



## Aplicação de óxidos de metais como catalisadores heterogêneos na isomerização da glicose em meio aquoso

### Application of metal oxides as heterogeneous catalysts in the isomerization of glucose in aqueous media

Página | 801

Evellyn Patricia Santos da Silva<sup>(1)</sup>; Thatiane Veríssimo dos Santos<sup>(2)</sup>; Simoni Margareti Plentz Meneghetti<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8002-5528>, Universidade Federal de Alagoas (UFAL) Campus A. C. Simões, Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR). Bacharel em Química Industrial (UFAL) e discente do mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB/UFAL). Maceió-AL, Brazil, e-mail: evellyn18@gmail.com;

<sup>(2)</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5341-5934> Universidade Federal de Alagoas (UFAL) Campus A. C. Simões, Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR). Mestre em Ciências (UFAL) e discente no doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB/UFAL). Maceió-AL, Brazil, e-mail: verissimothatiane@gmail.com;

<sup>(3)</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3073-5406>, Universidade Federal de Alagoas (UFAL) Campus A. C. Simões, Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR). Doutora em Química pela Université Louis Pasteur e docente do (IQB/UFAL). Maceió-AL, Brazil. e-mail: simoni.plentz@gmail.com

Todo o conteúdo expresso neste artigo é de inteira responsabilidade dos seus autores.

Recebido em: 18 de novembro de 2020; Aceito em: 14 de dezembro de 2020; publicado em 31 de janeiro de 2021. Copyright © Autor, 2021.

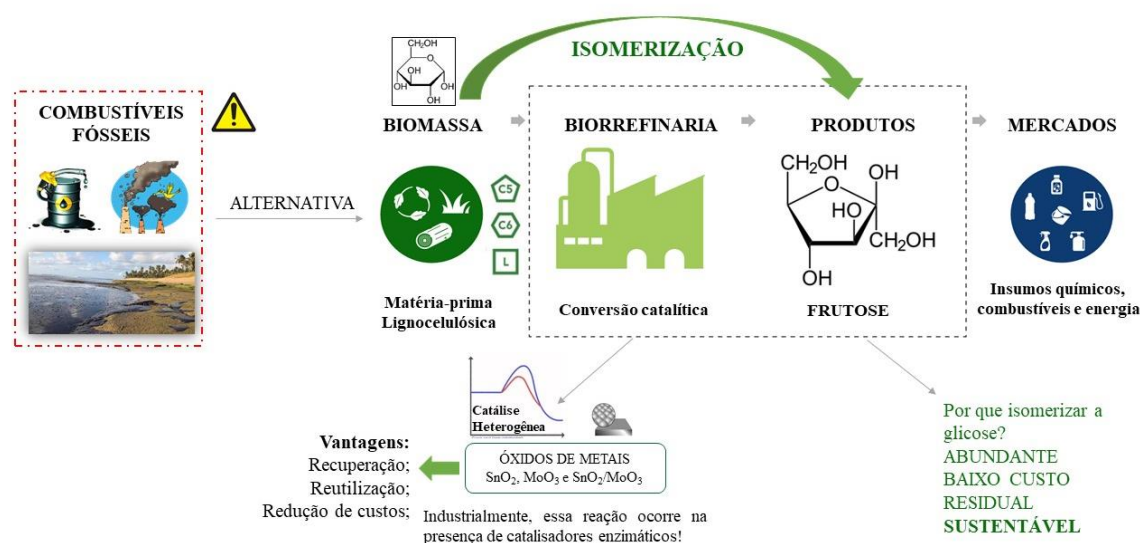
**RESUMO:** Atualmente, o uso de fontes renováveis e sustentáveis para produzir energia e produtos químicos associados ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é uma estratégia promissora, pois esses possuem a vantagem de serem recuperados e reutilizados, diminuindo custos e contaminações no produto. Nesse sentido, açúcares derivados de biomassa, como glicose e frutose, podem ser empregados como blocos de construção para fabricação de insumos químicos, que podem complementar ou substituir alguns derivados petroquímicos e que apresentam grande potencial industrial e alto valor agregado. Dessa forma, a isomerização da glicose à frutose em meio aquoso foi estudada utilizando óxidos de metais SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> comparativamente à reação sem catalisador. Foram avaliadas as atividades catalíticas em termos de conversão e rendimento à frutose nas temperaturas de 50 e 70° C com tempos de reação de 0,25 a 6 h. Os catalisadores foram caracterizados utilizando técnicas como espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTA) e difração de raio-X (DRX). Os resultados demonstram que o fator principal que influencia a conversão da glicose são os sítios ácidos presentes nos sistemas catalíticos. Com esse estudo pode-se constatar que o óxido de molibdênio e o óxido misto conduziram a altas conversões, porém o óxido de molibdênio apresentou melhores resultados em termos de rendimento à frutose. Além disso, foram identificados e quantificados outros produtos minoritários como gliceraldeído e piruvaleído.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomassa. Catálise. Monossacarídeos.

**ABSTRACT:** Currently, the use of renewable and sustainable sources to produce energy and chemicals associated with the development of heterogeneous catalysis is a promising strategy, as they have the advantage of being recovered and reused, reducing costs and contamination. In this sense, biomass-derived sugars, such as glucose and fructose, can be used as building blocks to produce chemical inputs, which can complement or replace some petrochemical derivatives and present great industrial potential and high added value. Thus, the isomerization of glucose to fructose in aqueous medium was studied using metal oxides SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> compared to the reaction without catalyst. The catalytic activities were evaluated in terms of conversion and yield to fructose at temperatures of 50 and 70°C with reaction times of 0,25 to 6h. The catalysts were characterized using techniques such as infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG / DTA) and X-ray diffraction (XRD). The results demonstrate that the main factor that influences the glucose conversion are the acidic sites present in the catalytic systems. With this study it can be seen that molybdenum oxide and mixed oxide led to high conversions, however molybdenum oxide showed better results in terms of fructose yield. In addition, other minority products such as glyceraldehyde and pyruvaldehyde have been identified and quantified.

**KEYWORDS:** Biomass. Catalysis. Monosaccharides.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## INTRODUÇÃO

Reduzir a nossa dependência em relação aos combustíveis fósseis, devido a sua finitude e poluição ambiental, torna as biorrefinarias um modelo a ser seguido na fabricação de produtos que corroboram com os princípios da Química Verde. A glicose, um monômero da celulose presente na biomassa lignocelulósica, pode produzir frutose por meio da reação de isomerização. Essa rota é uma excelente alternativa pois a frutose possui baixa ocorrência natural e utilizar a biomassa para essa produção é interessante porque se trata de um material de baixo custo, abundante e residual apresentando condições ideais para o desenvolvimento sustentável (LIU, et al., 2014; CLIMENT et al., 2014).

A frutose vem ganhando destaque como matéria-prima para a síntese de plataforma biológica como os ácidos orgânicos levulínico, fórmico, láctico e o 5-hidroximetilfurfural que tem se destacado como um potencial intermediário na fabricação de solventes, biocombustíveis e aditivos (LI et al., 2017; RAI et al., 2013).

Atualmente, o processo industrial convencional utiliza a enzima glicose isomerase como catalisador e, portanto, está sujeito às limitações das reações enzimáticas (DESPAX et al., 2013; YU et al., 2012). Conseqüentemente, um catalisador sólido alternativo eficiente, que exiba alta atividade, seletividade, rendimento, estabilidade e que possa ser reutilizado, é estratégico. Neste trabalho, três óxidos de

metais ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ ) foram aplicados como catalisadores heterogêneos na reação de isomerização da glicose a 50 e 70° C em tempos reacionais de 0,25 a 6 h, para avaliar conversão e rendimento à frutose comparativamente às reações sem catalisador.

## REFERENCIAL TEÓRICO

A combinação do declínio das reservas de petróleo com preocupações crescentes sobre as emissões de dióxido de carbono e mudanças climáticas está impulsionando o desenvolvimento urgente de soluções limpas para o suprimento de energias e produtos químicos sustentáveis (BOZEEL & PETERSEN, 2010; BOZEEL, 2008).

Espera-se que a biomassa seja uma fonte de carbono para a produção de produtos químicos no futuro, pois ela oferece uma solução à substituição ou complementação dos combustíveis fósseis. A biomassa lignocelulósica apresenta grande potencial de exploração e valorização, especialmente para o Brasil, com enormes áreas cultiváveis e economia ativa no agronegócio (SHUTTLEWORTH et al., 2014). Uma vez que a celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica vegetal, a glicose é um importante material intermediário para a produção de produtos químicos (MOLINER et al., 2014).

Entre os processos de biorrefinaria, a transformação da glicose em frutose é uma etapa chave na fabricação de produtos químicos úteis a partir de biomassa. Por exemplo, a produção de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), que é um potencial precursor de produtos de base biológica furânicos e ácidos orgânicos como fórmico e levulínico, foi alcançada em rendimento aceitável de frutose, embora a produção de HMF a partir da glicose seja mais difícil e ainda uma questão desafiadora. Assim, a isomerização da glicose em frutose é uma reação primária, de baixo custo e acessível globalmente a partir da biomassa residual (ROSATELLA et al., 2014; GALLEZOT, 2012).

São propostos dois mecanismos reacionais para a isomerização da glicose: rearranjo LdB-AvE (Lobry de Bruyn e van Ekenstein) e via migração de hidreto intramolecular (DELIDOVICH & PALKOVITS, 2016).

Sugerida em 1895 (LI et al., 2017), a rota LdB-AvE, assim denominada em homenagem aos pesquisadores, inclui duas etapas, em que: o carbono dois (C-2) da glicose é desprotonado resultando na formação do 1,2-enediol intermediário em forma

de cadeia aberta que transforma aldohexoses em cetohexoses (CHATTERJEE et al., 2015). Para ocorrer à abertura do anel, o próton é removido do oxigênio um (O-1) da glicose, ocorrendo uma transferência de carga para o oxigênio cinco (O-5) que por sua vez extrai um próton do oxigênio dois (O-2) formando o ânion enediol para suceder à formação da frutose (MARIANOU et al., 2016), vale ressaltar que formas cíclicas e acíclicas da glicose coexistem em soluções aquosas (LIU et al., 2014).

O estudo sobre a isomerização via migração de 1,2-hidreto intramolecular foi realizado em 1975 por Harris e Feather que mostraram que o catalisador media a abertura do anel de glicose e se coordena com átomos de glicose no oxigênio um (O-1) e oxigênio dois (O-2) antes da isomerização por meio de uma troca de hidreto intramolecular da posição do carbono dois (C-2) para o carbono um (C-1) na cadeia acíclica de glicose seguido do fechamento do anel para ceder a forma cíclica da cetose. Esta via de reação de isomerização da glicose é análoga à observada em metaloenzimas como a isomerase (BERMEJO-DEVAL et al., 2014; ROMÁN-LESHKOV et al., 2010; MOLINER, 2014; HARRIS & FEATHER, 1975).

Ao mesmo tempo, vias de reação mais complexas envolvendo o ânion enediol, aldolização/retraldolização,  $\beta$ -eliminação, rearranjos benzílicos e epimerização da glicose em manose, produzem uma variedade de traços de subprodutos durante a isomerização da glicose (LIU et al., 2014). Com relação à epimerização da glicose em manose, estudos cinéticos revelam que a barreira de energia da glicose à frutose é 17% menor do que a da glicose à manose, portanto a frutose é o produto isomérico dominante sob um controle cinético apropriado (ZHANG et al., 2016).

Os primeiros catalisadores químicos utilizados para a isomerização da glicose foram de caráter básico estudados por Lobry de Bruyn e van Ekenstein no século XIX. Desde então, vários tipos de catalisadores de base homogênea foram investigados. Mas existe uma preocupação com os problemas decorrentes do uso desses catalisadores, como dificuldade de separação, recuperação e reutilização. Industrialmente, a frutose é produzida a partir da glicose com rendimento médio de 42% por meio de processo enzimático. Com relação às enzimas, é importante salientar que existem inconvenientes apresentados quando se utiliza tais catalisadores nestes tipos de reações, tais como longos tempos reacionais, baixo rendimento, necessidade de controles estritos de pH com preparo de soluções tampão, alta pureza do reagente e faixa de temperatura

limitada, tudo isso para evitar desativação das enzimas gerando processos onerosos (OTOMO et al., 2019; MARIANOU et al., 2016; MARIANOU et al., 2018).

Logo, como alternativa, a catálise química utiliza substâncias que apresentam faixa de temperatura operacional mais ampla, vida útil mais longa e melhores rendimentos reacionais. (DESPAX et al., 2013; YU et al., 2012). Até agora, enzimas, bases e ácidos de Bronsted, resinas funcionalizadas com ácido sulfônico, zeólitas, hidrotalcitas e óxidos de metais têm sido estudados como catalisadores para essa reação (LI et al., 2017).

Do ponto de vista de disponibilidade, manuseio e custo, óxidos de metais são esperados para serem promissores candidatos como catalisadores para a isomerização de glicose em frutose (OTOMO et al., 2019). O desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos que sejam ativos e seletivos é uma tarefa desafiadora em que muitos pesquisadores têm se empenhado.

Marianou et al. (2016) testaram MgO comercial como catalisador heterogêneo para reação de isomerização da glicose em meio aquoso a 90° C, numa proporção estequiométrica 8:1 de glicose/ catalisador e atingiu 44,1% de conversão de glicose com 33,4% de rendimento e 75,8% de seletividade, apresentando açúcares totais na solução final da ordem de 34,5% de frutose, 58,5% de glicose e 6,6% de manose.

Otomo e colaboradores (2019) avaliaram uma série de óxidos de metais tratados com amônia em diferentes proporções para incorporar nitrogênio na estrutura dos mesmos. Foi apresentado que SiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> com maior conteúdo de nitrogênio demonstrou ser um catalisador promissor para a reação de isomerização da glicose em água com rendimento de 40% de frutose e 90% de seletividade suprimindo reações colaterais que podem ocorrer na isomerização. Notavelmente, a atividade catalítica de SiO<sub>2</sub> foi aumentada pelo tratamento com NH<sub>3</sub>. Já o MgO não foi tão seletivo à frutose nas condições reacionais utilizadas.

Rabee, Le e Nishimura (2020) estudaram óxidos mistos MgO-ZrO<sub>2</sub> com diferentes razões atômicas de Mg/Zr para essa mesma reação utilizando 95° C em meio aquoso e apresentou 33% de rendimento à frutose após 3h de reação.

A conversão e o rendimento da frutose via isomerização da glicose empregando óxidos em diferentes parâmetros reacionais é amplamente reportado na literatura, como por exemplo óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnésio (MgO), sílica (SiO<sub>2</sub>) suportada com TiO<sub>2</sub> e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os óxidos mistos de

sílica-alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia-titânio ( $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ), magnésio-alumina ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nióbio-tungstênio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_2$ ), cério-nióbio ( $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), zircônia-tungstênio ( $\text{ZrO}_2/\text{WO}_2$ ), óxido de zircônia sulfatado ( $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4$ ), entre outros (MARIANOU et al., 2016; CHATTERJEE et al., 2015; DELIDOVICH & PALKOVITS, 2016; GUO et al., 2017; STOŠIĆ et al., 2012; ANTUNES et al., 2012; OSATIASHTIANI et al., 2014).

O presente trabalho visa contribuir também com a conversão de açúcares com o estudo de óxidos de metais utilizando  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , abrindo novas perspectivas para utilização desses sistemas catalíticos heterogêneos e reutilizáveis em processos de biorrefinaria.

## PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

O óxido de estanho foi obtido comercialmente da Sigma Aldrich com 99,9% de pureza foi utilizado como fornecido. O óxido de molibdênio e o óxido misto foram sintetizados por Dos Santos et al. (2018). O primeiro através da calcinação a 550 °C por 4 horas do precursor heptamolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) e o segundo pelo método de impregnação por via úmida, onde foi preparado na proporção em massa de óxido de estanho(IV):óxido de molibdênio(VI): 75:25, correspondendo a 25% de  $\text{MoO}_3$  que foi impregnado ao  $\text{SnO}_2$ . Tal catalisador misto  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  foi designado SnMo25 segundo a porcentagem de molibdênio incorporado. Também foram utilizados, D-glicose, D-manose (padrão externo), gliceraldeído, piruvaldeído e D-frutose ambas da Sigma Aldrich com pureza maior que 99%.

Todos os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TG/DTA) e difração de raio-X (DRX), ambas metodologias são de Dos Santos et al. (2018).

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660-IR utilizando KBr como agente dispersante. Inicialmente os catalisadores e o KBr foram pesados, para a confecção das pastilhas e através delas foram submetidas à análise de FTIR. Parâmetros operacionais:

faixa espectral de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , 65 *scan*sem modo transmitância, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Para o catalisador heterogêneo misto as análises termogravimétricas foram realizadas empregando um equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Tal metodologia foi utilizada por Dos Santos et al. (2018).

A técnica de difração de raios-X usada na caracterização das amostras foi o método de pó. Nesse método os catalisadores pulverizados foram expostos a uma radiação monocromática. O equipamento utilizado foi da Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 20° a 80° com velocidade de goniômetro de 2 °/min com um passo de 0,02°.

Nos testes catalíticos foram utilizados tubos de vidro tipo Vials de 4,00 mL e em cada um deles foram adicionados 2,50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, 0,02 g de D-glicose e  $2,69 \times 10^{-5}$  mol de catalisador. Foi empregado banho de óleo sob agitação magnética e as reações foram conduzidas a 50 e 70°C em tempos de 0,25h à 6h. Por fim, as misturas reacionais foram filtradas em papel de filtro para a retirada do catalisador e de possíveis compostos insolúveis formados. Foram novamente filtradas em filtros de membrana com porosidade de 0,45 $\mu\text{m}$  (Millipore<sup>TM</sup>), para serem analisadas utilizando a técnica analítica de cromatografia de líquida de alta eficiência (CLAE), num cromatógrafo líquido SHIMADZU (japão) modelo CTO-20<sup>a</sup>, com bomba isocrática, com detecção por índice de refração (RID-10A) e sistema de injeção manual com alça de amostragem de 20  $\mu\text{L}$ . A coluna cromatográfica Varian MetaCarb H Plus (300 mm x 7,8 d.i. mm) e pré-coluna Varian MetaCarb H Plus (Varian-EUA) foram utilizadas para identificação e quantificação dos produtos obtidos.

Os cromatogramas obtidos foram tratados através do software LabSolutions, Shimadzu Corporation 2010. Operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (elute) foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.  $\text{L}^{-1}$ ) com fluxo de 0,70  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a quantificação dos produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram preparadas soluções padrão, nas concentrações de 50, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, de D-glicose, D-frutose, gliceraldeído e pirivaldeído para construção das curvas de calibração e detecção do tempo de retenção. 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 e rendimento, utilizando como parâmetro a intensidade do sinal gerado no cromatograma correspondente.

A conversão da glicose foi calculada pela diferença da concentração da D-glicose inicial menos a concentração da D-glicose final dividido pela concentração inicial da D-glicose (Equação 1).

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

Onde:

C(%) = conversão da D-glicose;

C<sub>o</sub> = concentração inicial da D-glicose (mol. L<sup>-1</sup>);

C<sub>f</sub> = concentração final da D-glicose (mol. L<sup>-1</sup>).

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

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

Onde:

R<sub>i</sub>(%) = Rendimento do produto i, por exemplo, i= D-frutose ou outro produto;

C<sub>i</sub> = concentração do produto i em mol. L<sup>-1</sup>;

C<sub>o</sub> = concentração inicial da D-glicose.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro na região do infravermelho médio dos catalisadores heterogêneos SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e do óxido misto SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> contendo 25%, denominados Sn100, Mo100, SnMo25, respectivamente mostram as bandas de absorção e estão apresentados na Figura 1.

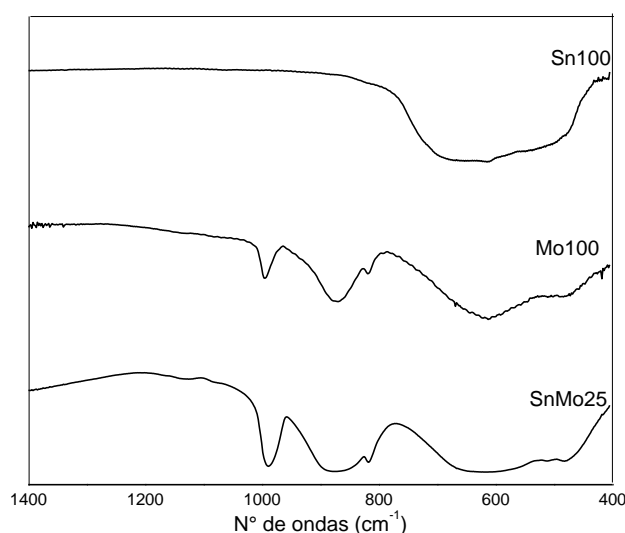
Nas análises de FTIR, para o SnO<sub>2</sub> foram observadas a presença de bandas em 497 cm<sup>-1</sup> e em 662 cm<sup>-1</sup> referentes ao estiramento da ligação O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (ZHANG et al., 2011; SAGADEVAN & PODDER, 2015). Com relação



ao  $\text{MoO}_3$  foram observadas bandas em  $481 \text{ cm}^{-1}$  e  $632 \text{ cm}^{-1}$  que representam estiramento das ligações O-Mo. Já as absorções em  $880 \text{ cm}^{-1}$  e  $819 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da ligação Mo-O-Mo e em  $993 \text{ cm}^{-1}$  indica estiramento da ligação Mo=O, dos polimolibdatos (ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2018).

Os sinais de vibração do SnMo25 indicam que estão associadas também ao estiramento das ligações Mo-O-Sn ou Mo-O-Mo presente no Mo100, dos quais os resultados de FTIR não conseguem distinguir essas coordenações (ALMEIDA et al., 2014; MALLESHAM et al., 2013).

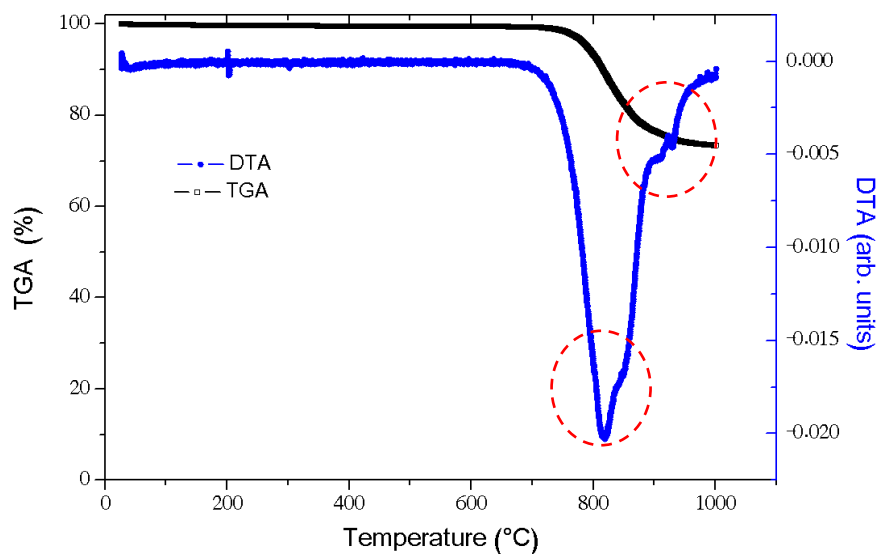
**Figura 1. Espectros dos catalisadores na região do infravermelho médio**



Fonte: AUTORAS, 2020.

As análises termogravimétricas foram importantes para determinar a porcentagem de óxido de molibdênio que foi impregnada na estrutura do óxido de estanho. Tais análises mostraram que o óxido misto SnMo25 sofreu decomposição térmica entre  $780$  e  $850^\circ \text{C}$  referindo-se à sublimação do óxido de molibdênio e em  $900$  a  $940^\circ \text{C}$  houve perda de polimolibdatos (regiões indicadas de vermelho na Figura 2). A Figura 2 apresenta os termogramas (TG/TDA) do SnMo25 no qual é observada uma perda de 26,3% indicando o teor de Mo100 em  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , o que concorda com a porcentagem impregnada prevista (ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2018).

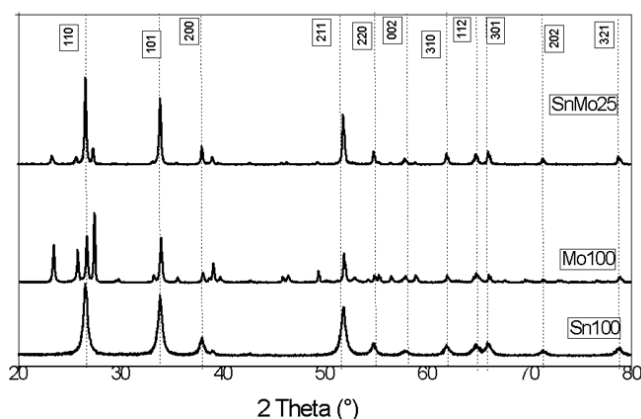
Figura 2. Análises termogravimétricas (TG/DTA) do SnMo25



Fonte: AUTORAS, 2020.

Na Figura 3, os sinais de difração do SnO<sub>2</sub>: 110, 101, 200, 211, 220, 002, 310, 112, 301, 202 e 321 são relacionados aos planos da fase tetraédrica. Observou-se a formação da fase rútilo e α-MoO<sub>3</sub> para SnO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub>, respectivamente, o que é confirmada pelos planos cristalinos atribuídos às linhas de reflexão: 110, 101, 201, 211, 220, 002, 310, 112, 301, 202, 321 que estão relacionados à fase rútilo do SnO<sub>2</sub> (JCPDS No. 41-1445) e para o MoO<sub>3</sub> são observadas as linhas de reflexão: 110, 040, 021, 130, 111, 060, 200 e 002 (JCPDS No. 05-0508).

Figura 3. Difratogramas de raio-X para SnMo25, Sn100 e Mo100



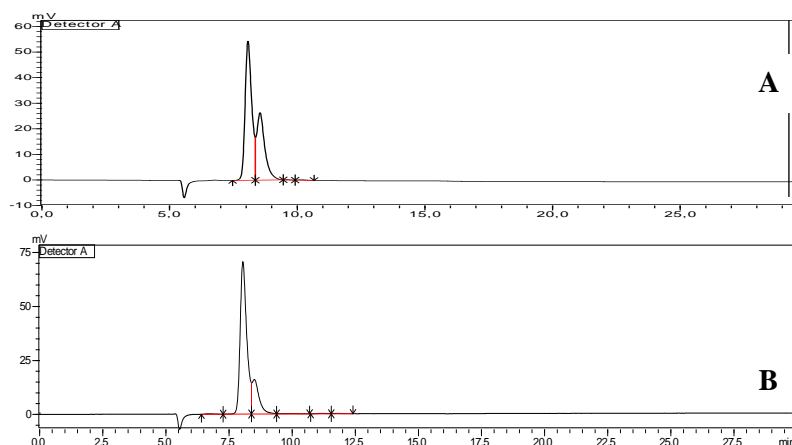
Fonte: AUTORAS, 2020.

É observado que o catalisador impregnado apresenta fase característica da presença do Sn100. Os sinais foram intensificados o que pode estar associado à natureza nanoestrutural dos sistemas impregnados. Outro aspecto também é em relação à diferença de raio iônico quando ocorre a impregnação, devido à substituição de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\sim 0.71 \text{ \AA}$ ) por  $\text{Mo}^{+6}$  ( $\sim 0.62 \text{ \AA}$ ). Esse tipo de estrutura aumenta a tensão entre as ligações e ocorre também o aumento de defeitos nos materiais. Supõe-se que a forte interação entre os óxidos aumenta o número de defeitos no material e conseqüentemente, indicativo da presença de sítios ativos. (DOS SANTOS et al., 2018; MALLESHAM et al., 2013).

Os sistemas catalíticos heterogêneos foram avaliados na isomerização da glicose em meio aquoso. Os compostos a base de Sn (IV) e Mo (VI) foram amplamente estudados pelo nosso grupo de pesquisa GCAR sendo empregados em reações de transesterificação, esterificação e conversão de biomassa (ALMEIDA et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2018).

Inicialmente, foram avaliados os sistemas catalíticos a  $50^\circ \text{C}$ , porém a isomerização da glicose à frutose não foi completa. Os cromatogramas obtidos por CLAE (Figura 4), apresentaram sinais pouco definidos e sobrepostos, correspondente à frutose, identificando apenas o início da isomerização, o que impediu o uso dessa temperatura para continuidade no estudo. Vale salientar que o sinal em tempo de retenção de 8,0 min corresponde à glicose e o segundo sinal, em 8,7 min, refere-se à frutose. Os tempos de retenção foram verificados por análise de padrão externo dos açúcares.

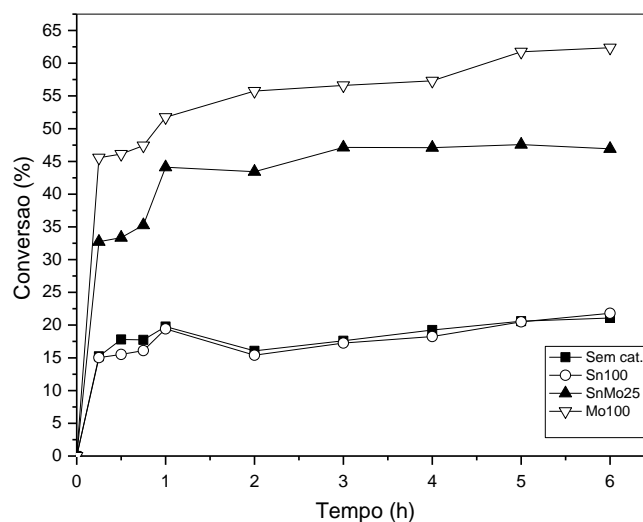
**Figura 4. Cromatogramas referentes às reações em 6 h com  $\text{MoO}_3$ . Em (A)  $70^\circ \text{C}$  e em (B)  $50^\circ \text{C}$**



Fonte: AUTORAS, 2020.

Após esse teste, a temperatura de 70° C foi escolhida e utilizada como parâmetro de condição reacional, visto que a literatura reporta boas conversões de glicose a partir dessa temperatura, com diferentes sistemas catalíticos (GAILY et al., 2010; MARIANOU et al., 2016; CHHEDA et al., 2007; LIU et al., 2014). Temperaturas mais altas não são indicadas para a isomerização, pois outros produtos são formados a partir da frutose obtida na reação (OTOMO et al., 2019).

**Figura 5. Conversão da glicose a 70° C para os sistemas catalíticos utilizados**



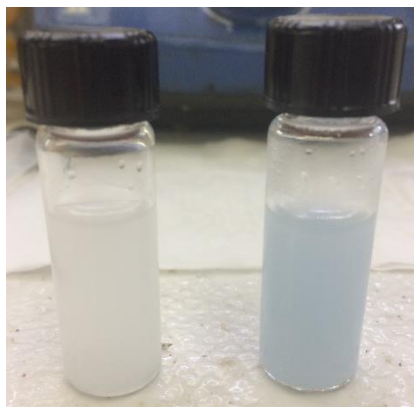
**Fonte: AUTORAS, 2020.**

Com esse aumento de temperatura, foi observada a conversão da glicose à frutose via isomerização por meio de análises no CLAE, o que já era esperado, pois uma maior temperatura resulta numa maior conversão de glicose (DOS SANTOS et al., 2015).

De acordo com a Figura 5, é observado que as reações na ausência de catalisador e na presença de SnO<sub>2</sub> apresentaram perfil cinético semelhantes com valores próximos de conversões, não ultrapassando 22%. A partir de 3h, os sistemas apresentaram valores de conversões constantes, sugerindo que após esse tempo o sistema entra em equilíbrio. É importante mencionar que no sistema heterogêneo MoO<sub>3</sub>, foi observado a mudança de coloração da mistura reacional, que se tornou levemente azulada a partir de 2 h de reação (Figura 6). Uma explicação para este fato está baseada num possível crescimento de cristais de polimolibdato, os quais podem estar sendo lixiviados para o meio reacional

(MALLESHAM, 2013). A conversão empregando o  $\text{MoO}_3$  foi de 63% em 6 h de reação. O sistema misto  $\text{SnMo}_{25}$  conduziu a maiores conversões em relação ao  $\text{Sn}_{100}$  com 21,8% e 21% na ausência de catalisador, ambos em 6 h de reação. Isso pode ser explicado pelo aumento da acidez de Lewis do  $\text{Sn}_{100}$  com a impregnação de 25% de  $\text{MoO}_3$  (DOS SANTOS et al., 2018).

**Figura 6. Comparação do sistema catalítico  $\text{Mo}_{100}$  antes da reação (à esquerda) e após 2 h de reação (à direita)**



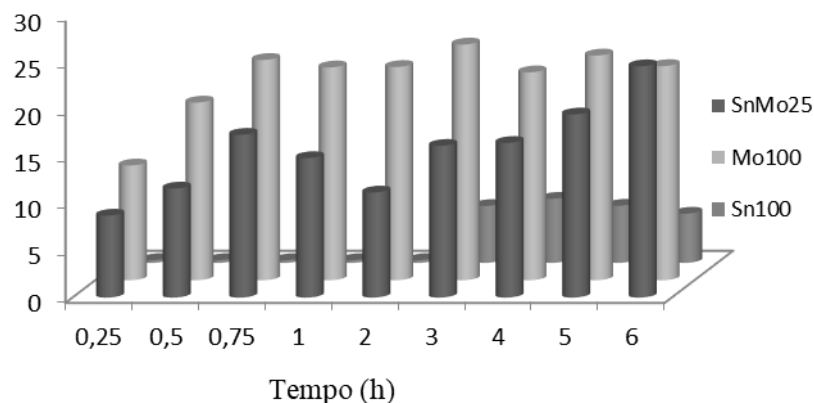
**Fonte: AUTORAS, 2020**

Segundo Parshetti e colaboradores (2015), foi verificado que a conversão da glicose também está relacionada à concentração de sítios ácidos nos catalisadores.

Catalisadores químicos estão sendo muito utilizados para conversão da biomassa em substituição aos catalisadores enzimáticos devidos seus inconvenientes que já foram citados na revisão deste trabalho. Mas, dentre esses catalisadores químicos, a classe dos heterogêneos (óxidos de metais) tem recebido atenção, pois apresentam muitas vantagens em comparação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de separação do meio reacional, a possibilidade do reuso desses materiais e a ausência de corrosão dos equipamentos na indústria, com redução do custo final do produto (MOREAU et al., 2000; YU et al., 2012; RAJABBEIGI et al., 2014; DELIDOVICH & PALKOVITS, 2016; CHATTERJEE et al., 2015; DESPAX et al., 2013; MOLINER, 2014).

Os rendimentos de fucose, na presença dos catalisadores heterogêneos, são apresentados na Figura 7 e mais detalhes são apresentados na Tabela 1.

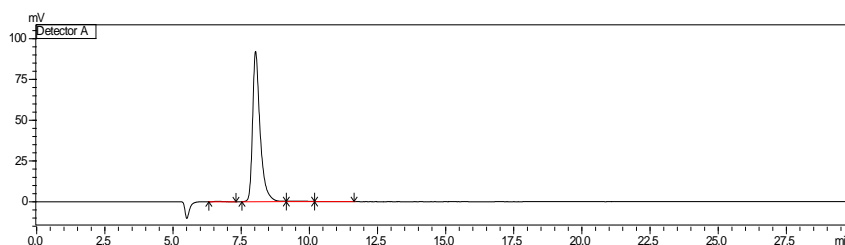
**Figura 7. Efeito do tempo de reação no rendimento de frutose na isomerização de D-glicose em D-frutose empregando os sistemas catalíticos Sn100, Mo100 e SnMo25**



Fonte: AUTORAS, 2020

Em geral, o rendimento a frutose aumentou progressivamente com a evolução do tempo reacional. O sistema Sn100 conduziu a um máximo de 6,8% de rendimento à frutose em 4 h. Os sistemas Mo100 e SnMo25 levaram a um rendimento máximo de 24% em 3 h e 24,7% em 6 h, respectivamente. As reações sem catalisador não exibiram isomerização de glicose à frutose, como pode ser visto no cromatograma (Figura 8), portanto para esses casos não foram realizados cálculos de rendimento.

**Figura 8. Cromatograma em 5 h das reações sem catalisador**



Fonte: AUTORAS, 2020

Comparando valores de rendimento (Figura 7) desses mesmos sistemas com seus valores máximos de conversão da glicose (Figura 5) – 47% para SnMo25, 63% para Mo100 e 22% para Sn100 – foi notado uma discrepância no balanço de massa. Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de produtos insolúveis e indesejados (materiais poliméricos como huminas e oligômeros) nesse tipo de reação, pela rota de decomposição do HMF, reidratação da glicose e polimerização da frutose. Tais produtos não são identificados por CLAE, pois ficam retidos nos filtros (DOS SANTOS et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2015).

Outros produtos solúveis, como o gliceraldeído e o piruvaldeído, foram detectados na conversão da glicose nas condições reacionais empregadas e seus rendimentos estão apresentados na Tabela 1. Esses compostos são formados por outras vias mecânicas como as vias retro aldólicas (DOS SANTOS et al., 2015; AIDA et al., 2007).

Com relação ao piruvaldeído, as reações sem catalisador apresentaram rendimento máximo de 1% em 45 min de reação, para o SnO<sub>2</sub> 3% de rendimento em 5 horas, com o MoO<sub>3</sub> o rendimento foi de 2% em 4 horas de reação e com SnMo25 rendimento de 1,3% em 3 horas. O rendimento máximo a gliceraldeído nas reações sem catalisador atingiu 0,7% em 3 horas de reação enquanto para MoO<sub>3</sub> 4%, SnMo25 2,1% ambos em 2 horas, porém para SnO<sub>2</sub> não foi identificado.

**Tabela 1. Rendimento dos produtos solúveis identificados na conversão da frutose a 70° C.**

Catalisador	Tempo (h)	FRU	GLI	PIR	Conversão	Total identificados
S/catalisador	0,25	-	0,1	0,5	15,22	0,6
	0,5	-	0,2	0,9	17,79	1,1
	0,75	-	0,1	1,0	17,74	1,1
	1	-	0,1	0,9	19,77	1,0
	2	-	0,2	0,7	16,06	0,9
	3	-	0,7	0,6	17,60	1,3
	4	-	0,6	0,3	19,23	0,9
	5	-	0,4	0,3	20,58	0,7

	6	-	0,5	0,2	21,09	0,7
<b>Sn100</b>	0,25	0,3	nd	0,5	15,04	0,8
	0,5	0,3	nd	0,6	15,52	0,9
	0,75	0,29	nd	1,1	16,11	1,4
	1	0,29	nd	1,0	19,43	1,3
	2	0,3	nd	1,1	15,41	1,4
	3	6,1	nd	2,7	17,25	8,8
	4	6,8	nd	2,7	18,25	9,5
	5	6,1	nd	2,8	20,49	8,9
	6	5,2	nd	1,3	21,80	6,5
<b>Mo100</b>	0,25	12,24	nd	nd	45,56	12,24
	0,5	18,93	nd	nd	46,13	18,93
	0,75	23,48	nd	nd	47,41	23,48
	1	22,69	0,5	1,2	51,75	25,19
	2	22,74	3,9	0,8	55,75	27,44
	3	25,12	2,5	0,3	56,61	27,92
	4	22,16	1,0	1,9	57,30	25,06
	5	23,95	0,7	1,2	61,75	25,85
	6	22,83	1,9	1,0	62,37	25,73
<b>SnMo25</b>	0,25	8,73	0,7	1,0	32,74	10,43
	0,5	11,62	0,8	1,0	33,36	13,42
	0,75	17,35	2,5	1,6	35,27	21,45
	1	14,87	0,8	0,6	44,13	16,27
	2	11,20	2,1	1,3	43,44	14,60



3	16,18	0,5	1,0	47,14	17,68
4	16,48	0,4	0,6	47,09	17,48
5	19,52	0,6	0,8	47,58	20,92
6	24,65	0,6	0,9	46,93	26,15

nd = não detectado; FRU = frutose; GLI = gliceraldeído; PIR = piruvaldeído.

## CONCLUSÃO

O presente estudo soma-se aos diversos já realizados em busca de catalisadores heterogêneos robustos que apresentem boas atividades catalíticas para ocorrer a isomerização de glicose à frutose em meio aquoso com expectativa de rendimentos e conversões de valores satisfatórios.

As técnicas de caracterizações contribuíram para um estudo detalhado dos materiais. Foi observada a isomerização a frutose para todos os sistemas catalíticos testados. O catalisador SnO<sub>2</sub> promoveu rendimentos satisfatórios para frutose. Para o Mo100 e SnMo25 foi observado altas conversões e bons rendimentos à frutose. Além disso, produtos minoritários como gliceraldeído e piruvaldeído também são identificados e quantificados.

Por outro lado, nas reações sem catalisador não foram observadas a isomerização à frutose. Os baixos valores de rendimento podem estar associados à produção de compostos insolúveis e possivelmente a ocorrência da epimerização da glicose à manose.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a CAPES, ao CNPq, a FINEP, a FAPEAL, ao INCT-Catálise e ao PPGQB/IQB/UFAL.

## REFERÊNCIAS

1. AIDA, Taku Michael; TAJIMA, Kiyohiko; WATANABE, Masaru; SAITO, Yuki; KURODA, Kiyoshi; NONAKA, Toshiyuki; HATTORI, Hideo; SMITH JR, Richard Lee; ARAI, Kunio. Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 42, n. 1, p. 110–119, Agosto, 2007.
2. ALMEIDA, Rusiene M.; SOUZA, Felipe T. C.; JÚNIOR, Marcos A. C.; ALBUQUERQUE, Nilson J. A.; MENEGHETTI, Simoni. M. P.; MENEGHETTI, Mário R.; Improvements in acidity for TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> via impregnation with MoO<sub>3</sub> for the esterification of fatty acids, *Catalysis Communications*, v. 46, n. 10, p. 179–182, Fevereiro, 2014.
3. NTUNES, Margarida M.; LIMA, Sérgio; FERNANDES, Auguste; CANDEIAS, Joana; PILLINGER, Martyn; ROCHA, Sílvia M.; RIBEIRO, Maria F.; VALENTE, Anabela A. Catalytic dehydration of D-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr- (W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *Catalysis Today*, v. 195, n. 1, p. 127–135, Novembro, 2012.
4. BERMEJO-DEVAL, Ricardo; ORAZOV, Marat; GOUNDER, Rajamani; HWANG, Son-Jong; DAVIS, Mark E.; Active sites in Sn-Beta for glucose isomerization to fructose and epimerization to mannose. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 7, p. 2288–2297, Junho, 2014.
5. OZELL, Joseph J.; Feedstocks for the Future - Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon. *Clean - Soil, Air, Water*, v. 36, n. 8, p. 641–647, Agosto, 2008.
6. BOZELL, Joseph J.; PETERSEN, Gene R.; Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 539–554, Março, 2010.
7. CHATTERJEE, Chandrani; PONG, Frances; SEN, Ayusman; Chemical conversion pathways for carbohydrates, *Green Chemistry*, v. 17, n. 1, p. 40–71, Janeiro, 2015.

8. CHHEDA, Juben N.; HUBER, George W.; DUMESIC, James A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 38, p. 7164–7183, Setembro, 2007.
9. CLIMENT, Maria J.; CORMA, Avelino; IBORRA, Sara. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 516–547, Janeiro, 2014.
10. DELIDOVICH, Irina; PALKOVITS, Regina. Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review. *ChemSusChem*, v. 9, n. 6, p. 547–561, Março, 2016.
11. DESPAX, Solenne; ESTRINE, Boris; HOFFMANN, Nobert; BRAS, Jean L.; MARINKOVIC, Sinisa; MUZART, Jacques.; Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents. *Catalysis Communications*, v. 39, n. 8, p. 35–38, Setembro, 2013.
12. DOS SANTOS, Jailma B.; DE ALBUQUERQUE, Nilson J. A.; ZANTA, Carmen L. P. S.; MENEGHETTI, Mário R.; MENEGHETTI, Simoni M. P.; Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. *RCS Advances*, v.5, n. 110, p. 90952-90959, Outubro, 2015.
13. DOS SANTOS, Thatiane V.; AVELINO, Débora O. S.; MENEGHETTI, Mário R.; MENEGHETTI, Simoni M. P. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub> A robust system to apply in fructose conversion. *Catalysis Communications*, v. 114, n. 27, p. 120-123, Junho, 2018.
14. GAILY, Mohamed H.; ELHASSAN, Basheir M.; ABASAEED, Ahmed E.; AL-SHRHAN, Mohammad. Isomerization and kinetics of glucose into fructose. *International Journal of Engineering & Technology*, v. 10, n. 3, p. 1-6, Janeiro, 2010.
15. GALLEZOT, Pierre. Conversion of biomass to selected chemical products, *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 4, p. 1538–1558, Janeiro, 2012.
16. GUO, Jing; ZHU, Shanhui; CENA, Youliang; QINA, Zhangfeng; WANG, Jianguo; FAN, Weibin. Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 200, n. 64, p. 611–619, Janeiro, 2017.
17. HARRIS, Donald W.; FEATHER, Milton S.; Mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. *Journal of The American Chemical Society*, v. 97, n. 1, p. 178–181, Janeiro, 1975.

18. MARIANO, Asimina A.; MICHAÏLOF, Chrysoula M.; IPSAKIS, Dimitrios K.; KARAKOULIA, Stamatia A.; KALOGIANNIS, Konstantinos G.; YIANNOULAKIS, Haris; TRIANTAFYLLIDIS, Konstantinos S.; LAPPAS, Angelos A. Isomerization of Glucose into Fructose over Natural and Synthetic MgO Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 12, p. 16459–16470, Novembro, 2018.
19. LI, Hu; YANG, Song; SARAVANAMURUGAN, Shunmugavel; RIISAGER, Anders; Glucose isomerization by enzymes and chemo-catalysts: status and current advances, *ACS Catalysis*, v. 7, n. 4, p. 3010-3029, Março, 2017.
20. LI, Sha; JOSEPHSON, Tyler; VLACHOS, Dionisios G.; CARATZOULAS, Stavros; The origin of selectivity in the conversion of glucose to fructose and mannose in Sn-BEA and Na-exchanged Sn-BEA zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 355, n. 2, p. 11-16, Novembro, 2017.
21. LIU, Chi; CARRAHER, Jack M.; SWEDBERG, Jordan L.; HERNDON, Caitlyn R.; FLEITMAN, Chelsea N.; TESSONNIER, Jean-Philippe; Selective Base-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose, *ACS Catalysis*, v. 4, n. 12, p. 4295–4298, Outubro, 2014.
22. MALLESHAM, Baithy; SUDARSANAM, Putla; RAJU, Gangadhara; REDDY, Benjaram M.; Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol, *Green Chemistry*, v. 15, n. 2, p. 478-490, Janeiro, 2013.
23. MARIANO, Asimina A.; MICHAÏLOF, Chrysoula M.; PINEDA, Antonio; ILIOPOULOU, Eleni F.; TRIANTAFYLLIDIS, Kostas S.; LAPPAS, Angelos A.; Glucose to fructose isomerization in aqueous media over homogeneous and heterogeneous catalysts. *ChemCatChem*, v. 8, n. 6, p. 1100 – 1110, Fevereiro, 2016.
24. MOLINER, Manuel. State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes, *Dalton Transactions*, v. 43, n. 11, p. 4197-4208, Janeiro, 2014.
25. MOREAU, Claude; DURAND, Robert; ROUX, Alain; TICHIT, Didier. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, v. 193, n. 25, p. 257–264, Fevereiro, 2000.

26. OSATIASHTIANI, Amin; LEE, Adam F.; BROWN, Robert D.; MELERO, Juan A.; MORALES, Gabriel; WILSON, Karen. Bifunctional  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose. *Catalysis Science and Technology*, v. 4, n. 2, p. 333-342, Janeiro, 2014.
27. OTOMO, Ryoichi; FUJIMOTO, Momo; NAGAO, Masanori; KAMIYA, Yuichi. Ammonia-treated metal oxides as bases catalysts for selective isomerization of glucose in water. *Molecular Catalysis*, v. 475, n. 13, p. 1-8, Outubro, 2019.
28. PARSHETTI, Ganesh K.; SURYADHARMA, Maria S.; PHAM, Thi P. T.; MAHMOOD, Russell; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Heterogeneous catalyst-assisted thermochemical conversion of food waste biomass into 5-hydroxymethylfurfural. *Bioresource Technology*, v. 178, n. 3, p. 19-27, Fevereiro, 2015.
29. RABEE, Abdallah I. M.; LE, Son D.; NISHIMURA, Shun.  $\text{MgO-ZrO}_2$  Mixed Oxides as Effective and Reusable Base Catalysts for Glucose Isomerization into Fructose in Aqueous Media. *Chemistry - Asian Journal*, v. 15, n. 2, p. 294 - 300, Janeiro, 2020.
30. RAI, Neeraj; CARATZOULAS, Stavros; VLACHOS, Dionsios G. Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions, *ACS Catalysis*, v. 3, n. 10, p. 2294-2298, Setembro, 2013.
31. RAJABBEIGI, Nafiseh; TORRES, Ana I.; LEW, Christopher M.; ELYASSI, Bahman; REN, Limin; WANG, Zhuopeng; CHO, HongJ.; FAN, Wei.; DAOUTIDIS, Prodromos; TSAPATSI, Michael. On the kinetics of the isomerization of glucose to fructose using Sn-Beta, *Chemical Engineering Science*, v. 116, n. 22, p. 235-242, Setembro, 2014.
32. ROMÁN-LESHKOV, Yuriy; MOLINER, Manuel; LABINGER, Jay A.; DAVIS, Mark E. Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 47, p. 8954 - 8957, Outubro, 2010.
33. ROSATELLA, Andreia A.; SIMEONOV, Svilen P.; FRADE, Raquel F. M.; AFONSO, Carlos A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, v. 13, n. 4, p. 754-793, Fevereiro, 2011.

34. SAGADEVAN, Suresh; PODDER, Jiban. Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method. *Soft Nanoscience Letters*, v. 5, n. 4, p. 55-64, Outubro, 2015.
35. SHUTTLEWORTH, P. S.; DE BRUYN, M.; PARKER, H. L.; HUNT, A. J.; BUDARIN, V. L.; MATHARU, A. S.; CLARK, J. H. Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels. *Green Chemistry*, vol. 16, n. 2, p. 573-584, Janeiro, 2014.
36. STOŠIĆ, Dusan; BENNICIA, Simona; RAKIĆ, Vesna; AUROUX, Aline; CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction, *Catalysis Today*, v. 192, p. 160-168, Janeiro, 2012.
37. YU, Sungdong; KIM, Eudem; PARK, Sunyoung; SONG, In K.; JUNG, Ji C.; Isomerization of glucose into fructose over Mg-Al hydrotalcite catalysts, *Catalysis Communications*, v. 29, n. 13, p. 63-67, Dezembro, 2012.
38. ZHANG, B.; TIAN, B, Y.; ZHANG, J.X.; CAI, W. The FTIR studies of SnO<sub>2</sub>:Sb(ATO) films deposited by spray pyrolysis. *Materials Letters*, v. 65, n. 8, p. 1204-1206, Abril, 2011.
39. ZHANG, Xingguang; WILSON, Karen; LEE, Adam F.; Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> Sugars, *Chemical Reviews*, v. 116, n. 19, p. 12328-12368, Setembro, 2016.