



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS – CTG

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO MATHEUS DE SOUZA PASSOS

**ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE UTILIZANDO ÓXIDO DE  
MOLIBDÊNIO COMERCIAL COMO CATALISADOR**

Recife

2024

JOÃO MATHEUS DE SOUZA PASSOS

**ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE UTILIZANDO ÓXIDO DE  
MOLIBDÊNIO COMERCIAL COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador: Me. Chesque Cavassano Galvão

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Passos, João Matheus de Souza.

Isomerização da Glicose em Frutose utilizando Óxido de molibdênio comercial como catalisador / João Matheus de Souza Passos. - Recife, 2024. 49 : il., tab.

Orientador(a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador(a): Chesque Cavassano Galvão

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

8,5.

Inclui referências, anexos.

1. Cinética. 2. Isomerização. 3. Óxido de Cálcio. 4. Óxido de Molibdênio. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientação). II. Galvão, Chesque Cavassano . (Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

JOÃO MATHEUS DE SOUZA PASSOS

**ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE UTILIZANDO ÓXIDO DE  
MOLIBDÊNIO COMERCIAL COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Engenharia química  
da Universidade Federal de Pernambuco, como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Bacharel em engenharia química.

Aprovado em: 03/10/2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Primeiro examinador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Rafael Araújo Melo (Segundo examinador)

Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

É com imensa gratidão que me dirijo a Paulo Henrique e Chesque Cavassano, cujos apoios e contribuições foram essenciais para a realização do meu Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) sobre a isomerização da glicose em frutose, desenvolvido no Laboratório de Processos Catalíticos. Desde o início deste projeto, Paulo e Chesque se mostraram verdadeiros pilares de suporte. Suas experiências e conhecimentos foram fundamentais para que eu pudesse compreender as complexidades do tema. A disposição em compartilhar informações, bem como a paciência em responder às minhas dúvidas, foram aspectos que fizeram toda a diferença. Cada conversa e cada orientação foram passos valiosos que me guiaram ao longo deste processo desafiador.

As atividades práticas no laboratório sempre foram enriquecedoras, e isso se deve muito ao ambiente colaborativo que vocês ajudaram a criar. As formas como vocês abordaram os desafios experimentais e compartilharam suas experiências não apenas ampliou meu conhecimento técnico, mas também inspirou em mim uma confiança renovada para enfrentar os obstáculos que surgiram ao longo do caminho.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Nelson Medeiros de Lima Filho, pela disponibilidade dedicada a orientação deste trabalho, e sua expertise como fator crucial para que eu pudesse desenvolver meus experimentos de maneira eficiente e organizada. A maneira como você nos guiou, sempre disponível para esclarecer dúvidas e sugerir melhorias, proporcionou uma base sólida para a realização do meu trabalho. O seu apoio fez com que eu me sentisse seguro durante todo o processo, permitindo que eu explorasse minha pesquisa com curiosidade e determinação.

A junção desses esforços, do suporte de Paulo, Chesque e a orientação de Nelson, foi determinante para que eu pudesse atingir meus objetivos acadêmicos e pessoais. Cada um de vocês contribuiu de maneira única para minha formação, e por isso, serei eternamente grato. Agradeço a todos que fazem parte deste laboratório e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto.

O aprendizado que obtive aqui transcende o conteúdo técnico e se estende ao desenvolvimento de habilidades importantes para minha futura carreira. Levo comigo não apenas o conhecimento adquirido, mas também as memórias e amigos que fiz neste ambiente acolhedor e estimulante.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

O presente trabalho aborda a isomerização da glicose em frutose utilizando óxido de molibdênio comercial como catalisador. A pesquisa foi realizada no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco e visa contribuir para a produção de açúcares de maior valor agregado, essenciais na indústria alimentícia, bioquímica e gerando substâncias intermediárias de processos químicos. As reações foram conduzidas em tubos de ensaios em banho termostaticado até a temperatura 90°C. para a temperatura de 120°C, utilizou-se um reator de alta pressão, PARR. A análise reacional incluiu a utilização de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) para a análise reacional, com uma vazão de fase móvel de 0,8 mL/min de água ultrapura e uma coluna HPX87-P aquecida a 85°C. Foram elaboradas curvas de calibração para quantificação dos produtos, como glicose e frutose. Os principais resultados indicaram que o óxido de molibdênio é um catalisador eficaz para a isomerização, apresentando uma conversão significativa de 73% da glicose em frutose. A pesquisa também avaliou a influência da temperatura, 50°C, 70°C, 90°C e 120°C obtendo o melhor resultado à 120°C com um rendimento de 73% e da carga do catalisador com melhor rendimento em 30% do catalisador, com rendimento de 80%. Os dados obtidos demonstraram que a otimização das condições reacionais é crucial para maximizar a eficiência do processo. Além disso, a comparação entre o óxido de molibdênio e outros catalisadores, como o óxido de cálcio, revelou vantagens do primeiro em termos de conversão, rendimento e seletividade que foram de 73%, 100% e 73%, respectivamente, para o óxido de molibdênio, e 90%, 28% e 26% para o óxido de cálcio. Os resultados obtidos não apenas avançam o conhecimento sobre a isomerização de açúcares, mas também abrem caminhos para futuras pesquisas na área de biocombustíveis e produtos químicos renováveis. A pesquisa destaca a importância da química verde e da biorrefinaria na busca por processos mais sustentáveis.

**Palavras-chave:** cinética; isomerização; óxido de cálcio; óxido de molibdênio.

## ABSTRACT

The present work addresses the isomerization of glucose into fructose using commercial molybdenum oxide as a catalyst. The research was conducted at the Catalytic Processes Laboratory of the Federal University of Pernambuco and aims to contribute to the production of higher value-added sugars, which are essential in the food and biochemical industries and generate intermediate substances for chemical processes. The methodology included the use of a high-performance liquid chromatograph (HPLC) for reaction analysis, with a mobile phase flow rate of 0.8 mL/min of ultrapure water and an HPX87-P column heated to 85°C. Calibration curves were prepared for the quantification of products such as glucose and fructose. The main results indicated that molybdenum oxide is an effective catalyst for isomerization, showing a significant 73% conversion of glucose to fructose. The study also evaluated the influence of temperature, with the best result obtained at 120°C, achieving a 73% yield, and the catalyst loading, with optimal yield at 30% catalyst, resulting in an 80% yield. The data demonstrated that optimizing the reaction conditions is crucial for maximizing process efficiency. Additionally, a comparison between molybdenum oxide and other catalysts, such as calcium oxide, revealed advantages of the former in terms of conversion, yield, and selectivity, with results of 73%, 100%, and 73% for molybdenum oxide, and 90%, 28%, and 26% for calcium oxide. The results not only advance the understanding of sugar isomerization but also pave the way for future research in biofuels and renewable chemical products. The study highlights the importance of green chemistry and biorefinery in the pursuit of more sustainable processes.

**Keywords:** Kinetics; isomerization; calcium oxide; molybdenum oxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação percentual dos principais constituintes da biomassa. ....	13
Figura 2 - Estruturas dos principais componentes da biomassa lignocelulósica. ....	14
Figura 3- Conceito de processos de biorrefinaria .....	16
Figura 4- Princípios do ciclo da química verde .....	18
Figura 5- Representação esquemática do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica .....	21
Figura 6- Representação de duas trioses, (esquerda aldose e direita cetose .....	24
Figura 7- Fórmulas químicas da D-frutose, D-manose e D-glicose respectivamente. ....	26
Figura 8 - Alguns derivados obtidos a partir de D-glicose de interesse industrial .....	27
Figura 9- Representação esquemática da isomerização da glicose à frutose.....	30
Figura 10- Mecanismo de reação pela rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB- AvE) para isomerização de glicose à frutose .....	31
Figura 11- Mecanismo esquemático para a isomerização da glicose à frutose via transferência de hidreto intramolecular. ....	31
Figura 12 - Representação esquemática da isomerização da glicose em manose.....	32
Figura 13- Esquema reacional com banho termostaticado. ....	35
Figura 14 - Reator pressurizado.....	36
Figura 15 - Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	36
Figura 16 - Curva de calibração para glicose.....	38
Figura 17 - Curva de calibração para frutose.....	38
Figura 18 - Efeito da temperatura para o óxido de molibdênio como catalisador, 10% (m/m).....	39
Figura 19 - esquema reacional da Isomerização da glicose em frutose.....	40
Figura 20 - Comparação dos valores de rendimento em frutose para diferentes cargas de catalisadores. T = 90°C. ....	40
Figura 21 - Comparação dos valores de rendimento em frutose para diferentes cargas de catalisadores.....	41
Figura 22 - Mecanismo de degradação da frutose. ....	42

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 BIOMASSA.....	12
2.2. MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	13
2.3. BIORREFINARIA E A QUÍMICA VERDE.....	15
2.4. BIORREFINARIA E AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS .....	22
2.5. CARBOIDRATOS .....	23
2.6. GLICOSE.....	26
2.7. FRUTOSE.....	27
2.8. MANOSE.....	28
2.9. ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE .....	29
2.10. SISTEMAS CATALÍTICOS .....	33
2.11. ÓXIDOS METÁLICOS.....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1 MATERIAIS.....	35
3.2 ESTRUTURA REACIONAL .....	35
3.3. ANÁLISE REACIONAL .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
4.1. ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	38
4.2. AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	39
4.3. EFEITO DA CARGA DO CATALISADOR .....	40
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO E ÓXIDO DE CÁLCIO.....	41
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da primeira crise do petróleo em 1973, houve um aumento significativo na busca por fontes alternativas de energia e insumos químicos, impulsionando a transição para uma indústria química mais sustentável. Nesse cenário, as biorrefinarias emergem como uma solução viável para a transformação de biomassa em produtos químicos de alto valor agregado, diminuindo assim a dependência dos derivados de fontes fósseis, como petróleo, carvão e gás natural (LI et al., 2017; RAI et al., 2013). A longo prazo, a biomassa é projetada para se tornar uma fonte importante de carbono, contribuindo para a fabricação de biocombustíveis e energia, além de insumos químicos (LI et al., 2017).

A isomerização da glicose em frutose é uma reação química de grande relevância, especialmente no contexto da química verde. Essa reação não apenas facilita a conversão de açúcares simples em formas mais complexas e úteis, mas também se alinha com práticas sustentáveis ao permitir a utilização de recursos renováveis. O uso de catalisadores eficientes, como o óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), apresenta diversas vantagens ambientais, incluindo a redução do consumo de energia e a minimização do uso de solventes, fatores que são cruciais para a implementação de processos industriais mais sustentáveis (DA SILVA, 2021).

Os catalisadores heterogêneos têm se mostrado promissores na isomerização de glicose a frutose. O óxido de molibdênio, em particular, possui características ácidas que favorecem essa transformação, promovendo reações com eficiência e seletividade. Essa eficiência é um aspecto vital, pois a produção de frutose a partir da glicose pode ser realizada em condições mais amenas, reduzindo a necessidade de processos intensivos em energia. Além disso, a frutose é um açúcar com uma demanda crescente na indústria alimentícia e na fabricação de adoçantes, o que torna sua produção a partir de fontes renováveis ainda mais atrativa.

A pesquisa em catalisadores como  $\text{MoO}_3$  tem demonstrado que esses materiais não apenas facilitam a conversão de biomassa, mas também se enquadram nas diretrizes da química verde, que busca a sustentabilidade em todos os níveis da produção química. O desenvolvimento e a otimização de processos que utilizam Mo como catalisador para a isomerização de glicose a frutose não só contribuem para a eficiência do processo, mas também promovem uma diminuição na pegada ambiental da produção de açúcares. Isso é especialmente relevante em um momento em que a sustentabilidade se tornou uma prioridade global.

Além disso, o uso de óxido de molibdênio no processo de isomerização pode resultar em uma maior economia atômica, já que as reações são realizadas com menos resíduos e subprodutos, maximizando a utilização de cada átomo de matéria-prima. Essa característica não apenas melhora

a eficiência econômica do processo, mas também se alinha com os objetivos de minimizar o impacto ambiental da indústria química (WERNECK, *et al.*, 2017).

Portanto, a isomerização da glicose em frutose usando o óxido de molibdênio representa uma oportunidade significativa para a indústria química, promovendo a transição para práticas mais sustentáveis e alinhadas com os princípios da química verde. A combinação de catalisadores eficientes, o foco em biomassa como matéria-prima e a crescente demanda por produtos químicos renováveis posiciona essa tecnologia como uma estratégia essencial na busca por um futuro mais sustentável. A continuidade das pesquisas nessa área é fundamental para consolidar essas práticas e transformar a maneira como a indústria química opera, avançando em direção a um modelo mais responsável e ecologicamente correto.

Assim o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar, em termos de conversão e rendimento, a isomerização da glicose à frutose em meio aquoso, utilizando o óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e como catalisador heterogêneo. E como objetivos específicos ao desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso, temos:

- Selecionar as melhores condições com o catalisador e meio reacional com potencial para catalisar reações de conversão química da glicose em frutose.
- Identificar e quantificar os produtos formados na conversão da glicose por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Avaliar a atividade e eficiência dos sistemas catalíticos na conversão da glicose, variando as condições reacionais (temperatura e tempo), e determinar a conversão e o rendimento.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

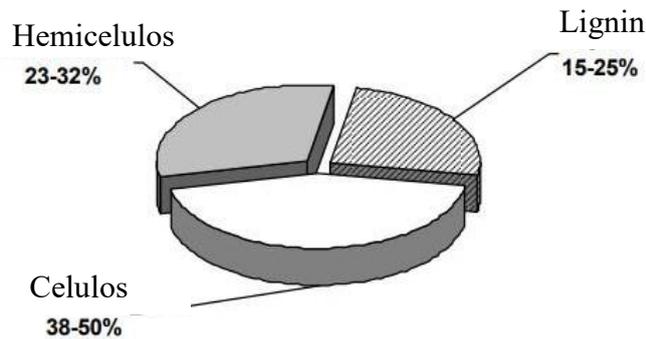
### 2.1 BIOMASSA

O termo biomassa refere-se a toda matéria orgânica de origem renovável capaz de ser convertida em energia mecânica, elétrica e térmica, além de insumos químicos (ANEEL, 2008; GIRISUTA, 2007). Essa biomassa pode ser proveniente de fontes vegetais e animais, sendo a biomassa vegetal dividida em duas categorias: lenhosa, como a madeira e seus resíduos, e não-lenhosa, que inclui os carboidratos. A biomassa de origem animal, por sua vez, é representada por resíduos orgânicos gerados em setores agrícolas, urbanos e industriais (CALADO, 2021).

Os produtos derivados da biomassa são influenciados tanto pela matéria-prima utilizada quanto pela tecnologia de processamento aplicada, além das condições operacionais do processo. A estrutura e a composição da biomassa variam conforme o tipo de biomassa, suas condições de crescimento, idade da planta e tipo de tecido celular. Portanto, um entendimento aprofundado da biomassa em uso é crucial para os processos de conversão (EICHLER et al., 2015).

A biomassa lignocelulósica é composta por elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e, em menor proporção, enxofre. Seus principais constituintes macromoleculares incluem de 38 a 50% de celulose, 23 a 32% de hemicelulose e 15 a 25% de lignina, como pode ser visto na Figura 1 (GIRISUTA, 2007; GUEDES et al., 2010). Além disso, podem estar presentes outras substâncias em menor quantidade, como aminoácidos, proteínas, terpenos, lipídeos, vitaminas, carotenoides, alcaloides, pigmentos e flavorizantes (FERREIRA et al., 2009; RODRIGUES, 2011). Os componentes macromoleculares lignocelulósicos são polissacarídeos de cadeia longa que se acumulam nas células vegetais por meio do processo de fotossíntese (EICHLER et al., 2015). Essa biomassa apresenta resistência à degradação, atribuída a três fatores principais: a cristalinidade da celulose, a hidrofobicidade da lignina e o encapsulamento da celulose pela matriz lignina-hemicelulose (MORAIS et al., 2012).

Figura 1 - Reação percentual dos principais constituintes da biomassa.



Fonte: Adaptado de GIRISUTA, 2007.

A biomassa possui um grande potencial energético por ser uma fonte renovável de carbono fixo. Sua produção, tanto em ambientes aquáticos quanto terrestres, ocorre por meio de reações fotossintéticas, nas quais a energia solar é convertida pelas plantas em forma química. Esse processo permite a redução do dióxido de carbono para a formação de carboidratos, resultando na produção de biomassa, enquanto a água é oxidada, gerando oxigênio (SOLOMONS, 2012; FERREIRA; SILVA, 2013).

Esse ciclo é fundamental, pois a luz solar, ao se combinar com o dióxido de carbono e a água, gera novamente biomassa, liberando oxigênio e formando carboidratos  $(CH_2O)_n$ , que são armazenados em estruturas poliméricas. Esse mecanismo atua como um compensador de emissões, contribuindo para a redução dos gases de efeito estufa. As emissões de  $CO_2$  resultantes da conversão de biomassa são originadas da fixação desse gás pelas plantas, tornando o processo mais sustentável e de baixo impacto ambiental (HUBER et al., 2006).

## 2.2. MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Os principais componentes da biomassa lignocelulósica formam a parede celular das células vegetais, onde hemicelulose e lignina entrelaçam-se em torno da celulose. A celulose é um longo polímero natural de cadeia linear, com a fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , cujas unidades repetitivas são monômeros de D-glicose ligados por ligações glicosídicas  $\beta-1 \rightarrow 4$  (SOLOMONS et al., 2012). É o homopolissacarídeo mais abundante na natureza, encontrado nas paredes celulares de plantas, em folhas, caules e troncos (LEHNINGER, 2014).

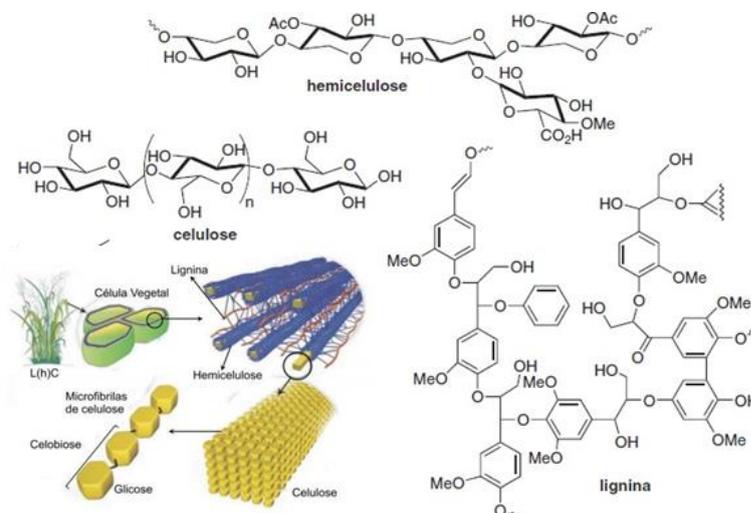
A celulose apresenta-se na forma de microfibrilas, com entre 2.000 a 25.000 resíduos de glicose. As ligações de hidrogênio intra e intermoleculares conferem estabilidade à sua estrutura, resultando em zonas cristalinas bem organizadas e características hidrofóbicas. Contudo, também

existem zonas amorfas que, devido aos espaços vazios na estrutura cristalina, podem absorver água, tornando a celulose mais macia e flexível. Dependendo do grau de cristalinidade, a celulose é classificada em amorfa (celulose I) e cristalina (celulose II), sendo esta última mais estável (FERREIRA; ROCHA, 2009). Para aumentar a reatividade da celulose, é necessário separá-la dos demais componentes do material lignocelulósico, o que a torna suscetível a reações, como a hidrólise, que gera glicose e frutose. Esses açúcares são essenciais na produção de produtos químicos e têm recebido crescente atenção (DENG et al., 2014; VÁSQUEZ et al., 2007).

Quimicamente, a hemicelulose é um heteropolissacarídeo ramificado, formado por ligações  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4 nas posições de carbono um (C-1) e carbono quatro (C-4). Compreende um grupo heterogêneo de polissacarídeos constituídos por açúcares C6 (como D-manose, D-glicose e D-galactose), açúcares C5 (como L-arabinose e D-xilose, este último em maior quantidade) e os ácidos glucurônico e manurômico (GANDINI, 2011; GIRISUTA, 2007). Sua estrutura assemelha-se à celulose tipo I, o que a torna mais suscetível à hidrólise. A hemicelulose interage com a celulose e a lignina, conferindo estabilidade e flexibilidade ao agregado (SANTOS et al., 2012).

A lignina, Figura 2, por sua vez, é um heteropolímero aromático amorfo, classificado como um polifenol, constituído por unidades de fenilpropano que formam redes poliméricas tridimensionais interligadas. Ela atua como "cola" unindo as fibras de celulose e hemicelulose, proporcionando rigidez estrutural aos vegetais. Sua fórmula empírica é  $C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$  (GIRISUTA, 2007). A estrutura básica da lignina é composta por três monômeros: o monômero p-fenilo (tipo H), derivado do álcool cumarílico; o monômero de guaiacil (tipo G), derivado do álcool coniferílico; e o monômero de siringilo (tipo S), derivado do álcool sinapílico. A proporção desses monômeros varia entre diferentes famílias de plantas (PU et al., 2015).

Figura 2 - Estruturas dos principais componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, et al., 2009; SANTOS et al., 2012.

### 2.3. BIORREFINARIA E A QUÍMICA VERDE

A química tem desempenhado um papel crucial na promoção da sustentabilidade econômica e ambiental, com uma crescente tendência de aplicação na implementação de biorrefinarias. Essas unidades, orientadas pelos princípios da química verde, visam a produção de moléculas úteis que possam substituir ou complementar aquelas tradicionalmente sintetizadas a partir de recursos fósseis.

As biorrefinarias são definidas como unidades industriais capazes de converter biomassa em produtos químicos de maior valor agregado (NREL, 2004). Além disso, elas são consideradas uma forma de processamento sustentável de biomassa, que é produzida em larga escala pela natureza, e desempenham um papel essencial na cadeia produtiva de diversas economias ao redor do mundo. O destino da biomassa processada em uma biorrefinaria pode ser dividido em quatro principais áreas: alimentação, produção de bioenergia, biocombustíveis e a fabricação de insumos químicos, como fármacos e plásticos (FERREIRA; ROCHA 2009; IEA BIOENERGY, 2014), conforme ilustrado na Figura 3.

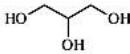
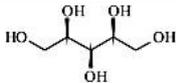
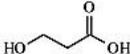
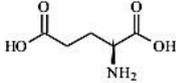
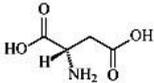
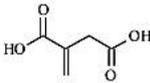
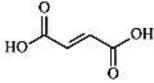
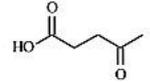
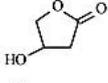
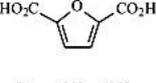
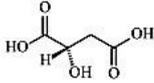
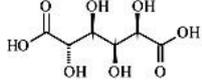
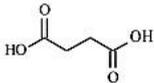
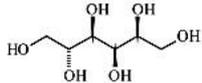
No contexto do desenvolvimento sustentável, espera-se que as biorrefinarias assumam um papel de destaque, proporcionando benefícios ambientais adicionais, como a redução das emissões de gases de efeito estufa, e contribuindo para a segurança energética. A principal missão de uma biorrefinaria é a conversão de materiais renováveis e abundantes em produtos úteis, utilizando uma combinação de tecnologias avançadas e processos integrados (RODRIGUES, 2011).

Esses processos integram a química verde, que estabelece diretrizes para reduzir o impacto ambiental, maximizar o uso de recursos renováveis e evitar a geração de resíduos. Ao aplicar essas tecnologias, as biorrefinarias não apenas geram valor econômico, mas também promovem uma transição para uma economia circular, onde a biomassa pode substituir gradualmente os recursos fósseis em várias indústrias, incluindo a farmacêutica, a de plásticos biodegradáveis e a de biocombustíveis, Figura 3.



biomassa. Esses compostos são conhecidos como "blocos de construção" da bioplataforma, ou seja, moléculas-base que podem ser convertidas em uma ampla variedade de produtos químicos. Essa lista, apresentada na Tabela 1, foi elaborada para direcionar pesquisas sobre processos viáveis para a produção de produtos de interesse industrial por meio de novas rotas sintéticas, ajudando a indústria a identificar os caminhos mais promissores para o desenvolvimento de produtos sustentáveis (NREL, 2004).

Tabela 1. Moléculas do ciclo da biomassa, segundo o US Department of Energy

Bio-PM	Estrutura	Bio-PM	Estrutura
Glicerol		( <i>S,R,R</i> )-xilitol	
Ácido 3-hidroxi-propionico		Ácido glutâmico	
Ácido L-aspártico		Ácido itacônico	
Ácido fumárico		Ácido levulínico	
3-hidroxi-butirolactona		Ácido 2,5-furan-di-carboxílico	
Ácido málico		Ácido glucárico	
Ácido succínico		sorbitol	

Fonte: RODRIGUES, 2011.

A produção sustentável de insumos químicos e biocombustíveis no futuro é essencial para a integração entre a química verde e as biorrefinarias, utilizando tecnologias de baixo impacto ambiental. A química verde baseia-se em um conjunto de princípios que orientam a fabricação de produtos, visando, entre outras metas, a eliminação do uso ou geração de substâncias químicas perigosas, a produção de produtos finais não tóxicos e biodegradáveis, e a minimização da geração de resíduos. Esses princípios, como a prevenção de resíduos e o uso eficiente de recursos renováveis, são fundamentais para qualquer pesquisador ou profissional envolvido no desenvolvimento de biorrefinarias, com o objetivo de sintetizar produtos químicos verdadeiramente verdes e sustentáveis (RODRIGUES, 2011).

Os benefícios proporcionados pela química verde dependem de três fatores principais: matérias-primas, processos químicos utilizados e os produtos finais obtidos. Quando os processos envolvem muitas etapas de conversão e separação, há um impacto negativo na economia de átomos, aumentando a demanda de energia e gerando mais resíduos. A proporção de carbono renovável presente nos produtos finais também tende a diminuir conforme o número de etapas sintéticas aumenta, o que pode comprometer a sustentabilidade do processo (DONATE, 2014). Esses princípios são fundamentais para orientar o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes, e estão ilustrados na Figura 4.

Figura 4- Princípios do ciclo da química verde



Fonte: Adaptado de LENARDÃO et al., 2003.

A introdução do conceito de biorrefinarias nas indústrias produtoras de biocombustíveis pode resultar em uma significativa redução de custos, aumento dos lucros e maior independência econômica. Essas indústrias deixariam de estar tão sujeitas às flutuações de mercado associadas ao preço do petróleo, diversificando suas fontes de receita. Além disso, as biorrefinarias permitem a agregação de valor a materiais que antes eram considerados resíduos ou "lixo", transformando-os em produtos de alto valor agregado, evitando a poluição ambiental e promovendo uma gestão mais sustentável dos recursos (NREL, 2004; PANDEY et al., 2015).

Um dos principais desafios enfrentados pelas biorrefinarias é a identificação de insumos químicos análogos aos utilizados pela indústria petroquímica (BOZELL; PETERSEN 2010).

Entretanto, as biorrefinarias podem ser classificadas de acordo com o tipo de plataforma tecnológica, o tipo de produtos a serem gerados, as matérias-primas utilizadas e os processos de conversão empregados (ALVIM et al., 2015; PANDEY et al., 2015).

Entre as plataformas de processamento, destaca-se a plataforma lignocelulósica, que utiliza os carboidratos presentes na biomassa vegetal, principalmente pentoses (C-5) e hexoses (C-6), os quais podem ser convertidos em produtos químicos por meio de catalisadores biológicos ou químicos (ISIKGOR; BECER, 2015). Mesmo que um processo tecnológico não atinja inicialmente as metas de preço estabelecidas para um produto específico, ele não deve ser descartado, pois pode ser adaptado para a produção de outros materiais (NREL, 2004).

As metas de uma biorrefinaria devem incluir uma metodologia que leve em consideração o uso de processos conhecidos, a viabilidade econômica e industrial, o tamanho dos mercados potenciais, e a capacidade de determinados compostos de servir como plataforma para a produção de derivados. Exemplos notáveis incluem empresas como Dow Chemical Company e Solvay Group – Rhodia, que utilizam etileno "verde" para a produção de PVC verde, com uma capacidade de produção anual de cerca de 55 mil toneladas (BOZELL; PETERSEN 2010).

Além disso, outras empresas já utilizam plataformas de base biológica para a produção de insumos químicos sustentáveis. A BASF, em parceria com a Genomatica Inc., produz butanodiol a partir da hidrogenação do ácido succínico. As empresas Rennovia Inc. e Rivertop Renewables Inc. produzem ácidos glucônico, glucárico, adípico e 1,6-hexanodiol por oxidação da glicose. A Global Bioenergies fabrica isobutileno pela desidratação do isobutanol, enquanto a Mitsubishi Chemical produz isossorbina para a fabricação de policarbonatos (CHATTERJEE et al., 2015).

Os Estados Unidos estabeleceram uma meta de que 25% dos seus produtos químicos sejam derivados de biomassa, em vez de commodities como o petróleo, o que criará novas oportunidades econômicas. No entanto, é crucial que essa mudança seja acompanhada de políticas públicas voltadas para o uso responsável de terras aráveis, evitando impactos negativos na sociedade e no meio ambiente (CHATTERJEE et al., 2015).

No Brasil, o baixo custo da cana-de-açúcar, aliado ao aumento dos preços do petróleo e às condições favoráveis de clima e solo, aumentou o interesse pela desidratação do etanol para a produção de etileno. A empresa Braskem, uma das maiores produtoras de plásticos no país, produz polietileno verde sob a marca I'm green™, com uma capacidade anual de 200 mil toneladas (CHATTERJEE et al., 2015; BOZELL; PETERSEN 2010).

A produção de insumos químicos de base biológica gera cerca de 10 a 15 bilhões de dólares para a indústria química global, destacando a relevância econômica das biorrefinarias (PANDEY et al., 2015). Ao comparar o conceito de biorrefinaria com o de uma refinaria petroquímica, são observadas várias semelhanças e diferenças, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação de refinarias e biorrefinarias com relação a alguns aspectos

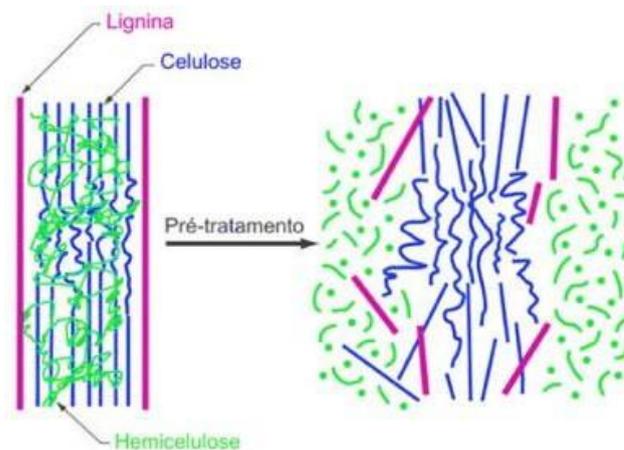
	<b>Refinaria</b>	<b>Biorrefinaria</b>
<b>Matéria-prima</b>	Relativamente homogênea (hidrocarbonetos);  Baixo teor de oxigênio;  O peso do produto geralmente aumenta com o processamento;  Teor de enxofre presente, as vezes rico em enxofre.	Heterogênea (carboidratos, lignina, proteínas, óleos, cinzas). A maioria em forma polimérica;  Alto teor de oxigênio;  O peso do produto diminui com o processamento;  Baixo teor de enxofre, as vezes rico em inorgânicos como a sílica.
<b>Composição dos principais blocos de construção</b>	Etileno, propileno, metano, benzeno, tolueno, xileno isômeros.	Glicose, xilose e ácidos graxos.
<b>Processos bio (químicos)</b>	A maioria dos processos são químicos;  Introdução de heteroátomos (N, O, S);  Processamento homogêneo para produzir os blocos de construção: reformas catalíticas, e a vapor entre muitas outras.	Combinação de processos químicos e biotecnológicos;  Remoção de oxigênio;  Processamento heterogêneo para produzir os blocos de construção: poucas conversões entre elas fermentação, hidrogenação e desidratação.
<b>Intermediários químicos produzidos em escala comercial</b>	Muitos.	Poucos, mas com tendência a aumentar. Entre ele etanol, furfural, biodiesel e ácidos orgânicos.

Fonte: Adaptado de PANDEY et al., 2015.

Uma biorrefinaria é composta por diversas etapas sequenciais. A primeira envolve a seleção da matéria-prima, seguida do pré-tratamento da biomassa, que é um processo essencial para preparar o material para as fases subsequentes. Esse pré-tratamento inclui tanto a separação física quanto a degradação mecânica da biomassa, permitindo a acessibilidade aos seus componentes estruturais, como a celulose, hemicelulose e lignina, conforme ilustrado na Figura 5.

Após o pré-tratamento, os componentes da biomassa passam por uma combinação de processos biológicos e/ou químicos, dependendo do produto final desejado. Os produtos resultantes dessa segunda etapa, que podem ser especialidades químicas, têm o potencial de serem convertidos em blocos de construção. Esses blocos de construção funcionam como substratos para novos processos químicos, abrindo caminho para a produção de uma vasta gama de produtos derivados (FITZPATRICK et al., 2010).

Figura 5- Representação esquemática do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica



Fonte: SANTOS et al., 2012.

Em síntese, os três estágios fundamentais em uma biorrefinaria podem ser definidos da seguinte forma:

1. **Separação da biomassa:** A primeira etapa envolve a divisão da biomassa em seus principais componentes, como celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, aminoácidos, óleos vegetais e minerais. Esse processo é realizado em uma unidade de fracionamento, utilizando métodos de separação tradicionais, como filtração, extração ou destilação.
2. **Conversão das frações intermediárias:** Na segunda fase, os componentes separados são convertidos em produtos finais valiosos, como biocombustíveis, materiais e intermediários químicos. Essa etapa envolve o uso de processos biotecnológicos e/ou químicos para maximizar a eficiência da conversão.

3. **Processamento catalítico adicional:** Finalmente, os intermediários químicos obtidos são submetidos a processamento catalítico adicional, gerando produtos de alto valor agregado, como plásticos, solventes, aditivos e compostos farmacêuticos. Importante destacar que os resíduos gerados ao longo das etapas podem ser aproveitados para a geração de energia e calor, promovendo uma operação sustentável (GIRISUTA, 2007).

Duas estratégias se destacam na conversão da biomassa em produtos químicos:

1. **Estudo da molécula plataforma:** Análises e estabelecimento de metodologias para identificar a melhor rota sintética visando a obtenção dos produtos desejados com máxima eficiência.
2. **Otimização de sistemas catalíticos:** Compreensão e desenvolvimento de sistemas catalíticos que aprimorem a eficiência reacional e as melhorias cinéticas na formação dos produtos (GALLEZOT, 2012; BOZELL, 2008).

Dado esse cenário, o Brasil encontra-se em uma posição vantajosa para desenvolver tecnologias próprias para a conversão de suas biomassas renováveis em alternativas economicamente atraentes. O país pode utilizar suas vastas reservas de biomassa para fixar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e convertê-lo em intermediários de química fina ou insumos básicos para a indústria química (FERREIRA; DA ROCHA, 2009).

Além disso, o Brasil possui características que o tornam especialmente propício para o desenvolvimento de biorrefinarias, como uma extensão territorial privilegiada, clima favorável, solos férteis para diversas culturas agrícolas, e abundantes recursos hídricos em grandes aquíferos (FERREIRA; SILVA, 2013). Esses fatores favorecem o país no cenário global para a produção sustentável de biomassa.

#### 2.4. BIORREFINARIA E AS MUDANÇAS CLIMÁTICAS

O relatório de síntese sobre alterações climáticas de 2014 do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) destaca que as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), aumentaram significativamente desde o início da era industrial. Esse aumento é amplamente atribuído à combustão de combustíveis fósseis, impulsionada pelo crescimento econômico e populacional. As consequências dessas emissões incluem alterações no sistema climático e ambiental, evidenciadas pelo aumento do nível médio do mar, variações na salinidade e temperatura dos oceanos, acidificação, além de alterações no ciclo global da água e derretimento das calotas polares (IPCC,

2014). Essas mudanças impactam tanto a vida aquática quanto a terrestre, reforçando a necessidade de estratégias eficazes de mitigação.

O relatório anual "Principais Estatísticas Mundiais de Energia" da Agência Internacional de Energia (IEA) de 2017 revelou que, em 2015, as emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis foram distribuídas da seguinte forma: 19,9% de gás natural, 34,6% de petróleo e 44,9% de carvão mineral, com uma pequena fração (0,6%) atribuída a resíduos industriais e urbanos não renováveis. Adicionalmente, mais de 80% da oferta de energia primária mundial em 2015 ainda era proveniente de combustíveis fósseis, com o petróleo representando 31,7%, gás natural 21,6% e carvão mineral 28,1%. O restante provinha de fontes renováveis, incluindo energia nuclear, hidroelétrica, eólica, solar, térmica, maremotriz e biomassa, que juntas totalizavam 18,6% da matriz energética global (IEA, 2017).

Os acordos internacionais, como o Protocolo de Kyoto, a Declaração de Copenhague, a Emenda de Doha e o Acordo de Paris, têm fomentado a transição para o uso de fontes de energia renováveis, incentivando o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. No Brasil, o "Balanço Energético Nacional" da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) de 2016 indicou uma queda de 6,3% na geração elétrica a partir de fontes não renováveis em comparação ao ano anterior. A matriz energética brasileira destaca-se por sua predominância de fontes renováveis, com a geração hidráulica representando 68,1% da oferta interna. A biomassa contribui com 8,2% da oferta interna de energia elétrica e 9,4% da capacidade instalada de geração no país. Em termos de produção de energia primária, as fontes renováveis corresponderam a 41,5%, em contraste com 58,5% de fontes não renováveis (EPE, 2017).

Esses dados ressaltam a urgência de substituir combustíveis fósseis por alternativas renováveis. A diminuição da disponibilidade de petróleo, a poluição ambiental decorrente da queima de combustíveis fósseis e o aumento da demanda mundial tornam a biomassa uma fonte promissora. Ela é vista não apenas como um bloco de construção para biorrefinarias, mas também como uma fonte orgânica de carbono que pode ser comparável ao petróleo (SERRANO-RUIZ et al., 2011).

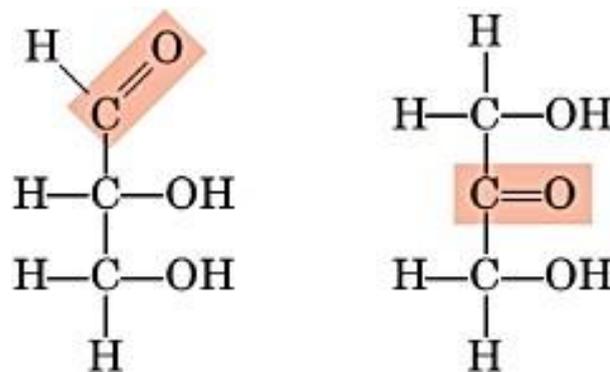
## 2.5. CARBOIDRATOS

Os carboidratos são classificados como polioidroxialdeídos ou polioidroxicetonas, além de substâncias que geram esses compostos através da hidrólise. Esses macronutrientes são compostos por carbono, hidrogênio e oxigênio, podendo também conter nitrogênio, fósforo e enxofre. Eles são

tipicamente classificados em três grupos: monossacarídeos, oligossacarídeos (incluindo dissacarídeos) e polissacarídeos (LEHNINGER, 2014).

Os monossacarídeos são açúcares simples e seus derivados, que servem como unidades básicas para a formação de carboidratos mais complexos. Sua fórmula empírica é  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , onde  $n$  pode variar de 3 a 8, resultando em trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses e octoses. Estruturalmente, eles contêm grupos hidroxila e um grupo carbonila. Quando o grupo carbonila está localizado no final da cadeia de carbono, a molécula é classificada como aldose; caso contrário, é uma cetose (LEHNINGER, 2014), como ilustrado na Figura 6.

Figura 6- Representação de duas trioses, (esquerda aldose e direita cetose)



Fonte: Adaptado de LEHNINGER, 2014.

Devido à sua alta polaridade, todos os monossacarídeos são sólidos cristalinos incolores à temperatura ambiente, solúveis em água e insolúveis em solventes apolares. A maioria deles apresenta um sabor adocicado e atua como açúcares redutores, capazes de reduzir agentes oxidantes, como o íon cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (LEHNINGER, 2014). Estruturalmente, um monossacarídeo consiste em uma cadeia de carbono não ramificada, onde todos os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples. Na forma de cadeia aberta, um dos átomos de carbono se liga a um átomo de oxigênio por uma ligação dupla, formando um grupo carbonila, enquanto os outros carbonos possuem grupos hidroxila. A presença de pelo menos um átomo de carbono assimétrico confere a esses compostos formas estereoisoméricas opticamente ativas, com exceção da diidroxiacetona (LEHNINGER, 2014).

Os dissacarídeos são formados por dois monossacarídeos ligados covalentemente através de uma ligação glicosídica. Essa ligação ocorre quando aldoses e cetoses reagem com álcoois para formar hemiacetais e hemicetais, respectivamente. O processo envolve a condensação entre um

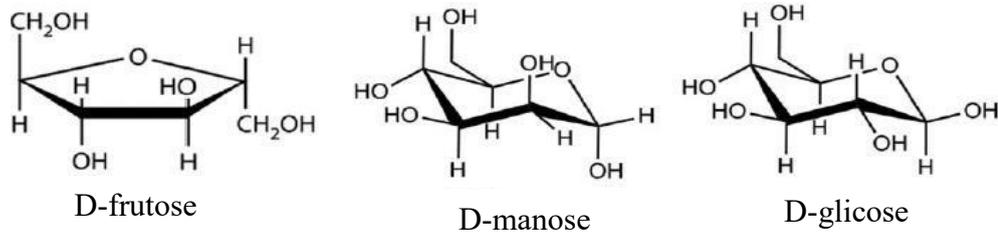
grupo hidroxila de um monossacarídeo e o carbono anomérico (o carbono que contém o grupo carbonila) de outro. As ligações glicosídicas podem ser hidrolisadas em meio ácido, permitindo que os dissacarídeos se decomponham em seus monossacarídeos constituintes. Entre os dissacarídeos mais comuns estão a maltose, a lactose e a sacarose (SOLOMONS et al., 2012; JÚNIOR, 2008).

Os polissacarídeos, também conhecidos como glicanos, são os carboidratos mais abundantes na natureza e consistem em biopolímeros de médio a alto peso molecular. As variações entre os principais polissacarídeos incluem as unidades repetidas de monômeros, o comprimento das cadeias, os tipos de ligações que conectam as unidades e o grau de ramificação. Eles são classificados em dois grupos principais: homopolissacarídeos, que são compostos apenas por um tipo de monômero, e heteropolissacarídeos, que contêm dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Um exemplo de homopolissacarídeo é a celulose, que desempenha um papel estrutural nas paredes celulares das plantas e nos exoesqueletos de alguns animais (LEHNINGER, 2014).

Os carboidratos constituem aproximadamente 75% da biomassa da Terra, representando a maior fonte renovável do planeta. Eles são uma classe central da biomassa lignocelulósica, biomoléculas formadas durante o processo de fotossíntese. A indústria química tem demonstrado um crescente interesse em matérias-primas renováveis para converter a biomassa lignocelulósica em carboidratos menores, como monossacarídeos (glicose, frutose) e dissacarídeos. Por exemplo, a celulose pode ser hidrolisada em D-glicose, um monossacarídeo valioso como matéria-prima para a produção de insumos e compostos intermediários de alto valor agregado, devido ao seu baixo custo, abundância e renovabilidade (FERREIRA; DA ROCHA, 2009).

Esses compostos, portanto, representam uma alternativa viável para substituir os derivados petroquímicos, que são finitos e contribuem para o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> resultantes da queima de combustíveis fósseis. Além de suas funções biológicas e na indústria alimentícia, os carboidratos também são objeto de estudo para químicos, que investigam seus diversos aspectos estereoquímicos, mecanísticos, sintéticos e analíticos (FERREIRA; DA ROCHA, 2009). Exemplos notáveis incluem glicose, frutose e manose (Figura 7).

Figura 7- Fórmulas químicas da D-frutose, D-manose e D-glicose respectivamente.



Fonte: Adaptado de HU et al., 2016.

## 2.6. GLICOSE

A glicose é uma aldohexose com a fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$ . Em solução, apresenta quatro estruturas cíclicas, além de formas acíclicas e uma forma de anel de cinco membros, conhecida como glicofuranose (LEHNINGER, 2014). Estruturalmente, a glicose é composta por uma cadeia linear não ramificada de seis carbonos, onde o carbono 1 (C-1) é o grupo aldeído, e cada um dos outros cinco carbonos possui um grupo hidroxila (SOLOMONS, 2012).

O anel de cinco membros (glicofuranose) e o anel de seis membros (glicopirranose) geram dois estereoisômeros:  $\alpha$  e  $\beta$  (epímeros), que se formam a partir do carbono anomérico (hemiacetálico). A forma  $\beta$ -D-glicopirranose é a mais abundante em solução (FERREIRA; ROCHA, 2009; LEHNINGER, 2014).

A forma linear da glicose representa menos de 3% das moléculas em solução aquosa, já que a maioria se encontra na forma cíclica. Essa conversão ocorre pela reação entre o grupo aldeído do carbono 1 (C-1) e o grupo hidroxila localizado no carbono 4 ou 5 (C-4 ou C-5), formando um hemiacetal (SOLOMONS, 2012).

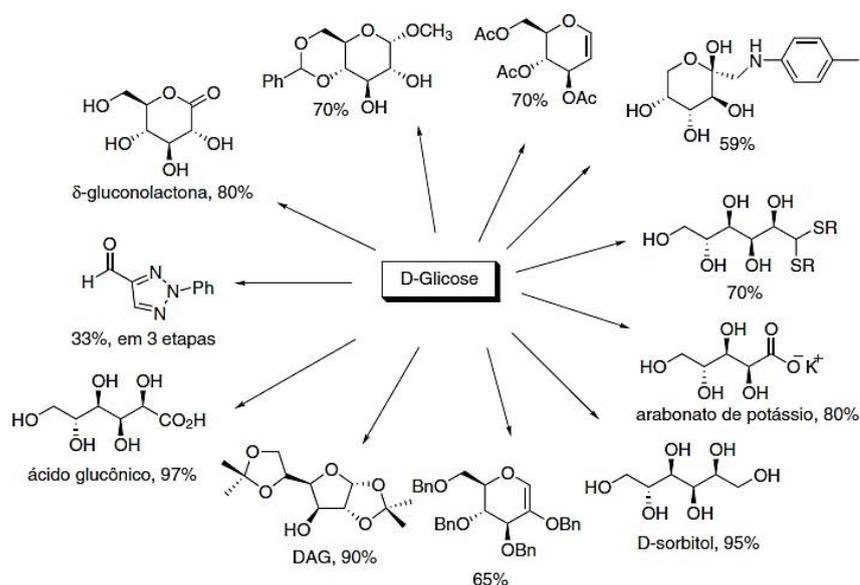
Entre os dois enantiômeros da aldohexose, a D-glicose e a L-glicose, apenas a D-glicose é biologicamente ativa e amplamente encontrada na natureza. Frequentemente, essa forma é referida como dextrose na indústria alimentícia (KHOWALA et al., 2008). O isômero L-glicose não é metabolizado pelas células no processo bioquímico conhecido como glicólise, pois não pode ser fosforilado pela enzima hexoquinase (LEHNINGER, 2014).

A glicose pode ser obtida através da hidrólise de carboidratos, com cerca de 34% da glicose comercial sendo produzida a partir do amido de milho (LEHNINGER, 2014). Tem numerosas aplicações, tanto em sua forma nativa na indústria alimentícia quanto na medicina (SOLOMONS, 2012). A glicose é incolor, solúvel em água e pouco solúvel em metanol e etanol, servindo como a

principal fonte de energia para a maioria dos organismos, além de ser o monômero básico dos polissacarídeos mais abundantes, como amido, celulose e glicogênio (LEHNINGER, 2014; SOLOMONS, 2012).

Nos últimos anos, intensos esforços de pesquisa têm se concentrado na valorização da glicose derivada de resíduos de biomassa lignocelulósica. A glicose pode ser convertida em uma variedade de insumos industriais, muitos dos quais são utilizados em sua forma final, como sorbitol, manose, sorbose, frutose e dextrinas. Além disso, pode ser usada como intermediário na produção de alcoóis (como etanol), poliálcoois, aminoácidos e ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, lático e acético), além de vitamina C. Derivados bem conhecidos da D-glicose incluem o diacetônio da glicose (DAG), a  $\delta$ -gluconolactona e o metilglicosídeo-acetal do benzaldeído, que são comercialmente disponíveis ou facilmente preparados em laboratório (FERREIRA; DA ROCHA, 2009). Esses derivados estão ilustrados na Figura 8

Figura 9 - Alguns derivados obtidos a partir de D-glicose de interesse industrial



Fonte: FERREIRA; DA ROCHA, 2009.

## 2.7. FRUTOSE

A frutose, também conhecida como levulose, é um monossacarídeo altamente solúvel em água e seu nome deriva do latim "fructus", sendo frequentemente chamada de "açúcar das frutas". É encontrada em abundância no mel, em várias frutas, flores e raízes vegetais, além de estar presente

no sêmen humano e bovino. A frutose é um componente da sacarose e de polímeros como a inulina (BARREIROS et al., 2005).

Em estado puro, a frutose aparece como um sólido cristalino, inodoro e extremamente doce. Na indústria alimentícia, é amplamente utilizada para melhorar o sabor de alimentos e bebidas, pois sua solubilidade em soluções aquosas é elevada e ela é cerca de 1,7 vezes mais doce que a sacarose. Além disso, a frutose não apresenta os mesmos problemas de cristalização que a sacarose. É especialmente valiosa em dietas para diabéticos, pois não requer insulina para o metabolismo e pode reduzir os níveis de glicose plasmática, além de auxiliar na absorção de ferro em crianças (PESSONI et al., 2004). Seu potencial industrial também é explorado para a produção de intermediários químicos, como hidroximetilfurfural (HMF) e ácidos orgânicos (ASSANOSI et al., 2016).

Cristalinamente, a frutose apresenta uma estrutura cíclica de seis carbonos, conhecida como D-frutopiranosose. Em solução aquosa, a frutose existe como uma mistura de tautômeros, predominando a frutopiranosose (70%) e a frutofuranose (22%), com o restante sendo formas acíclicas (DOS SANTOS, 2017). A produção em larga escala de frutose é frequentemente realizada por isomerização da glicose derivada de amido de milho, utilizando a enzima isomerase, com rendimentos que podem alcançar 48% (SOUZA et al., 2012; FERREIRA; DA ROCHA, 2009; DESPAX et al., 2013).

No entanto, a utilização de enzimas em reações de isomerização pode apresentar desvantagens, como baixos rendimentos e limitações na faixa de temperatura operacional. Como alternativa, a catálise química com substâncias inorgânicas (básicas e ácidas) tem se mostrado mais eficiente, proporcionando melhor rendimento e maior durabilidade (DESPAX et al., 2013; YU et al., 2012).

## 2.8. MANOSE

A manose é um monossacarídeo presente na hemicelulose da biomassa lignocelulósica, com a fórmula  $C_6H_{12}O_6$ . Sua extração da hemicelulose é dificultada pelas ligações cruzadas entre a celulose e a lignina, tornando-a um modelo útil para estudar transformações da biomassa (WANG et al., 2013).

Bioquimicamente, a D-manose é um epímero da glicose, existindo em meio aquoso nas formas  $\alpha$ -( $\alpha$ ) em 67% e  $\beta$ -( $\beta$ ) em 33%. Esta última forma é o anômero da piranosose; as formas de furanosose têm uma presença menor que 2% (SHARMA et al., 2014). A manose é encontrada em

microrganismos, plantas e animais, com pequenas quantidades em frutas como laranjas, maçãs e pêssegos, bem como no plasma de mamíferos. A L-manose, embora não utilizada em sistemas biológicos, tem uma estrutura similar à L-ramnose, permitindo que algumas enzimas vegetais a utilizem como substrato energético (SHARMA et al., 2014).

A manose também está presente em homo e heteropolímeros, como mananoligossacarídeos ( $\alpha$ -manose) e galactomananas, que podem ser encontrados em grãos de café, feno-grego e goma guar. Contudo, esses polissacarídeos não são degradados eficientemente pelo organismo dos mamíferos, resultando em baixa disponibilidade de manose para a síntese de polissacarídeos. Entretanto, são parcialmente digeridos por bactérias anaeróbicas no cólon (SHARMA et al., 2014).

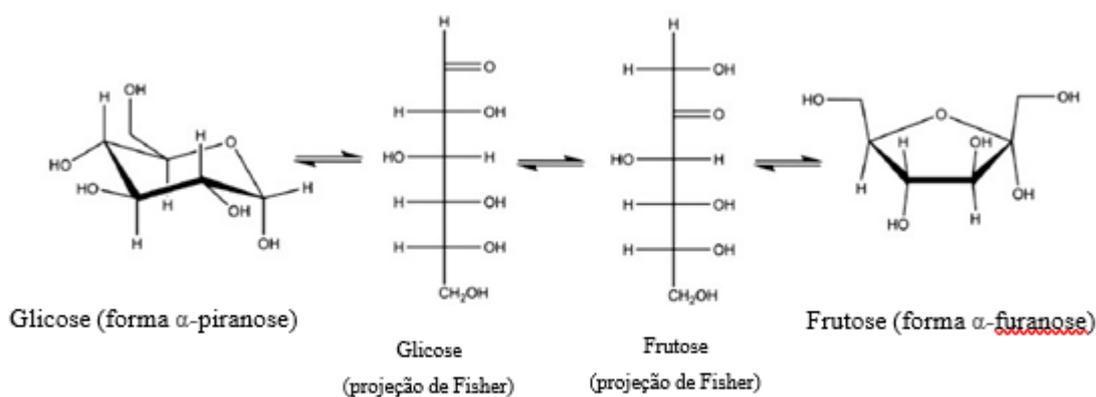
## 2.9. ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE

A isomerização é uma reação química eficiente para a produção de monossacarídeos raros, que altera a posição do carbono 2 (C-2) e resulta em novos açúcares com propriedades interessantes, especialmente valorizados na preparação de medicamentos antivirais, anti-inflamatórios e blocos de construção quirais (MOLINER, 2014).

Os biopolímeros de origem vegetal são fontes ricas em várias aldoses e cetoses, incluindo D-frutose, D-xilose, D-arabinose, D-manose, D-ribose, D-galactose e D-glicose, sendo esta última um bloco de construção essencial para a produção de diversos insumos químicos (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016).

A isomerização da glicose à frutose, conforme representado no Figura 9, é uma reação de interesse com inúmeras aplicações industriais. Embora a frutose esteja presente em grande quantidade como monômero da inulina, a isomerização é considerada economicamente viável (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016).

Figura 12- Representação esquemática da isomerização da glicose à frutose



Fonte: Adaptado de MOLINER, 2014

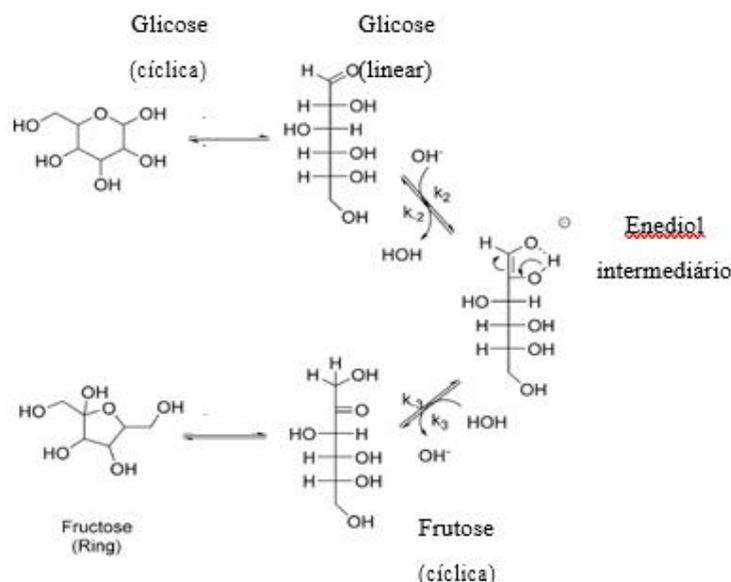
Além de produzir adoçantes, a isomerização da glicose é uma etapa intermediária importante na produção de insumos químicos e compostos intermediários, como o hidroximetilfurfural (HMF) e os ácidos orgânicos, incluindo o levulínico e o fólico. Esses compostos são centrais na fabricação de plásticos, solventes verdes, lubrificantes e biocombustíveis (LI et al., 2017; LIU et al., 2014).

Dois mecanismos principais são propostos na literatura para a isomerização da glicose na presença de catalisadores ácidos ou básicos, em condições de temperatura amena e diferentes solventes: o mecanismo de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB-AvE) e a isomerização via mudança de hidreto intramolecular.

A rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB-AvE), nomeada em homenagem aos pesquisadores que propuseram o mecanismo em 1895 (LI et al., 2017), ocorre quando o carbono 2 (C-2) da glicose é desprotonado, formando um intermediário 1,2-enediol em sua forma acíclica. Esse intermediário é responsável pela conversão de aldohexoses em cetohexoses (CHATTERJEE et al., 2015), conforme ilustrado na Figura 10.

Para que ocorra a abertura do anel, um próton é removido do oxigênio 1 (O-1) da glicose. Isso resulta em uma transferência de carga para o oxigênio 5 (O-5), que por sua vez extrai um próton do oxigênio 2 (O-2), formando o ânion enediol que leva à formação da frutose (MARIANOU et al., 2016). É importante notar que as formas cíclicas e acíclicas da glicose coexistem em soluções aquosas (LIU et al., 2014).

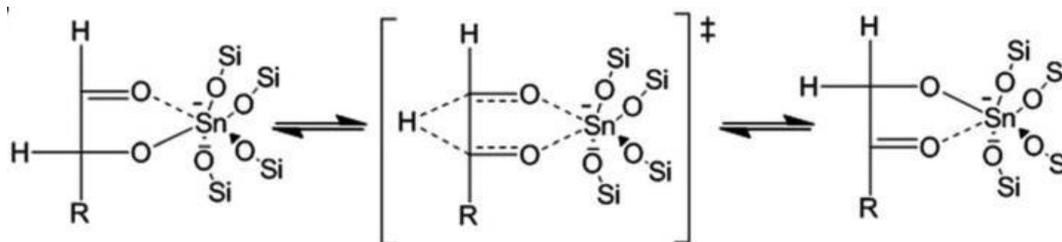
Figura 15- Mecanismo de reação pela rota Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (LdB- AvE) para isomerização de glicose à frutose



Fonte: LIU et al., 2014.

O estudo sobre a isomerização via mudança de 1,2-hidreto intramolecular foi realizado em 1975 por Harris e Feather. Eles demonstraram que o catalisador facilita a abertura do anel da glicose, coordenando-se com os átomos de oxigênio 1 (O-1) e 2 (O-2) antes da isomerização. Esse processo envolve uma troca de hidreto intramolecular, que transfere a posição do carbono 2 (C-2) para o carbono 1 (C-1) na forma acíclica da glicose, seguido pelo fechamento do anel, resultando na formação da cetose cíclica (Figura 11). Essa via de reação de isomerização da glicose é análoga àquela observada em metaloenzimas, como a isomerase (BERMEJO-DEVAL et al., 2014; ROMÁN-LESHKOV et al., 2010; MOLINER, 2014; HARRIS, 1975).

Figura 17- Mecanismo esquemático para a isomerização da glicose à frutose via transferência de hidreto intramolecular.



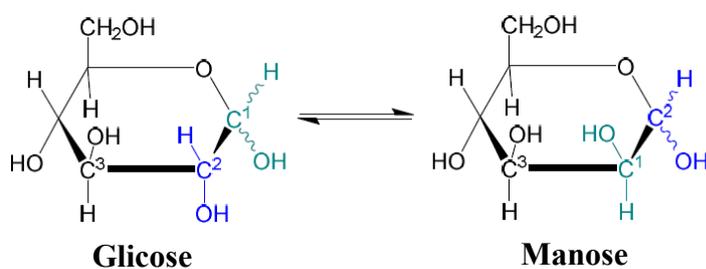
Fonte: MOLINER, 2014.

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 subprodutos durante a isomerização da glicose (LIU et al., 2014). Em relação à epimerização da glicose em manose, estudos cinéticos revelam que a barreira de energia da conversão de glicose a frutose é 17% menor do que a da conversão de glicose a manose. Como resultado, a frutose é o produto isomérico dominante sob condições de controle cinético apropriadas (ZHANG et al., 2016).

A epimerização é amplamente aplicada na síntese de açúcares raros a partir de epímeros mais disponíveis, como L-ribose a partir de L-arabinose, D-lixose a partir de D-xilose e D-manose a partir de D-glicose. Esses monossacarídeos têm aplicações farmacêuticas como antidiabéticos e imunossupressores e são frequentemente epimerizados em grande escala utilizando enzimas epimerases (CHATTERJEE et al., 2015).

Esse processo de epimerização, Figura 12, segue uma via mecanística distinta da observada na isomerização da glicose. Investigações realizadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ) e hidrogênio-1 ( $^1\text{H}$ ) mostraram que a epimerização ocorre por meio da modificação dos carbonos um (C-1) e dois (C-2) da molécula de glicose, com algumas reações envolvendo também a transferência de hidreto entre esses carbonos (RELLÁN-PIÑEIRO et al., 2017).

Figura 19 - Representação esquemática da isomerização da glicose em manose.



Fonte: RELLÁN-PIÑEIRO et al., 2017.

Em 1982, Hayes e colaboradores realizaram estudos utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que demonstraram uma reação estereoespecífica levando à epimerização do carbono um (C-1) ao carbono dois (C-2) da glicose por meio de um deslocamento de carbono (HAYES et al., 1982).

## 2.10. SISTEMAS CATALÍTICOS

Em 1894, Ostwald definiu um catalisador como uma substância que participa de uma reação química sem ser consumida, classificando-os de acordo com as fases do meio reacional. Os catalisadores são considerados homogêneos quando reagentes, produtos e catalisador permanecem na mesma fase, e heterogêneos quando estão em fases diferentes dos reagentes e produtos (CHATTERJEE et al., 2015). Segundo a IUPAC (1976), um catalisador é uma substância que, presente em pequenas quantidades, aumenta a taxa de reação sem passar por uma mudança química e diminui a energia de ativação, tornando a reação mais rápida (VÉDRINE, 2017).

Para substituir processos enzimáticos, a catálise química emerge como uma oportunidade benéfica, buscando melhores sistemas catalíticos, conversões, rendimentos e seletividade. Isso permite operar em temperaturas e pH mais amplos, além de utilizar solventes polares como água (onde os monossacarídeos são altamente solúveis) ou outros solventes orgânicos (LI et al., 2017).

Vários tipos de catalisadores são descritos na literatura para a isomerização da glicose, incluindo enzimas, bases e ácidos de Brønsted, resinas funcionalizadas com ácido sulfônico, zeólitas, materiais zeotípicos e óxidos metálicos (LI et al., 2017).

Entre os catalisadores, os sistemas heterogêneos oferecem vantagens em comparação com enzimas e sistemas homogêneos, pois proporcionam facilidade no manuseio, separação do meio reacional, capacidade de reuso e maior disponibilidade de sítios (ativos ou não). Por isso, são preferidos em escala industrial. Exemplos de catalisadores heterogêneos incluem óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e zeólito Sn- $\beta$ , o último sendo amplamente utilizado devido à sua estabilidade térmica, tolerância em meio aquoso e boa seletividade (MOLINER, 2014).

Estratégias científicas para a síntese de catalisadores robustos com novos designs ainda estão em fases de melhoria, visando aumentar a eficiência dos sistemas catalíticos para a isomerização da glicose. A estabilidade estrutural e os ciclos de reuso dos catalisadores heterogêneos estão atrelados ao uso de tecnologias emergentes, promovendo novas metodologias em períodos mais curtos (LI et al., 2017).

## 2.11. ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos metálicos são amplamente utilizados como sensores, adsorventes, células de combustível, semicondutores e em catalisadores para a conversão da biomassa. Esses compostos são formados por cátions metálicos (que possuem acidez de Lewis) e ânions de oxigênio (que apresentam basicidade de Lewis), mantendo-se unidos por ligações iônicas (VÉDRINE, 2017).

Várias propriedades são importantes em um óxido metálico, incluindo a condutividade, a mobilidade dos ânions de oxigênio na rede cristalina, a difusão de átomos e íons, atividade catalítica, ponto de fusão e diversas propriedades ópticas, as quais dependem da presença de defeitos no cristal iônico. Esses defeitos podem incluir elétrons, vacâncias, átomos intersticiais, átomos de impureza no interstício, luxações e falhas de empilhamento (VÉDRINE, 2017).

Pesquisas sobre a utilização de óxidos como catalisadores têm sido amplamente desenvolvidas e relatadas na literatura. De acordo com Parshetti et al. (2015), a diversidade de sítios ácidos no material melhora significativamente os resultados de conversão. Guo et al. (2017) estudaram uma série de óxidos mesoporosos de nióbio/tungstênio (Nb/W) e demonstraram que esses óxidos proporcionaram a geração de uma grande quantidade de sítios de Lewis e Brønsted.

Stošić et al. (2012) também mostraram que a diversidade de óxidos proporciona uma maior variedade de sítios ácidos na estrutura do catalisador. Em seus estudos com óxidos de cério-nióbio, foi evidenciado que o aumento do nióbio na estrutura do catalisador resultou em um aumento dos sítios de Brønsted, auxiliando no processo de desidratação da frutose a HMF.

Mallesham et al. (2013) apresentaram óxido de estanho (IV) modificado com molibdênio ou tungstênio, aplicado na acetalização do bioglicerol. Antunes et al. (2012) demonstraram que os óxidos mistos de zircônio/tungstênio (ZrW) são catalisadores eficientes na desidratação da D-xilose.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, serão apresentados os reagentes e equipamentos utilizados, além do planejamento experimental e das condições que serão empregadas nas reações. Também será detalhada a metodologia de análise dos resultados obtidos, com foco na conversão e seletividade reacional.

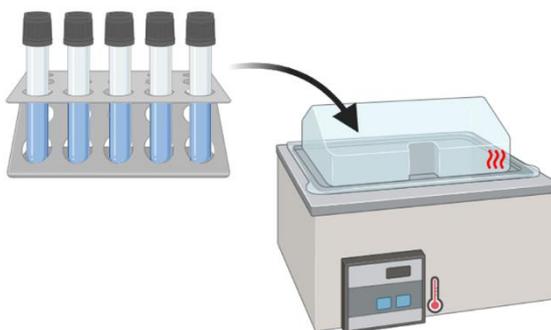
#### 3.1 MATERIAIS

Para o presente estudo, foi utilizado Glicose PA, VETEC, Frutose PA, VETEC, óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ , PA, VETEC. Todos os produtos foram adquiridos comercialmente e não foi necessário um tratamento prévio para sua utilização.

#### 3.2 ESTRUTURA REACIONAL

Os testes reacionais foram conduzidos em dois sistemas. Inicialmente, foram adicionados em tubos de ensaio uma solução de glicose, 20g/L, e adicionado a massa de catalisador correspondente, óxido de molibdênio. Os tubos foram então fechados e colocados em banho termostatizado, conforme Figura 13. Com isso, pode-se fazer o estudo a temperaturas até 90°C.

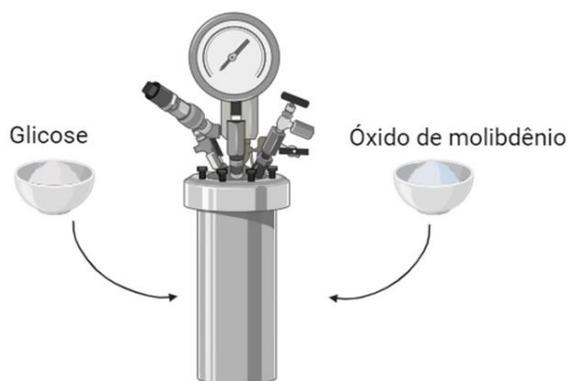
Figura 22- Esquema reacional com banho termostatizado.



Fonte: O autor (2024).

Para a temperatura de 120°C, foi utilizado um reator pressurizado, Figura 14, PARR, para conduzir a reação. Foi adicionado 700ml de uma solução de glicose 20g/L e a respectiva massa de catalisador. O reator foi então fechado e aquecido a 120°C.

Figura 23 - Reator de leito de lama pressurizado



Fonte: O autor (2024).

### 3.3. ANÁLISE REACIONAL

Para a análise reacional, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência, CLAE. Foi utilizado uma vazão de fase móvel de 0,8 mL/min de água ultrapura. Utilizou-se uma coluna HPX87-P, aquecida a 85°C. Foram feitas curvas de calibração para quantificação dos componentes, Figura 15.

Figura 24 - Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).



Fonte: O autor (2024).

Para quantificar os produtos reacionais, foram utilizadas curvas de calibração produzidas por Dos Santos (2017). As soluções padrão foram preparadas nas concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 g.L<sup>-1</sup> para a glicose e para a frutose.

As amostras foram injetadas em um sistema de CLAE, com corridas de 30 minutos cada. Após as análises, os cálculos de conversão e rendimento foram realizados com base na intensidade dos sinais gerados em cada cromatograma. Para cada ensaio realizou-se os cálculos da conversão, seletividade para a frutose e rendimento, seguindo as equações 1, 2, 3, respectivamente.

$$C = \frac{C_t}{C_0} \cdot 100(\%) \quad (1)$$

sendo:

C – Conversão percentual da glicose;

C<sub>t</sub> – Concentração do reagente no meio (g/L);

C<sub>0</sub> – Concentração inicial do reagente (g/L);

$$S = \frac{C_t}{\sum_i^n C_t^i} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

sendo:

S – Seletividade da reação para a frutose (%);

C<sub>t</sub> – Concentração da frutose (g/L);

$\sum_i^n C_t^i$  – Somatório das concentrações dos produtos formados na reação (g/L);

$$R = \frac{C \cdot S}{100} \quad (3)$$

sendo:

R – Rendimento da produção de frutose (%);

C – Conversão percentual da glicose;

S – Seletividade da reação para a frutose;

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Foi realizada uma padronização externa para a quantificação dos componentes reacionais. Uma curva de calibração foi realizada por meio de uma serie de soluções de concentrações conhecidas. Os resultados para ambos os componentes, glicose e frutose, estão nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 26 - Curva de calibração para glicose

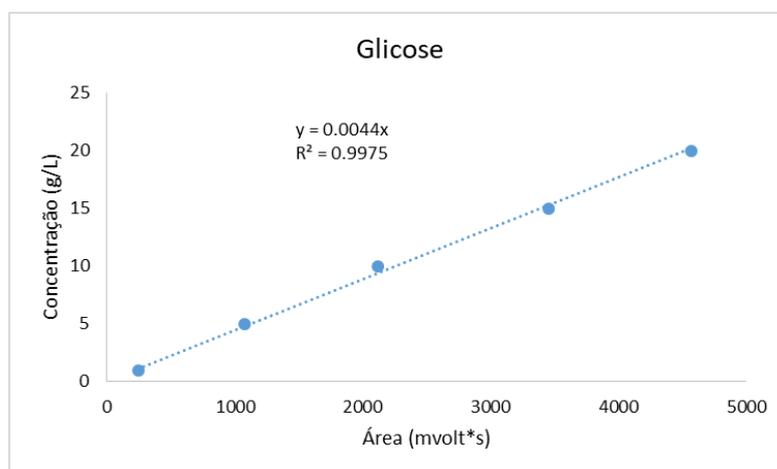
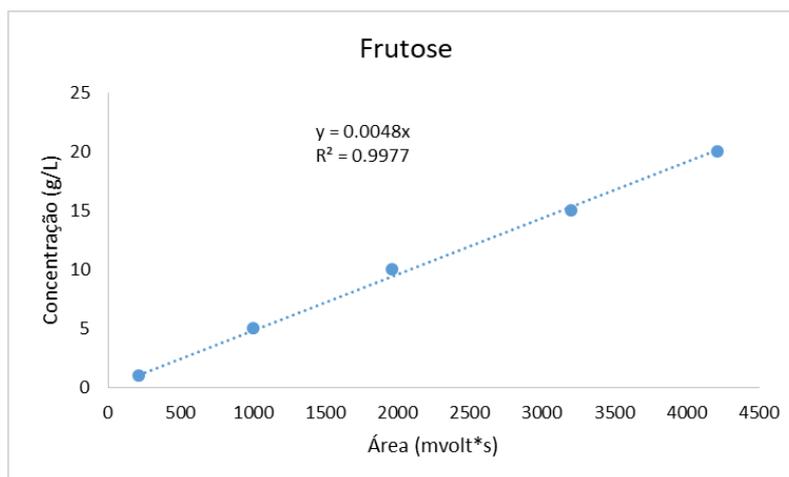


Figura 27 - Curva de calibração para frutose.



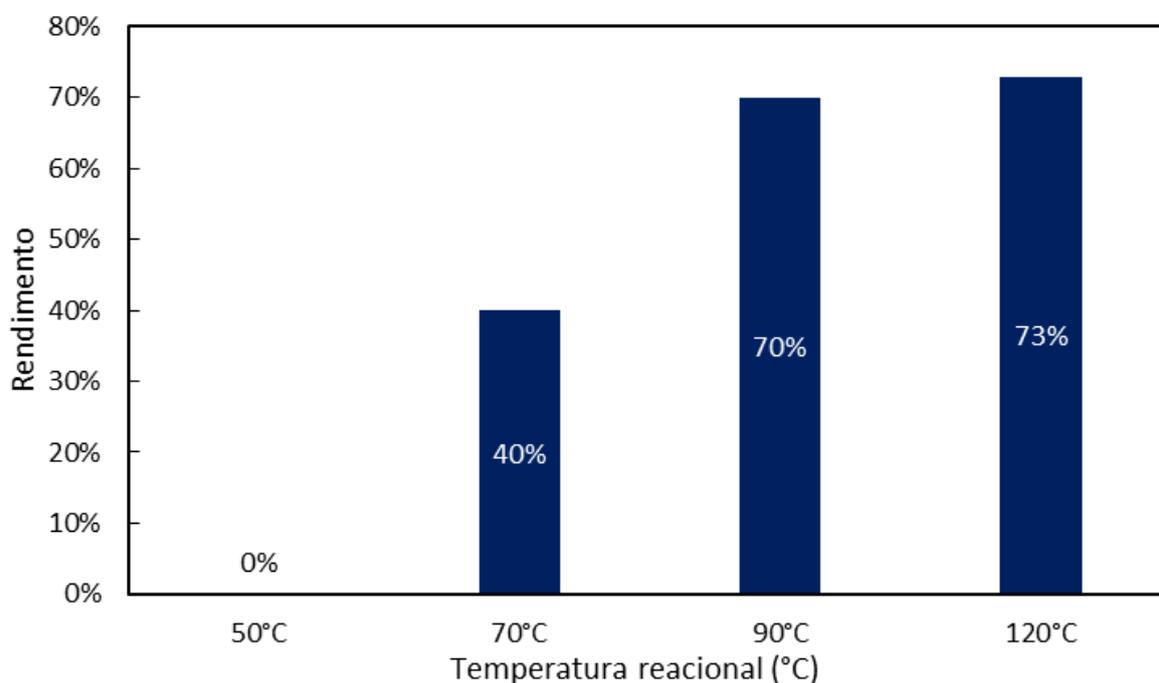
É possível observar que, para ambos os componentes, as curvas de calibração obtidas mostram excelentes valores para o coeficiente de correlação, reflexo de um bom ajuste.

Esse resultado foi fundamental para a quantificação correta e confiável dos componentes ao longo do estudo reacional.

#### 4.2. AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA

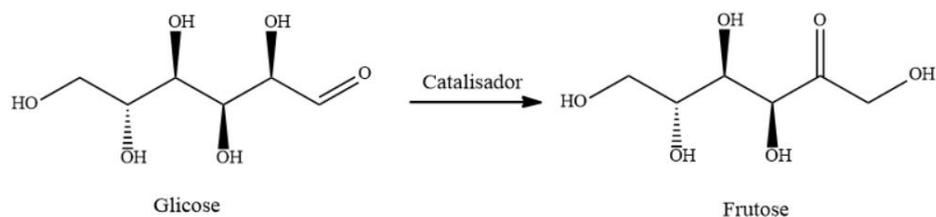
A mudança da temperatura foi um fator fundamental no estudo da presente reação. Em uma temperatura de 50°C, conforme Figura 18, não houve formação de frutose. Sua formação só foi observada a partir de 70°C. No entanto, o rendimento na produção de frutose só se tornou viável a partir de uma temperatura de 90°C. Acima de uma temperatura de 120°C, a frutose formada começou a sofrer degradação. Como o aumento da temperatura de 90°C para 120°C não alterou significativamente o resultado do rendimento, apenas 3%, fixou-se a temperatura ideal de 90°C para os demais estudos.

Figura 28 - Efeito da temperatura para o óxido de molibdênio como catalisador, 10% (m/m).



A reação de isomerização da glicose em frutose ilustrado pela Figura 19. Em uma temperatura inferior a 70°C, a energia do sistema foi inferior a energia de ativação catalisada pelo óxido de molibdênio. O aumento da temperatura favoreceu o aumento da energia do sistema, atingindo assim a energia de ativação necessária. No entanto, ao elevar sua temperatura, acima de 120°C, outras reações, reações de degradação, foram favorecidas, diminuindo drasticamente a seletividade em frutose.

Figura 29 - esquema reacional da Isomerização da glicose em frutose.

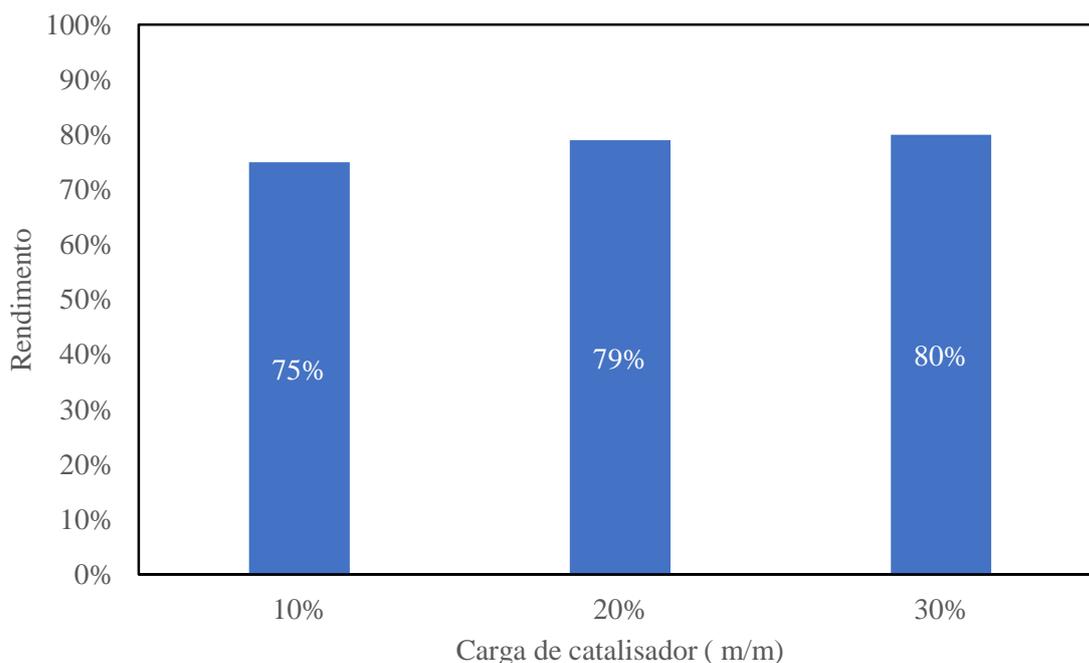


Fonte: RELLÁN-PIÑEIRO et al., 2017.

#### 4.3. EFEITO DA CARGA DO CATALISADOR

A fim de avaliar uma melhor conversão da glicose em frutose, foi avaliada diferentes proporções de carga de catalisador, para a melhor temperatura encontrada no estudo anterior, foi observado um pequeno incremento no rendimento da frutose. No entanto, esse pequeno aumento não justificaria um aumento na massa de catalisador. Esse pequeno aumento pode estar associado a um equilíbrio termodinâmico, onde um aumento na massa de catalisador não mudaria seu efeito catalítico, Figura 20. Portanto, foi fixado uma carga de catalisador de 10%.

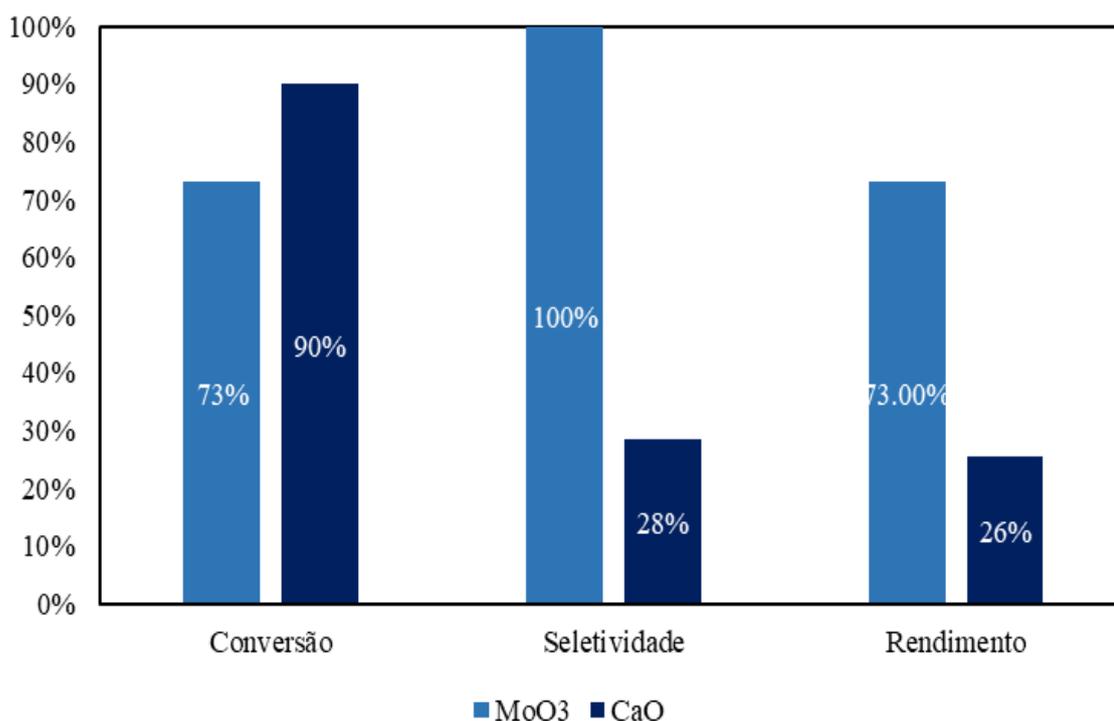
Figura 30 - Comparação dos valores de rendimento em frutose para diferentes cargas de catalisador. Óxido de molibdênio. T = 90°C.



#### 4.4. COMPARAÇÃO ENTRE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO E ÓXIDO DE CÁLCIO

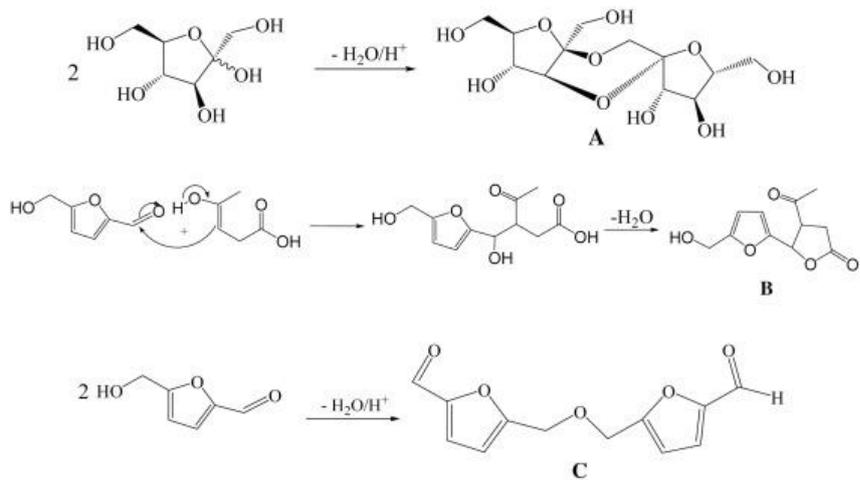
Foi estudado, também, a influência do tipo de óxido como catalisador. Comparando os valores obtidos, conforme Figura 21, é possível observar uma diminuição no rendimento da frutose. Esse comportamento é reflexo da baixa seletividade em frutose. O óxido de cálcio desencadeou reações consecutivas de degradação da frutose. Foi possível observar uma variação da coloração da solução para amarelo escuro, sendo inicialmente uma solução hialina. No entanto, não foi possível observar diferentes produtos pela cromatografia líquida, o que sugere a formação de compostos que ficaram retidos na coluna.

Figura 31 - Comparação dos valores de conversão, seletividade e rendimento em frutose para os dois catalisadores estudados.



Essas reações de degradação da frutose são bem descritas na literatura. Thapa et al. (2017) propuseram um mecanismo inicial para os produtos de degradação da frutose, onde sugerem que esses produtos são pouco solúveis em água. Por isso, são dificilmente identificados por cromatografia líquida, Figura 22.

Figura 32 - Mecanismo de degradação da frutose.



Fonte: Thapa et al., 2017.

## 5 CONCLUSÕES

Diante de todo o exposto, é possível concluir que o uso de óxido de molibdênio como catalisador para reação de isomerização da glicose em frutose foi eficiente, uma vez que não foram identificados subprodutos. A melhor temperatura para a reação estudada foi de 120°C, com um rendimento de 73%, mas industrialmente, a melhor temperatura seria 90°C, com um rendimento de 70%. Foi observado uma mudança na coloração, o que pode sugerir uma desativação do catalisador. O óxido de cálcio não demonstrou boa atividade nestas presentes condições, havendo a formação de subprodutos indesejados.

Como perspectivas futuras, pode-se avaliar a desativação do catalisador, bem como um estudo de produção em um sistema contínuo, o que aumenta a produção no processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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, p. 110–119, 2007.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R.; Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. *J. Bioen. Food Sci*, 01, 3, p. 61-77, 2015.

ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; JÚNIOR, M. A. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; Improvements in acidity for TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> via impregnation with MoO<sub>3</sub> for the esterification of fatty acids, *Catalysis Communications*, 46, p. 179–182, 2014.

ANEEL - **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Atlas de energia elétrica do Brasil. Brasília, 3. ed., 236p., 2008, ISBN: 978-85-87491-10-7.

ANTUNES, M. M.; LIMA, S.; FERNANDES, A.; CANDEIAS, J.; PILLINGER, M.; ROCHAC, S. M.; RIBEIRO, M. F.; VALENTE, A. A.; Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *Catalysis Today*, 195, p. 127–135, 2012.

ASSANOSI, A.; FARAH, M. M.; WOOD, J.; AL-DURI B., Fructose dehydration to 5-HMF in a green self-catalysed DES composed of N,N-diethylethanolammonium chloride and p-toluenesulfonic acid monohydrate (p-TSA). *C. R. Chimie*, 19, p. 450-456, 2016.

BARREIROS, G.; BOSSOLAN, C.; TRINDADE, E. P.; Frutose em humanos: efeitos metabólicos, utilização clínica e erros inatos associados. *Rev. Nutr.*, 18, 3, p. 377-389, 2005.

BERMEJO-DEVAL, R.; ORAZOV, M.; GOUNDER, R.; HWANG, S.; DAVIS, M. E.; Active sites in Sn-Beta for glucose isomerization to fructose and epimerization to mannose. *ACS Catal.*, 4, 7, p. 2288–2297, 2014.

CALADO, Luís. **Gaseificação térmica de biomassa lenhocelulósica-Uma abordagem tecno-económica de diferentes tecnologias de gaseificação**. 2021. Tese de Doutorado.

CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.; Chemical conversion pathways for carbohydrates, *Green Chem.*, 17, p. 40–71, 2015.

DA SILVA, Evelylyn Patricia Santos; DOS SANTOS, Thatiane Veríssimo; MENEGHETTI, Simoni Margareti Plentz. Aplicação de óxidos de metais como catalisadores heterogêneos na isomerização da glicose em meio aquoso. *Diversitas Journal*, v. 6, n. 1, p. 801-822, 2021.

MENEGHETTI, S. M. P. Organotin(IV) compounds with high catalytic activities and

selectivities in the glycerolysis of triacylglycerides. **Catal. Sci. Technol.**, 7, p. 5750-5757, 2017.  
DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R.; Catalytic isomerization of biomass-derived aldoses: A review. **ChemSusChem**, 9, p. 547 – 561, 2016.

DENG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**, 234, p. 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, p. 35–38, 2013.

DONATE, P. M.; Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electron. J. Chem.**, 6, 2, p. 101-117, 2014.

DOS SANTOS, J. B.; **Conversão catalítica de frutose e glicose em presença de catalisadores de Sn(IV)**, 2015. Tese (Doutorado em Química Inorgânica e Catálise), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2015.

DOS SANTOS, J. B.; DE ALBUQUERQUE, N. J. A.; ZANTA, C. L. P. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P.; Fructose conversion in the presence of sn(iv) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Adv.**, 5, p. 90952-90959, 2015.

DOS SANTOS, T. V.; **Avaliação dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> na conversão da frutose**, 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2017.

DOS SANTOS, T. V.; AVELINO, D. O. da S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. 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**, 114, p. 120-123, 2018.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F.; Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica, **Quim. Nova**, 38, 6, p. 828-835, 2015.

DA SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P.; Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin(IV) catalysts. **Catalysis Communications**, 78, p. 7-10, 2016.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório final do Balanço Energético Nacional ano base 2016**. Ministério de Minas e Energia, Brasil, 296p., 2017.

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

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

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A.; A

biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, 101, 23, p. 8915–8922, 2010.

GAILY, M. H.; ELHASSAN, B. M.; ABASAEED, A. E.; AL-SHRHAN, M. Isomerization and kinetics of glucose into fructose. **International Journal of Engineering & Technology** v. 10, n. 3, p. 1-6, 2010.

GALLEZOT, P.; Conversion of biomass to selected chemical products, **Chem. Soc. Rev.**, 41, p. 1538–1558, 2012.

GANDINI, A.; The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chem.**, 13, p. 1061-1083, 2011.

GIRISUTA, B.; **Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass**. 2007. Tese (Doutorado em Filosofia) - University of Groningen, Holanda, 2007.

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M.; Contaminação ambiental por compostos organoestânicos, **Quim Nova**, 26, 5, p. 708-716, 2003.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Quim. Nova**, 33, 4, p. 781-786, 2010.

GUO, J.; ZHUA, S.; CENA, Y.; QINA, Z.; WANGA, J.; FAN, W.; Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, 200, p. 611–619, 2017.

HARRIS, D.; FEATHER, W.; MILTON, S.; Mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. **J. Am. Chem. Soc.**, 97, p. 178–181, 1975.

HAYES, M. L.; PENNING, N. J.; SERIANNI, A. S.; BARKER, R.; Epimerization of aldoses by molybdate involving a novel rearrangement of the carbon skeleton. **Journal of the American Chemical Society**, 104, 24, p. 6764–6769, 1982.

HU, X.; SHI, Y.; ZHANG, P.; MIAO, M.; ZHANG, T.; JIANG, B.; D-mannose: properties, production, and applications: an overview, 15, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, p. 773-785, 2016.

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

IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics**, 97p, Paris, France, 2017.

IEA (International Energy Agency) **BIOENERGY - Task42 biorefining**; Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food e feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat), Wageningen, Netherlands, 64p, 2014.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Geneva, Switzerland, 151p, 2014.

ISIKGOR F. K.; BECER, C. R.; Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers, **Polym. Chem.**, 6, p. 4497-4559, 2015.

JÚNIOR, W. E. F.; Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Quim. Nova na Escola**, 29, p. 8-13, 2008.

KHOWALA, S.; VERMA, D.; BANIK, S. P.; Biomolecules: introduction, structure & function. **Indian Institute of Chemical Biology**, 4, Kolkata, Índia, 2008.

LEHNINGER, A. L. **Princípios de Bioquímica**. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2014.  
LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C.; SILVEIRA, C.

C. "Green chemistry" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim. Nova**, 26, 1, p. 123-129, 2003.

LI, H.; YANG, S.; SARAVANAMURUGAN, S.; RIISAGER, A.; Glucose isomerization by enzymes and chemo-catalysts: status and current advances, **ACS Catal.**, 7, 4, p. 3010-3029, 2017.

LI, S.; JOSEPHSON, T.; VLACHOS, D. G.; CARATZOULAS, S.; 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**, 355, p. 11-16, 2017.

LIU, C.; CARRAHER, J. M.; SWEDBERG, J. L.; HERNDON, C. R.; FLEITMAN, C. N.; TESSONNIER, J. P.; Selective Base-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose, **ACS Catal.**, 4, p. 4295-4298, 2014.

LOQUÉ, D.; SCHELLER, V. H.; PAULY, M., Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. **Current Opinion in Plant Biology**, 25, p. 151-161, 2015.

MALLESHAM, B.; SUDARSANAM, P.; RAJU, B.; REDDY, B. M.; Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol, **Green Chem.**, 15, p. 478-490, 2013.

MARIANO, A. A.; MICHAÏLOF, C. M.; PINEDA, A.; ILIOPOULOU, E. F.;

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; Glucose to fructose isomerization in aqueous media over homogeneous and heterogeneous catalysts. **ChemCatChem**, 8, p. 1100 – 1110, 2016.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catal. Sci. Technol.**, 5, 2, p. 765-771, 2015

MOLINER, M.; State of the art of Lewis acid-containing zeolites: lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes, **Dalton Trans.**, 43, p. 4197-4208, 2014.

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, p. 6164-6168, 2010.

MORAIS, S.; MORAGC, E.; BARAKA, Y.; GOLDMANE, D.; HADARB, Y.; LAMEDF, R.; SHOHAME, Y.; WILSONG, D. B.; BAYERA, E. A.; Deconstruction of Lignocellulose into Soluble Sugars by Native and Designer Cellulosomes. **Mbio**, 3, p. 1-9, 2012.

MOREAU, C.; DURAND, R.; ROUX, A.; TICHIT, D., Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, 193, p. 257-264, 2000.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Top value added chemicals from biomass - Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **U.S. Department of Energy**, Tennessee, EUA, 2004.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. **U.S. Department of Energy**, Colorado, EUA, 2008.

PANDEY, A.; HÖFER, R.; TAHERZADEH, M.; NAMPOOTHIRI, K. M.; LARROCHE, C.; (Ed.), Biorefinery concepts in comparison to petrochemical refineries In \_\_\_\_\_. **Industrial biorefineries and white biotechnology**. Elsevier, p. 3-33, 2015.

PARSHETTI, G. K.; SURYADHARMA, M. S.; PHAM, T. P. T.; MAHMOOD, R.;

BALASUBRAMANIAN, R., Heterogeneous catalyst-assisted thermochemical conversion of food waste biomass into 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresource Technology**, 178, p. 19–27, 2015.

PAULI, E. D.; CRISTIANO, V.; NIXDORF, S. L.; Método para determinação de carboidratos empregado na triagem de adulterações em café, **Quim. Nova**, 34, 4, p. 689-694, 2011.

PESSONI, R. A. B.; OLMEDO, P. M. O.; FILHA, A. C. C.; FIGUEIREDO-RIBEIRO, R. C.

L.; Produção de concentrados de frutose por inulinases de *Penicillium janczewskii* e atividade sobre o nível de glicose plasmática em ratos diabéticos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 24(3): 373-377, 2004.

PRADO, A. G. S., Química verde, os desafios da química do novo milênio, **Quim. Nova**, 2003, 26, p. 738-744.

PU, Y.; HU, F.; HUANG, F.; RAGAUSKAS, A. J.; Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification, **Springer Science**, 8, p. 992-1003, 2015.

RAI, N.; CARATZOULAS, S.; VLACHOS, D. G.; Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions, **ACS Catal.**, 3, 10, p. 2294–2298, 2013.

RAJABBEIGI, N.; TORRES, A. I.; LEW, C. M.; ELYASSI, B.; REN, L.; WANG, Z.; CHO, H. C.; FAN, W.; DAOUTIDIS, P.; TSAPATIS, M.; On the kinetics of the isomerization of glucose to fructose using Sn-Beta, **Chemical Engineering Science**, 6, 116, p. 235-242, 2014.

RELLÁN-PIÑEIRO, M.; GARCIA-RATÉS, M.; LÓPEZ, N.; A mechanism for the selective epimerization of the glucose mannose pair by Mo-based compounds: towards catalyst optimization, **Green Chem.**, 19, p. 5932-5939, 2017.

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, p. 1242-1254, 2011.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J. A.; DAVIS, M., Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. **Angew. Chem. Int.**, 49, p. 8954 –8957, 2010.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.;

GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T.; Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção

de etanol. **Quim. Nova**, 35, 5, p. 1004-1010, 2012.

SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A.; Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. **Energy Environ. Sci.**, 4 (1), 83–99, 2011.

SHARMA, V.; ICHIKAWA, M.; FREEZE, H. H.; Mannose metabolism: more than meets the eye, **Biochem Biophys Res Commun**, 453, 2, p. 220–228, 2014.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SOUZA, R. O. L.; FABIANO, D. P.; FECHE, C.; RATABOUL, F.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N.; Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**, 195, p. 114– 119, 2012.

STOŠIĆA, D.; BENNICIA, S.; RAKIĆ, V.; AUROUX, A.; 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**, 192, p. 160–168, 2012.

TECNICELPA - Associação Portuguesa dos Técnicos das Indústrias de Celulose e Papel. **Infor @Tecnicipa.42 (A Biorrefinaria)**, 80p, 2014.

VÁSQUEZ, M. P; DA SILVA, J. N. C.; DE SOUZA, M. B. Jr.; PEREIRA, N. Jr.; Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 12, p. 137-140, 2007.

VÉDRINE, J. C.; Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides, **Catalysts**, 7 (11), 341, p. 1-25, 2017.

WERNECK, Izabella Helena Soares Rezende; DA SILVA ASSIS, Mariane Brandão; PEREIRA, Robson Pacheco. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO: FASES HEXAGONAL E ORTORRÔMBICA.

WANG, S.; ZHOU, Y.; LIANG, T.; GUO, X.; Catalytic pyrolysis of mannose as a model compound of hemicellulose over zeolites. **Biomass and Bioenergy**, 57, p. 106–112, 2013.

YU, S.; KIM, E.; PARK, S.; SONG, I. K.; JUNG, J. C.; Isomerization of glucose into fructose over Mg–Al hydrotalcite catalysts, **Catalysis Communications**, 29, p. 63–67, 2012.

ZHANG, X.; WILSON, K.; LEE, A. F.; Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> Sugars, **Chem. Rev.**, 116, p. 12328–12368, 2016.