia, para os sistemas sem catalisador e com os catalisadores H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e SnO<sub>2</sub>, para aumentar as conversões e rendimentos, possivelmente estas reações necessitem de tempos mais longos e altas quantidades de catalisador, bem como maior temperatura de reação, devido ao fato das aldohexoses apresentarem menor reatividade em comparação com cetohexoses (MOREAU et al., 2006a). Diferentemente, o catalisador DBTO, praticamente teve conversão total em 180 min de reação, porém, converteu a uma maior gama de produtos com rendimentos comparáveis entre si, tornando-o menos seletivo.

Distintamente das reações realizadas com a frutose, nas reações com glicose, não houve formação significativa de huminas insolúveis, pelo menos, visualmente não foi detectado tal composto nas reações de degradação da glicose para os primeiros três tempos, porém, a 180

min já foi possível observar a diferença na coloração das misturas reacionais, o que indica a formação de tais compostos, principalmente quando o catalisador foi o DBTO.

# **CONCLUSÕES**

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados observados para as reações realizadas na ausência de catalisador e com o catalisador ácido sulfúrico mostraram baixas conversões e baixos rendimentos na temperatura de 150 °C quando o substrato foi a frutose. Para os complexos metálicos (BTA, DBTO e DBTDL), suas conversões foram superiores em relação às reações realizadas sem o uso do catalisador e com o catalisador ácido. Quanto ao perfil de produtos formados houve uma mudança clara, visto que os óxidos metálicos foram seletivos a mais produtos, porém, com baixos rendimentos. No entanto, o estudo de tais reações nesta temperatura foi de suma importância no que se refere à definição do perfil dos produtos formados e os caminhos reacionais seguidos.

Um exemplo, são o gliceraldeído e piruvaldeído que se formam a temperaturas mais baixas, principalmente quando os catalisadores são os complexos metálicos, e à medida que a temperatura ou o tempo aumenta, eles se transformam em outros produtos, como o ácido láctico, por exemplo. Diferentemente dos complexos, os óxidos metálicos exibiram comportamentos (conversões e rendimentos) semelhantes às reações sem catalisador e com o catalisador ácido sulfúrico.

A 190 °C, os perfis de produtos formados foram os mesmos, para todos os sistemas catalíticos, porém, quantitativamente maiores que a 150 °C, no entanto, esses muitas vezes não são proporcionais à conversão observada, indicando provavelmente, que na presença desses catalisadores estejam sendo formados produtos não detectados por HPLC, como por exemplo, polímeros solúveis e insolúveis (huminas) em água, o que pode ser evidenciado pelas caracterizações de TOC e na coloração das soluções, após reações. Nas duas temperaturas, os sistemas reacionais para os quais não foi empregado catalisador, na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e dos dois óxidos (SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>\_nano) foi observada maior seletividade a HMF.

O emprego dos catalisadores BTA, DBTO e DBTDL, conduziu a altas conversões da frutose e altos rendimentos e seletividade a ácido láctico, com exceção do catalisador BTA, para o qual foi obtido rendimento e seletividade a ácido láctico menor do que o observado no caso dos outros dois complexos. Conseqüentemente, para o HMF, foram obtidos baixos rendimentos e seletividades nas temperaturas de 150 e 190 °C. Comparativamente às reações realizadas em presença de ácido sulfúrico ou sem catalisador, nas quais observa-se maior seletividade à HMF, os complexos metálicos mostraram atividade catalítica nas várias rotas de conversão da frutose,

com uma grande seletividade à formação do ácido lático, principalmente quando os catalisadores foram o DBTO e o DBTDL, atingiu quase 60 %

A atividade do catalisador DBTO foi avaliada em tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min na temperatura de 190 °C. A conversão foi superior a 90 % em 5 e 10 min e total em 15 min. A seletividade do ácido lático atingiu o máximo de 58 % já em 15 min. Diante deste estudo, conclui-se que este catalisador já apresenta atividade máxima em termos de conversão, rendimento e seletividade em 15 min de reação, para as condições estudadas neste trabalho.

Quando o substrato foi a glicose, os catalisadores estudados ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , DBTO e  $\text{SnO}_2$ \_nano), a temperatura de 150 °C, apresentaram pouca atividade. Na temperatura de 190 °C maior atividade foi observada, porém bastante inferior, quando comparado as reações com frutose, nas mesmas condições reacionais. Porém, o perfil de produtos formado foi semelhante quando o substrato foi a frutose. Foi detectada a presença de frutose/manose indicando que tais sistemas são capazes em isomerizar a glicose em frutose e manose, principalmente quando o catalisador foi o DBTO que teve comportamento diferenciado dos demais sistemas, em termos de rendimento e seletividade, porém, análogo quando o substrato foi a frutose, mas com valores inferiores. A 190 °C, em termos de conversão, o catalisador DBTO em 180 min de reação, conduziu praticamente à conversão total, enquanto o sistema sem catalisador, em presença de  $\text{SnO}_2$ \_nano e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , não conduziram à conversão total nos tempos avaliados. No que se refere aos produtos, o catalisador DBTO apresentou a formação de vários deles, sem uma seletividade destacada. O HMF foi o produto com maior rendimento e seletividade para os demais sistemas.

Em geral, os complexos a base de estanho(IV) empregados neste trabalho são muito promissores na transformação, tanto da frutose quanto da glicose, em produtos de grande interesse industrial, com destaque para o ácido lático, para o qual foi observada seletividade de cerca de 60 %, quando se empregou os catalisadores DBTDL e DBTO, independente do tempo reacional, quando o substrato foi a frutose. Cabe ressaltar que nas condições estudadas, tais complexos mostram-se bastante propício quando comparado com a série de catalisadores que a literatura reporta neste tipo de aplicação, onde são usado condições maiores de reação (tempo e temperatura) e muitas vezes são obtidos rendimentos e seletividades bem menor do que os obtidos neste estudo.

**REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 209, 29–33, 2004.
- AIDA, T. M.; TAJIMA, K.; WATANABE, M., et al. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. **J. of Supercritical Fluids**, 42, 110–119, 2007.
- ANTAL JR., M. J.; MOK, W. S. M. Mechanism of formation of 5(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. **Carbohydr. Res.**, 199, 91–109, 1990.
- AQUINO, A. S. de. **Análise de Rotas Alternativas para Sequestro Químico de CO<sub>2</sub>: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético**. Monografia (Grau em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.** 45, 2163, 2006.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H.; Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 7703-7710, 2007.
- BAJAJ, P.; KHANNA, D. N.; BABU, G. N. Aromatic-aliphatic copolyesters - I. Synthesis and characterization. **European Polymer Journal**, 15, 12, 1083-1088, 1979.
- BARBER, M.; WARNKEN, M. Biomass Technology Review: Processing For Energy and Materials, Sustainability Victoria E Crucible Carbon, 2008.
- BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**, Viçosa, UFV, 2007, 189p.
- BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub and supercritical acetone. **Green Chemistry**, 5, 280–284, 2003.
- BICKER, M.; ENDRES, S.; OTT, L.; VOGEL, H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 239, 151–157, 2005.
- BIENKOWSKI, P. R., LADESCH, M. R.; NARAYAN, R.; TSÃO, G.T.; ECKERT, R. Correlation of glucose (dextrose) degradation at 90 to 190 °C in 0,4 to 20 % acid. **Chem. Eng. Comm.**, 51, 179-192, 1987.
- BHOSALE, S. H.; RAO, M. B.; DESHPANDE, V. V. Molecular and Industrial Aspects of Glucose Isomerase. **Microbiological Reviews**, 60, 2, 280–300, 1996.

CANETTIERI, E. V.; SILVA, J. B. de A.; FELIPE, M. das G. de A. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 38, 3, 323-331, 2002.

CANTERO, D. A.; VAQUERIZO, L.; MARTINEZ, C.; BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J. Selective transformation of fructose and high fructose content biomass into lactic acid in supercritical water. **Catalysis Today**, 255, 80–86, 2014.

CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G.; Converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetic. **Carbohydrate Research**, 346, 664–672, 2011.

CHHEDA, J.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46, 7164–7183, 2007.

CHHEDA, J. N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chem.**, 9, 342–350, 2007.

CHINNAPPAN, A.; JADHAV, A. H.; KIM, H.; CHUNG, W. Ionic liquid with metal complexes: An efficient catalyst for selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, 237, 95–100, 2014.

CHOUDHARY, V.; MUSHRIF, S. H.; HO, C.; ANDERKO, A. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media, **J. Am. Chem. Soc.**, 135, 3997-4006, 2013.

CLIPPEL, F. DE; M. DUSSELIER, R.; V. ROMPAEY, P. et al. Fast and Selective Sugar Conversion to Alkyl Lactate and Lactic Acid with Bifunctional Carbon–Silica Catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, 134, 10089–10101, 2012.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, **Chem. Rev.**, 107, 6, 2411-2502, 2007.

DELHOMME, C.; SCHAPER, L.; ZHANG-PREBE, M.; RAUDASCHL-SIEBER, G.; WEUSTER-BOTZ, D.; KÜHN, F. E. Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase. **Journal of Organometallic Chemistry**, 724, 297-299, 2013.

DENG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**, 234, 31–41, 2014.

DESPAX, S.; ESTRINE, B.; HOFFMANN, N.; BRAS, J. L.; MARINKOVIC, S.; MUZART, J. Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents. **Catalysis Communications**, 39, 35–38, 2013.

ESSAYEM, N. et al. Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**, 195, 114–119, 2012a.

ESSAYEM, N. et al. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System. **Challenges**, 3, 212-232, 2012.  
doi:10.3390/challe3020212b.

FABER, M. de O. **Isomerização Enzimática de Glicose a Frutose em Biorreator de Leito Fixo Alimentado Continuamente**. Dissertação (mestre em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FAPESP, **Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho**, Copyright InterAcademy Council, 2007. ISBN 978-90-6984-531-9.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da, Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova**, 32, 3, 623-638, 2009.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, 317, 58–61, 2007.

GABRIEL, J. R. **Estudo Da Hidrólise De Carboidratos em meio Neutro, Utilizando uma Mistura de Ésteres Derivados do Óleo de Mamona**. Tese (Doutor em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2009.

GAILY, M. H.; ELHASSAN, B. M.; ABASAEED, A. E.; AL-SHRHAN, M. Isomerization and Kinetics of Glucose into Fructose. **International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS**, 10, 03, 1-5, 2010.

GIRISUTA, B.; L. JANSSEN, P. B. M.; HEERES, H. J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. **Green Chem.**, 8, 701–709, 2006a.

GIRISUTA, B.; L. JANSSEN, P. B. M.; HEERES, H. J. A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 84, (A5): 339–349, 2006b.

GIRISUTA, B.; DUSSAN, K.; HAVERTY, D.; LEAHY, J.J.; HAYES, M. H. B. A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. **Chemical Engineering Journal**, 217, 61–70, 2013.

GIRISUTA, B. **Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass**. 2007. University of Groningen, ISBN 978-90-367-3229-1, 2007.

GÓES, F. J. de; ZANGIROLAM, T. C. Otimização das Condições de Fermentação para a Produção de Vinho Proveniente da Uva Variedade “Itália”. **Braz. J. Food Technol.**, 5º SIPAL, 2005.

HABIB, O. M. O.; MALEK, J. Esterification of benzene-carboxylic acids with ethylene-glycol .8. Activity of metal-ions in catalytic esterification of aromatic carboxylic-acids with aliphatic glycols. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, 41, 9, 2724-2736, 1976.

HELM, R. F.; YOUNG, R. A. The Reversion Reactions of D-Glucose During the Hydrolysis of Cellulose With Dilute Sulfuric Acid. **Carbohydrate Research**, 185, 249-260, 1989.

HAYES, D. J.; ROSS, J.; HAYES, M. H. B.; FITZPATRICK, S. **The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks**. In: Kamm, B.; Gruber, P. R. Kamm, M. **Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions. Biorefinery** (8b). 2008. DOI: 10.1002/9783527619849.ch7.

HOLM, M.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; TAARNING, E. Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts. **Science**, 328, 602, 2010.

HU, S.; ZHANG, Z.; SONG, J.; ZHOU, Y.; HAN, B. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl<sub>4</sub> in an ionic liquid. **Green Chem.**, 11, 1746–1749, 2009.

HU, X.; LIEVENS, C.; LARCHER, A.; LI, C. Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. **Bioresource Technology**, 102, 10104–10113, 2011.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chem. Rev.**, 106, 4044-4098, 2006.

HUBER, G. W. et al. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, 304, 123–134, 2013.

HUO, Z.; FANG, Y.; YAO, G.; ZENG, X.; REN, D.; JIN, F. Improved two-step hydrothermal process for acetic acid production from carbohydrate biomass. **Journal of Energy Chemistry**, 24, 207–212, 2015.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), **Pure & Applied Chemistry**, 57, 603-619, 1985.

JADHAV, A.; KIM, H.; HWANG, 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**, 132, 342–350, 2013.

JANSSEN, K. P. F.; PAUL, J. S.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Glyoxylase biomimics: zeolite catalyzed conversion of trioses. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 170, 1222–1227, 2007.

JIN, F.; ZHOU, Z.; MORIYA, T. et al. Controlling Hydrothermal Reaction Pathways To Improve Acetic Acid Production from Carbohydrate Biomass, **Environ. Sci. Technol.**, 39, 1893-1902, 2005.

KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R. M.; ARAI, K. Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 1552-1558, 1997a.

KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R. M.; ARAI, K. Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 2025-2030, 1997b.

KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R. M.; ARAI, K.; OHZEKI, H. Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 5063-5067, 1997c.

KABYEMELA, B. M.; ADSCHIRI, T.; MALALUAN, R. M.; ARAI, K. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 2888-2895, 1999.

KABYEMELA, B. M.; TAKIGAWA, M. et al. Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 2888-2895, 1998.

KHOWALA, S.; VERMA, D.; BANIK, S. P.; **BIOMOLECULES: (INTRODUCTION, STRUCTURE & FUNCTION)**. Indian Institute of Chemical Biology 4, Raja S. C. Mullick Road. Kolkata-700032. INDIA. 2008.

KISHIDA, H.; JIN, F.; YAN, X.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction. **Carbohydrate Research**, 341, 2619-2623, 2006.

KUPIAINEN, L. AHOLA, J. TANSKANEN, J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid. **Chemical engineering research and design**, 89, 2706-2713, 2011.

KRUGER, J. S.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G.; Carbohydrate dehydration using porous catalysts. **Current Opinion in Chemical Engineering**, 1, 312-320, 2012.

KRUGER, J. S.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Aqueous-phase fructose dehydration using Brønsted acid zeolites: Catalytic activity of dissolved aluminosilicate species. **Applied Catalysis A: General**, 469, 116-123, 2014.

KRUSE, A.; DINJUS, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant Properties and synthesis reactions. **J. of Supercritical Fluids**, 39, 362-380, 2007.

LANSALOT-MATRAS, C.; MOREAU, C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. **Catalysis Communications**, 4, 517-520, 2003.

LASPRILLA, A. J. R.; GUILLERMO A.R.; MARTINEZ, B. H.; LUNELLI, A. L.; JARDINI, R. M.F. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, 30, 321-328, 2012.

LEHNINGER, A. L. **Bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 262 p.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C.; SILVEIRA, C. da C. "Green chemistry" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de Ensino e pesquisa. **Quim. Nova**, 26, 1, 123-129, 2003.

LEW, C. M.; RAJABBEIGI, N.; TSAPATSIS, M. One-Pot Synthesis of 5-(Ethoxymethyl)furfural from Glucose Using Sn-BEA and Amberlyst Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51, 5364–5366, 2012a.

LEW, C. M.; RAJABBEIGI, N.; TSAPATSIS, M. Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars. **Microporous and Mesoporous. Materials**, 153, 55–58, 2012b.

LI, Y.; LIU, H.; SONG, C. et al. The dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural efficiently catalyzed by acidic ion-exchange resin in ionic liquid. **Bioresource Technology**, 133, 347–353, 2013.

LI, L.; STROOBANTS, C.; LIN, K.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F.; PESCARMONA, P. P. Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts. **Green Chem.**, 13, 1175–1181, 2011.

LICHTENTHALER, F. W. **Carbohydrates as renewable Raw materials: a major Challenge of green Chemistry** em TUNDO, Pietro; PEROSA, Alvise; ZECCHINI, Fulvio. *Methods and reagents for green chemistry: A introduction*; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2007.

LIU, L.; XIA, N.; DU, J.; HE, Q.; QIN, Y.; LI, H.; LI, C. A Simple and Rapid Method for Probing of Isomerization of Glucose to Fructose with Ferroceneboronic Acid. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 8, 9163 – 9170, 2013.

MAYHAN, K. G.; HAHN, A. W.; DORTCH S. W.; et al. Effect of catalyst concentration of cured properties of a medical grade RTV silicone elastomer. **International Journal of Polymeric Materials**, 5, 3, 231-249, 1977.

MELERO, J. A.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; PANIAGUA, M.; HERNÁNDEZ, B.; PENEDO, S. Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas. **Applied Catalysis A: General**, 466, 116– 122, 2013.

MENDES, L. V. P. **Produção de 5-Hidroximetilfurfural (Hmf) por Desidratação da Frutose através de Catálise Heterogênea e Homogênea**. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2012.

MENDONÇA, D. R. de. **Emprego de catalisadores de estanho(IV) em Reações de transesterificação: Obtenção de biodiesel**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2008.

MOK, W. S. M.; ANTAL JR., M. J. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 94–100, 1992.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **PNAS**, 107, 14, 6164–6168, 2010.

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

MOREAU, C.; LECOMTE, J.; ROU, A.; Determination of the basic strength of solid catalysts in water by means of a kinetic tracer. **Catalysis Communications**, 7, 941–944, 2006a.

MOREAU, C.; FINIELS, A.; VANOYE, L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 253, 165–169, 2006b.

NAGOBA, B. S.; SELKAR, S. P.; WADHER, B. J.; GANDHI, R. C. Acetic acid treatment of pseudomonal wound infections — A review. **Journal of Infection and Public Health**, 6, 410-415, 2013.

NAKAMURA, Y.; MORIKAWA, S.; The Dehydration of D-Fructose to 5-hydroxymethyl-2-furfural. **Bull.Chem. Jpn.**53, 3705-3706, 1980.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**; Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry-, 5th Edition, New York, John Wiley & Sons. 1997.

Nelson, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 2011. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA, **Quim. Nova**, 33, 7, 1549-1558, 2010.

ONDA, A.; OCHI, T.; KAJIYOSHI, K.; YANAGISAWA, K. A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid. **Applied Catalysis A: General**, 343, 49–54, 2008.

OROZCO-PULIDO, R. **Hydrogen Production from Biomass by Integrating Thermo-Chemical and Biological Processes**. 2011, PhD thesis - University of Birmingham, UK, 2011.

OTERA, J.; DAN-OH, N.; NAZAKI, H. Novel template effects of distannoxane catalysts in highly efficient transesterification and esterification. **Journal of Organic Chemistry**, 56, 18, 5307-5311, 1991.

PENG, L.; LIN, L.; ZHANG, J.; ZHUANG, J.; ZHANG, B.; GONG, Y. Catalytic Conversion of Cellulose to Levulinic Acid by Metal Chlorides. **Molecules**, 15, 5258-5272, 2010; doi:10.3390/molecules15085258.

PESCARMONA, P. P.; JANSSEN, K. P. F. et al., Zeolite-catalysed conversion of C3 sugars to alkyl lactates. **Green Chem.**, 12, 1083–1089, 2010.

QI, J.; XIUYANG, L. Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water. **Chin. J. Chem. Eng.**, 15, 5, 666-669, 2007.

RASRENDRA, C. B.; MAKERTIHARTHA, G. B. N.; ADISASMITO, S.;HEERES,H. J. Green Chemicals from D-glucose: Systematic Studies on Catalytic Effects of Inorganic Salts on the Chemo-Selectivity and Yield in Aqueous Solutions. **Top Catal**, 53, 1241–1247, 2010.

RASRENDRA, C. B.; FACHRI, B. A.; MAKERTIHARTHA, G. B. N.; ADISASMITO, S.; HEERES, H. J. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Lactic Acid Using Metal Salts in Water. **Chem Sus Chem**, 4, 768 – 777, 2011.

RODRIGUES, J. A. R. Do Engenho à Biorrefinaria. A Usina de Açúcar como Empreendimento Industrial para a Geração de Produtos Bioquímicos e Biocombustíveis, **Quim. Nova**, 34, 7, 1242-1254, 2011.

SAEMAN, J. F. Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. **Ind. Eng. Chem.**, 37, 1, 43-52, 1945.

SAKAKI, T.; SHIBATA, M.; MIKI, T.; HIROSUE, H. Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products. **Energy & Fuels**, 10, 684-688, 1996.

SALOMOM, K. R.; FILHO, G. L. T. **Série Energias Renováveis**. Biomassa. 1º Edição. Itajubá, MG. FAPEPE, 2007. 36p. ISBN 978-85-60856-07-1.

SÁNCHEZ, C.; EGÜÉS, I.; GARCÍA, A.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs. **Chemical Engineering Journal**, 181, 182, 655– 660, 2012.

SANTOS J. B. DOS; SILVA, F. L. DA; ALTINO, F. M. R. S.; MOREIRA, T. DA S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Cellulose Conversion in the Presence of Catalysts Based on Sn(IV). **Catal. Sci. Technol.**, 3, 673-678, 2013.

SHAW, P. E.; TATUM, J. H.; BERRY, R. ACID-CATALYZED DEGRADATION OF D-FRUCTOSE. **Carbohyd. Res.**, 5, 266-273, 1967.

SHI, J.; YANG, Y.; WANG, N. et al. Catalytic conversion of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural using simple ionic liquid/DMF binary reaction media. **Catalysis Communications**. 42, 89, 2013.

SHIMIZU, K.; UOZUMI, R.; SATSUMA, A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. **Catalysis Communications**, 10, 1849–1853, 2009.

SASAKI, M.; FURUKAWA, M. et al. Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol Condensation in Subcritical and Supercritical Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41, 6642-664, 2002.

SINAG, A.; YUMAK, T.; BALCI, V.; KRUSE, A. Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticle catalysts. **J. of Supercritical Fluids**, 56, 179–185, 2011.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, volume 2, 9ª edição, Rio de Janeiro, LTC, 2009, 496p.

SUZUKI, T.; YOKOI, T.; OTOMO, R.; KONDO, J.N.; TATSUMI, T. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, 408, 117–124, 2011.

TAO, F.; ZHUANG, C.; CUI, Y.; XU, J. Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, 25, 757–761, 2014.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, 1, 1, 2010.

TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S. Microreactor Process for the Optimized Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural: A Promising Building Block Obtained by Catalytic Dehydration of Fructose. **Chem. Eng. Technol.**, 32, 1815–1822, 2009.

VIEIRA, R. **Fundamentos de bioquímica**, Belém/PA, 2003.

VIEIRA, F. S. V.; REBOUÇAS, M. V.; ANDRADE, J. B. de. DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS E CARBOXILADOS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO. **Quim. Nova**, 35, 8, 1644-1656, 2012.

WANG, Y.; DENG, W.; WANG, B.; ZHANG, Q.; WAN, X.; TANG, Z.; WANG, Y.; ZHU, C.; CAO, Z.; WANG, G.; WAN, H. Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water. **Nature Communications**. DOI: 10.1038/ncomms3141. 2013.

WEST, R. M.; HOLM, M. S.; SARAVANAMURUGAN, S. et al., Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars. **Journal of Catalysis**, 269, 122–130, 2010.

XIANG, Q.; LEE, Y. Y.; PETERSSON, P. O.; TORGET, R. W. Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of  $\alpha$ -Cellulose. **Appl. Biochem. Biotechnol**, 5, 107, 505-514, 2003.

YAN, X.; JIN, F.; TOHJI, K.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal Reaction. **J Mater Sci.**, 42, 9995–9999, 2007.

YAN, X.; JIN, F.; TOHJI, K.; KISHITA, A.; ENOMOTO, H. Hydrothermal Conversion of Carbohydrate Biomass to Lactic Acid. **AIChE Journal**, 56, 10, 2727-2733, 2010.

YANG, L.; SU, J.; CARL, S.; LYNAM, J. G.; YANG, X.; LIN, H. Catalytic conversion of hemicellulosic biomass to lactic acid in pH neutral aqueous phase media. **Applied Catalysis B: Environmental**, 162, 149–157, 2015.

ZHANG, S.; JIN, F.; HU, J.; HUO, Z. Improvement of lactic acid production from cellulose with the addition of Zn/Ni/C under alkaline hydrothermal conditions. **Bioresource Technology**, 102, 1998–2003, 2011.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J. E.; BROWN, H.; ZHANG, Z. C. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. **Science**, 316, 1597, 2007.

ZHAO, X.; MORIKAWA, Y.; QI, F.; ZENG, J.; LIU, D. A novel kinetic model for polysaccharide dissolution during atmospheric acetic acid pretreatment of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, 151, 128–136, 2014.

ZHOU, X.; ZHANG, Z.; LIU, B.; ZHOU, Q. et al. Catalytic conversion of fructose into furans using FeCl<sub>3</sub> as catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 644–649, 2014.

# APÊNDICE

## **8 APÊNDICE**

### **8.1 Quantificação dos produtos obtidos das reações de degradação de frutose e glicose através do HPLC**

A quantificação dos produtos identificados neste trabalho, foram obtidos através de curvas de calibração, onde foi injetado soluções de concentrações conhecidas de padrões, no equipamento HPLC. Os padrões utilizados foram: glicose, frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico e HMF, com grau de pureza de variando entre 98 e 100 % (Ver Tabela 1 em metodologia). As soluções foram preparadas e analisadas conforme descrição a seguir.

### **8.2 Soluções de calibração**

A solução estoque foi preparada em um balão volumétrico de 25 mL, onde foi pesado todos os padrões (glicose, frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico e HMF) e completados com água MilliQ, com concentração de 1500 ppm. A partir da solução estoque foram preparadas mais 5 soluções em concentrações menores (30, 300, 600, 900 e 1200 ppm), em balões de 2 mL.

As curvas de calibração foram então construídas na faixa de concentração de 30 a 1500 ppm com 6 níveis de calibração e duplicatas das amostras.

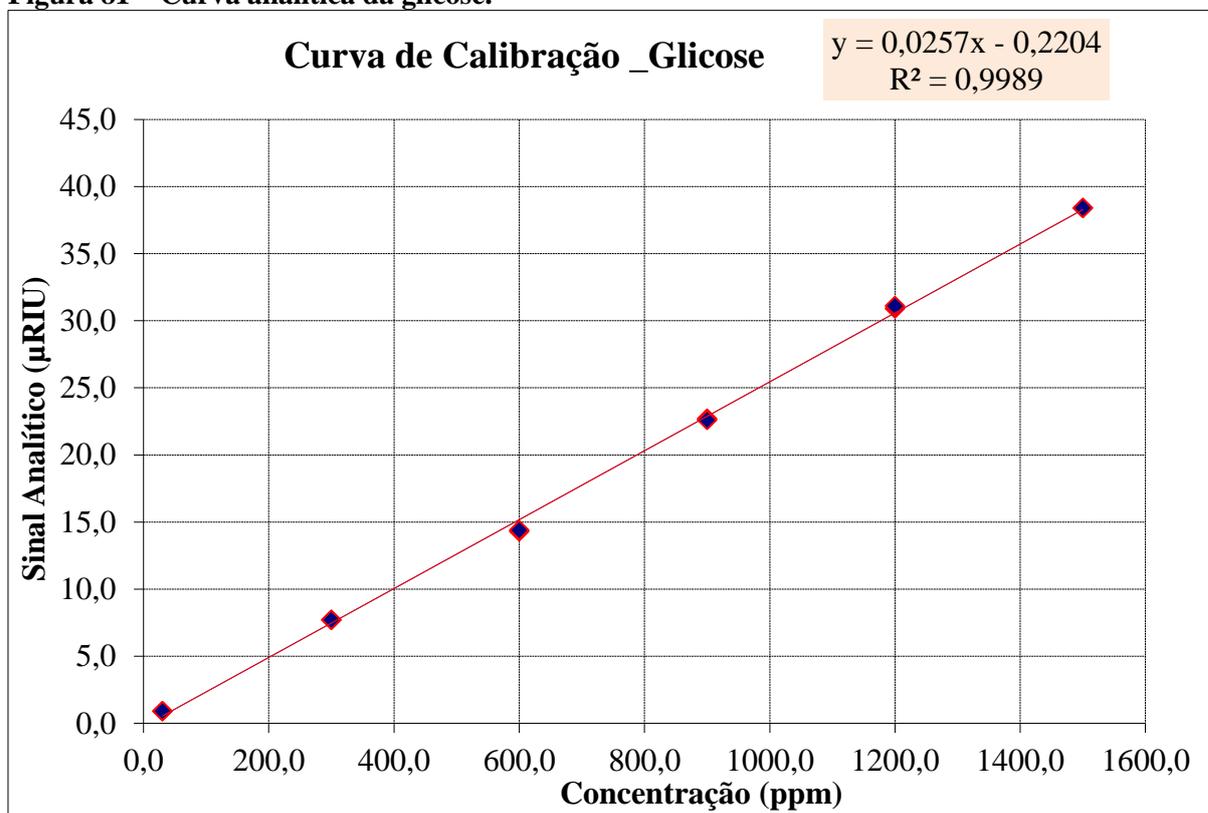
### **8.3 Procedimento**

As análises foram realizadas em um sistema de HPLC com detecção por índice de refração (RI). O equipamento em questão estava equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 µl, detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi uma de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (eluyente) foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.L<sup>-1</sup>) com fluxo de 0,70 mL.min<sup>-1</sup>.

## 8.4 Construção da curva

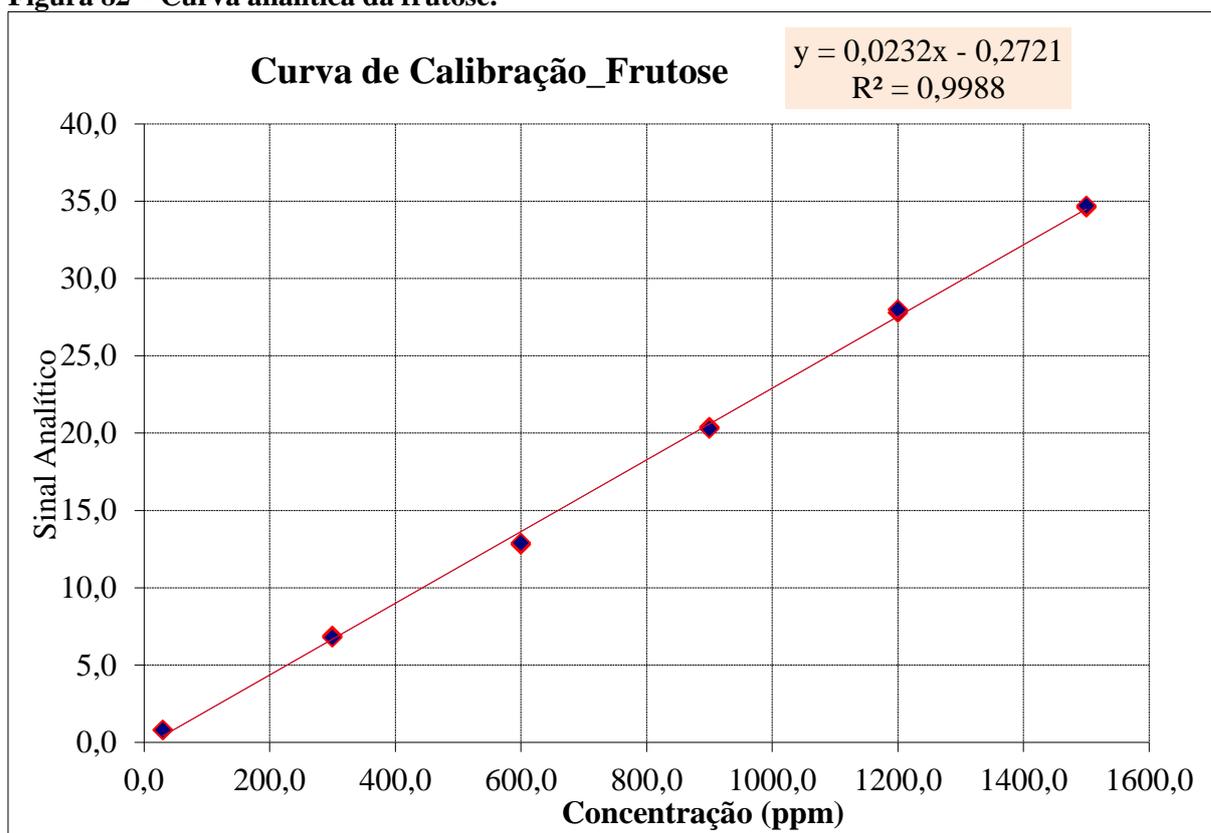
A curva foi obtida através de uma planilha eletrônica, em que foram plotados gráficos, dada pela concentração de cada padrão (ppm) versus altura do pico ( $\mu$ RIU). O valor da altura varia conforme a solução dos padrões (30, 300, 600, 900, 1200 e 1500 ppm). A partir de cada curva foi determinado a linearidade e com isso obteve-se a equação da reta para cada padrão, bem como o R-quadrado. As Figuras 81 e 82 ilustram, como exemplo, as curvas analíticas construídas para os padrões glicose e frutose, respectivamente, com suas respectivas equações e valores de R-quadrado. Todas as equações da reta e valores de R-quadrado encontram-se na Tabela 10.

**Figura 81 – Curva analítica da glicose.**



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 82 – Curva analítica da frutose.



Fonte: elaborada pelo autor

**Tabela 10 - Equações e R-quadrado obtidos das curvas de calibração plotadas para cada padrão.**

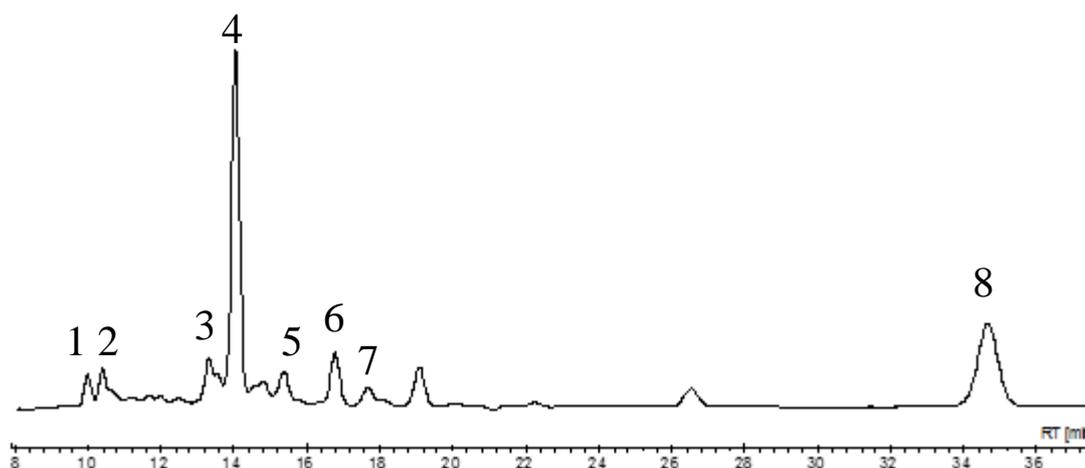
Padrão	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Glicose	$y = 0,0257x - 0,2204$	0,9989
Frutose	$y = 0,0232x - 0,2721$	0,9988
Gliceraldeído	$y = 0,0189x + 0,1527$	0,9989
Piruvaleído	$y = 0,02x - 0,1003$	0,9991
Ácido láctico	$y = 0,0112x + 0,013$	0,9982
Ácido fórmico	$y = 0,007x - 0,0379$	0,9986
Ácido acético	$y = 0,0086x - 0,061$	0,9992
Ácido levulínico	$y = 0,0117x - 0,108$	0,999
HMF	$y = 0,0097x - 0,0327$	0,9971

Fonte: elaborada pelo autor

### 8.5 Cromatogramas obtidos através das análises por HPLC

Com a finalidade de esclarecer a respeito dos produtos formados, identificados e não identificados, observados nas várias reações realizadas, na Figura 83 está apresentado o cromatograma obtido por HPLC, para a reação realizada com o catalisador DBTO no tempo de reação de 30 min e temperatura de 190 °C, quando o substrato foi a glicose.

**Figura 83 - Cromatograma referente à reação realizada com frutose em presença do catalisador DBTO no tempo reacional de 30 min e temperatura de 190 °C.**



(1=glicose, 2=gliceraldeído, 3=piruvaldeído, 4=ácido lático, 5=ácido fórmico, 6=ácido acético, 7=ácido levulínico e 8=HMF).

Fonte: elaborada pelo autor

De acordo com o cromatograma apresentado na Figura 83, é possível observar a formação de vários picos para o catalisador DBTO os quais a maioria foram identificados conforme já descrito na metodologia. Os cromatogramas dos demais sistemas catalíticos e não catalíticos usados neste estudo segue o mesmo perfil, havendo apenas variação na área de cada pico de acordo com o perfil de formação de cada sistema, independente do substrato, frutose ou glicose. Cabe ressaltar, é necessário realizar um estudo no sentido de aperfeiçoar a metodologia de análise, a fim de identificar os produtos que até então não foram identificados.

