



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS A BASE DE CAULIM E NIÓBIO PARA
FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE
AÇÚCARES OBTIDOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DA
AMAZÔNIA**

WILLIAM PINHEIRO

Doutorado

Manaus / AM

Março / 2026

WILLIAM PINHEIRO

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
A BASE DE CAULIM E NIÓBIO PARA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR
AGREGADO A PARTIR DE AÇÚCARES OBTIDOS DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA DA AMAZÔNIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química, com ênfase na linha de pesquisa Química de Materiais e Interfaces.

Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas

Orientador

Prof. Dr. Sérgio Duvoisin Junior

Coorientador

Manaus / AM

Março / 2026

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P654d

Pinheiro, William

Desenvolvimento e aplicação de catalisadores heterogêneos a base de caulim e nióbio para formação de produtos de valor agregado a partir de açúcares obtidos de biomassa lignocelulósica da Amazônia / William Pinheiro. - 2026.

214 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Flávio Augusto de Freitas.

Coorientador(a): Sérgio Duvoisin Junior.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2026.

1. Caulim. 2. Óxido de nióbio. 3. 5-hidroximetilfurfural . 4. Ácido levulínico. 5. Ácido fórmico. I. Freitas, Flávio Augusto de. II. Duvoisin Junior, Sérgio. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
A BASE DE CAULIM E NIÓBIO PARA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE VALOR
AGREGADO A PARTIR DE AÇÚCARES OBTIDOS DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA DA AMAZÔNIA**

WILLIAM PINHEIRO

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em química.

Defesa Aprovada em 27 de março de 2026

Dr. Flávio Augusto de Freitas
Orientador

Dr. Sergio Duvoisin Junior
Coorientador

Dr. Leandro Aparecido Pocrifka
Membro Interno

Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Membro Interno

Dr. Ellen Raphael
Membro Externo

Dr. Ronald Rastre Salas
Membro Externo

Dedicatória

“Dedico à minha querida mãe Rozirene Pinheiro Costa e ao meu grande amigo e irmão Luiz Tomaz Benevides da Costa, que juntos formaram uma base forte para esta conquista”.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, pois sem Ele nem a vida seria possível.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGQ-UFAM) e a todos os seus docentes, pelo apoio e dedicação na formação científica e profissional dos discentes.

Aos professores da banca de qualificação e da defesa Dr. Luiz Kléber Carvalho de Souza, Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, Dr. Ronald Rastre Salas e Dra. Ellen Raphael pela pronta disponibilidade e paciência

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) e ao CNPQ pelo financiamento de todo esse trabalho

Ao Centro de Bionegócios da Amazônia – CBA e ao Grupo de Pesquisa química aplicada à tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas – UEA pela essencial infraestrutura oferecida.

Aos meu orientador, Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas que me deu a oportunidade de trabalhar ao seu lado, sendo amigo, paciente e compreensivo nos momentos de dificuldade.

Aos meus coorientadores Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior, e Profa. Dra. Anna Maria Raspolti Galletti na Universidade de Pisa, pela pronta disponibilidade e enorme contribuição na minha formação profissional e pessoal.

Aos meus colegas de trabalho, Airi, Orlando, Kaori e Mayane que me deram suporte na execução de várias etapas experimentais deste trabalho.

Ao meu amigo de infância, Rodrigo Sobreira dos santos, que dividiu comigo momentos importantes dessa trajetória.

Ao meu melhor amigo Luiz Tomaz Benevides da Costa e família, que me deram suporte em vários momentos difíceis, sendo paciente e compreensivo quando eu precisei.

À essa maravilhosa família que Deus me deu a honra e a felicidade de ter meus dias, Luiz da Costa, Sonia Maria Benevides da Costa, Edivaldo Lopes de Lima, Maria José Costa Lima, Raphael Ásafe Costa Lima, Israel Levy Costa Lima, Horácio Joaquin Silva Martins e Lissandra Benevides Costa Martins, Lais Rebeca Costa Martins, Letícia Caldeira Grillo da Costa e as crianças, Luiza, Lucca e Ricardinho. O simples fato de sentar-me à mesa com vocês fortalece meu senso de família e sede de buscar sempre o melhor dessa terra.

E principalmente, à minha mãe Rozirene Pinheiro Costa, que lutou sozinha por toda vida para proporcionar o conforto e o sustento familiar sem nunca falhar, sem deixar faltar amor, atenção e cuidado. Eu quero ser o seu maior orgulho e o seu legado. Lhe amo muito até o infinito.

Epígrafe

“A persistência é muito importante. Você não deve desistir, a menos que seja forçado a desistir. A vida é curta demais para desentendimentos de longo prazo. Quando algo é importante o suficiente, você realiza, mesmo que as chances não estejam a seu favor.”

Elon Musk

RESUMO

A região que compreende a Amazônia Legal Brasileira estende-se por aproximadamente 5 milhões de km², comportando uma vasta gama de recursos naturais, desde a biodiversidade até minerais estratégicos de relevância industrial. Neste contexto, destacam-se o caulim e o nióbio, sendo que deste último, o Brasil possui 98% das reservas mundiais. Paralelamente a essa riqueza mineral, o território abriga cerca de 14.000 espécies de plantas, com ênfase nas famílias *Bromeliaceae* e *Arecaceae*. No entanto, a exploração comercial de frutos como o Açaí e o Tucumã gera um passivo ambiental crítico: os resíduos de Tucumã chegam a representar 98% da massa do fruto, enquanto as sementes de Açaí totalizam até 85% do seu volume total. Dessa forma, a busca pelo aproveitamento integral dessas biomassas não apenas suaviza impactos ambientais, mas também se alinha diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 13 e 17 da ONU. Sob essa ótica, resíduos provenientes do Abacaxi (*Ananas comosus*), Açaí (*Euterpe oleracea*) e Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) revelam-se matérias-primas valiosas, contendo teores de celulose de até 46,8%, além de uma fração hemicelulósica rica em açúcares como glicose, xilose e manose. Assim, a conversão química desses açúcares via catálise heterogênea surge como uma rota tecnológica promissora para a obtenção de bioprodutos de alto valor agregado, a exemplo do 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico e furfural. Em relação aos resultados experimentais, a extração de açúcares das biomassas estudadas demonstrou alta eficiência, apresentando elevados teores de xilose e ramnose, com a glicose atingindo expressivos 56% m/m da fração de celulose na folha de Abacaxi. Para viabilizar a conversão desses monômeros, foram desenvolvidos catalisadores heterogêneos via impregnação úmida e calcinação, utilizando caulim de Manaus (BR-174) e Nb₂O₅.nH₂O (fornecido pela CBMM). Os materiais resultantes exibiram boas propriedades texturais, com área superficial de até 168 m²/g e a coexistência estratégica de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Como consequência direta dessa configuração, os catalisadores mostraram-se ativos, convertendo glicose em ácido fórmico (47%) e ácido levulínico (19%) em um intervalo de 2 h a 180°C. Portanto, os dados obtidos apontam que a sinergia entre o caulim amazônico e o nióbio cria matrizes catalíticas promissoras, com destaque para o catalisador TMCNb20 devido à sua excelente atividade catalítica e viabilidade econômica. Portanto, conclui-se que a integração entre minerais regionais e resíduos agroindustriais da Amazônia representa uma estratégia realista e sustentável para a bioeconomia nacional. A aplicação desses catalisadores não apenas resolve o problema do descarte de resíduos sólidos, mas estabelece uma cadeia produtiva tecnológica capaz de transformar passivos ambientais em insumos químicos essenciais, fortalecendo a autonomia industrial brasileira diante dos desafios climáticos globais.

Palavras-chave: caulim, óxido de nióbio, 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico, ácido fórmico.

SUMMARY

The region comprising the Brazilian Legal Amazon extends over approximately 5 million km² and encompasses a vast array of natural resources, ranging from biodiversity to strategically important minerals of industrial relevance. In this context, kaolin and niobium stand out, with Brazil holding 98% of the world's niobium reserves. Parallel to this mineral wealth, the territory hosts approximately 14,000 plant species, with particular emphasis on the Bromeliaceae and Arecaceae families. However, the commercial exploitation of fruits such as Açaí and Tucumã generates a critical environmental burden: Tucumã residues can represent up to 98% of the fruit mass, while Açaí seeds account for up to 85% of its total volume. Thus, the pursuit of full biomass valorization not only mitigates environmental impacts but also aligns directly with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs) 13 and 17. From this perspective, residues derived from pineapple (*Ananas comosus*), Açaí (*Euterpe oleracea*), and Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) emerge as valuable feedstocks, containing cellulose contents of up to 46.8%, in addition to a hemicellulosic fraction rich in sugars such as glucose, xylose, and mannose. Accordingly, the chemical conversion of these sugars via heterogeneous catalysis represents a promising technological route to produce high value-added bioproducts, including 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), levulinic acid, formic acid, and furfural. Regarding the experimental results, sugar extraction from the investigated biomasses demonstrated high efficiency, yielding elevated concentrations of xylose and rhamnose, with glucose reaching a significant 56 wt% of the cellulose fraction in pineapple leaves. To enable the conversion of these monomers, heterogeneous catalysts were developed through wet impregnation followed by calcination, using kaolin from Manaus (BR-174) and Nb₂O₅·nH₂O. The resulting materials exhibited favorable textural properties, with surface areas of up to 168 m²/g, as well as the strategic coexistence of Brønsted and Lewis acid sites. As a direct consequence of this configuration, the catalysts demonstrated activity, converting glucose into formic acid (47%), and levulinic acid (19%) within 2 h at 180 °C. The data therefore indicate that the synergy between Amazonian kaolin and niobium generates promising catalytic matrices, with particular emphasis on the TMCNb20 catalyst due to its high catalytic performance and economic feasibility. In conclusion, the integration of regional minerals and agro-industrial residues from the Amazon constitutes a realistic and sustainable strategy for the national bioeconomy. The application of these catalysts not only addresses the issue of solid waste disposal but also establishes a technological production chain capable of transforming environmental liabilities into essential chemical inputs, thereby strengthening Brazilian industrial autonomy in the face of global climate challenges.

Keywords: 5-HMF, Levulinic acid, formic acid, kaolin, niobium oxide

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura do pentóxido de nióbio hidratado mostrando hidroxilas terminais em vermelho, e hidroxila interfaces em azul (GUEDES et al., 2024).	31
Figura 2. Estrutura do argilomineral sulfatado (KUBOTA et al., 2015).	32
Figura 3. Estrutura do pentóxido de nióbio hidratado e tratado termicamente (GUEDES et al., 2024).	33
Figura 4. Representação esquemática da estrutura monocamada e bandas eletrônicas do (a) caulim e (b) metacaulim (CARRIO et al., 2025).	36
Figura 5. Local de coleta do caulim utilizada como fonte de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).	42
Figura 6. Tratamento do caulim: a) secagem; b) peneiramento; c) tratamento químico; d) caulim lavado e seco; e) degradação térmica a 650 °C.	42
Figura 7. Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (Shimadzu, EDX 720) utilizado para análise do caulim.	44
Figura 8. Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (Shimadzu, EDX 720) utilizado para análise do caulim.	46
Figura 9. Difratorômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD-6000 com anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 0,154184$ nm), utilizado para análise das amostras.	46
Figura 10. Sistema de vaporização fechada de piridina para detecção de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.	47
Figura 11. Construção da curva de calibração: a) preparo das soluções; b) filtração a 0,22 μm ; c) injeção em HPLC/RID.	51
Figura 12. Curvas de calibração dos padrões de monossacarídeos e ácidos orgânicos apresentando equação da reta e coeficiente de determinação (r^2).	52
Figura 13. Esquema de reação executada em reator hidrotermal com revestimento de PTFE de 15 mL.	53
Figura 14. Micrografias de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CAL peneirado, SMC, LMC e TMC. Condições: revestimento de platina ~15 nm, corrente de 5,0 kV, magnificações de 10.000x e 23.000x.	62
Figura 15. Difratogramas de caulinita (CAL), suportes de caulim produzidos (SMC, LMC e TMC) e da fonte de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Condições: anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 0,154184$ nm), intervalo 2θ entre 10 e 80°, corrente de 30 mA, tensão de 45 kV, e tamanho do passo de 0,02°.	65
Figura 16. Espectros de FTIR para caulim <i>in natura</i> (CAL), suportes de caulim produzidos (SMC, LMC e TMC) e nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .	67
Figura 17. Micrografias de dos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 40% (m/m) de Nb. Condições: revestimento de platina ~15 nm, corrente de 5,0 kV, magnificações de 10.000x e 23.000x.	69
Figura 18. Difratogramas de Raio X dos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 e 40% de Nb (m/m). Condições: anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 0,154184$ nm), intervalo 2θ entre 10 e 70°, corrente de 30 mA, tensão de 45 kV, e tamanho do passo de 0,02°.	71
Figura 19. Espectros de FTIR para os catalisadores MCNb 20 e 40%, SMCNb 20 e 40%, LMCNb 20 e 40%, TMCNb 20 e 40%. Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .	75
Figura 20. Espectros de FTIR para os catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 e 40% de Nb, submetidos ao teste de adsorção de piridina. Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .	76
Figura 21. Ensaios cinéticos para obtenção de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico a temperaturas de a) 160 °C; b) 180 °C; e c) 200 °C. Condições fixas de reação: H_2SO_4 1 mol L^{-1} , 0,5g de glicose, agitação magnética de 250 rpm.	81

Figura 22. Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura ao aplicar catalise homogênea com H_2SO_4	82
Figura 23. Ensaios para obtenção dos melhores rendimentos de 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico e por meio da variação do tempo de hidrólise homogênea de glicose. Condições fixas de reação: 0,5 g de glicose, 180 °C 2 h.	83
Figura 24. Ensaios cinéticos para obtenção de ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF em a)160 °C, b)180 °C e c) 200 °C. Condições fixas de reação: 0,5 g de Nb_2O_5 , 0,5g de glicose, agitação magnética de 250 rpm.	85
Figura 25. Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura para catalise heterogênea com Nb_2O_5	86
Figura 26. Ensaios comparativos da ação isolada do metacaulim e associação com Nb_2O_5 . Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.....	87
Figura 27. Ensaios comparativos da ação dos diferentes tratamentos executados no suporte catalítico. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.	89
Figura 28. Ensaios comparativos do efeito da presença de nióbio. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.	91
Figura 29. Ensaios comparativos do efeito da carga de nióbio a 20 e 40% (m/m). Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.....	93
Figura 30. Ensaios comparativos do efeito da carga de nióbio a 20 e 40% (m/m). Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.....	94
Figura 31. Amazônia Legal (IBGE, 2023).	100
Figura 32. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs) da Organização das Nações Unidas.	102
Figura 33. Estrutura das paredes da célula vegetal (adaptado de RAVEN et al., 2007).....	107
Figura 34. Composição da parede primária (adaptado de RAVEN et al., 2007).....	108
Figura 35. (a) Estrutura detalhada da parede celular vegetal, (b) microfibrilas, (c) microfibrilas e (d) longas cadeias de glicose formando micelas e regiões amorfas (adaptado de RAVEN et al., 2007).....	109
Figura 36. Estrutura química da cadeia polimérica de celulose mostrando as ligações β -1,4-glicosídicas (RAVEN et al., 2007).	110
Figura 37. Estrutura típica das hemiceluloses mostrando as diferentes espécies que a compõem e suas ligações (adaptado de FARINAS, 2011).....	113
Figura 38. Principais açúcares hexoses e pentoses encontrados nas hemiceluloses, representados na perspectiva de Haworth (HAYNES et al., 2014).	114
Figura 39. Composição típica da lignina encontrada na biomassa lignocelulósica (FARINAS, 2011).	116
Figura 40. Representação esquemática do comportamento da lignina antes e depois do tratamento da biomassa por explosão à vapor (adaptado de NETO et al., 2015).....	119
Figura 41. Mecanismo de reação da hidrólise ácida da celulose (PAULA et al., 2009).....	120
Figura 42. Mecanismo de reação para adição de água (BRUICE ,2006).....	121
Figura 43. Mecanismo de reação da desidratação alcóolica (BRUICE, 2006).	122
Figura 44. 5-hidroximetilfurfural (HAYNES et al., 2014).	124
Figura 45. Ácido levulínico (HAYNES et al., 2014).	125
Figura 46. Rotas petroquímicas para obtenção do ácido levulínico a partir de derivados do petróleo: A) rota do ácido maleico (SANTOS et al., 2021); B) rota do álcool furfurílico (SHAO et al., 2019).	126
Figura 47. Rotas sintéticas para obtenção do ácido levulínico em bioprocessos industriais: A) rota da glicose; B) rota da xilose (SANTOS et al., 2021).	127
Figura 48. Produtos derivados de ácido levulínico (RACKEMANN e DOHERTY, 2011).	128
Figura 49. Os 12 princípios da química verde (LENARDÃO et al., 2003)	130
Figura 50. Ácido fórmico (HAYNES et al., 2014).....	130

Figura 51. Furfural (HAYNES et al., 2014).	132
Figura 52. Biomassas secas e moídas: folhas de Abacaxi (FA), coroa de Abacaxi (CA), casca de Tucumã (CT) e semente de Açaí (SA).	135
Figura 53. Autoclave vertical utilizada para o tratamento hidrotérmico das biomassas	136
Figura 54. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu – Affinity-1S. 137	
Figura 55. a) Microscópio Eletrônico de Varredura (Jeol JSM IT500-HR); b) detalhe dos <i>stubs</i> com as amostras.	138
Figura 56. Curvas de calibração dos padrões de monossacarídeos e ácidos orgânicos apresentando equação da reta e coeficiente de determinação (r^2).	143
Figura 57. Espectro normalizado de infravermelho: a) folhas (FA, FAT) e b) coroa de Abacaxi <i>in natura</i> (CA, CAT); c) casca de Tucumã (CT, CTT); d) semente de Açaí (SA, SAT). Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1}	161
Figura 58. MEV biomassas <i>in natura</i> e tratada de Folha de Abacaxi (FA e FAT); coroa de Abacaxi (CA e CAT); casca de Tucumã (CT e CTT); semente de Açaí (AS e SAT). Condições: camada de ouro 15 nm, corrente de 5,0 kV.	165
Figura 59. Determinação do Fator de Recuperação açúcares padrões comerciais aplicando método de degradação hidrotermal via catálise ácida homogênea. Condições de reação: 1ª etapa, 0,3 g de açúcar, 1 h de reação, 30 °C e H_2SO_4 72%; 2ª etapa, 1 h de reação, 127 °C H_2SO_4 4%.	166
Figura 60. Isomerização em meio ácido de glicose para frutose (QIAN, 2012).	167
Figura 61. Mecanismo de reação da isomerização de glicose para frutose via ácido de Lewis.	169
Figura 62. Produtos resultantes da hidrólise ácida de biomassas <i>in natura</i> e tratada de folha de Abacaxi (FA e FAT); coroa de Abacaxi (CA e CAT); casca de Tucumã (CT e CTT); semente de Açaí (SA e SAT); Condições de hidrólise: 1ª etapa, 0,3 g de biomassa, 1 h de reação, 30 °C em H_2SO_4 72% (v/v). 2ª etapa, 1 h de reação, 120 °C H_2SO_4 4% (v/v).	171
Figura 63. Relação estequiométrica entre monossacarídeos estruturais da biomassa e os respectivos produtos de conversão catalítica. Condições de reação: 1ª etapa, 0,3 g de açúcar, 1 h de reação, 30 °C e H_2SO_4 72%; 2ª etapa, 1 h de reação, 127 °C H_2SO_4 4%.	175
Figura 64. Mecanismo de reação proposto para obtenção de ácido levulínico a partir da glicose (BADGUJAR et al., 2019).	176
Figura 65. Mecanismo de reação proposto para obtenção de furfural a partir da xilose (BHAUMIK e DHEPE, 2016).	178
Figura 66. Ensaios <i>one-pot</i> realizados com coroa de Abacaxi tratada (CAT) aplicando os catalizadores produzidos à base de caulim e nióbio. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.	181

Lista de tabelas

Tabela 1. Distribuição da mineração de Nióbio bruto no Brasil em 2021 (MEDEIROS, 2023).....	27
Tabela 2. Produção beneficiada e comercializada de Nb ₂ O ₅ em 2021.....	28
Tabela 3. Distribuição das reservas de caulim no território brasileiro (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS, 2023).....	29
Tabela 4. Catalisadores heterogêneos baseados em nióbio utilizados para conversão de biomassa e açúcares em produtos de valor agregados.	38
Tabela 5. Fases policristalinas de Nb ₂ O ₅ e suas áreas superficiais em diferentes tratamentos térmicos.	40
Tabela 6. Tempos de retenção (TR) dos ácidos orgânicos injetados.	51
Tabela 7. Matriz de Planejamento Composto Central (DCC) para a otimização das variáveis concentração de H ₂ SO ₄ , tempo e temperatura.	54
Tabela 8. Valores reais das variáveis executadas no planejamento experimental 23 para conversão de glicose em ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF. Massa de glicose: 0,5 g.	55
Tabela 9. Valores reais das variáveis executadas no planejamento experimental 23 para conversão de glicose em ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF. Massa de glicose: 0,5 g.	57
Tabela 10. Ensaios para os catalisadores heterogêneos produzidos a base de caulim e nióbio, para obtenção de produtos por meio da hidrólise de 0,5 g de glicose. Condições: 0,5 g de carga de catalisador, 180 °C, 2 h, 250 rpm.....	58
Tabela 11. Resultados de análises de FRX das matérias-primas utilizadas para preparação dos catalisadores, e materiais de referências.....	60
Tabela 12. Área superficial estimada para as matérias-primas e catalisadores. (BET monoponto).	63
Tabela 13. Bandas de FTIR tipicamente associadas às interações de piridina com sítios ácidos de Brønsted (AB) e Lewis (AL).	77
Tabela 14. Densidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes nos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb.	78
Tabela 15. Principais tipos de hemiceluloses e seus constituintes.	113
Tabela 16. Propriedades das hexoses e pentoses (HAYNES et al., 2014).	115
Tabela 17. Tempos de retenção (TR) dos açúcares e ácidos orgânicos injetados via HPLC.....	142
Tabela 18. Cargas de biomassas utilizadas para extração de açúcares.	144
Tabela 19. Ensaios para os catalisadores heterogêneos produzidos a base de caulim e nióbio, para obtenção <i>one-pot</i> de produtos por meio da hidrólise de 0,5 g de biomassa (CAT). Condições: 0,5 g de carga de catalisador, 180 °C, 2 h, 250 rpm.....	147
Tabela 20. Teores quantificados da composição das biomassas (% m/m) em resíduos agroindustriais <i>in natura</i> e tratada de folhas de Abacaxi (FA e FAT), coroa de Abacaxi (CA e CAT), casca de Tucumã (CT e CTT), semente de Açaí (AS e SAT).	150

Lista de Abreviações

5-HMF: 5-hidroximetilfurfural
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al: Alumínio
Al₂O₃: Óxido de alumínio (Alumina)
ALA: Ácido 5-aminolevulínico
AM: Amazonas (estado)
AMCSD: American Mineralogist Crystal Structure Database
AP: Amapá (estado)
ATR: Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)
B: Sítios ácidos de Brønsted
BA: Bahia (estado)
BET: Método *Brunauer–Emmett–Teller* (análise de área superficial)
CA: Coroa de Abacaxi (amostra *in natura*)
CaCO₃: Carbonato de cálcio
CAL: Caulim peneirado e lavado
CAS: *Chemical Abstracts Service* (número de registro)
CAT: Coroa de Abacaxi Tratada
CBA: Centro de Bionegócios da Amazônia
CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CH₃COOH: Ácido acético
CMABio: Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos
CNPQ: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Co₂O₃: Óxido de cobalto
CrCl₃: Cloreto de cromo
Cr₂O₃: Óxido de cromo
CT: Casca de Tucumã (amostra *in natura*)
CTT: Casca de Tucumã Tratada
Cu(OH)₂: Hidróxido de cobre
CuK α : Radiação de cobre (anodo utilizado em DRX)
DLaTGS: Sulfato de triglicina dopado com L-alanina (detector de FTIR)
DMF: Dimetilformamida
DMSO: Dimetilsulfóxido
DRX: Difração de Raios X
EDX: Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ES: Espírito Santo (estado)
FA: Folhas de Abacaxi (amostra *in natura*)
FAPEAM: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas
FAT: Folhas de Abacaxi Tratadas
Fe-Nb: Ferro-Nióbio
Fe₂O₃: Óxido de ferro
FRX: Fluorescência de Raios X
FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FTIR-ATR: Espectroscopia no Infravermelho com Refletância Total Atenuada
 γ -GVL: Gama-valerolactona
GO: Goiás (estado)
GP-QAT: Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia
Gt: Gigatons
GVL: Gama-valerolactona
HBr: Ácido bromídrico
HCl: Ácido clorídrico
HCOOH: Ácido fórmico

HI: Ácido iodídrico
HMF: 5-hidroximetilfurfural (forma abreviada)
HNO₃: Ácido nítrico
HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC/RID: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Índice de Refração
HPLC-MS: Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas
H₂SO₄: Ácido sulfúrico
H₃PO₄: Ácido fosfórico
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBRAM: Capela de exaustão (marca citada)
ICTS: Instituto Centro de Tecnologia de Software
JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (cartões de identificação de fases)
K₂CO₃: Carbonato de potássio
K₂O: Óxido de potássio
kt: Quilotons
kV: Quilovolts
L: Sítios ácidos de Lewis
LABMAT: Laboratório de Materiais
La₂O₃: Óxido de lantânio
λ: Comprimento de onda (Lambda)
LMC: Metacaulim Lixiviado (suporte)
LMCNb: Catalisador de Metacaulim Lixiviado com Nióbio
m/m: Massa por massa (concentração)
MA: Maranhão (estado)
mA: Miliampères
MC: Metacaulim
MCAL: Metacaulinita
MCNb: Catalisador de Metacaulim com Nióbio
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
MG: Minas Gerais (estado)
MgO: Óxido de magnésio
MIBK: Metil isobutil cetona
MnO: Óxido de manganês
Mt: Megatons
N₂: Nitrogênio (gás adsorvido em BET)
NaCl: Cloreto de sódio
NaClO₂: Clorito de sódio
NaOH: Hidróxido de sódio
Nb: Nióbio (elemento químico)
Nb₂O₅: Pentóxido de nióbio
NbOPO₄: Fosfato de nióbio
nH₂O: Moléculas de água de hidratação
NiCl₂: Cloreto de níquel
Ni₂O₃: Óxido de níquel
NIST: *National Institute of Standards and Technology*
nm: Nanômetros
ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU: Organização das Nações Unidas
P₂O₅: Pentóxido de fósforo
PA: Pará (estado)
PB: Paraíba (estado)
PDF: *Powder Diffraction File*
PE: Pernambuco (estado)
PI: Piauí (estado)

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos
PR: Paraná (estado)
PTFE: Politetrafluoretileno (Teflon)
PVDF: Fluoreto de polivinilideno
R2 (r²): Coeficiente de determinação
RID: Detector de Índice de Refração
RJ: Rio de Janeiro (estado)
RN: Rio Grande do Norte (estado)
RO: Rondônia (estado)
rpm: Rotações por minuto
RS: Rio Grande do Sul (estado)
S-O: Ligação enxofre-oxigênio
S=O: Ligação dupla enxofre-oxigênio
SA: Semente de Açaí (amostra *in natura*)
SAT: Semente de Açaí Tratada
SC: Santa Catarina (estado)
Si-O: Ligação silício-oxigênio
Si-O-Al: Ligação silício-oxigênio-alumínio
Si-O-Nb: Ligação silício-oxigênio-nióbio
Si-O-Si: Ligação silício-oxigênio-silício
SiO₂: Dióxido de silício (Sílica)
SMC: Metacaulim Sulfatado (suporte)
SMCNb: Catalisador de Metacaulim Sulfatado com Nióbio
SP: São Paulo (estado)
SRS: Fator de Recuperação de Açúcar (*Sugar Recovery Standard*)
TAC: Teor de alfa-celulose
TBAP: Prolina tetrabutilamônio
THEC: Teor de hemicelulose
TiO₂: Dióxido de titânio
TLI: Teor de lignina insolúvel
TMC: Metacaulim Tratado com NaOH e Lixiviado (suporte)
TMCNb: Catalisador de Metacaulim Tratado (NaOH), Lixiviado e com Nióbio
TR: Tempo de Retenção
TU: Teor de umidade
UEA: Universidade do Estado do Amazonas
UFLC: Cromatografia Líquida Ultra Rápida (*Ultra Fast Liquid Chromatography*)
v/v: Volume por volume (concentração)
ZnCl₂: Cloreto de zinco
ZnO: Óxido de zinco
ZnSe: Seleneto de zinco
ZrO₂: Óxido de zircônio

SUMÁRIO

PARTE 1.....	20
1.1. INTRODUÇÃO.....	21
1.2. OBJETIVOS.....	24
PARTE 2.....	26
2.1. REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
2.1.1 Abundância e potencial estratégico de recursos minerais no Brasil.....	27
2.1.2 Fundamentos da Catálise Ácida Heterogênea e Efeito Tandem.....	30
2.1.3 Propriedades químicas do caulim e nióbio para o desenvolvimento de catalisadores sólidos	36
2.2. EXPERIMENTAL.....	41
2.2.1 Materiais	41
2.2.2 Coleta e tratamento do caulim	41
2.2.3 Preparo do suporte catalítico e catalisadores	43
2.2.4 Caracterização das matérias-primas e catalisadores produzidos	45
2.2.5 Avaliação catalítica em sistema modelo (glicose).....	50
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
2.3.1 Caracterização química das matérias-primas.....	59
2.3.2 Caracterização estrutural das matérias-primas	61
2.3.3 Caracterização estrutural dos catalisadores	68
2.3.4 Hidrólise de glicose via catálise homogênea aplicando H ₂ SO ₄	80
2.3.5 Hidrólise de glicose via catálise heterogênea com Nb ₂ O ₅ .n H ₂ O.....	84
2.3.1 Hidrólise de glicose via catálise heterogênea catalisadores produzidos a base de caulim e Nb ₂ O ₅	87
2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	97
PARTE 3.....	99
3.1. REFERENCIAL TEÓRICO.....	100
3.1.1 Gestão de resíduos sólidos.....	100
3.1.2 Composição da biomassa.....	106

3.1.3	Tratamento da biomassa	117
3.1.4	Processamentos químico da biomassa	119
3.1.5	Produtos de degradação química da biomassa lignocelulósica	123
3.2.	EXPERIMENTAL	134
3.2.1	Materiais	134
3.2.2	Higienização, tratamento hidrotérmico e caracterização da biomassa	134
3.2.3	Caracterização da biomassa por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	136
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	137
3.2.5	Teores lignocelulósicos	138
3.2.6	Quantificação dos açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração (HPLC /RID).....	142
3.2.7	Obtenção de açúcares a partir de biomassa lignocelulósica da Amazônia	144
3.2.8	Avaliação do desempenho <i>one-pot</i> dos catalisadores heterogêneos a base de caulim e nióbio em matriz lignocelulósica.....	147
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	150
3.3.1	Teores lignocelulósicos	150
3.3.2	Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância atenuada – FTIR/ATR.....	160
3.3.3	Análise da morfologia das biomassas por microscopia eletrônica de varredura – MEV 164	
3.3.4	Obtenção de hexoses e pentoses a partir da biomassa	166
3.3.5	Obtenção de produtos a partir das pentoses e hexoses	174
3.3.6.	Avaliação da conversão catalítica <i>one-pot</i> da folha de Abacaxi	180
3.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS.....	185
3.5.	CONCLUSÕES FINAIS.....	186
	REFERÊNCIAS	188

PARTE 1

Introdução geral

1.1. INTRODUÇÃO

O subsolo brasileiro é um dos maiores detentores de riquezas minerais do mundo, com destaque para o nióbio (Nb), do qual o Brasil detém 98% do montante mundial, e vastas reservas de caulim, posicionando o país entre os maiores produtores globais ao lado de nações como Estados Unidos e China. No território nacional, as reservas de nióbio concentram-se majoritariamente em Minas Gerais (75%) e no Amazonas (21%), onde a reserva de Pitinga se destaca como a terceira maior produtora do país. Não menos importante, as reservas de caulim constituem-se como importantes ativos minerais brasileiros. Essas reservas estão concentradas no Norte e Nordeste, com o estado do Amazonas concentrando 53,79% das reservas brasileiras, seguido pelo Piauí e Pará. Essa abundância mineral oferece um potencial estratégico para o desenvolvimento de tecnologias nacionais voltadas para a indústria química (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS, 2023).

Dessa forma, a catálise heterogênea surge como uma ferramenta crucial para alcançar processos industriais sustentáveis, sendo aplicada em cerca de 80% da produção química devido à sua maior estabilidade, facilidade de recuperação e possibilidade de regeneração frente aos catalisadores homogêneos (CARDOSO, 2011). A eficiência desses catalisadores depende diretamente da presença de sítios ácidos de Brønsted (B), capazes de doar prótons, e ácidos de Lewis (L), que recebem pares de elétrons. O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é vastamente reconhecido por sua acidez de Lewis consistente e estabilidade em meio aquoso, o que o torna um material promissor para a valoração monossacarídeos provenientes da biomassa (VOGT e WECKHUYSEN, 2022).

Para conversão de glicose em bioprodutos de valor agregado, os catalisadores bifuncionais consolidam-se como um sistema promissor, onde sítios de Lewis e Brønsted coordenam as etapas de isomerização, desidratação e hidratação (RAHAMA et al., 2022). Devido ao elevado custo do nióbio (VASCONCELOS, 2026), o caulim destaca-se como um suporte econômico ideal que, ao passar por metacaulinização e tratamentos químicos, desenvolve a porosidade e a reatividade necessárias para ancoragem de grupos contendo sítios ácidos de Brønsted e dispersão de partículas de nióbio tratado termicamente contendo sítios ácidos de Lewis (KUMAR et al., 2013).

Além das riquezas minerais, região que compreende a Amazônia abriga uma das maiores biodiversidades do planeta, incluindo cerca de 14 mil espécies vegetais (CARDOSO et al., 2017). Entre as famílias botânicas com maior relevância econômica, destacam-se as a

família das *Bromeliaceae* e as *Arecaceae*, vastamente exploradas para fins agroindustriais e na dieta regional. Entretanto, a cadeia produtiva associada a essas culturas resulta na geração de grandes volumes de resíduos lignocelulósicos, como folhas e coroas de Abacaxi (*Ananas comosus*), cascas de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) e sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*), que frequentemente são descartados ou queimados, configurando passivo ambiental e perda de potencial econômico (MARTINS e FERREIRA, 2022; JORGE, 2020; BARROS et al., 2020).

Esses resíduos são constituídos em sua maior parte por celulose, hemiceluloses e lignina, frações estruturais que conferem elevada estabilidade à biomassa (RAVEN et al., 2007). Dessa forma representam uma fonte renovável de açúcares fermentáveis com grande potencial para produção de moléculas plataforma como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (LIMA et al., 2023), ácido levulínico (MULLEN et al., 2015) e ácido fórmico (CHEN et al., 2023). Entretanto, a recalcitrância da biomassa lignocelulósica, que está diretamente associada à presença de lignina e ao grau de cristalinidade da celulose, impõe limitações significativas ao seu processamento químico (ZHAO et al., 2012). Combinado a esse fator, a ausência de estratégias que aliem caracterização estrutural, pré-tratamento eficiente e conversão catalítica seletiva ainda é um dos principais desafios para a consolidação de biorrefinarias na região amazônica.

Visto os contextos mineralógicos e de biodiversidade dispostos acima, esta tese é dividida em dois eixos com abordagens distintas que convergem para avaliação dos catalisadores produzidos nas biomassas escolhidas. Na Parte 2, é dado foco no desenvolvimento e caracterização de catalisadores bifuncionais que integram as propriedades eletrônicas do nióbio à estrutura lamelar do caulim amazônico. Através de métodos de ativação, lixiviação e sulfatação do caulim, e calcinação do Nb₂O₅, busca-se estabelecer uma sinergia entre sítios de Brønsted e Lewis que maximize o rendimento na conversão de glicose. Na Parte 3 investiga-se o potencial de resíduos agroindustriais amazônicos como fonte de açúcares e precursores químicos de alto valor agregado. A princípio, realiza-se a caracterização físico-química das biomassas, incluindo determinação dos teores de umidade, cinzas, lignina, hemiceluloses e α -celulose, bem como análises estruturais por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Essa etapa permite compreender a organização estrutural do material e identificar as barreiras à sua conversão. Em seguida, ainda na Parte 3, é avaliada a obtenção de açúcares por hidrólise ácida com H₂SO₄, estabelecendo um parâmetro comparativo para eficiência de despolimerização. Posteriormente, aplica-se a estratégia de conversão direta (*one-pot*) utilizando catalisadores

heterogêneos à base de caulim e óxido de nióbio desenvolvidos na Parte 2, visando integrar hidrólise e transformação catalítica em uma única etapa. Essa abordagem visa verificar o potencial de aplicação dos catalisadores em um contexto real.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Preparação de novos catalisadores heterogêneos ácidos a partir de caulim e nióbio e aplicação na transformação dos açúcares extraídos de biomassas residuais, tais como folhas e coroa de Abacaxi (*Ananas comosus*), casca de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) e sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*), em produtos de alto valor agregado (5-hidroximetilfurfural, ácido fórmico e ácido levulínico).

1.2.2. Objetivos Específicos da Parte 2

- Coletar e processar caulim amazônico;
- Caracterizar o caulim coletado utilizando as técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Sintetizar catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas à base de caulim sulfatado e óxido de nióbio hidratado comercial;
- Caracterizar os catalisadores heterogêneos à base de caulim e nióbio por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados através da hidrólise da glicose comercial para produção de 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico.

1.2.3. Objetivos Específicos da Parte 3

- Obter e processar resíduos agroindustriais, tais como folhas e coroa de Abacaxi (*Ananas comosus*), casca de Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) e sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*);
- Determinar os teores de umidade, cinzas, lignina, hemiceluloses e α -celulose dos resíduos;
- Caracterizar os resíduos agroindustriais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Obter glicose e outros açúcares a partir dos resíduos agroindustriais por meio de hidrólise ácida;

- Avaliar a atividade catalítica para obtenção de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico a partir da biomassa.

PARTE 2

Desenvolvimento e caracterização de catalisadores heterogêneos baseados em caulim e nióbio para aplicações em conversão de glicose em bioprodutos.

2.1. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.1 Abundância e potencial estratégico de recursos minerais no Brasil

O subsolo brasileiro apresenta-se entre os maiores detentores de riquezas minerais do mundo. O Brasil detém 98% do montante mundial de nióbio (Nb) e vastas reservas de caulim, posicionando-se entre as maiores reservas mundiais, ao lado de Estados Unidos, China, Índia, Turquia, Irã, Alemanha, Japão, República Tcheca e Espanha (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2023).

No território nacional, aproximadamente 75% das reservas de Nb estão localizadas no estado de Minas Gerais, 4% no estado de Goiás e 21% no estado do Amazonas. Em 2021, a produção de Nb bruto foi superior a 23.032 kt, sendo 48% oriundos das reservas de Araxá, em Minas Gerais, e 40% provenientes das reservas de Ouvidor e Catalão, no estado de Goiás (Tabela 1) (BRUZIQUESI et al., 2019; MEDEIROS, 2023).

Tabela 1. Distribuição da mineração de Nióbio bruto no Brasil em 2021 (MEDEIROS, 2023).

Estado	Minério	Quantidade de minério bruto (t)	Teor de Nb ₂ O ₅ (%)
MG	Pirocloro	5.500.927	0,58
GO	Pirocloro	8.569.122	2,54
AM	Columbita-tantalita	7.446.212	0,21
RO	Columbita-tantalita	1.416.651	0,06
PA	Columbita-tantalita	99.500	0,05

No Amazonas, a reserva de Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo, a 325 km ao norte de Manaus, é a terceira maior reserva produtora de nióbio do Brasil. A exploração da região é realizada pela empresa Mineração Taboca Ltda., cujo minério bruto apresenta teor de 21% de Nb, com produção superior a 7 Mt ao ano (MEDEIROS, 2023).

Além de Pitinga, o Amazonas possui outras reservas maiores e ainda inexploradas de Nb, que se estendem por três diferentes unidades de conservação: Parque Nacional Pico da Neblina (0°48'26" N, 66°00'15" O), Reserva Biológica Estadual Morro dos Seis Lagos (0°19'06" N, 66°41'33" O) e Terra Indígena Balaio (0°23'26" N, 66°38'54" O). Estima-se que essas três reservas comportem cerca de $2.897.000 \times 10^3$ t, com teor médio de 2,81% de Nb₂O₅ (TAKEHARA, 2019).

A principal reserva comercial de Nb beneficiado está localizada no município de Araxá – MG e atinge 742 Mt, sendo esta a maior jazida lavrável de pirocloro do mundo (BRUZIQUESI et al., 2019). Em 2021, a produção de Nb beneficiado em Minas Gerais foi de 172.346 t, com arrecadação superior a R\$ 1 bilhão, correspondendo a 40,22% da receita nacional de Nb (Tabela 2).

A extração, o beneficiamento e a comercialização do nióbio na região são realizados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os principais produtos químicos de maior valor agregado produzidos são as ligas ferro-nióbio (Fe–Nb), o nióbio metálico, o fosfato de nióbio hidratado (NbOPO_4 , CAS 15593-35-8), o oxalato amoniacal de nióbio ($(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CAS 168547-43-1) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5 , CAS 1313-96-8), nas formas hidratada, de alta pureza e grau óptico (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO – CBMM, 2024).

Tabela 2. Produção beneficiada e comercializada de Nb_2O_5 em 2021.

Estado	Produção Beneficiada de Nb_2O_5 (t)	Nb beneficiado comercializado (R\$)	Participação (%)
Brasil	209.300	1.098.461.500	100
MG	172.346	441.770.713	48,07
GO	26.431	528.077.420	40,022
AM	9.620	84.026.842	7,65
RO	830	41.358.637	3,77
PA	73	3.227.888	0,29

A produção comercial no estado do Amazonas é menos expressiva do que em Minas Gerais e Goiás. Entretanto, ainda corresponde a 7,6% da produção nacional de Nb, com o beneficiamento de 9,6 kt e arrecadação superior a R\$ 84 milhões em 2021 (MEDEIROS, 2023).

Por outro lado, as reservas de caulim estão mais concentradas nas regiões Norte e Nordeste, com aproximadamente 67% do total nacional, sendo a maior parte localizada no estado do Amazonas (53,79%). No Nordeste do Brasil, encontra-se a segunda maior reserva de caulim do território brasileiro, com mais de 26%. O maior montante dessas reservas está localizado no estado do Piauí. As regiões Sudeste, Centro-Oeste e Sul somam, juntas, 5,8%, com o maior montante localizado no estado do Rio de Janeiro (Tabela 3).

Tabela 3. Distribuição das reservas de caulim no território brasileiro (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS, 2023).

Estado	% de reservas
PA	6,65%
AP	7,42%
AM	53,79%
PE	0,02%
MA	0,02%
BA	0,11%
PB	4,32%
RN	8,48%
PI	13,36%
ES	0,22%
MG	0,22%
SP	0,65%
RJ	2,20%
RS	0,42%
PR	0,51%
SC	0,96%
GO	0,65%
BRASIL	100,00%

Embora apresente apenas 6,65% das reservas nacionais, a principal reserva de exploração comercial de caulim encontra-se no estado do Pará, especialmente nos municípios de Ipixuna do Pará, Barcarena e na região do Rio Capim, onde ocorrem depósitos associados a formações sedimentares cauliníticas de elevada pureza mineralógica (GRISSOLIA et al., 2021).

Nessa região concentram-se reservas de grandes proporções, formadas a partir do intemperismo de rochas feldspáticas, resultando em caulim predominantemente constituído por caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, com baixos teores de impurezas, como óxidos de ferro e titânio (FREIRE et al., 2008).

A qualidade e o volume dessas reservas posicionam o Brasil entre os principais produtores mundiais, tornando o caulim um recurso estratégico tanto para aplicações tradicionais quanto para usos tecnológicos mais avançados.

Em 2022, a produção brasileira de caulim superou 2 milhões de toneladas, com parcela significativa destinada à exportação, principalmente para os setores de papel, cerâmica e pigmentos industriais (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2024).

A cadeia produtiva envolve etapas de lavra, beneficiamento físico-químico, classificação granulométrica e, em alguns casos, tratamento térmico para obtenção de metacaulim. A relevância econômica do mineral é evidenciada não apenas pelo volume produzido, mas também por seu papel como insumo industrial de ampla aplicação, cuja demanda está diretamente associada ao desempenho da indústria de transformação e do mercado internacional (EVARISTO *et al.*, 2025).

2.1.2 Fundamentos da Catálise Ácida Heterogênea e Efeito Tandem

São denominados catalisadores heterogêneos, os catalisadores que estão em fase diferente dos reagentes (CARDOSO, 2011). Esses materiais são utilizados em cerca de 80% dos processos industriais devido à sua maior estabilidade, fácil recuperação, capacidade de serem preparados a partir de recursos renováveis, seu uso resulta em menos subprodutos, apresentam maior facilidade de manuseio e descarte, além da possibilidade de serem regenerados e reutilizados (SANTOS *et al.*, 2023), sendo estas as suas maiores vantagens em comparação com catalisadores homogêneos (FERREIRA *et al.*, 2021). Entre os processos catalíticos heterogêneos, o sistema gás-sólido é comumente aplicado em indústrias de base química e refinarias, enquanto a catálise líquido-sólido é mais utilizada em indústria de química fina (PRINS *et al.*, 2022).

A catálise heterogênea está fortemente associada às características superficiais dos materiais e aos fenômenos de transporte e de superfície como a difusão, adsorção e dessorção (FERREIRA *et al.*, 2021). Algumas das características mais fundamentais presentes em um catalisador heterogêneo são a presença de sítios ativos de ácidos de Brønsted (B) e ácidos de Lewis (L), os quais são os responsáveis pela atividade catalítica em sistemas heterogêneos (VOGT e WECKHUYSEN, 2022).

2.1.2.1 Sítios ácidos de Brønsted

De acordo com a teoria clássica, os sítios ácidos de Brønsted são definidos como a espécie química capaz de doar um próton (H^+) para uma molécula receptora (base) (TANABE, 1999). Na catálise heterogênea, esses sítios ácidos representam os centros ativos que viabilizam as reações por meio da protonação do substrato, sendo essenciais para diversos processos industriais economicamente importantes, incluindo a transformação da biomassa (HANSEN et al., 2018).

Em catalisadores sólidos, os sítios de Brønsted geralmente se manifestam como grupos hidroxila ($-OH$) conectados por meio de ligações covalentes à superfície do material.

A origem dos sítios ácidos de Brønsted no Nb_2O_5 está fortemente ligada à presença, bem como à localização, de grupos hidroxila na estrutura do óxido. Os sítios ácidos de Brønsted consistem em grupos hidroxila provenientes da água coordenada ao centro metálico. No ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), esses sítios de Brønsted coexistem com os sítios de Lewis e são geralmente associados a hidroxilas ligadas aos octaedros e a tetraedros altamente polarizados (GUEDES et al., 2024).

Neste material, a força do sítio de Brønsted depende do grau de conectividade dos octaedros de Nb_2O_5 , que, por sua vez, forma dois tipos de grupos hidroxila (OH), sendo eles as hidroxilas terminais e as hidroxilas de interface. Dessa forma, os sítios mais fracos são formados por hidroxilas terminais, que normalmente estão ligadas a um centro metálico. Por outro lado, os sítios mais fortes estão localizados entre as faces de dois octaedros, compartilhando, assim, ligações com dois centros metálicos, o que aumenta seu caráter polar devido à configuração eletrônica Nb^{5+} (Figura 1) (GUEDES et al., 2024).

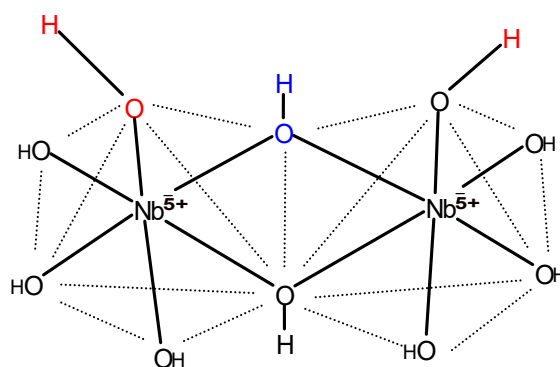


Figura 1. Estrutura do pentóxido de nióbio hidratado mostrando hidroxilas terminais em vermelho, e hidroxila interfaces em azul (GUEDES et al., 2024).

Em suportes minerais, como as argilas modificadas, a acidez de Brønsted não ocorre espontaneamente com força ou densidade significativa. Historicamente, argilas puras ou apenas modificadas termicamente apresentam atividade catalítica muito baixa, o que é atribuído principalmente à reatividade reduzida de sua superfície (SILVA, 1999).

Dessa forma, a aplicação de argilominerais, como o caulim, em catálise heterogênea necessita de uma etapa de ativação, que é essencial para que haja interação com sua superfície. Um dos métodos mais eficazes para essa ativação é a calcinação, que visa desestabilizar sua estrutura para receber grupos ativos, como os grupos sulfato (SO_4^{2-}) (HILDEBRANDO et al., 2012). O tratamento com grupos sulfato está entre os métodos de indução mais eficazes na criação de sítios ácidos de Brønsted consideravelmente fortes e resistentes. Quando aplicados à superfície de argilominerais previamente ativados, esses grupos sulfato formam um anexo protônico (Figura 2) capaz de interagir eficientemente e catalisar reações em meio aquoso (KUBOTA et al., 2015).

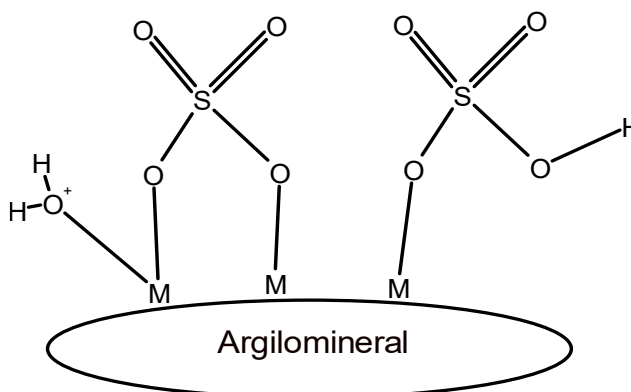


Figura 2. Estrutura do argilomineral sulfatado (KUBOTA et al., 2015).

No mecanismo de conversão da glicose em ácido levulínico, os sítios ácidos de Brønsted atuam em pelo menos duas etapas após a isomerização da glicose em frutose, participando das etapas de desidratação da frutose em 5-HMF e de hidratação do 5-HMF em ácido levulínico e ácido fórmico, as quais serão exploradas em um mecanismo detalhado na Parte 3 (BADGUJAR et al., 2019).

2.1.2.2 Sítios ácidos de Lewis

De acordo com a definição clássica, os sítios ácidos de Lewis são espécies químicas capazes de receber pares de elétrons (TANABE, 1989). Os catalisadores heterogêneos baseados em óxidos metálicos têm sua acidez de Lewis comumente atribuída aos átomos metálicos insaturados ou deficientes em elétrons na camada de valência, como o Nb^{5+} . Dessa forma, esse déficit de cargas expostas na superfície dos catalisadores surge a partir da coordenação incompleta com o oxigênio ou da ativação térmica em altas temperaturas (NAKAJIMA et al., 2013).

A intensidade e a força dos sítios ácidos de Lewis dependem basicamente da natureza do óxido e do tratamento ao qual ele é submetido. No Nb_2O_5 , o nióbio apresenta notável acidez de Lewis, que surge por meio da desidratação dos centros Nb^{5+} presentes nos tetraedros e octaedros que constituem esse material (Figura 3) (NAKAJIMA et al., 2013).

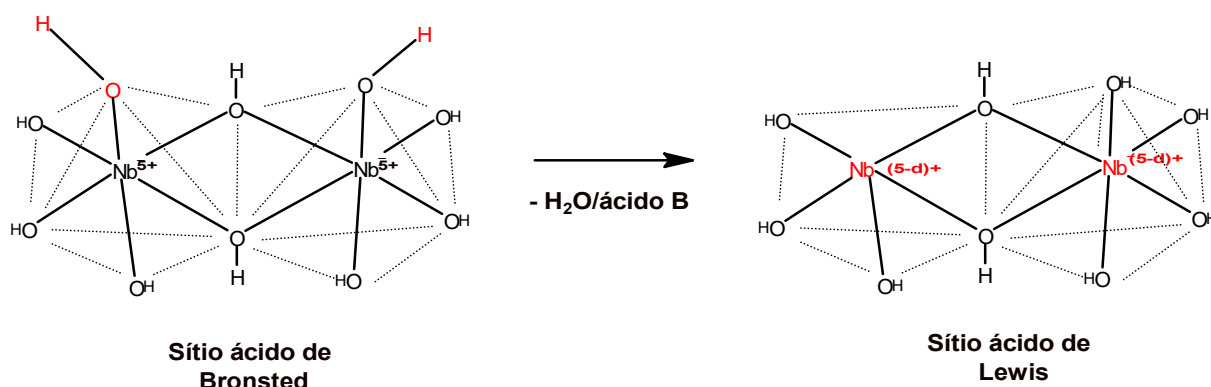


Figura 3. Estrutura do pentóxido de nióbio hidratado e tratado termicamente (GUEDES et al., 2024).

Uma das grandes vantagens do uso do óxido de nióbio como fonte de acidez de Lewis é a resistência à desativação em meio aquoso (NAKAJIMA et al., 2011). Essa característica se mantém devido a uma combinação de estabilidade físico-química e mecanismos que priorizam o substrato em vez da água. O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é amplamente conhecido por sua estabilidade em reações hidrotérmicas.

A interação da água com os núcleos Nb^{5+} causa o envenenamento dos sítios ácidos de Lewis mais fortes; entretanto, a acidez catalítica não é perdida, mas sim convertida em acidez de Brønsted temporária (OMATA et al., 2020). Ao adsorver água ($\text{Nb}-\text{O}$), a superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ entra em equilíbrio dinâmico, no qual os sítios de Brønsted formados são mais

fracos, mas não saturam completamente os núcleos de Nb, mantendo parte da acidez de Lewis ativa e, ao mesmo tempo, preservando a acidez geral da superfície (DAI et al., 2017).

2.1.2.3 Área superficial

Além da presença de sítios de Brønsted e de Lewis, a área superficial é outro fator de grande influência na atividade catalítica em sistemas heterogêneos, pois a reação ocorre apenas na superfície dos catalisadores sólidos. Por esse motivo, um dos maiores desafios no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é a produção de materiais estáveis com grande área superficial específica (área/massa), a fim de maximizar o número de sítios ativos disponíveis para reação (PRINS et al., 2022).

Em catalisadores heterogêneos, a área superficial é uma característica tão importante que se reflete na tendência observada na quantidade de sítios ácidos (KREISSL et al., 2016). Por esse motivo, o desenvolvimento de partículas com características ácidas leva fortemente em consideração a obtenção de altas áreas superficiais, para que comportem boa densidade de sítios catalíticos (EBLAGON et al., 2020).

Para determinar a área superficial, é fundamental definir o método pelo qual essa característica é determinada, uma vez que diferentes abordagens podem resultar em distintas interpretações do desempenho catalítico. Em catalisadores heterogêneos, a determinação da área superficial específica por adsorção física de N₂ a 77 K, utilizando o modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET), constitui uma abordagem consolidada para estimar a superfície acessível dos catalisadores (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2022). Empregar a versão monoponto desse método permite obter, de forma rápida e reprodutível, a estimativa da área específica (m² g⁻¹) a partir da região de formação de monocamada, sendo particularmente útil para análises comparativas entre diferentes materiais. A utilização dessa estratégia possibilita avaliar variações relativas na exposição de superfície ativa e correlacioná-las ao desempenho catalítico, especialmente em estudos exploratórios ou de triagem de catalisadores. Dessa forma, considerar o BET monoponto representa uma alternativa instrumentalmente acessível e eficiente para estimar a superfície disponível à adsorção e às etapas reacionais em sistemas heterogêneos (HORIBA SCIENTIFIC, 2022).

2.1.2.4 Catálise tandem na conversão de açúcares

A catálise tandem, é baseada na integração de dois ou mais tipos de sítios catalíticos em um único sistema, capazes de promover etapas reacionais de forma sequenciada e coordenada (FOGG e DOS SANTOS, 2004). Na conversão de açúcares, essa estratégia é particularmente relevante, pois a transformação de hexoses em compostos de valor agregado, como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido levulínico e ácido fórmico, envolve várias etapas com mecanismos distintos. Sendo assim, a presença simultânea de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted permite a ocorrência de reações de isomerização, desidratação e hidratação subsequente, reduzindo etapas de purificação de produtos intermediários e aumentando a eficiência do processo global (RAHAMA et al., 2022).

Na conversão de açúcares, os ácidos de Lewis atuam na isomerização da glicose em frutose, por meio do mecanismo de rearranjo via enediol, no qual o sítio ácido de Lewis coordena-se ao oxigênio do grupo hidroxila da glicose, polarizando a ligação C–O e facilitando a migração do hidrogênio de C2 para C1 (NAKAJIMA et al., 2011). Metais com caráter ácido de Lewis, como espécies de nióbio, estanho ou alumínio, em condições adequadas, podem atuar como centros aceitadores de pares eletrônicos, promovendo a estabilidade de intermediários de transição e a redução da barreira energética para a isomerização. A eficiência dessa etapa é crítica, pois a frutose apresenta maior propensão à desidratação seletiva em comparação à glicose, tornando a isomerização um passo limitante em muitos sistemas catalíticos (NAKAJIMA et al., 2011).

Por outro lado, os ácidos de Brønsted promovem a desidratação da frutose, convertendo-a em 5-HMF. O mecanismo envolve a remoção de três moléculas de água por meio da protonação de hidroxilas, formação de carbocátions intermediários e rearranjos intramoleculares que resultam na formação do 5-HMF (BADGUJAR, 2019).

A sinergia entre sítios de Lewis e de Brønsted é responsável por determinar o desempenho do sistema tandem. Fatores como a proximidade espacial, o balanço entre a densidade e a força dos sítios ácidos e a área superficial são parâmetros-chave responsáveis pela cadeia reacional, facilitando a transferência eficiente do intermediário isomerizado para a etapa subsequente de desidratação, minimizando reações competitivas, evitando o acúmulo de intermediários e reduzindo a formação de subprodutos (RAHAMA et al., 2022). Sistemas tandem eficientes permitem que diferentes etapas da reação, tais como a isomerização e a desidratação, ocorram em sequência dentro do mesmo meio reacional, caracterizando uma

abordagem *one-pot* que simplifica o processo e potencialmente reduz custos operacionais (SHUTTLEWORTH et al., 2014).

2.1.3 Propriedades químicas do caulim e nióbio para o desenvolvimento de catalisadores sólidos

Raramente as argilas apresentam atividade catalítica natural (SILVA, 1999) e, por isso, normalmente uma das etapas necessárias para o uso do caulim como catalisador é a sua ativação por meio de processos térmicos ou químicos que provocam a desestabilização das estruturas, tornando-as mais reativas (HILDEBRANDO et al., 2012).

A ativação térmica do caulim ocorre devido à remoção dos grupos hidroxila (OH), o que se dá entre 400 e 600 °C, transformando-o em um material chamado metacaulim (FAQIR et al., 2019). No processo de metacaulinização, a perda de grupos OH deforma as estruturas tetraédricas de silício e desfaz as estruturas octaédricas de alumínio hexacoordenado. A perda de grupos OH torna os átomos de alumínio hexacoordenados em pentacoordenados e tetracoordenados, levando a caulinita à amorfização e aumentando, assim, a reatividade do metacaulim (HILDEBRANDO et al., 2012), deixando a superfície do metacaulim mais suscetível a receber grupos reativos específicos para aplicações diversas, a título de exemplo, a esterificação ou a hidrólise de resíduos de biomassa vegetal (Figura 4).

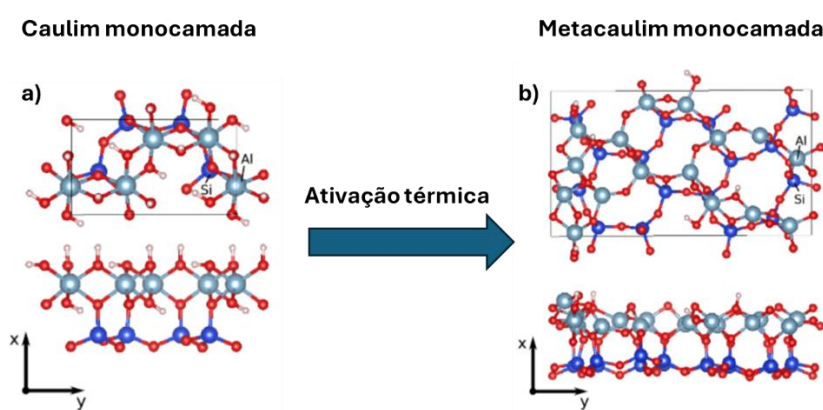


Figura 4. Representação esquemática da estrutura monocamada e bandas eletrônicas do (a) caulim e (b) metacaulim (CARRIO et al., 2025).

O caulim também pode ser submetido à ativação química, realizada por meio de tratamentos ácidos ou alcalinos que provocam a lixiviação dos íons Al^{3+} ou Si^{4+} , alterando a

razão Si/Al, a área superficial e o volume de poros do caulim (KUMAR et al., 2013). As análises de Kumar e colaboradores (2013) mostram que o tratamento ácido provoca as maiores alterações no caulim, aumentando a área superficial inicial de 23 m²/g para 86 m²/g no tratamento com ácido nítrico (HNO₃), contra 76 m²/g no tratamento com hidróxido de sódio (NaOH). Além disso, o tratamento ácido aumentou consideravelmente o volume de poros e a acidez do caulim em relação ao tratamento alcalino, elevando-os para 1,1 cm³/g e 0,341 mmol/g no tratamento com HNO₃, contra 0,5 cm³/g e 0,112 mmol/g no tratamento com NaOH.

O estudo da atividade catalítica do caulim modificado tem sido realizado a fim de se obter uma fonte de baixo custo para a produção de catalisadores. Silva (1999) tratou o caulim por meio de lixiviação com soluções de ácido clorídrico (HCl) entre 0,1 e 5,0 mol L⁻¹ e por calcinação entre 450 e 900 °C. Em seus resultados, o autor constatou que a lixiviação favoreceu a formação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, fundamentais para os processos catalíticos. Verificou-se também que apenas a calcinação do caulim não foi suficiente para produzir uma superfície com reatividade expressiva devido à baixa área superficial, levando a reações com rendimentos significativos apenas em temperaturas superiores a 200 °C. Entretanto, concluiu-se que o caulim adequadamente tratado é promissor para aplicações como base para novos catalisadores.

Um dos grupos reativos bastante utilizados em catálise e passíveis de serem ancorados à superfície do caulim é o grupo sulfônico (-SO₃H) (BAMONIRI; YAGHMAEIYAN, 2022). Ao suportar grupos -SO₃H em nanopartículas de caulim obtidas comercialmente, os autores verificaram a formação de um catalisador heterogêneo de alta acidez, ecologicamente correto, capaz de sintetizar pirazóis altamente substituídos por meio da ciclocondensação de derivados de β-dicetona e hidrazina, em reação livre de solvente a 120 °C por 80 min, alcançando rendimento de 98%. Diante disso, observa-se que o caulim possui alto potencial para ser processado e utilizado na indústria de catalisadores, o que, somado ao seu baixo valor de mercado, cerca de US\$ 160/t (MF RURAL, 2026), constitui um material economicamente promissor para a produção de catalisadores heterogêneos.

Tabela 4. Catalisadores heterogêneos baseados em nióbio utilizados para conversão de biomassa e açúcares em produtos de valor agregados.

Substrato	Catalisador	Condições	Rendimento (%)	Produto	Referência
Celulose	P-Nb ₂ O ₅	pirólise a 400 °C por 2 h; cat/celulose 1/7	68,6	levoglucosenona	(LIU <i>et al.</i> , 2023)
	Nb ₂ O ₅ /NbOPO ₄	160 °C, 16 h, em fase aquosa	21	5-HMF	(LIMA <i>et al.</i> , 2023)
	NbOPO ₄	140 °C, 1 h, em sistema bifásico MIBK/água	16,2	5-HMF	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
	Nb/ZrO ₂	180 °C, 5 h, em solução aquosa	16,3	5-HMF	(GROMOV <i>et al.</i> , 2017)
	Nb/ZrO ₂	180 °C, 5 h, em solução aquosa	17,9	glicose	
Glicose	Compósitos de xerogel de carbono fosforilado com Nb ₂ O ₅	180 °C, 2h em fase aquosa	31	5-HMF	(EBLAGON <i>et al.</i> , 2023)
	Compósitos de óxido de nióbio/fosfato-carbono	150°C, 3 h, sistema bifásico H ₂ O/metilisobutilcetona	27	5-HMF	(SAADAOU <i>et al.</i> , 2023)
	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	120 °C, 3 h, em solução aquosa	12,1	5-HMF	(NAKAJIMA <i>et al.</i> , 2011)
	NbOPO ₄	140 °C, 1 h, em solução aquosa	45,0	5-HMF	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
Xilose	Fosfato de nióbio (NbOPO ₄)	160 °C, 1 h, em cossolvente H ₂ O/tolueno	22,5	Furfural	(PHOLJAROEN <i>et al.</i> , 2013)
	NbOPO ₄	180 °C, 5–30 min, em solução aquosa	43	Furfural	(GÓMEZ BERNAL <i>et al.</i> , 2014)
	NbOPO ₄ /ácido nióbico 1:1	160 °C, 0,5 h, em solução aquosa	74,71	Furfural	(DE CARVALHO <i>et al.</i> , 2019)
	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	120 °C, 3 h, em sistema bifásico H ₂ O/tolueno	72	Furfural	(GUPTA <i>et al.</i> , 2017)
	Nb ₂ O ₅ mesoporoso	170 °C, 90 min, em sistema bifásico H ₂ O/tolueno	50	Furfural	(GARCÍA-SANCHO <i>et al.</i> , 2014)
Frutose	NbOPO ₄	100 °C, 0,5-3 h, em solução aquosa	65,4	5-HMF	(CARLINI <i>et al.</i> , 1999)
	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O tratado com H ₃ PO ₄	100 °C, 0,5–2 h, em solução aquosa	61,5	5-HMF	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000)
	Nb ₂ O ₅	120°C, 2 h, em DMSO	86,2	5-HMF	(WANG <i>et al.</i> , 2013)
	Nb ₂ O ₅	138°C, 54 min, em solução aquosa	34,42	5-HMF	
	Compósitos mesoporosos de carbono-óxido de nióbio	120°C, 2 h, em DMSO	76,5	5-HMF	(GAO <i>et al.</i> , 2014)
Celobiose	Nb-montmorilonita	170 °C, 3 h, em meio binário acetona/H ₂ O	68,6	5-HMF	(ZHU <i>et al.</i> , 2022)
Sacarose		140 °C, 2 h em DMSO	48,2	5-HMF	

Além de grupos ácidos de Brønsted, propriedades ácidas de Lewis também podem ser associadas ao caulim, atribuindo-lhe maior atividade química. Em uma investigação realizada por Çagli e Ayas (2024), foi desenvolvido um catalisador de Ni/caulim rico em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para a produção de gás H_2 a partir da mistura de resíduos agrícolas. A aplicação do catalisador ácido de Ni/caulim a 30%, sob 650 °C por 15 min, resultou no maior rendimento de H_2 , com 6,8 mol/kg de biomassa processada. Alguns catalisadores heteropoliácidos suportados em caulim também foram preparados para a oxidação de metacroleína, resultando em rendimento de 81,8% e seletividade para ácido metacrílico de 88,2% (ZHU et al., 2023).

Nesse contexto, observa-se que o caulim possui alto potencial para ser processado e utilizado na indústria de catalisadores. Contudo, é mais viável aplicá-lo como suporte catalítico, adicionando fases ativas com boa atividade catalítica em sua superfície. Ao utilizá-lo diretamente como catalisador, seja na forma de caulim ou de metacaulim, faz-se necessário o uso de condições reacionais extremas a fim de obter rendimentos razoáveis dos produtos de interesse.

Embora o valor comercial do nióbio seja muito superior ao dos argilominerais, como o caulim, cerca de US\$ 45.000/t (VASCONCELOS, 2026), suas propriedades ácidas também são superiores. Devido às diversas propriedades presentes no nióbio, uma série de catalisadores heterogêneos utilizando esse metal tem sido estudada para a valorização da biomassa e de seus carboidratos em 5-HMF, ácido levulínico e furfural, conforme mostrado na Tabela 4.

Nesse contexto, o $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ destaca-se por apresentar área superficial consideravelmente alta. A alta performance do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ é principalmente atribuída à sua grande área superficial, que pode chegar a 366 m² g⁻¹ em seu estado amorfo (EBLAGON et al., 2020). Entretanto, ao ser submetido a condições térmicas extremas por longos períodos, esse material se desidrata, formando fases cristalinas com áreas superficiais reduzidas, como é possível observar na Tabela 5.

Tabela 5. Fases policristalinas de Nb₂O₅ e suas áreas superficiais em diferentes tratamentos térmicos.

Característica da fase	Faixa de A _{BET} (m ² /g)	Condições de obtenção	Referência
Amorfa	140 a 480	Varição depende do método de obtenção	(EBLAGON et al., 2020)
Hidrotermal/nanopartículas	130 a 200	Calcinação < 350 °C	(EBLAGON et al., 2023)
Fase de transição (TT)	70 a 150	Calcinação moderada 400 a 550 °C	(EBLAGON et al., 2020)
Fase T ortorrômbica	< 50	Calcinação > 600°C para T	(KO e WEISSMAN, 1990)
Fase M monoclinica	-	>1000 °C para M	

Vistas todas as características apresentadas a respeito do caulim e do nióbio, bem como a relevância das propriedades ácidas na conversão de glicose em 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico, verifica-se que o desempenho dos catalisadores produzidos não depende apenas da natureza do caulim e do nióbio, mas também das condições de preparo e tratamento utilizadas (EBLAGON et al., 2020). A compreensão do comportamento do caulim e do nióbio durante o processamento, bem como de suas interações, permite guiar os experimentos para a obtenção de materiais com as propriedades mais adequadas à obtenção dos produtos desejados (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1 Materiais

Como matéria-prima para o suporte catalítico, foi utilizado o caulim, coletado na BR-174, no km 45. Como fase sólida ativa, foi utilizado o óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), gentilmente doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Para produção da fase móvel e soluções de tratamento do caulim foi utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%, Sigma-Aldrich, CAS 7664-93-9). Para soluções de tratamento do caulim, também foi utilizado ácido clorídrico (HCl 37%, Sigma-Aldrich, CAS 7647-01-0) e hidróxido de sódio (NaOH em pastilhas, Neon, CAS 1310-73-2).

Para construção da curva de calibração foram utilizados reagentes PA de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 96%, Sigma-Aldrich, CAS 50-99-7), ácido fórmico (HCOOH 98%, Sigma-Aldrich, CAS 64-18-6), ácido acético (CH_3COOH 99%, Sigma-Aldrich, CAS 64-19-7), ácido levulínico ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 98%, Sigma-Aldrich, CAS 123-76-2), 5-hidroximetilfurfural ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 99%, Sigma-Aldrich, CAS 67-47-0) e furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 99%, Sigma-Aldrich, CAS 98-01-1).

2.2.2 Coleta e tratamento do caulim

O caulim utilizado foi coletado em uma reserva próxima ao Igarapé da Cabeça Branca (2,586505° S, 60,032691° O), no km 45 da BR-174, no sentido Manaus–Presidente Figueiredo (Figura 5). Para a coleta do material livre de possíveis agentes contaminantes, o paredão de caulim foi desbastado a uma profundidade de aproximadamente 20 cm, sendo então retiradas as porções de caulim. O material coletado totalizou 19,35 kg de amostra bruta.



Figura 5. Local de coleta do caulim utilizada como fonte de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Para a obtenção do caulim fino, a amostra de solo foi seca em estufa a 90°C por 72 h (Figura 6a) e submetida ao peneiramento em malha de 150 mesh (Figura 6b), a fim de remover fragmentos maiores de cristais de quartzo presentes na amostra. As partículas com diâmetro maior que 150 mesh foram descartadas, enquanto as partículas com diâmetro menor ou igual a 150 mesh foram utilizadas como objeto de estudo, restando 3,2 Kg.

Após a obtenção do caulim peneirado, este foi tratado com solução de HCl a 5% (v/v), na proporção caulim/HCl de 1:4 (m/v), sob aquecimento a 80°C por um período de 4 h (Figura 6c), com o objetivo de remover ou reduzir impurezas eventualmente presentes, como óxidos de ferro e matéria orgânica (SANTOS, 2017). Em seguida, a mistura foi lavada com água destilada até atingir pH próximo de 7. Posteriormente, o resíduo foi seco em estufa por 24 h a 80°C , dando origem à amostra CAL (Figura 6d).

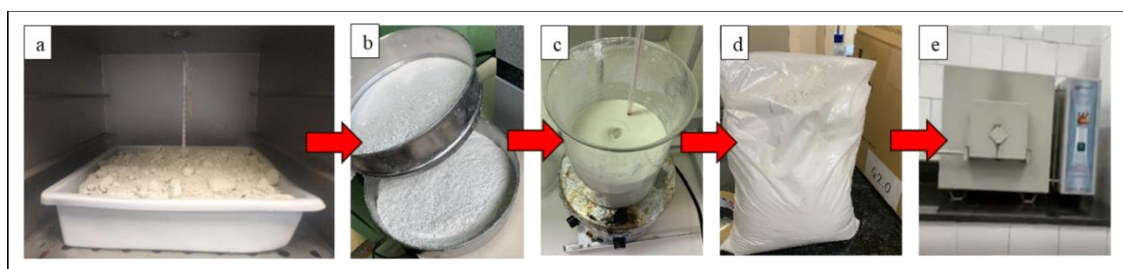


Figura 6. Tratamento do caulim: a) secagem; b) peneiramento; c) tratamento químico; d) caulim lavado e seco; e) degradação térmica a 650°C .

2.2.3 Preparo do suporte catalítico e catalisadores

Uma maneira de se aproveitar a alta atividade e seletividade inerentes aos catalisadores homogêneos e a alta estabilidade de alguns materiais sólidos, como a caulinita, foi o uso de metodologias para transformá-la em suportes catalíticos.

Para obter o suporte catalítico, aproximadamente 200 g de CAL foram submetidos à degradação térmica em mufla (Figura 6e) a 650 °C por 3 h, com o objetivo de ativar a superfície da caulinita presente nas amostras de caulim, dando origem à amostra de metacaulinita (MCAL).

Cerca de 10 g de MCAL foram sulfatados seguindo a metodologia adaptada de Sturt et al. (2019), sendo submetidos à agitação em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} por 5 h a 80 °C. Após esse tempo, o material foi lavado até próximo da neutralidade e seco por 12 h a 90 °C, dando origem ao suporte catalítico SMC.

Em seguida, aproximadamente 30 g de MCAL foram lixiviados com solução de H_2SO_4 4 mol L^{-1} por 3 h a 90 °C, seguindo metodologia adaptada de Nascimento et al. (2011). O material resultante foi filtrado e lavado com água deionizada, com secagem consecutiva em estufa a 90 °C por 12 h, dando origem ao suporte catalítico de metacaulim lixiviado (LMC).

Uma alíquota de 30 g de MCAL foi tratada de acordo com metodologia adaptada de Shu et al. (2016), na qual o metacaulim foi submetido a tratamento cáustico com solução de NaOH 6 mol L^{-1} por 5 h a 90 °C. Em seguida, o material foi neutralizado com HCl 1 mol L^{-1} e lavado com água deionizada. Posteriormente, o material foi tratado com solução de H_2SO_4 4 mol L^{-1} por 3 h a 90 °C. Em seguida, foi filtrado e lavado com água deionizada, com secagem consecutiva em estufa a 90 °C por 12 h, dando origem ao suporte catalítico de metacaulim tratado com NaOH e lixiviado (TMC).

Devido às características eletrônicas do nióbio, seus orbitais d parcialmente preenchidos conferem-lhe propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas valiosas (RODELLA, 2001). Por essa razão, para o preparo dos catalisadores heterogêneos, utilizou-se óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) para agregação sobre o caulim (CAL) e os suportes catalíticos à base de caulim tratado termicamente (SMC, LMC e TMC) (Figura 7).

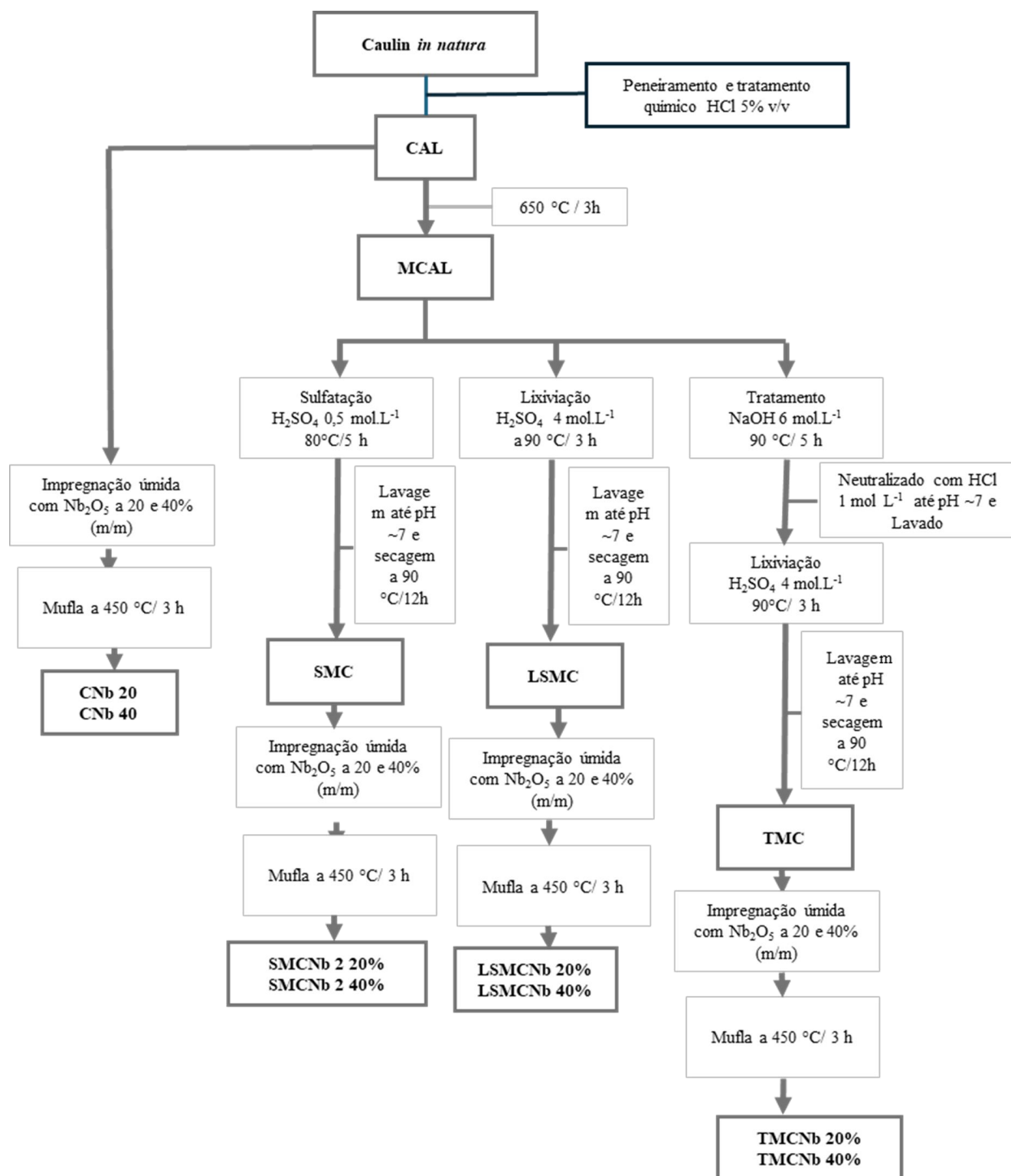


Figura 7. Representação esquemática dos procedimentos utilizados para síntese dos catalisadores à base de caulim e nióbio.

Para a produção de MCNb, uma alíquota de 10 g de CAL foi umedecida e macerada em almofariz com 3,6 e 7,2 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para obtenção de catalisadores com teores de Nb

de 20 e 40% (m/m), respectivamente. Em seguida, esses materiais foram calcinados em mufla por 3 h a 450 °C, visando à impregnação dos grupos de Nb na superfície da caulinita, dando origem aos catalisadores MCNb20 e MCNb40.

Para a produção de SMCNb, uma alíquota de 10 g de SMC foi umedecida e macerada em almofariz com 3,6 e 7,2 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formando misturas com teores de Nb de 20 e 40% (m/m), respectivamente. Posteriormente, os materiais foram calcinados em mufla por 3 h a 450 °C, dando origem aos catalisadores SMCNb20 e SMCNb40.

Para a produção de LMCNb, 10 g de LMC foram umedecidos e macerados em almofariz com 3,6 e 7,2 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para obtenção de catalisadores com teores de Nb de 20 e 40% (m/m), respectivamente. Os materiais resultantes foram então calcinados em mufla por 3 h a 450 °C, dando origem aos catalisadores LMCNb20 e LMCNb40.

Para a produção de TMCNb, 10 g de TMC foram umedecidos e macerados em almofariz com 3,6 e 7,2 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nas proporções correspondentes a 20 e 40% de Nb (m/m). Em seguida, os materiais foram calcinados em mufla por 3 h a 450 °C, dando origem aos catalisadores TMCNb20 e TMCNb40.

2.2.4 Caracterização das matérias-primas e catalisadores produzidos

2.2.4.1 Fluorescência de raios x – FRX

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva capaz de detectar e quantificar as concentrações químicas presentes nas amostras analisadas por meio da emissão de radiação característica de cada espécie atômica (DIAS et al., 2017).

A análise por fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em parceria com o grupo ICTS (Instituto Centro de Tecnologia de Software). O caulim coletado foi caracterizado utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (Shimadzu, modelo EDX-720; Figura 8). A análise foi conduzida em atmosfera de ar, com abertura do colimador de 5 mm. Uma pequena porção da amostra foi adicionada a um suporte de polipropileno e inserida no interior do equipamento.

Os dados percentuais obtidos foram tratados utilizando o *software Microsoft Excel*, no qual os teores de Si e Al foram convertidos em valores molares por meio da divisão pelas

respectivas massas molares, para posterior determinação da razão molar Si/Al (Equação 1), conforme descrito por Gao et al. (2024).

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\%Si_{FRX} \times MM_{Si}}{\%Al_{FRX} \times MM_{Al}} \quad (\text{Equação 1})$$



Figura 8. Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (Shimadzu, EDX 720) utilizado para análise do caulim.

2.2.4.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre a estrutura cristalina, as fases presentes e a orientação dos cristais nos materiais, por meio da formação de picos de difração resultantes da interação do feixe de radiação com os planos cristalinos da amostra em ângulos específicos (SILVA, 2020).

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Física de Materiais da Universidade Federal do Amazonas. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 (Figura 9), equipado com ânodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), operando no intervalo de 2θ entre 10° e 80° , com corrente de 30 mA, tensão de 45 kV e passo de varredura de $0,02^\circ$.



Figura 9. Difratômetro de Raios X Shimadzu, modelo XRD-6000 com anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), utilizado para análise das amostras.

2.2.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – ATR

A fim de se obter informações sobre os grupos químicos presentes na superfície dos materiais, os catalisadores e seus precursores foram analisados utilizando um espectrômetro de infravermelho da marca Shimadzu, modelo Affinity-1S (Figura 10), equipado com fonte de radiação Ever-Glo ($9600\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) e detector DLaTGS (sulfato de triglicina dopado com L-alanina). O equipamento estava acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR), utilizando cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

Para verificar a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, considerados importantes sítios catalíticos, os catalisadores, previamente secos a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h, foram submetidos à impregnação com vapor de piridina, utilizando sistema de vaporização em câmara fechada. O procedimento foi realizado por 24 h à temperatura ambiente, em sistema com atmosfera de ar seco, conforme apresentado na Figura 10.

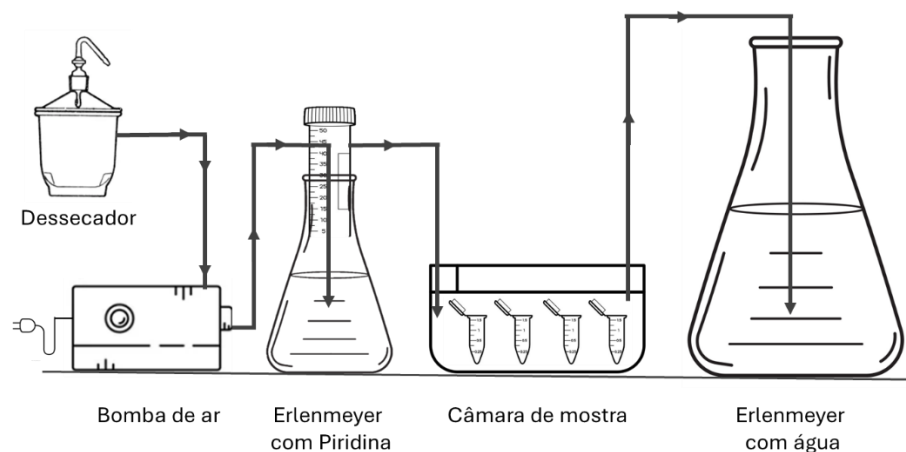


Figura 10. Sistema de vaporização fechada de piridina para detecção de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Após 24 h de exposição aos vapores de piridina, as amostras foram lacradas e prontamente analisadas por FTIR, a fim de verificar as bandas características da adsorção de piridina nos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Os resíduos gerados durante as análises foram devidamente descartados.

Os catalisadores e seus precursores foram prensados sobre o cristal do ATR. Foram realizadas 70 varreduras na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Em seguida, os espectros obtidos foram analisados para verificar a presença de bandas características nos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb, contendo 20 e 40% de Nb (m/m), bem como em seus precursores CAL, MCAL, SMC, LMC, TMC e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros de FTIR para os ensaios com piridina foram obtidos no modo transmitância, nas mesmas condições descritas anteriormente. Foram consideradas as faixas entre 1700 e 1400 cm^{-1} para a análise das bandas características das interações da piridina com sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. As bandas identificadas foram integradas utilizando o *software Origin 2016* (licença de teste), e as áreas obtidas foram aplicadas nas Equações 2 e 3 para o cálculo da concentração dos sítios ácidos específicos (EMEIS, 1993).

$$C_{\frac{\text{Piridina}}{AB}} (\mu\text{mol.g}^{-1}) = \frac{1,88 \times AI_{1640 \text{ cm}^{-1}}}{m_{\text{cat}} \times A_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$C_{\frac{\text{Piridina}}{AL}} (\mu\text{mol.g}^{-1}) = \frac{1,42 \times AI_{1550 \text{ cm}^{-1}}}{m_{\text{cat}} \times A_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

C = Concentração de piridina sobre os sítios ácidos

AB= Sítios ácidos de Brønsted

AL= Sítios ácidos de Lewis

AI = área integrada das absorbâncias das bandas de Brønsted e Lewis.

m_{cat} (g) = Massa de catalisador

A_{cat} = área superficial do catalisador determinado por BET.

A quantificação foi expressa prioritariamente em termos de quantidade adsorvida por unidade de massa do catalisador ($\mu\text{mol.g}^{-1}$), evitando a superinterpretação de densidades de sítios normalizadas pela área superficial. A normalização pela área específica foi empregada apenas como parâmetro auxiliar de comparação, considerando as limitações inerentes à estimativa da área superficial pelo método BET em análise monoponto.

2.2.4.4 Acidez total por titulação

A determinação da acidez total dos catalisadores foi realizada por titulação volumétrica, utilizando soluções padronizadas de NaOH 0,098 mol L⁻¹ e HCl 0,097 mol L⁻¹, previamente padronizadas a partir do ácido oxálico, e indicador fenolftaleína a 1% em solução alcoólica.

Em Erlenmeyer de 25 mL, os catalisadores ácidos foram mantidos sob agitação por 20 min em 10 mL de solução padronizada de NaOH. Em seguida, a suspensão foi centrifugada a 15.000 rpm, e o sobrenadante foi coletado com auxílio de pipeta volumétrica. O volume coletado foi então titulado com a solução padronizada de HCl. O volume consumido foi utilizado para o cálculo da concentração de base neutralizada pelo catalisador ácido, conforme descrito nas Equações 4 e 5 (SKOOG, 2014).

A fim de realizar as correções necessárias, foi conduzido um ensaio em branco, no qual a solução de NaOH foi titulada com HCl nas mesmas condições experimentais.

$$NaOH_{neutralizado} = (V_{HCl\ branco} - V_{HCl}) \times [HCl] \quad (\text{Equação 4})$$

$$C_{[mmol\ H^+]} = \left[\left(\frac{[NaOH]_{neutralizado}}{m_{cat}} \right) \times 1000 \right] \quad (\text{Equação 5})$$

2.2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no CMABio, de acordo com os protocolos internos do laboratório (CMABIO, 2023).

As amostras foram posicionadas em *stubs* (suportes metálicos) e metalizadas com platina em metalizador de alto vácuo Leica EM ACE600, por aproximadamente 5 min, obtendo-se espessura aproximada de 15 nm.

Após o preparo, as amostras foram fixadas em porta-amostras e analisadas com tensão de aceleração de 5,0 kV, nas ampliações de 10.000× e 23.000×, utilizando microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM IT500-HR.

As micrografias obtidas foram analisadas com o objetivo de avaliar a morfologia superficial dos catalisadores CNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb, contendo 20 e 40% de Nb (m/m), bem como de seus precursores CAL, MCAL, SMC, LMC, TMC e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.2.4.6 Área superficial específica

Para a análise da área superficial específica, foi utilizado um analisador BET monoponto (HORIBA, modelo SA-9601), no Laboratório de Alta Pressão da Universidade de Pisa – Departamento de Química Industrial.

Inicialmente, as células de análise, previamente limpas, foram pesadas em balança analítica. Em seguida, foram novamente pesadas contendo uma alíquota de amostra (entre 0,07 e 0,10 g) e posicionadas no analisador para o pré-tratamento, realizado por aproximadamente 20 h a 150 °C, sob fluxo de mistura gasosa He/N_2 .

Após o pré-tratamento, a análise foi conduzida com resfriamento em nitrogênio líquido e fluxo de 3,5 mL min^{-1} de N_2 . Os resultados obtidos foram expressos em área superficial específica, normalizados por unidade de massa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

2.2.5 Avaliação catalítica em sistema modelo (glicose)

2.2.5.1 Metodologia analítica (HPLC/RID)

A quantificação dos ácidos orgânicos obtidos a partir da hidrólise das biomassas é necessária para determinar os teores de produtos gerados a partir de cada resíduo. A quantificação dos açúcares obtidos das biomassas investigadas neste trabalho (Parte 3), juntamente com os produtos derivados da glicose (Parte 2), foi realizada conforme metodologia proposta por Silva (2017).

Para a construção da curva de calibração, inicialmente foram preparadas soluções-mãe na concentração de 1,1 mg mL^{-1} dos padrões de ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural e furfural, em balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, essas soluções foram diluídas para as concentrações de 0,9; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 mg mL^{-1} , em balões volumétricos de 10 mL (Figura 11).

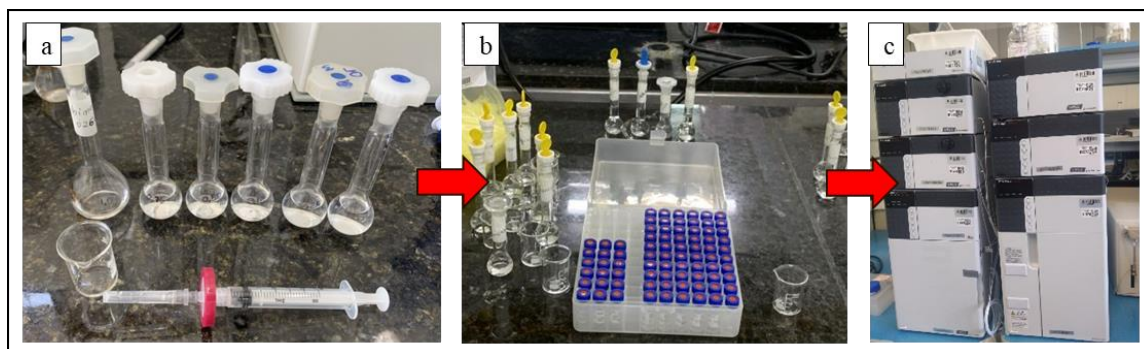


Figura 11. Construção da curva de calibração: a) preparo das soluções; b) filtração a $0,22\ \mu\text{m}$; c) injeção em HPLC/RID.

Para a análise cromatográfica, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) Shimadzu, modelo Prominence® UFLC, equipado com amostrador automático e detector de índice de refração (RID).

Os cromatogramas foram obtidos utilizando coluna empacotada Shodex SH-1011 (8,0 mm d.i. $\times$ 300 mm), com fase móvel composta por H_2SO_4 $0,01\ \text{mol L}^{-1}$, sob fluxo de $0,7\ \text{mL min}^{-1}$, em modo isocrático. O volume de injeção foi de $10\ \mu\text{L}$, com tempo de corrida de 50 min a $60\ ^\circ\text{C}$ e pressão de $37\ \text{kgf cm}^{-2}$.

As soluções padronizadas foram previamente filtradas em membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com tamanho de poro de $0,22\ \mu\text{m}$, e transferidas para frascos de 1,5 mL. Os frascos foram acondicionados no amostrador automático e injetados em HPLC conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6. Tempos de retenção (TR) dos ácidos orgânicos injetados.

Substâncias	TR (min)*
Glicose	9,58
Ácido fórmico	13,14
Ácido acético	14,08
Ácido levulínico	14,54
5-HMF	25,24
Furfural	36,97

* Condições de análise: coluna Shodex SH1011, fase móvel H_2SO_4 $0,01\ \text{mol L}^{-1}$, fluxo de $0,7\ \text{mL.min}^{-1}$ no modo isocrático, volume de injeção $10\ \mu\text{L}$, tempo de corrida 50 min, temperatura 60°C , pressão de $37\ \text{kgf.cm}^{-2}$.

Utilizando a integração dos picos cromatográficos individuais, foram obtidos os valores das áreas correspondentes a cada concentração, possibilitando a construção das curvas de calibração. Os dados foram tratados utilizando o *software Origin 2016* (versão demo para Windows), no qual foram obtidas as equações das retas e os respectivos coeficientes de determinação (r^2). Esses parâmetros foram empregados na quantificação dos ácidos orgânicos obtidos nas hidrólises (Figura 12).

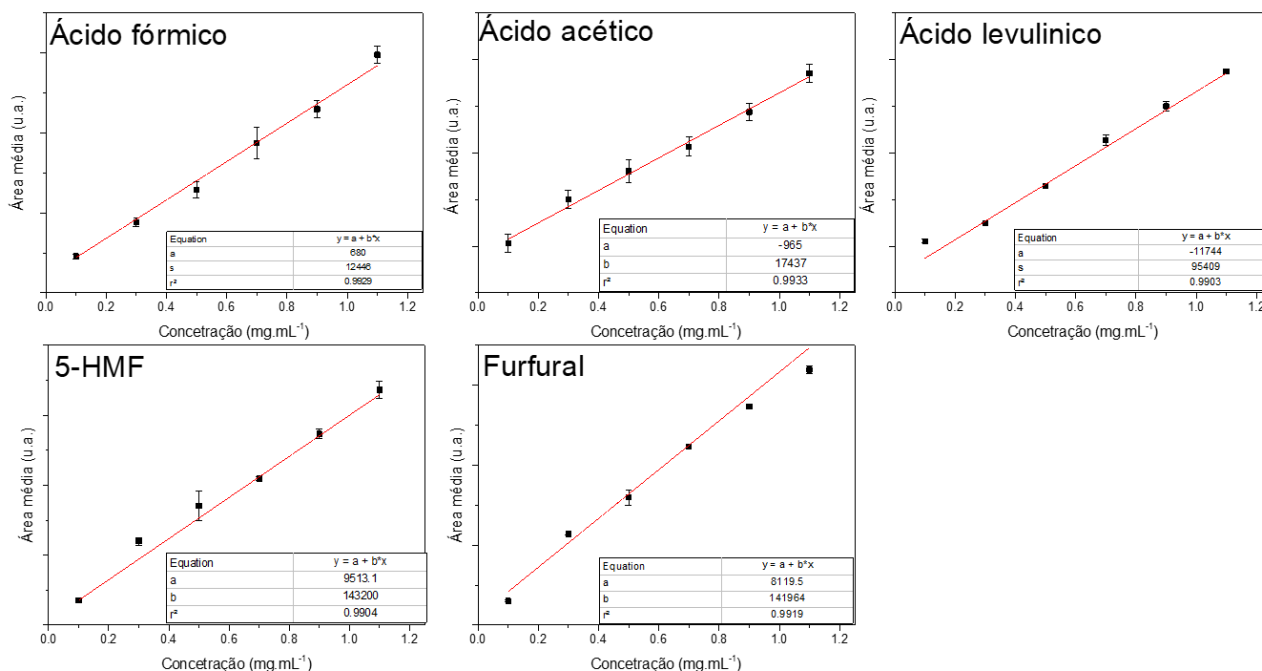


Figura 12. Curvas de calibração dos padrões de monossacarídeos e ácidos orgânicos apresentando equação da reta e coeficiente de determinação (r^2).

2.2.5.2 Catálise homogênea

As reações de hidrólise da glicose modelo foram realizadas em reator hidrotermal de aço inoxidável, revestido internamente com PTFE, com volume interno de 15 mL (Figura 13b). As reações foram conduzidas com auxílio de chapa aquecedora sob agitação magnética, conforme descrito por Raspolli Galletti et al. (2012).

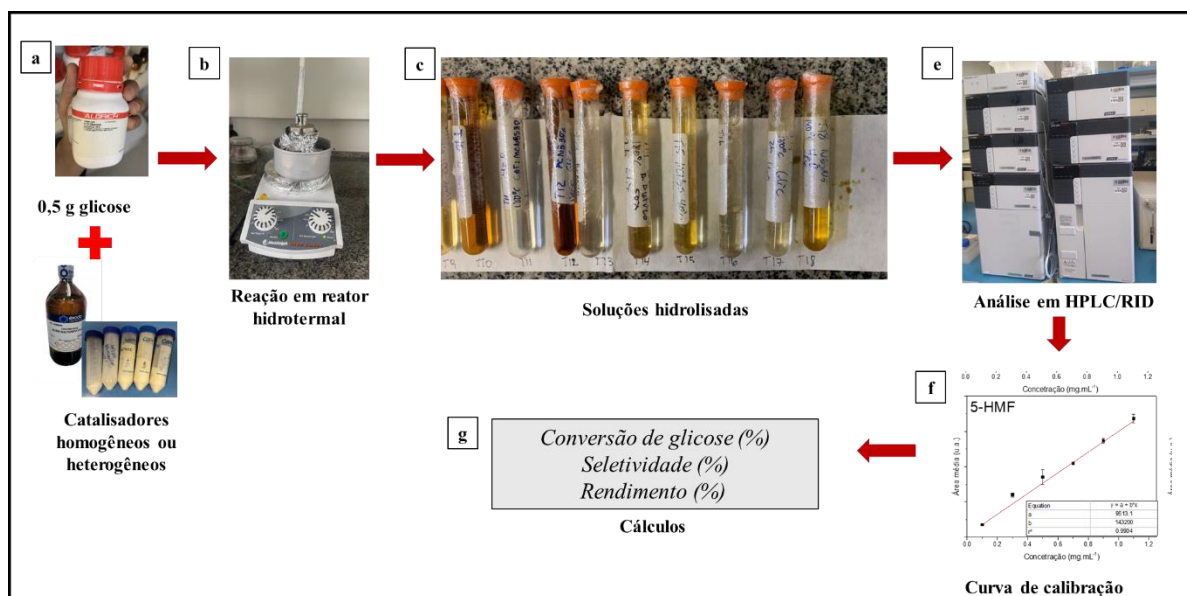


Figura 13. Esquema de reação executada em reator hidrotermal com revestimento de PTFE de 15 mL.

As reações foram conduzidas utilizando planejamento experimental do tipo composto central 2^3 (MONTGOMERY, 2019), elaborado no *software Statistica 7.0* (versão para Windows). Neste, estabeleceu-se como ponto central solução de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} , temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de reação de 2 h. Em todos os ensaios, utilizaram-se 0,5 g de glicose e agitação magnética de 250 rpm.

A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento experimental, contendo os pontos fatoriais (± 1), pontos axiais ($\pm 1,7$) e pontos centrais (0).

Tabela 7. Matriz de Planejamento Composto Central (DCC) para a otimização das variáveis concentração de H₂SO₄, tempo e temperatura.

EXPERIMENTO	H ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)	TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)
1	-1,7	0,0	0,0
2	0,0	0,0	0,0
3	1,7	0,0	0,0
4	0,0	-1,7	0,0
5	0,0	1,7	0,0
6	0,0	0,0	-1,7
7	0,0	0,0	1,7
8	-1,0	-1,0	-1,0
9	-1,0	-1,0	1,0
10	-1,0	1,0	-1,0
11	-1,0	1,0	1,0
12	1,0	-1,0	-1,0
13	1,0	-1,0	1,0
14	1,0	1,0	1,0
15	1,0	1,0	-1,0

Para determinar os valores das variáveis a partir do ponto central, foram calculados os níveis fatoriais e axiais utilizando as Equações 6 e 7, conforme descrito por Montgomery (2019).

$$X_{passo} = X_{central} - X_{mais\ baixo} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: X_{passo} = é o intervalo que separa os níveis mais baixos e mais alto do valor central.

$X_{central}$ = é o valor central da medida para o planejamento experimental.

$X_{mais\ baixo}$ = é o valor mais baixo da medida para o planejamento.

$$X_{real} = X_{central} + (X_{cod} \times X_{passo}) \quad (\text{Equação 7})$$

onde: X_{real} = é o valor real da medida que deve ser usada no ensaio.

X_{cod} = é o valor codificado na matriz de planejamento experimental.

Dessa forma, obtiveram-se os valores reais das variáveis concentração de H₂SO₄, tempo de reação e temperatura, os quais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores reais das variáveis executadas no planejamento experimental 23 para conversão de glicose em ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF. Massa de glicose: 0,5 g.

Experimento	H ₂ SO ₄ (molL ⁻¹)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	0,2	2,0	180
2	1,0	2,0	180
3	1,8	2,0	180
4	1,0	0,3	180
5	1,0	3,7	180
6	1,0	2,0	146
7	1,0	2,0	213
8	0,5	1,0	160
9	0,5	1,0	200
10	0,5	3,0	160
11	0,5	3,0	200
12	1,5	1,0	160
13	1,5	1,0	200
14	1,5	3,0	200
15	1,5	3,0	160

Além das reações previstas no planejamento experimental, foram realizadas reações complementares com o objetivo de determinar a cinética da reação nas temperaturas de 160 e 200 °C, bem como avaliar a melhor concentração de H₂SO₄, variando entre 0,5; 1,0 e 1,5 mol L⁻¹.

Após a hidrólise da glicose, uma alíquota de 40 µL do meio reacional foi diluída em 960 µL de água deionizada, acondicionada em frasco de 1,5 mL, sendo posteriormente injetado volume de 10 µL no sistema cromatográfico para quantificação dos produtos formados. Para a determinação das concentrações, utilizaram-se as respectivas equações das curvas de calibração.

Após a quantificação, os valores obtidos foram corrigidos pelo fator de diluição, a fim de se determinar a concentração real do produto de interesse no meio hidrolisado.

As quantificações foram realizadas conforme metodologia descrita por Eblagon et al. (2023).

Para o cálculo da conversão da glicose, foi utilizada a Equação 8.

$$\text{Conversão de glicose (\%)} = \frac{[n^{\circ} \text{ de mol de glicose inicial}] - [n^{\circ} \text{ de mols de glicose remanescente}]}{n^{\circ} \text{ de mol de glicose inicial}} \quad (\text{Equação 8})$$

Para o cálculo da seletividade para os produtos obtidos a partir da glicose, foi considerada a Equação 9.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de produto}}{n^{\circ} \text{ de mols de açúcar convertido}} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Para o cálculo do rendimento de produtos obtidos a partir do reagente PA de glicose, foi considerada a Equação 10.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{[\text{seletividade}] \times [\text{conversão de açúcar}]}{100} \quad (\text{Equação 10})$$

2.2.5.3 Catálise heterogênea (catalisadores comerciais e catalisadores Caulim/Nb)

Após a determinação das melhores condições iniciais, foram realizadas reações empregando catalisadores consolidados na literatura, tais como óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com o objetivo de utilizá-los como referência para comparação com os catalisadores sintetizados neste estudo.

Para esse fim, foi elaborado um planejamento experimental do tipo composto central 2^3 , considerando como variáveis independentes a carga de catalisador heterogêneo, o tempo de reação e a temperatura. A Tabela 9 apresenta os níveis das variáveis previamente calculados (MYERS et al., 2016).

Tabela 9. Valores reais das variáveis executadas no planejamento experimental 23 para conversão de glicose em ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF. Massa de glicose: 0,5 g.

Experimento	Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O (g)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
16	0,1	2,0	180
17	0,5	2,0	180
18	0,9	2,0	180
19	0,5	0,3	180
20	0,5	3,7	180
21	0,5	2,0	146
22	0,5	2,0	213
23	0,3	1,0	160
24	0,3	1,0	200
25	0,3	3,0	160
26	0,3	3,0	200
27	0,8	1,0	160
28	0,8	1,0	200
29	0,8	3,0	200
30	0,8	3,0	160

Utilizando as condições definidas no planejamento experimental, foram realizadas reações complementares com o objetivo de determinar a cinética da reação nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C, em meio acidificado contendo 0,5 g de Nb₂O₅·nH₂O.

Com base nos melhores resultados obtidos com os catalisadores comerciais, foram conduzidas reações empregando os catalisadores sintetizados à base de caulim e nióbio, bem como seus respectivos precursores, a fim de avaliar sua capacidade de conversão da molécula modelo em 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico e ácido fórmico (Tabela 10).

Tabela 10. Ensaios para os catalisadores heterogêneos produzidos a base de caulim e nióbio, para obtenção de produtos por meio da hidrólise de 0,5 g de glicose. Condições: 0,5 g de carga de catalisador, 180 °C, 2 h, 250 rpm.

Ensaio	Catalisadores	Descrição
31	branco	-
32	MC	Metacaulim
33	MCNb20	MC + nióbio 20% (m/m)
34	MCNb40	MC + nióbio 40% (m/m)
35	SMC	metacaulim sulfatado 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄
36	SMCNb20	SMC + nióbio 20% (m/m)
37	SMCNb40	SMC + nióbio 40% (m/m)
38	LMC	Metacaulim lixiviado/Sulfatado 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄
39	LMCNb20	LMC + nióbio 20% (m/m)
40	LMCNb40	LMC + nióbio 40% (m/m)
41	TMC	Metacaulim Tratado com NaOH e sulfatado
42	TMCNb20	TMC + nióbio 20% (m/m)
43	TMCNb40	TMC + nióbio 40% (m/m)

Após as reações, os resultados foram comparados sistematicamente para avaliar a influência do metacaulim puro (MC), do metacaulim sulfatado (SMC), do metacaulim lixiviado (LMC), do metacaulim pré-tratado (TMC), da presença e carga de nióbio (20 e 40 % m/m). Também foram realizadas comparações com sistemas de referência para catálise homogênea com o objetivo de estabelecer o limite superior de rendimento nas condições avaliadas e, para catálise heterogênea, a fim de verificar a equivalência de desempenho.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os catalisadores preparados visaram à obtenção de propriedades ácidas bifuncionais, aproveitando o potencial sinérgico entre as características eletrônicas do nióbio, que apresenta orbitais *d* parcialmente preenchidos, conferindo-lhe propriedades eletrônicas e catalíticas valiosas (RODELLA, 2001), e a estrutura lamelar do caulim, que apresenta potencial para elevadas áreas superficiais (PANDA et al., 2010).

Os resultados a seguir são apresentados com o objetivo de compreender a estrutura dos materiais precursores. Para isso, foram caracterizadas amostras de caulim *in natura*, coletadas nas laterais da BR-174, bem como suas variantes tratadas, além de uma amostra de óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comercial.

2.3.1 Caracterização química das matérias-primas

A caracterização da composição química do caulim por Fluorescência de Raios X (FRX) é fundamental para determinar sua qualidade e seu grau de pureza. A Tabela 11 apresenta os resultados de FRX das amostras de caulim *in natura* peneirado (CAL) e tratado termicamente (MCAL), do caulim comercial (ARAÚJO, 2016) e da fonte comercial de nióbio.

Tabela 11. Resultados de análises de FRX das matérias-primas utilizadas para preparação dos catalisadores, e materiais de referências.

Amostra	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al	Fe ₂ O ₃	Outros	Referência
	% m/m			% m/m			
Caulim <i>in natura</i>	nd	65,1	32,80	2,06	0,71	1,22	Este trabalho
CAL	nd	58,5	38,60	1,57	0,52	1,63	Este trabalho
MCAL	nd	58,5	38,60	1,57	0,52	1,63	Este trabalho
Caulim do Igarapé Cabeça Branca	nd	50,1	47,50	1,09	nd	nd	(MARUOK <i>et al.</i> , 2023),
Caulim de Assam e Meghalaya	nd	44,71	36,34	1,28	nd	nd	(SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010).
Caulim comercial Chemtex Corporation	nd	43,12	46,07	0,97	nd	nd	(KUMAR, <i>et al.</i> , 2013).
CAL comercial	nd	46,50	41,20	1,17	8,85	3,32	(ARAÚJO, 2016)
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O comercial	80	nd	nd	nd	nd	nd	(COSTA, 2024)

nd: não determinado

O caulim *in natura* coletado na BR-174, próximo à ponte sobre o Igarapé Cabeça Branca apresenta razão molar dentro da faixa típica para caulins de alta pureza encontrada na natureza, com Si/Al entre 1,0 e 2,0 (ADAMIS, 2005), o que demonstra que o material coletado na BR-174 possui composição comparável à de jazidas de referência internacional.

Maruok *et al.* (2023) caracterizaram caulim coletado no mesmo afloramento, identificando teor de SiO₂ inferior e Al₂O₃ superior ao caulim coletado, resultando na razão molar Si/Al de 1,09, consideravelmente inferior ao caulim *in natura* coletado. Essa diferença pode decorrer de fatores que divergem da metodologia aplicada neste trabalho, tais como o ponto exato e a profundidade de coleta, bem como o tipo de peneiramento, o que reflete diretamente na razão Si/Al.

O caulim é comumente encontrado na natureza com diferentes teores de Si/Al, sendo essa uma de suas principais características mineralógicas. Amostras *in natura* de caulim coletadas em Assam e Meghalaya, no nordeste da Índia, foram analisadas por FRX e

consideradas de alta qualidade, apresentando razão Si/Al próximos aos do caulim coletado (SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010). Os autores concluíram que o material apresentava alta pureza com base nessas especificações. Outra amostra de caulim comercial, obtida da Chemtex Corporation, foi analisada, resultando em razão molar Si/Al e percentuais em massa próximos ao caulim coletado, evidenciando sua qualidade (KUMAR et al., 2013).

Após o tratamento do caulim *in natura* e a obtenção da amostra CAL por peneiramento em malha de 150 mesh e lavagem com HCl 5% (v/v), bem como da amostra MCAL, obtida por tratamento térmico a 650 °C, constatou-se, em ambas, que o teor de SiO₂ diminuiu e o teor de Al₂O₃ aumentou (Tabela 11). Essa diminuição no teor de SiO₂ decorre da separação mecânica dos cristais de quartzo maiores que 150 mesh durante o peneiramento, alterando a relação entre os constituintes do caulim, assim como observado anteriormente por Maruok et al. (2023), que relataram comportamento semelhante após o peneiramento e tratamento térmico do caulim *in natura*, com redução do teor de SiO₂ e Al₂O₃ proporcional ao que foi constatado para o caulim peneirado aqui.

Os teores do caulim tratado termicamente também foram comparados aos do caulim comercial relatados por Araújo (2016), o qual apresentava concentrações elementares e razão Si/Al de 1,17, portanto, próximas às da amostra MCAL. Dewi et al. (2018) utilizaram FRX na caracterização de caulim adquirido comercialmente em Medan, Indonésia, peneirado em malha de 130 mesh, encontrando teores de 46,66% de SiO₂, 39,63% de Al₂O₃, 0,55% de Fe₂O₃ e 1,02% de outros óxidos metálicos, novamente próximos aos da amostra MCAL. Dessa forma, constata-se que o peneiramento e o tratamento térmico contribuem para o enriquecimento da fração de óxidos de alumínio, aproximando a razão Si/Al e favorecendo a formação de fase amorfa, fornecendo características fundamentais para a geração de sítios ácidos na superfície dos aluminosilicatos (FAQIR et al., 2019; KUMAR et al., 2013).

2.3.2 Caracterização estrutural das matérias-primas

Para caracterização da morfologia superficial dos materiais utilizados, foram preparadas micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 10.000x, que são mostradas na Figura 14.

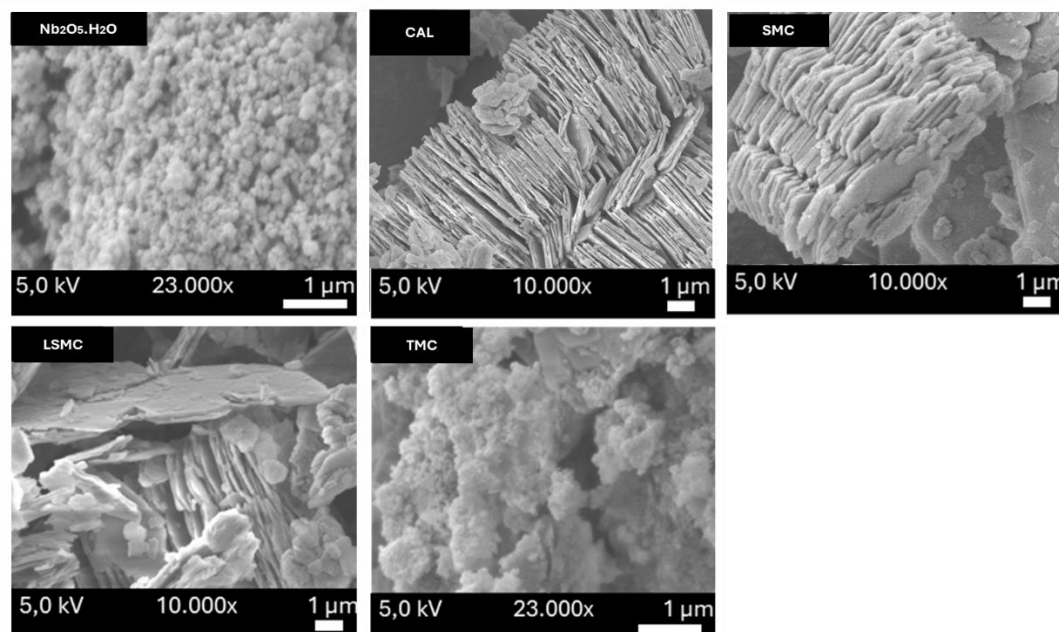


Figura 14. Micrografias de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, CAL peneirado, SMC, LMC e TMC. Condições: revestimento de platina $\sim 15 \text{ nm}$, corrente de 5,0 kV, ampliações de 10.000x e 23.000x.

Em CAL (Figura 14), constata-se que a caulinita encontrada no caulim *in natura* consiste em partículas formadas por aglomerados com empilhamento do tipo *booklet* de cristais lamelares pseudo-hexagonais, sendo essa a característica mais marcante da caulinita (HILDEBRANDO et al., 2014). Esses aglomerados apresentam tamanhos variados, podendo atingir até $10 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento, e acumulam entre 10 e 50 cristais lamelares por aglomerado (DEWI et al., 2018). Esse caráter lamelar permite a formação de mesoporos, possibilitando maior área de contato para as fases ativas.

A Tabela 12 mostra os valores de área superficial estimada, que devem ser interpretados de forma comparativa, uma vez que foram obtidos por adsorção/dessorção de N_2 , pela metodologia BET monoponto, método adequado para avaliação de tendências estruturais, mas limitado para determinação absoluta em materiais heterogêneos (LOWELL; SHIELDS, 2010).

Tabela 12. Área superficial estimada para as matérias-primas e catalisadores. (BET monoponto).

Amostra	Célula (g)	Célula+amostra a+H ₂ O (g)	Célula+amostra (g)	H ₂ O (g)	Amostra seca (g)	Valor de BET (m ² .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅ .H ₂ O	11,39	11,46	11,46	0,003	0,06	210,08
Nb ₂ O ₅ .H ₂ O 450 °C	11,39	11,46	11,46	0,007	0,06	90,18
CAL	9,94	9,97	9,97	0,001	0,03	25,21
MCNb20	12,96	13,00	12,99	0,001	0,03	32,28
MCNb40	12,96	13,00	13,00	0,005	0,03	32,81
SMCNb20	9,95	10,00	10,00	0,001	0,04	30,90
SMCNb 40	9,95	10,00	10,00	0,001	0,04	31,33
LMCNb20	9,94	10,00	9,95	0,04	0,008	41,38
LMCNb 40	12,95	13,16	13,01	0,15	0,05	49,41
TMCNb20	12,95	13,03	12,97	0,00	0,02	155,71
TMCNb 40	13,02	13,35	13,09	0,25	0,079	168,26

O empilhamento irregular das partículas de caulinita sugere a presença de cristais de quartzo entre as camadas, sendo essa a principal impureza encontrada no caulim, o que também foi observado por Dewi et al. (2018). O aspecto irregular observado na morfologia dos cristais de caulinita apresentou área superficial estimada de 25,21 m².g⁻¹ (Tabela 12), que pode estar impregnada com impurezas orgânicas ou outras substâncias (SOUZA JUNIOR et al., 2007).

Para SMC (metacaulim sulfatado 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄), observa-se que o tratamento térmico de CAL a 650 °C por 3 h, originando o precursor MCAL, não provocou alterações significativas na morfologia superficial, visto que os empilhamentos lamelares ainda podem ser observados por MEV, sem grandes alterações aparentes, em concordância com o relatado por Souza Junior et al. (2007), que obtiveram área superficial de 32 m².g⁻¹ aplicando tratamento semelhante. Esse comportamento também se reflete na estimativa da área superficial dos catalisadores SMCNb produzidos com esse material, em torno de 30 m².g⁻¹ (Tabela 12). Entretanto, a desidroxilação do caulim, que ocorre aproximadamente entre 450 e 650 °C, altera significativamente a fase cristalina, conferindo ao material características amorfas, como observado nos difratogramas de MCAL (Figura 15) (BOMBAZARO e BERNARDIN, 2022). A estrutura amorfa do metacaulim apresenta superfície altamente reativa, podendo formar compósitos por meio de novas ligações químicas e atuar como suporte para fases ativas de óxido de nióbio, com sítios ácidos de Brønsted de alta atividade catalítica (SOUZA; RÊGO, 2020).

Para LMCNb, obtido pela lixiviação de MCAL com H_2SO_4 4 mol·L⁻¹ a 90 °C por 3 h, segundo metodologia adaptada de Nascimento et al. (2011), verifica-se que as partículas de metacaulinita estão mais desagregadas do que na amostra SMC. Esse tratamento possibilitou incremento na tendência da área superficial do caulim, resultando em catalisadores LMCNb com área superficial de até 49,41 m²·g⁻¹ (Tabela 12), o que pode influenciar positivamente a aplicação catalítica. Em tratamento semelhante, Nascimento et al. (2011) elevaram a área superficial de caulins de 24 m²·g⁻¹ para 341 m²·g⁻¹.

Para os materiais TMC (Metacaulim Tratado com NaOH e sulfatado) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, observados na Figura 14 com magnificação de 23.000×, nota-se que apresentam aspecto amorfo e tamanho de partículas inferior a 1 µm. O tratamento cáustico realizado no caulim causou a desagregação completa da estrutura lamelar do MCAL, convertendo-o em sílica amorfa que, posteriormente, foi neutralizada e lavada. Após a lavagem, obteve-se material com aspecto esponjoso e maior capacidade de dispersar o óxido de nióbio, favorecendo as interações e formando catalisadores com área superficial estimada de até 168,26 m²·g⁻¹. Metodologia semelhante foi aplicada por Shu et al. (2016) em caulim, constatando-se a formação de precursores de zeólita que, após tratamento ácido, perderam NaOH e parte do alumínio (Al), provavelmente via neutralização e lixiviação, originando partículas irregulares com área superficial de 656,8 m²·g⁻¹.

Quanto ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Eblagon et al. (2020) relataram tratamentos em diferentes temperaturas, nos quais a área superficial do estado amorfo (366 m²·g⁻¹) reduziu-se com a formação da fase cristalina T-Nb₂O₅ (27 m²·g⁻¹) após tratamento térmico a 550 °C. Tendência semelhante foi observada no $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tratado termicamente a 450 °C por 3 h, que apresentou redução da área superficial estimada de 210,08 m²·g⁻¹ para 90,18 m²·g⁻¹ (Tabela 12). Entretanto, a formação da fase cristalina T-Nb₂O₅ é acompanhada pela geração de sítios ácidos de Brønsted fortes e resistentes em fase aquosa, devido à interação entre moléculas de água e espécies Nb⁵⁺ expostas (EBLAGON et al., 2020). Esses sítios são particularmente relevantes para a etapa de isomerização da glicose e formação de frutose (CARRAHER; FLEITMAN; TESSONNIER, 2015).

A partir da análise dos difratogramas (Figura 15) das matérias-primas e materiais precursores, é possível identificar diferenças expressivas entre as estruturas cristalinas de CAL e o caráter amorfo de SMC, LMC, TMC e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

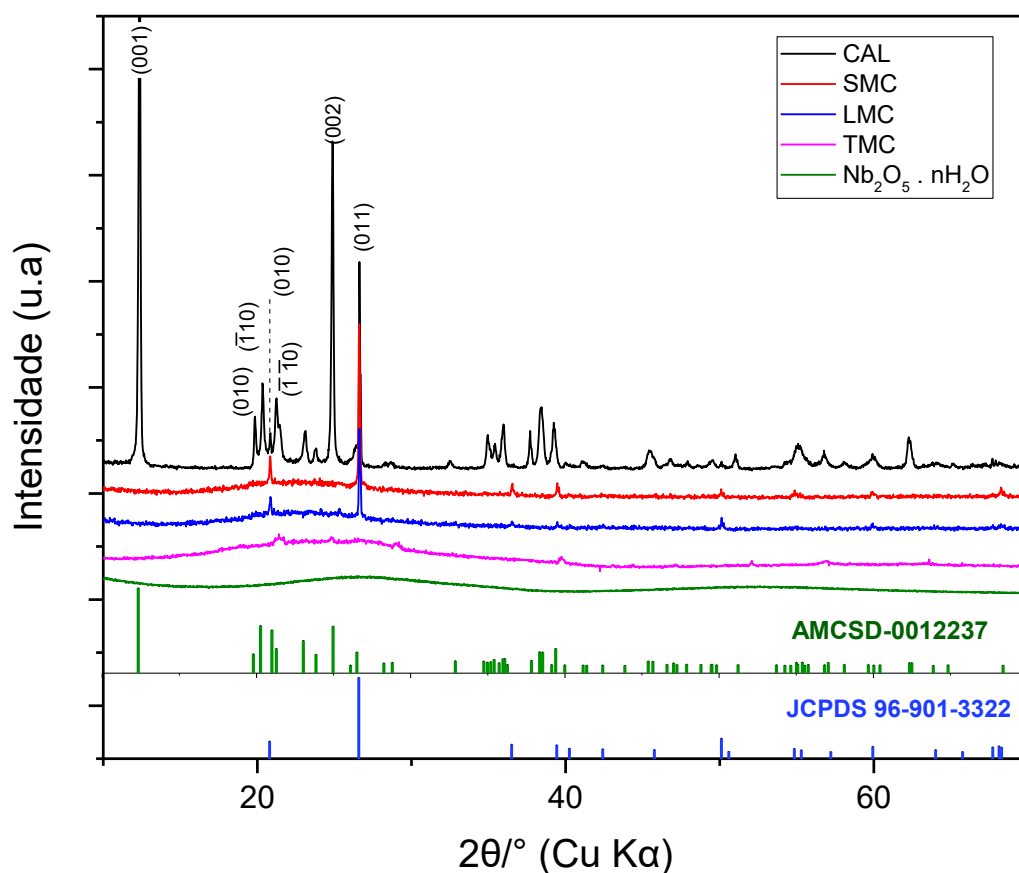


Figura 15. Difratogramas de caulinita (CAL), suportes de caulim produzidos (SMC, LMC e TMC) e da fonte de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Condições: anodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$), intervalo 2θ entre 10° e 80° , corrente de 30 mA, tensão de 45 kV, e tamanho do passo de $0,02^\circ$.

No difratograma de CAL, pode-se observar padrão difratométrico típico da caulinita (AMCSD-0012237). O mesmo padrão, referenciado com o respectivo código, foi relatado anteriormente durante refinamento de Rietveld em baixa temperatura ($1,5 \text{ K}$) para caulinita coletada na cidade de Keokuk, Iowa, EUA (BISH, 1993). A caulinita, principal mineral presente no caulim, pode compor até 88% do material quando refinado em peneira de 150 mesh (WILSON et al., 1998).

O difratograma exibiu dois picos mais intensos em $12,4^\circ$ e $24,9^\circ$ (2θ), correspondentes aos planos cristalinos (001) e (002), respectivamente, além de picos menos intensos em $19,8^\circ$, $20,3^\circ$ e $21,2^\circ$ (2θ), referentes aos planos (010), ($\bar{1}\bar{1}0$) e ($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$), respectivamente (BISH, 1993), confirmando a estrutura cristalina ordenada da caulinita.

Segundo Kumar e Lingfa (2020), o pico em $24,9^\circ$ está associado ao tamanho máximo de cristalito da caulinita, que apresenta estrutura cristalina triclinica.

O metacaulim produzido pelo tratamento térmico do caulim a 650°C por 3 h resultou na desidroxilação da caulinita e em sua amorfização (BISH, 1993), demonstrando que o objetivo da calcinação foi alcançado, isto é, a transformação da caulinita em metacaulinita. No difratograma de MCAL, os picos mais intensos da caulinita desaparecem, evidenciando a perda da estrutura cristalina. Os picos bem definidos dão lugar a um amplo halo entre $20\text{--}30^\circ$ (2θ), característico de materiais amorfos (UEKAWA et al., 2003).

Ainda no difratograma de MCAL, bem como em LMC e TMC, observam-se picos residuais que não pertencem à fase cristalina da caulinita, indicando a presença de outra fase cristalina estável ao tratamento térmico. Os picos em $20,8^\circ$ e $26,6^\circ$ (2θ) são atribuídos aos planos (100) e (101) do quartzo hexagonal (JCPDS 96-901-3322), fase comumente encontrada como impureza em caulins e descrita na Formação Alter do Chão, próxima à região de coleta (ROULET et al., 1998), corroborando os altos teores de SiO_2 observados em CAL por FRX (Tabela 11). Outros trabalhos relataram quartzo hexagonal associado ao referido padrão em frações de caulim do Egito (HAMED et al., 2024) e da Alemanha (DILL, 2016).

No difratograma de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ observam-se dois halos de larga amplitude, um próximo a 25° e outro próximo a 55° (2θ), normalmente atribuídos ao óxido de nióbio hidratado (PDF 27-1003) (STURT et al., 2019). A ampla largura dos picos de difração do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ decorre das diminutas dimensões dos cristalitos. Essa largura diminui e a intensidade aumenta com a progressiva desidratação, formando novas ligações e promovendo o crescimento dos cristais de óxido de nióbio (RODRIGUES e DA SILVA, 2010). Por essa razão, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é considerado material polimórfico, apresentando diferentes estruturas cristalinas conforme o tratamento térmico aplicado, podendo ainda formar ligações com outros compostos durante o processo de cristalização (NICO et al., 2016).

A propriedade polimórfica do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possibilita a preparação de compósitos para diferentes aplicações. Um compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MgH}$ /nanotubos de carbono foi preparado via impregnação úmida em tolueno para armazenamento rápido e estável de hidrogênio (KAJIWARA et al., 2022). Em outro estudo, foi desenvolvido filme compósito $\text{MgO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para aplicação como revestimento anticorrosivo em superfícies expostas à água do mar (LIU et al., 2023). No campo da cinética eletroquímica, compósito $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi produzido e aplicado como catalisador na reação de evolução de hidrogênio em solução de cloreto de sódio (NaCl)

(YSEA et al., 2023). Assim, pode-se inferir que o processamento do óxido de nióbio com os suportes catalíticos derivados de caulim pode resultar em catalisadores com propriedades ácidas promissoras para conversão de biomassa em produtos de valor agregado.

Embora análise por DRX traga informações importantes sobre a organização estrutural e as fases cristalinas presentes nas amostras, essa técnica apresenta limitações na identificação de interações químicas superficiais entre os materiais. Desta forma, a utilização de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) se faz necessária para investigar a presença dos grupos sulfatos nos suportes catalíticos.

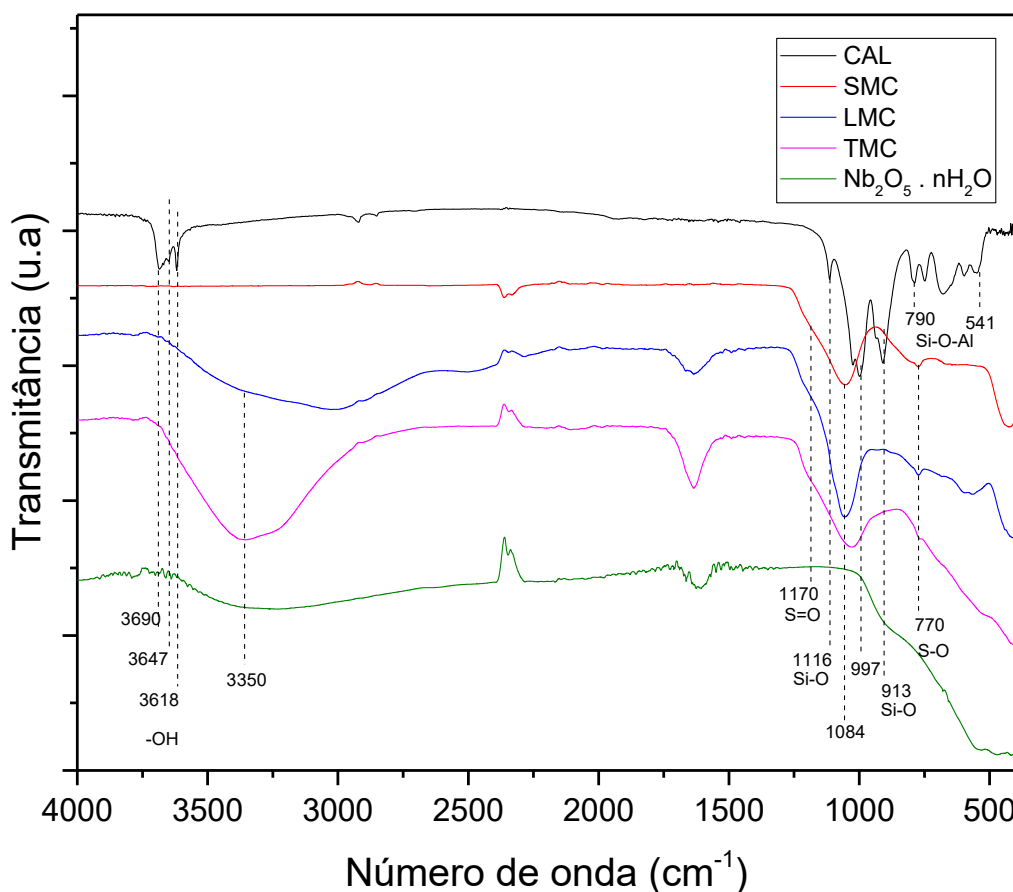


Figura 16. Espectros de FTIR para caulim *in natura* (CAL), suportes de caulim produzidos (SMC, LMC e TMC) e nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

O espectro de FTIR da amostra CAL (Figura 16) apresenta bandas características do caulim em 3690, 3647 e 3618 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$).

A banda próxima a 3690 cm^{-1} corresponde a alongamento simétrico em fase, enquanto a banda em 3647 cm^{-1} está associada a alongamentos fora de fase dos grupos --OH . A banda em 3618 cm^{-1} é atribuída aos grupos --OH localizados entre as folhas tetraédricas e octaédricas da estrutura da caulinita (AYODELE et al., 2013). O desaparecimento dessas bandas nas amostras SMC, LMC e TMC revela que o aquecimento a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h foi suficiente para promover a desordem estrutural, convertendo o caulim em metacaulim, fato também confirmado por DRX com a perda do caráter cristalino (AYODELE et al., 2013).

Outras bandas tipicamente presentes nos caulins são observadas em 1116, 997 e 913 cm^{-1} , referentes às deformações angulares das ligações Si--O , bem como as bandas em 790 e 541 cm^{-1} , atribuídas às deformações angulares de Si--O--Al e Al--O (AYODELE et al., 2013), respectivamente. Em temperaturas elevadas, as ligações Si--O , expressas nas bandas 1116, 997 e 913 cm^{-1} em CAL, colapsam formando sílica amorfa, originando uma única banda em 1084 cm^{-1} (AYODELE et al., 2013).

As amostras LMC, TMC e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentam uma banda intensa e larga na região de $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, atribuída às vibrações de estiramento O--H , e uma banda próxima a 1628 cm^{-1} , relacionada às vibrações de flexão O--H , indicando a presença de moléculas de água coordenada (RODRIGUES e DA SILVA, 2010). A banda localizada em 770 cm^{-1} é associada aos alongamentos S--O , enquanto a banda em 1170 cm^{-1} corresponde aos alongamentos assimétricos de S=O , evidenciando a presença de grupos sulfato nas amostras SMC, LMC e TMC (ALABA et al., 2017).

Assim, verifica-se que os suportes catalíticos apresentam estrutura adequada para receber a fase ativa de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, além de possuírem grupos sulfato ancorados que contribuem para o balanceamento do caráter ácido com sítios ácidos de Lewis, enquanto a fase $\text{T--Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ proporciona sítios ácidos de Brønsted.

2.3.3 Caracterização estrutural dos catalisadores

A fim de avaliar a morfologia superficial dos catalisadores produzidos, são apresentadas na Figura 17 micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com magnificação de $10.000\times$ para MCNb, SMCNb e LMCNb, e $23.000\times$ para TMCNb.

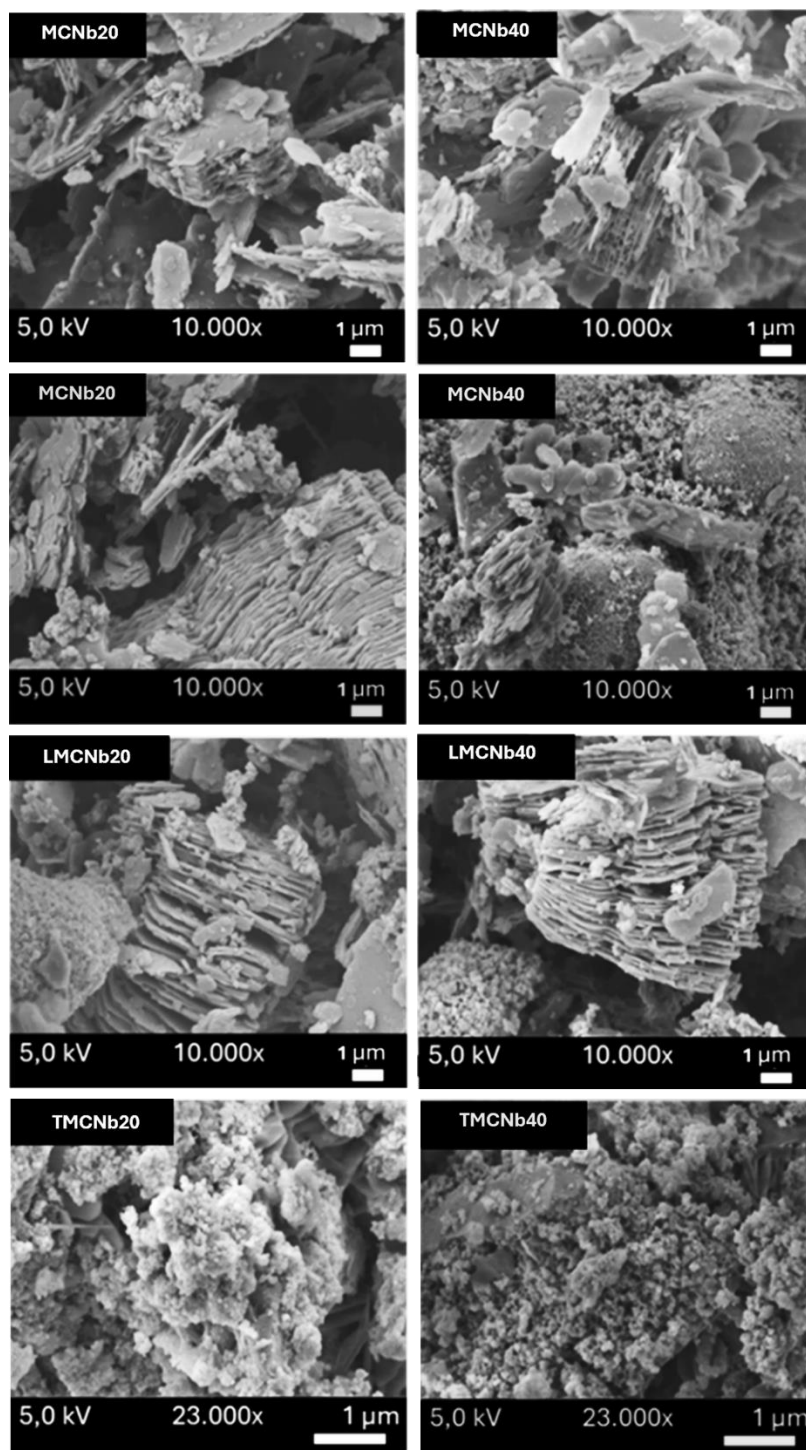


Figura 17. Micrografias de dos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 40% (m/m) de Nb. Condições: revestimento de platina ~15 nm, corrente de 5,0 kV, magnificações de 10.000x e 23.000x.

Ao analisar os catalisadores MCNb, SMCNb e LMCNb com 20 e 40% (m/m) de Nb, observa-se que as estruturas lamelares da caulinita, da metacaulinita e da metacaulinita tratada com solução de H_2SO_4 4 mol L^{-1} permanecem preservadas após a maceração para

impregnação úmida com $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o subsequente tratamento térmico a 450 °C. Nota-se, ainda, que as partículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ estão bem dispersas no suporte, permitindo a atividade dos sítios ácidos de Lewis próximos ao suporte sulfatado e, possivelmente, a formação de compósitos Nb–O–Si.

O tratamento aplicado à LMCNb provocou um aumento aparente do espaçamento interplanar dos cristais de metacaulinita, com mesoporos de até 1 μm , o que pode favorecer o aumento da área superficial e, conseqüentemente, o contato entre o caulim, as partículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e os carboidratos. A interação entre o Nb e o caulim foi posteriormente evidenciada pelas bandas de FTIR em 952–953 cm^{-1} . Fenômeno semelhante na difusão de partículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi observado em compósitos de xerogel de carbono com óxido de nióbio, relatado por Eblagon et al. (2023), mostrando comportamento análogo ao dos catalisadores MCNb, SMCNb e LMCNb.

Conforme verificado nas micrografias das matérias-primas (Figura 14), o tratamento aplicado para a obtenção de TMC resultou na amorfização completa do metacaulim, comprovada por DRX (Figura 15). Por isso, a diferenciação entre metacaulinita e partículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ torna-se impossível por microscopia eletrônica de varredura (Figura 17).

Dessa forma, as maiores diferenças estruturais nos catalisadores preparados podem ser observadas por difração de raios X (Figura 18).

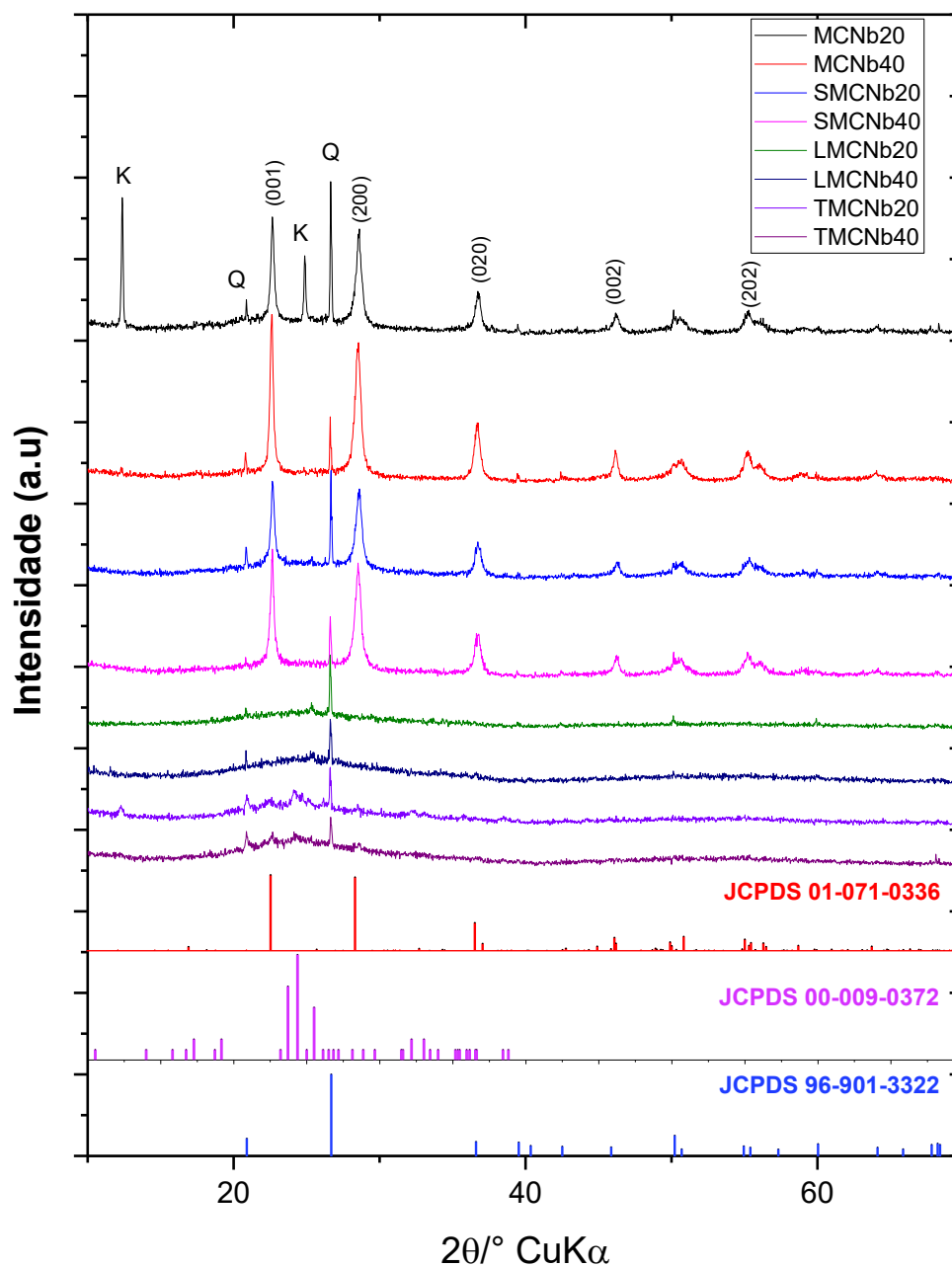


Figura 18. Difratomogramas de Raio X dos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 e 40% de Nb (m/m). Condições: anodo de cobre (CuKα: $\lambda = 0,154184$ nm), intervalo 2θ entre 10 e 70°, corrente de 30 mA, tensão de 45 kV, e tamanho do passo de 0,02°.

Nas análises de DRX, as amostras MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb apresentam um halo amplo entre aproximadamente 20° e 30° (2θ) e dois picos residuais em 20,8° e 26,6° (2θ), atribuídos ao quartzo hexagonal da Formação Alter do Chão, impureza comum em caulins

coletados nessa região (ROULET et al., 1998). Em CNb 20%, também foram observados dois picos residuais de caulinita em 12,3° e 24,8° (2 θ), consistindo em restos de caulim não amorfizado.

De acordo com Caixeta et al. (2016a), os halos observados nos catalisadores surgem a partir da difração da fase amorfa da metacaulinita, que atua como suporte para Nb₂O₅. Em trabalho relacionado, Caixeta et al. (2016b) prepararam compósitos de xerogéis de Si com nióbio, utilizando Nb₂O₅ 99% como precursor, e observaram comportamento semelhante, com halo da fase amorfa de silício entre aproximadamente 15° e 40° (2 θ). Embora os halos amorfos nos catalisadores produzidos neste trabalho sejam ligeiramente mais estreitos, indicando menor grau de amorfização, a presença do caráter amorfo valida a formação dessas estruturas e, consequentemente, o método de síntese utilizado.

A indexação do padrão de difração JCPDS 01-071-0336 indica a formação da fase T ortorrômbica de Nb₂O₅ nos catalisadores CNb e SMCNb, sobre o fundo amorfo da caulinita previamente descrita. Essa fase T surge a partir da desidratação química, que resulta na redução dos sítios ácidos de Brønsted e desencadeia o desenvolvimento de estruturas Nb–O–Nb responsáveis pela formação condensada de octaedros (NbO₆) altamente distorcidos, compartilhando vértices com estruturas bipiramidais de base pentagonal assimétrica. Como consequência, o sistema apresenta superfícies com Nb⁵⁺ subcoordenados, eletronicamente deficientes, com vacâncias de oxigênio e forte caráter ácido (CHEN et al., 2023).

Caixeta et al. (2016a) prepararam compósitos xerogéis de SiO₂–Nb₂O₅ em diferentes temperaturas, utilizando tetraetil ortossilicato como precursor de sílica e Nb₂O₅ 99,9%. Os autores constataram que o óxido de nióbio dissolvido em HCl, combinado com a solução gel de sílica, permaneceu amorfo até 700 °C, iniciando a cristalização da fase T ortorrômbica (JCPDS 01-071-0336) apenas a 900 °C. A modificação para a fase M monoclinica (JCPDS 00-009-0372) ocorreu a 1100 °C, formando uma mistura das duas fases.

No presente trabalho, observa-se que em CNb e SMCNb a fase T ortorrômbica cristaliza já a 450 °C, com intensidade do pico aumentando conforme a concentração de Nb₂O₅·nH₂O. Destaca-se que, nos procedimentos de Caixeta et al. (2016a), ambas as fontes de Si e Nb estavam em solução, conferindo maior grau de interação entre o óxido de nióbio formado e o suporte de Si. Consequentemente, essa interação é mais intensa do que aquela entre Nb₂O₅ e a metacaulinita formada durante a produção de CNb e SMCNb neste trabalho. Essa maior interação Si/Nb favorece a formação de ligações Si–O–Nb, dificultando a mobilidade do

Nb para cristalizar nas fases T e M em temperaturas mais baixas (KO e WEISSMAN, 1990). O mesmo efeito é observado na cristalização de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ puro, que forma fase T de “baixa temperatura” próxima a 500 °C devido às maiores interações Nb–O–Nb (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Na Figura 18, os difratogramas de Raio X catalisadores LMCNb e TMCNb exibem perfis de difração com halo amorfo mais evidente, indicando baixa cristalização do Nb e maior grau de interação entre as fases amorfas da metacaulinita e do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Observa-se também o início da cristalização das fases T e M de Nb_2O_5 , conforme os cartões JCPDS 01-071-0336 e JCPDS 00-009-0372. A fase M monoclinica é metaestável e surge pela transição da fase amorfa para fase T, induzida por tratamento térmico ou químico, e é influenciada pelo grau de hidratação e desordem do material (DING et al., 2021). Esta fase apresenta estrutura altamente assimétrica e distorcida, com ampla faixa de comprimentos de ligações Nb–O, propícia para a formação de alta densidade de pares de Lewis (ácido-base) espacialmente separados por vacâncias de oxigênio (CHEN et al., 2023).

Em LMCNb e TMCNb, a formação da fase M foi favorecida pelo efeito de confinamento das partículas de Nb_2O_5 por camadas de Si, que interrompem as interações Nb–O–Nb e promovem ligações Nb–O–Si, reduzindo a mobilidade do Nb. Fenômeno semelhante foi relatado por Ding et al. (2021) na síntese de materiais anódicos via transição entre as fases T e M a 1100 °C.

Caixeta et al. (2016b) também verificaram que, em compósitos de $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$, o aumento da concentração de Nb_2O_5 favorece a formação da fase T devido à intensificação das interações Nb–O–Nb, estabilizando os cristalitos, corroborando Ko e Weissman (1990). Assim, os tratamentos mais intensos realizados em LMCNb e TMCNb reduziram as interações Nb–O–Nb, permitindo maior interação entre $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e metacaulinita tratada, favorecendo a formação de ligações Si–O–Nb e dificultando a cristalização da fase T a 450 °C.

Para investigar a presença de estruturas Si–O–Nb, foram realizadas análises de FTIR-ATR, visando identificar bandas indicativas dessas ligações químicas na superfície dos catalisadores. O espectro de FTIR revelou uma banda em 953 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico Si–O–Nb (Figura 19). Na literatura, Ye Wang et al. (2024) reportaram banda próxima a 930 cm^{-1} para ligação Si–O–Nb em compósitos cerâmicos $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2/\text{SiC}$. Caixeta et al. (2016b) detectaram banda em 950 cm^{-1} em nanocompósitos de $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , e Aquino et al. (2014) observaram banda similar em nanocristais de

Nb₂O₅ suportados em sílica. Os catalisadores TMCNb 20 e 40% (m/m) exibem banda em 953 cm⁻¹, confirmando a formação do composto Nb–O–Si, com pequeno deslocamento devido a variações do ambiente químico. Esses resultados indicam que o Nb₂O₅ foi ancorado parcialmente ao suporte de caulim, sendo considerado catalisador potencialmente tandem ou composto.

O espectro de FTIR (Figura 19) também revela a presença de grupos sulfatos, com banda fraca e estreita em 772 cm⁻¹ nos catalisadores SMCNb, LMCNb e mais intensa em TMCNb, atribuída ao estiramento das ligações S–O. Outra banda, observada como ombro em 1165 cm⁻¹, apresenta maior intensidade em LMCNb e TMCNb, sendo atribuída a estiramentos assimétricos de S=O, confirmando a presença de grupos sulfatos. Bandas semelhantes foram detectadas em 796 e 1170 cm⁻¹ em silicatos de zeólita FAU (ALABA et al., 2017), corroborando a incorporação desses grupos ao suporte de caulim.

Outras bandas mais intensas na região entre 500 e 1400 cm⁻¹ são normalmente associadas aos modos vibracionais do SiO₂, como a banda larga e mais intensa em 1053 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico do oxigênio ao longo do eixo Si–O–Si. Essa banda mais intensa também foi observada em 1104 cm⁻¹ no FTIR do composto de SiO₂–Nb₂O₅ (CAIXETA et al., 2016b).

A caracterização da acidez superficial dos catalisadores é essencial, pois influencia diretamente o rendimento e a seletividade no processo de desidratação de açúcares. Para compreender o mecanismo de ação dos catalisadores sólidos produzidos, foram realizadas análises a fim de obter informações sobre a presença e a natureza dos sítios ácidos localizados em sua superfície.

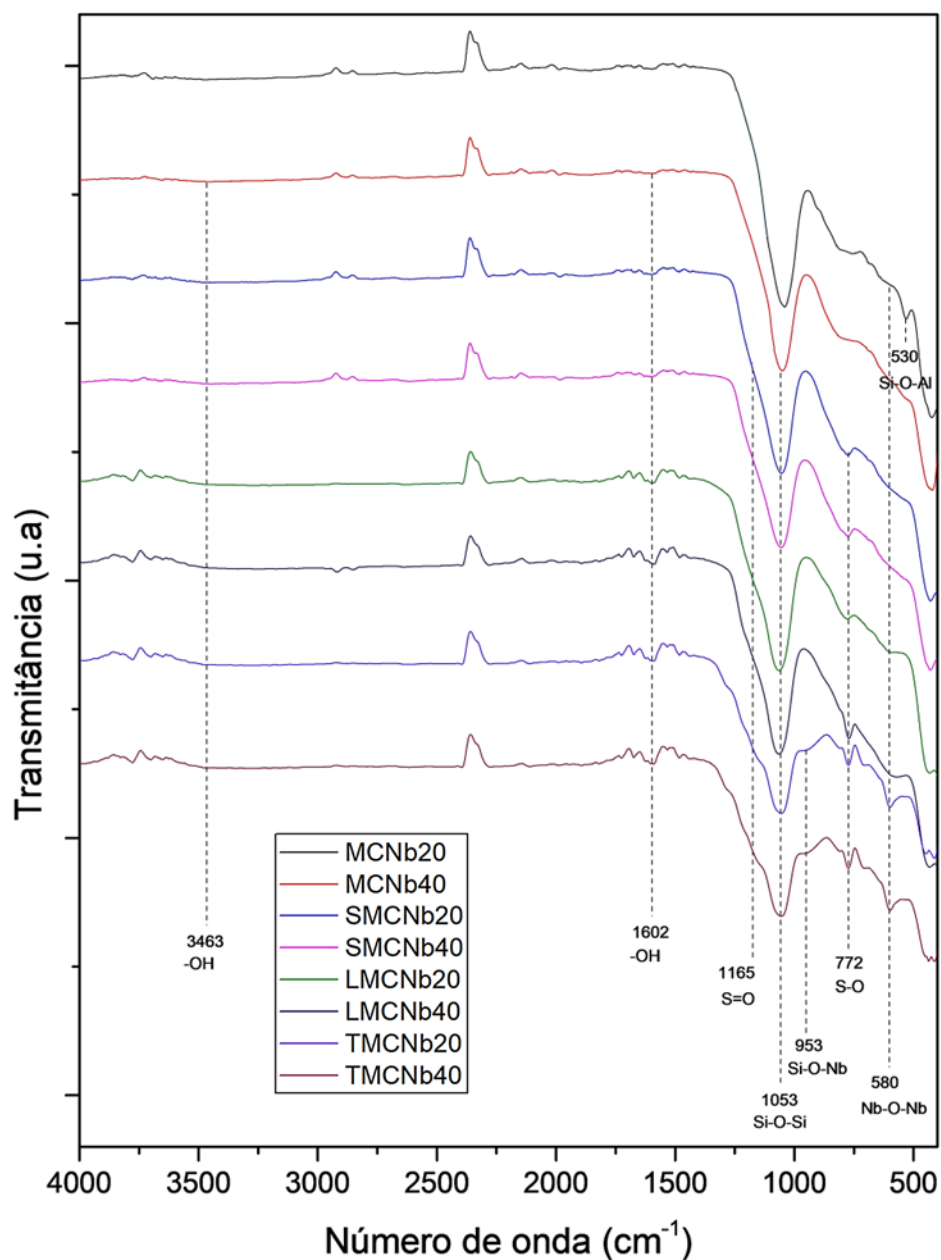


Figura 19. Espectros de FTIR para os catalisadores MCNb 20 e 40%, SMCNb 20 e 40%, LMCNb 20 e 40%, TMCNb 20 e 40%. Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

Para isso, utilizou-se uma molécula sonda de caráter básico, como a piridina, associada à técnica de FTIR, o que possibilitou a obtenção de resultados comparáveis aos

descritos na literatura para a diferenciação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis (ZAKI et al., 2001) (Figura 20).

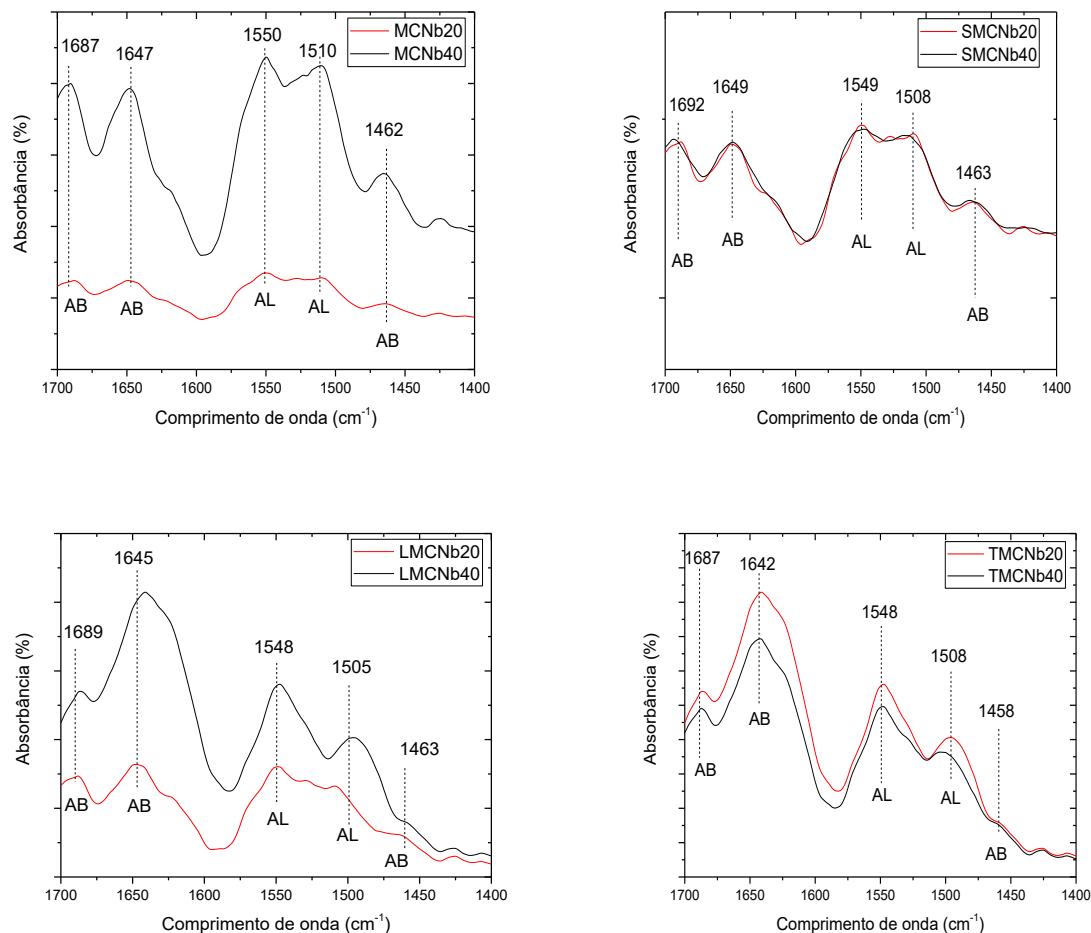


Figura 20. Espectros de FTIR para os catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb a 20 e 40% de Nb, submetidos ao teste de adsorção de piridina. Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

Observa-se na Figura 20 que todos os catalisadores apresentaram bandas próximas àquelas tipicamente associadas a sítios ácidos de Brønsted e de Lewis relatadas na literatura (Tabela 13).

Os catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb, testados com molécula sonda de piridina, exibem bandas bem definidas nas faixas entre 1649–1642 cm^{-1} (v8a) e 1510–1505 cm^{-1} (v8b), referentes, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétricos C–C e C–N do anel aromático da piridina. Observam-se também deformações assimétricas do anel aromático na faixa entre 1462–1458 cm^{-1} (v19b) (BROWN, 2025). Essas bandas surgem a

partir da interação dos pares de elétrons livres do nitrogênio com os centros subcoordenados de Nb^{5+} presentes na superfície do óxido de nióbio tratado termicamente (CHEN et al., 2023). Dessa forma, a quantificação dessas interações permite calcular a quantidade de sítios ativos de Lewis disponíveis para reação.

Tabela 13. Bandas de FTIR tipicamente associadas às interações de piridina com sítios ácidos de Brønsted (AB) e Lewis (AL).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Modo vibracional	Sítio ácido	REF
1444 – 1450	modo ν_{19b} **	AL	(PADOVAN et al, 2022; CHEN et al, 2023; MARTINS et al, 2025)
1600 – 1633	modo ν_{8a} ***	AL	(MARTINS et al, 2025; KALBANDE et al, 2025)
1535–1575	Íon piridínio	AB	(WANG et al, 2025)
1485–1525	Brønsted e Lewis	AL+AB	(KALBANDE et al, 2025)
1640–1648	Deformação de grupos hidroxila superficiais (Nb-OH)	AB	(KALBANDE et al, 2025)
1574	(ν_{8b})****	AL	(MARTINS et al, 2025)
1488	(ν_{19a})*	AL	

* ν_{19a} deformações simétricas;

** ν_{19b} deformações assimétricas;

*** ν_{8a} estiramentos simétricos;

**** ν_{8b} estiramentos assimétricos

De forma semelhante, as bandas observadas nas faixas entre 1550–1548 e 1510–1505 cm^{-1} trazem informações sobre a presença de íons piridínio, que correspondem à piridina protonada por um centro ácido de Brønsted, com estiramento da ligação N–H (WANG et al., 2025). Vale ressaltar que a faixa entre 1485–1525 cm^{-1} pode conter informações tanto de sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis (KALBANDE et al., 2025) e, por esse motivo, utilizaram-se as faixas entre 1550–1548 cm^{-1} para calcular AB e 1649–1642 cm^{-1} para o cálculo de AL (Tabela 14).

A Tabela 14 revela que a tendência da densidade dos sítios ácidos é fortemente influenciada pela quantidade de Nb utilizada e pelo tratamento atribuído ao suporte de metacaulim. Os catalisadores CNb e SMCNb apresentaram as menores concentrações estimadas de piridina coordenada aos sítios de Brønsted (0,17–0,44 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) e de Lewis (0,12–0,18 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), o que pode ser atribuído ao menor grau de interação entre o nióbio e a estrutura lamelar do caulim menos desordenada. Por outro lado, observa-se um salto considerável na

quantidade de piridina coordenada para as amostras LMCNb e TMCNb, com o catalisador TMCNb 40 atingindo os maiores valores para sítios ácidos de Brønsted ($1,51 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) e de Lewis ($0,97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tabela 14. Densidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis presentes nos catalisadores MCNb, SMCNb, LMCNb e TMCNb.

Catalisadores	Concentração estimada de sítios ácidos de Brønsted em 1490 cm^{-1} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Concentração estimada de sítios ácidos de Lewis em 1640 cm^{-1} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Acidez total obtido por titulação ($\text{mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$)
MCNb 20	0,17	0,12	0,46
MCNb 40	0,22	0,14	0,49
SMCNb 20	0,41	0,15	0,92
SMCNb 40	0,44	0,18	0,80
LMCNb 20	1,02	0,66	1,85
LMCNb 40	1,17	0,85	1,92
TMCNb 20	1,13	0,98	2,53
TMCNb 40	1,51	0,97	2,49

O aumento considerável na densidade de piridina coordenada observado para as amostras LMCNb e TMCNb reflete uma sinergia entre o acréscimo da carga de nióbio e as modificações estruturais profundas no suporte de metacaulim. Pesquisas anteriores com materiais semelhantes indicam que a eficiência de catalisadores baseados em nióbio depende não apenas da quantidade de sítios ácidos disponíveis na superfície dos catalisadores, mas também de sua acessibilidade e natureza eletrônica, o que se reflete na força de seus sítios ácidos. Esses fatores são potencializados pela formação das fases metaestáveis de Nb_2O_5 em fase M citadas anteriormente (DING et al., 2021; CHEN et al., 2023).

Entre os efeitos da fase M de Nb_2O_5 observados por meio da caracterização por DRX nos catalisadores LMCNb e TMCNb, destaca-se o grau de distorção dos octaedros de nióbio, que provoca a alteração da estrutura das bandas. Uma vez que desvios maiores que 180° no ângulo Nb–O–Nb causam a redução da energia do gap entre a banda de valência e a banda de condução, refletindo no aumento da acidez de Lewis na superfície dos catalisadores (WANG et al., 2023). Wang e colaboradores (2023) observaram efeito semelhante da influência do ângulo das ligações Nb–O–Nb sobre a energia de gap em poliniobatos de sódio e potássio, confirmando sua correlação com a acidez de Lewis.

Outro fator que contribui para o melhor desempenho de LMCNb e TMCNb é a presença de quantidades maiores de piridina coordenada aos sítios ácidos de Brønsted (1,17 e 1,51 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Esses sítios ácidos são provenientes das hidroxilas remanescentes no óxido de nióbio (Nb–OH) e da sulfatação executada na matriz de metacaulim (MC–O–SO₃–H), que eventualmente também ocorreu com o nióbio (Nb–O–SO₃–H) durante a impregnação úmida (HIRUNSIT et al., 2018). A sulfatação direta do pentóxido de nióbio pode formar superácidos com elevada razão AB/AL (2,0). A superacidez nesses catalisadores provém da formação de ácidos de Brønsted adjacentes aos ácidos de Lewis, formando um ambiente químico polarizado favorável à ativação das carbonilas presentes em C1 da aldeído-*D*-glicose e C2 da ceto-*D*-frutose (STURT et al., 2019).

Os catalisadores TMCNb também apresentaram tendência a maiores áreas superficiais do que os demais, devido aos tratamentos mais severos aplicados à matriz de metacaulim. Esses tratamentos buscaram promover sua desestruturação lamelar, permitindo maior superfície de contato para ancoragem de grupos sulfato e melhor interação com o Nb₂O₅.

A determinação de acidez por FTIR-piridina identifica sítios capazes de coordenar moléculas, que, por sua vez, estão localizados na superfície de contato com o cristal do ATR. Por outro lado, a titulação em meio líquido acessa grupos Nb–OH e SO₃H localizados em regiões mesoporosas e internas do catalisador que, embora menos detectáveis por FTIR-ATR, participam de forma ativa nos processos catalíticos em meio aquoso (CHEN et al., 2023).

A acidez total determinada por titulação ácido–base mostra um aumento progressivo da quantidade de sítios ácidos por unidade de massa após os tratamentos da matriz de metacaulim. Esse comportamento corrobora as tendências observadas por meio de FTIR quanto à quantidade de piridina coordenada aos sítios ácidos de Brønsted. Vale ressaltar que a titulação não fornece distinção entre sítios de Brønsted e Lewis nem suas forças, mas sim uma medida global da acidez. Contudo, os valores obtidos são adequados para comparação relativa entre amostras preparadas sob matrizes diferentes e condições semelhantes, visando apontar métodos mais eficazes para a preparação de catalisadores (JANOŠ et al., 2008).

Os resultados de caracterização físico-química expostos acima demonstram que os tratamentos aplicados à matriz de metacaulim promovem alterações efetivas nas propriedades superficiais dos materiais, com destaque para o aumento da acidez total e a distribuição dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, conforme verificado por titulação ácido–base e FTIR com piridina. Essas modificações são relevantes na etapa de aplicação dos catalisadores em reações

ácido-catalisadas, nas quais a densidade e a acessibilidade dos sítios ácidos exercem papel fundamental na conversão e na seletividade dos produtos formados.

Apesar dos resultados obtidos, somente a caracterização não é suficiente para estimar o impacto funcional dessas propriedades na promoção de reações químicas complexas, sendo necessária a avaliação do desempenho catalítico em um sistema controlado. Para isso, foi adotada a glicose como substrato modelo, por representar uma unidade estrutural fundamental da fração polissacarídica da biomassa lignocelulósica e permitir a investigação sistemática das etapas de desidratação e reidratação envolvidas na formação de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico.

Dessa forma, inicialmente foram conduzidos ensaios de hidrólise de glicose via catálise homogênea empregando H_2SO_4 , com o objetivo de estabelecer um referencial superior de rendimento e identificar as melhores condições termodinâmicas para a formação dos produtos de interesse. Esses resultados servem como referência para a avaliação posterior dos catalisadores heterogêneos desenvolvidos, permitindo correlacionar as propriedades ácido-superficiais previamente caracterizadas com o desempenho catalítico observado.

2.3.4 Hidrólise de glicose via catálise homogênea aplicando H_2SO_4

As condições termodinâmicas desempenham um papel fundamental no entendimento dos processos químicos. Compreender a influência do tempo, da temperatura e da acidez de uma reação permite alcançar os melhores rendimentos dos produtos de interesse. Sob essa ótica, os ensaios realizados a fim de promover a hidrólise de um reagente PA comercial de glicose, aplicando H_2SO_4 como catalisador homogêneo, tiveram o objetivo de alcançar o teto de rendimento nas melhores condições possíveis para a obtenção de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico.

A Figura 21 apresenta os ensaios de cinética de reação a 160, 180 e 200 °C. No teste a 160 °C (Figura 21a), é possível verificar um pico inicial de 5-HMF em torno de 9% com 1 h de reação no regime mais brando, seguido do consumo rápido desse intermediário. Simultaneamente, verifica-se a evolução progressiva de ácido fórmico e ácido levulínico, com aumento significativo entre 1 e 2 h de reação, de 1,4 para 6,3% e de 1,5 para 7,4%, respectivamente. Entretanto, ao executar a reação até 3 h, observa-se que a evolução dos produtos perde velocidade, aumentando menos de 1% em ambos os casos. Esse comportamento

se repete nos três regimes de temperatura, ficando evidente que, para essas condições, o tempo ótimo é de 2 h de reação.

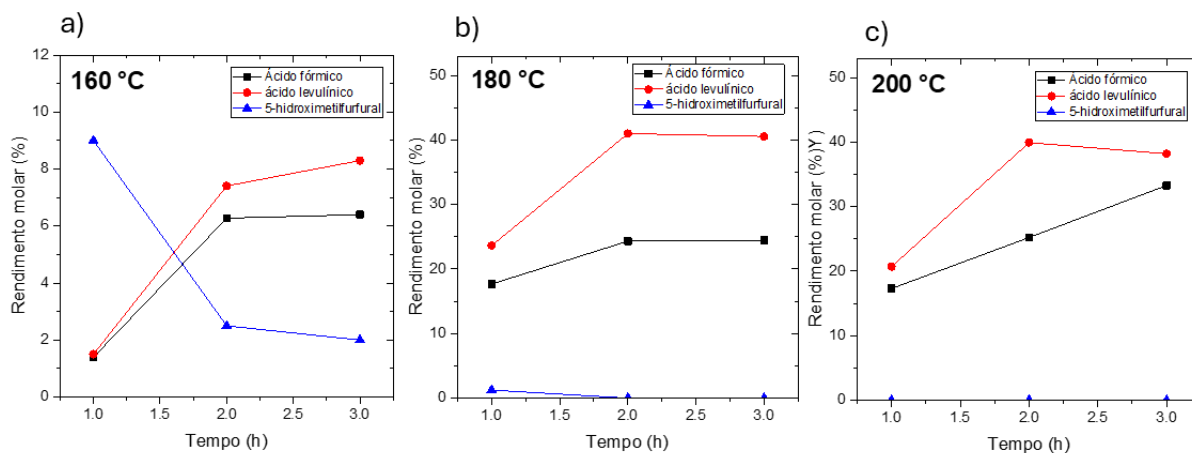


Figura 21. Ensaios cinéticos para obtenção de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico a temperaturas de a) 160 °C; b) 180 °C; e c) 200 °C. Condições fixas de reação: H_2SO_4 1 mol L^{-1} , 0,5g de glicose, agitação magnética de 250 rpm.

O ensaio a 180 °C também mostra que o rendimento de ácido levulínico aumentou significativamente de 7,4 para 41%, indicando que sua formação ocorre de maneira mais eficiente em temperaturas mais elevadas (Figura 21b). O controle da temperatura está diretamente relacionado à taxa de colisões entre reagentes PA e produtos, que buscam alcançar o equilíbrio do sistema. Lau e colaboradores (2021) obtiveram um aumento de 1 para 8% na conversão de glicose em ácido levulínico com a elevação da temperatura de 110 para 150 °C, em uma reação de 50 min catalisada por H_2SO_4 0,25 mol L^{-1} , e concluíram que o aumento da temperatura favorece a autoionização da água, tornando os íons hidrônio menos solvatados e, portanto, mais disponíveis para promover a catálise, aumentando assim o rendimento.

Ao elevar a temperatura da reação de 180 para 200 °C (Figura 21c), verificou-se que o rendimento de ácido levulínico não foi tão proeminente em comparação com a variação de 160 para 180 °C. O aumento da temperatura eleva a taxa de colisões entre os sítios ácidos, a água autoionizada, o substrato e os produtos formados, acarretando reações secundárias e consequente degradação. Esse efeito reduz o rendimento dos produtos, aproximando-o de sua taxa de formação (LAU et al., 2021).

Em uma pesquisa sobre a conversão de glicose em ácido levulínico em reator de fluxo turbulento, ao elevar o tempo de reação de 50 para 200 minutos, Lau e colaboradores

(2021) verificaram o aumento na conversão da glicose de 12,6 para 68,9%, utilizando H_2SO_4 como catalisador sob a temperatura de 150 °C. Os autores também notaram que a formação de 5-HMF reduziu com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque a formação de ácido levulínico é uma etapa posterior à reidratação do 5-HMF, gerando também ácido fórmico (BADGUJAR et al., 2019). Esse fato é corroborado pela diminuição no teor de 5-HMF de 2,5% para zero ao elevar a temperatura de 160 para 180 °C, com 2 h de reação.

Por meio da análise do comportamento da superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo de reação e da temperatura, observa-se tendência de redução do rendimento em aproximadamente 2 h e 200 °C, corroborando os dados apresentados anteriormente nos ensaios cinéticos. Dessa forma, considerou-se que a melhor condição para obtenção de ácido levulínico foi 180 °C por 2 h de reação (Figura 22).

Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura.

$$\text{AL Y\%MOLAR} = -4.7625 + 0.0465 \cdot x + 0.4378 \cdot y - 0.0001 \cdot x^2 - 0.0019 \cdot x \cdot y - 0.0127 \cdot y^2$$

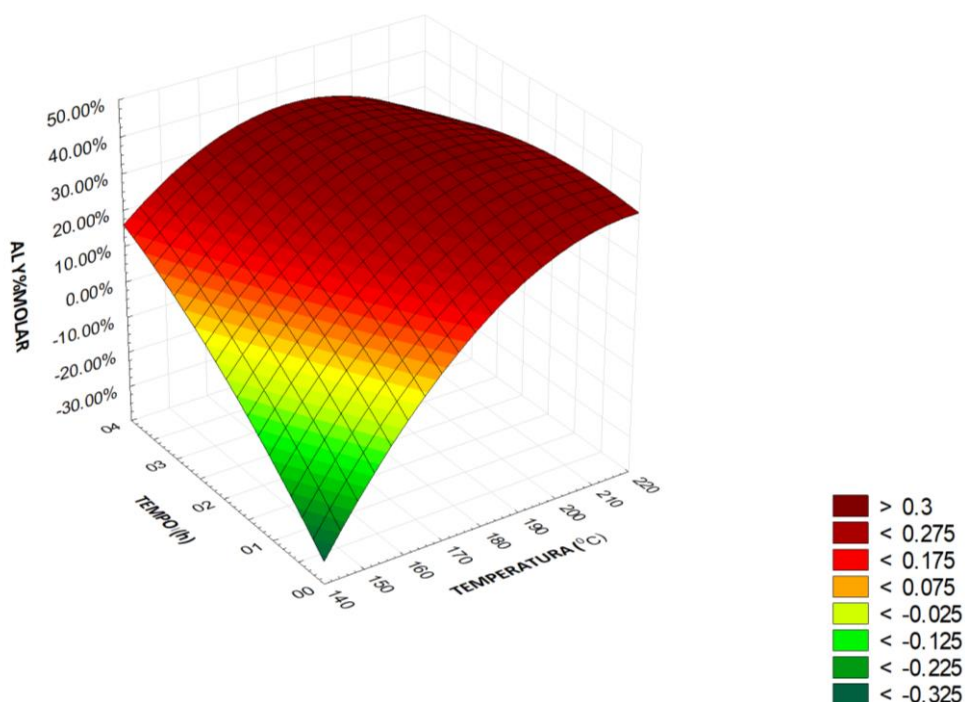


Figura 22. Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura ao aplicar catalise homogênea com H_2SO_4 .

Ao variar as concentrações de catalisador entre 0,5 e 1,0 mol L^{-1} (Figura 23) aplicando a temperatura e tempo estabelecido via superfície de resposta, constata-se que o

rendimento de ácido levulínico, inicialmente de 15%, valor considerado baixo em comparação com os demais obtidos no mesmo experimento, aumenta para 44% em 1,0 mol L⁻¹. Ao dobrar a concentração do catalisador de 1,0 para 2,0 mol L⁻¹, observa-se que o rendimento de ácido levulínico reduz ligeiramente para 41%, indicando que um meio excessivamente ácido favorece a degradação do ácido levulínico e a formação de huminas, as quais são provenientes de reações laterais de polimerização (EBLAGON et al., 2020).

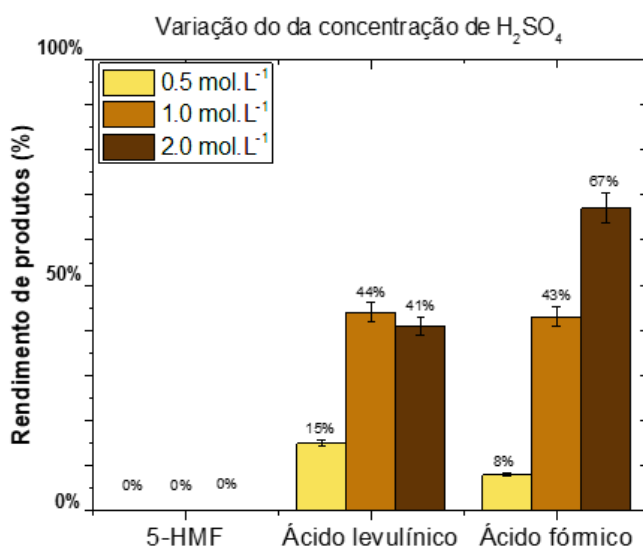


Figura 23. Ensaios para obtenção dos melhores rendimentos de 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico e por meio da variação do tempo de hidrólise homogênea de glicose. Condições fixas de reação: 0,5 g de glicose, 180 °C 2 h.

Além disso, a reação também resultou em maior rendimento de ácido fórmico, que chega a 67%, indicando que essas condições podem ter contribuído para promover melhores rendimentos de ácido levulínico. Entretanto, também houve maiores taxas de reações laterais e formação de huminas, conforme relatado por Lau e colaboradores (2021).

Efeito semelhante causado pelo excesso de acidez também foi observado por Wang e colaboradores (2022), nos quais o ácido levulínico obtido a partir da frutose alcançou rendimento máximo de 98% em meio com acidez inferior a 0,3 mmol H⁺, reduzindo para 85% quando a carga de catalisador elevou a acidez para 0,35 mmol H⁺. Os autores concluíram que condições mais severas de temperatura podem levar à formação de polímeros insolúveis e

huminas, corroborando o observado para a reação com concentração de H_2SO_4 de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Dessa forma, a concentração ótima de H_2SO_4 foi considerada $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Portanto, tendo em vista os resultados obtidos para as variáveis tempo, temperatura e carga de catalisador (concentração de H_2SO_4), constata-se que as melhores condições de reação para obtenção de ácido levulínico a partir da glicose comercial, nos experimentos propostos, foram: 2 h, 180°C e H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma das companhias pioneiras na conversão de biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor relata, na patente US10.618.864B2, de 14 de abril de 2020, utiliza catalisadores (H_2SO_4 , HCl , HBr ou HI) em concentrações muito superiores ao que usamos neste trabalho (até 80% (m/m)), além de altas temperaturas (até 280°C) e tempos de reação (até 40 h), tendo rendimento molar de ácido levulínico de 65% a partir da glicose e de até 90% a partir da frutose. Porém, a extração dos produtos fica condicionada ao uso de solventes orgânicos, como DMF, DMSO e cicloexano, que encarecem o processo, além de possuírem natureza altamente tóxica e potencial poluidor ao meio ambiente (MULLEN et al., 2020).

Um rendimento teórico de ácido levulínico obtido a partir da glicose de 64% é relatado por Santos e colaboradores (2021). Experimentalmente, reações para obtenção de ácido levulínico a partir da glicose, utilizando como catalisador solução de H_2SO_4 a $2,0$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, renderam 26% no experimento realizado por Szabolcs e colaboradores (2013) e 42%, conforme relatado por Rackemann e colaboradores (2014), corroborando os resultados obtidos nos ensaios com catalisador homogêneo para otimização das condições de hidrólise.

2.3.5 Hidrólise de glicose via catálise heterogênea com $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Uma séria desvantagem dos processos de produção comercial de moléculas plataforma químicas derivadas de biomassa é o uso de catalisadores homogêneos, que está intrinsecamente associado a um balanço energético ineficiente, decorrente da necessidade de separação do catalisador da fase homogênea ou da remoção de subprodutos formados por tratamentos de neutralização, tais como sais inorgânicos (GUPTA et al., 2017).

A possibilidade de simplificar etapas dos processos industriais, como a extração dos produtos das biorrefinarias, representa uma grande oportunidade de melhoria do caráter ambiental na indústria da química verde. Para isso, diversos catalisadores heterogêneos têm

sido investigados para a conversão de carboidratos em 5-HMF e ácido levulínico e os resultados podem ser observados na Figura 24.

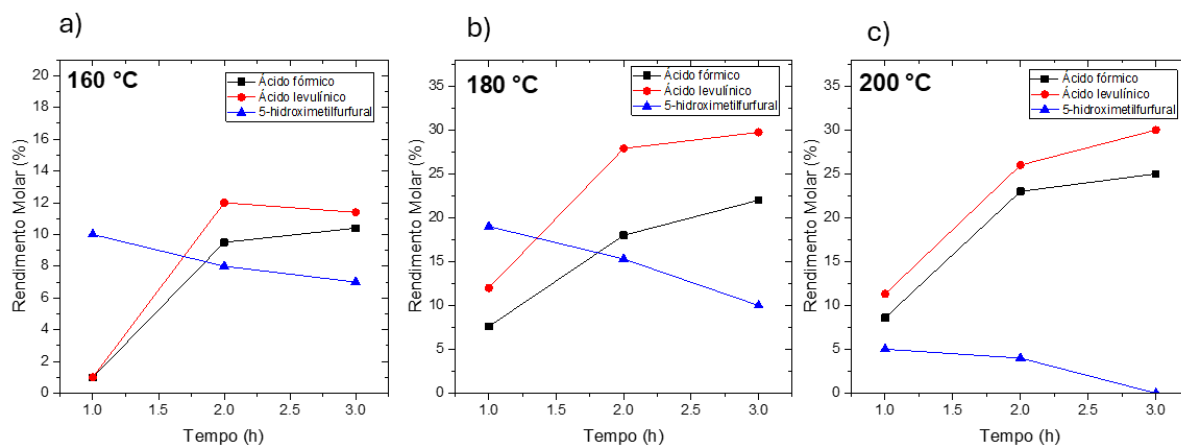


Figura 24. Ensaios cinéticos para obtenção de ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF em a) 160 °C, b) 180 °C e c) 200 °C. Condições fixas de reação: 0,5 g de Nb₂O₅, 0,5g de glicose, agitação magnética de 250 rpm.

Ao analisar a cinética de conversão de glicose na presença de Nb₂O₅ (Figura 24), é possível verificar a forte influência da temperatura na velocidade de reação e na formação de ácido levulínico e 5-HMF. O Nb₂O₅ é amplamente reconhecido por apresentar grande quantidade de sítios com acidez de Brønsted e de Lewis (TANABE, 1989; NAKAJIMA et al., 2013). Essa característica confere ao Nb₂O₅ a capacidade de hidrolisar diretamente a glicose por meio dos sítios ácidos de Brønsted, bem como de isomerizá-la a frutose por meio dos sítios ácidos de Lewis, facilitando as etapas posteriores e impactando o balanço energético global da reação.

O aumento da temperatura de 160 para 200 °C acelera o processo de forma significativa, o que já é esperado para reações catalíticas que seguem a equação de Arrhenius, indicando que a energia de ativação é o principal fator limitante para a formação dos produtos (FOGLER, 2016). A 160 °C (Figura 24a), o rendimento final de ácido levulínico alcança aproximadamente 11% após 3 h de reação, e o 5-HMF ainda é detectado, indicando que a energia não foi suficiente para converter esse intermediário em sua totalidade. O aumento da temperatura para 180 °C e, posteriormente, para 200 °C eleva o rendimento para 29 e 30%, respectivamente, após 3 h de reação, demonstrando forte indício de que a formação de ácido levulínico é favorecida pela elevação da temperatura.

Nota-se também que, a 200 °C, o rendimento de ácido levulínico atinge 26% em 2 h de reação, enquanto, no mesmo período, a 180 °C, o rendimento é próximo de 28%. O fato do rendimento de ácido levulínico não aumentar de forma significativa de 180 para 200 °C é um indicativo da ocorrência de reações secundárias indesejáveis, que promovem a degradação do ácido levulínico em huminas ou outros subprodutos. Dessa forma, verifica-se que, embora o Nb₂O₅ seja um catalisador promissor na conversão de glicose em ácido levulínico, seu uso em temperaturas elevadas e tempos prolongados direciona a reação para a formação de subprodutos poliméricos (RAMOS et al., 2019).

Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura

$$AL\ Y\%MOLAR = 0.1014 - 0.003 * x + 0.0157 * y + 1.4669E-5 * x * x + 0.0004 * x * y - 0.0106 * y * y$$

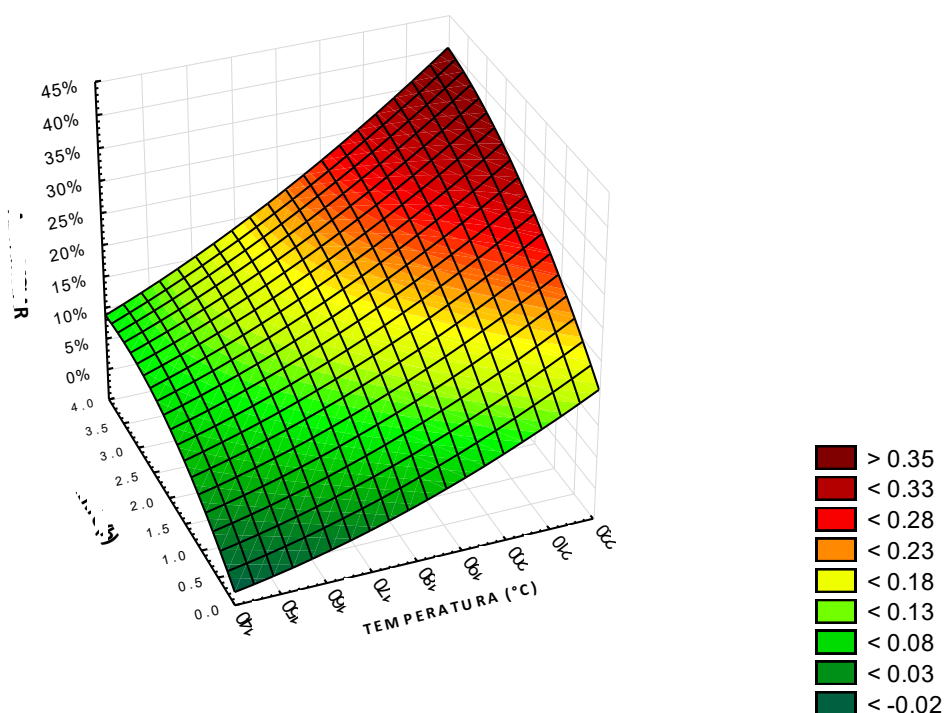


Figura 25. Superfície de resposta para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura para catalise heterogênea com Nb₂O₅.

A superfície de resposta elaborada para o rendimento de ácido levulínico em função do tempo e da temperatura (Figura 25) indica que o ponto central das variáveis está próximo do ponto ótimo para o rendimento máximo, visto que o aumento para 3 h e 200 °C causa ligeiro declínio no rendimento, decorrente da possível degradação do produto de interesse (FOGLER, 2016). Esse fato corrobora a análise cinética, que aponta 180 °C como a condição de maior

rendimento de ácido levulínico, bem como evidencia que o aumento do rendimento se torna menos proeminente após 2 h de reação.

2.3.1 Hidrólise de glicose via catálise heterogênea catalisadores produzidos a base de caulim e Nb_2O_5

A degradação da glicose até ácido levulínico e ácido fórmico constitui uma série de reações em cadeia que ocorrem simultaneamente. Para que a reação catalítica heterogênea ocorra de maneira eficiente do início ao fim, é necessária a ação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, responsáveis pela isomerização da glicose em frutose (QIAN, 2012), bem como pelas etapas de desidratação, rearranjos e reidratação que conduzem à formação de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico (BADGUJAR et al., 2019).

A análise sistemática dos diferentes catalisadores produzidos revela o papel específico dos tratamentos e dos componentes que os constituem na formação dos produtos.

2.3.1.1 Atividade isolada do metacaulim e do Nb_2O_5 .

Os ensaios com MC e MCNb revelam a atividade isolada do metacaulim e do Nb_2O_5 presentes nas amostras (Figura 26).

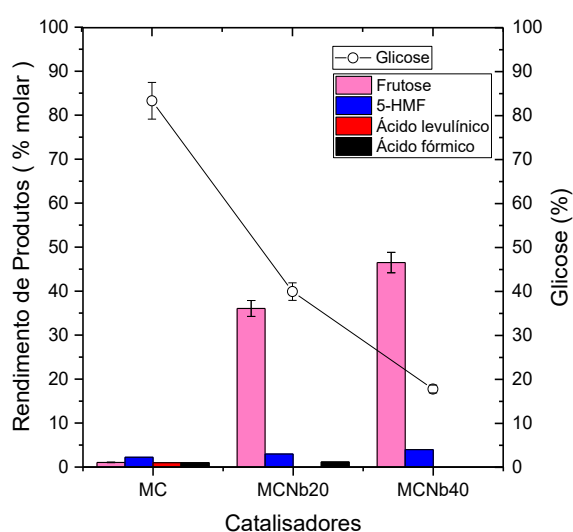


Figura 26. Ensaios comparativos da ação isolada do metacaulim e associação com Nb_2O_5 . Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.

A matriz MC pura apresenta conversão de glicose extremamente baixa, resultando em mais de 80% de glicose residual. Esse resultado, associado ao rendimento molar praticamente inexistente de frutose (1,0%), 5-HMF (2,2%) e ácido levulínico (1,0%), indica que o metacaulim calcinado a 450 °C possui sítios ácidos muito fracos ou em baixa densidade para promover a hidrólise catalítica da glicose (NAKAJIMA et al., 2013).

O estudo da atividade catalítica do caulim modificado tem sido realizado a fim de se obter uma fonte de baixo custo para a produção de catalisadores. Silva (1999) tratou o caulim por meio de lixiviação com soluções de HCl entre 0,1 e 5,0 mol L⁻¹ e por calcinação entre 450 e 900 °C. Em seus resultados, o autor constatou que a lixiviação favoreceu a formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, fundamentais para os processos catalíticos. Verificou-se também que apenas a calcinação do caulim não foi suficiente para produzir uma superfície com reatividade expressiva, devido à baixa área superficial, levando a reações com rendimentos significativos apenas em temperaturas superiores a 200 °C. Entretanto, concluiu-se que o caulim adequadamente tratado é promissor para aplicações como base para novos catalisadores.

A adição de Nb₂O₅ resultou em maior seletividade para frutose, chegando a até 46% com MCNb40, evidenciando que a incorporação de nióbio introduziu sítios ácidos de Lewis, os quais são fundamentais para a isomerização da glicose em frutose, uma etapa crucial para reduzir o balanço energético da reação, resultando em maiores rendimentos (ZHANG et al., 2016).

No sistema MCNb, o baixo rendimento de ácido levulínico e ácido fórmico reforça a evidência da baixa concentração de sítios ácidos de Brønsted, pois, mesmo demandando menor energia de ativação (VAN PUTTEN, 2013), a acidez não é suficiente para desidratar a frutose e formar 5-HMF, tampouco para desidratá-lo até a formação de ácido levulínico. Dessa forma, o sistema MCNb está limitado à formação de frutose, não sendo capaz de promover as etapas subsequentes da reação.

Embora não alcance a formação de 5-HMF e de seus produtos subsequentes, o catalisador MCNb apresenta potencial para a produção de frutose, a qual possui relevância econômica na indústria alimentícia, principalmente na produção de xaropes (GAINO e SILVA, 2014) e adoçantes (SILVA, 2017) de baixo custo, sendo este um potencial produto derivado de resíduos lignocelulósicos amazônicos.

2.3.1.2 Série sulfatada

A acidez de Brønsted induzida pela adição de grupos sulfato, bem como o aumento da área superficial provocado pela lixiviação e pelo tratamento cáustico, mostrou-se promissora para a formação dos produtos de interesse.

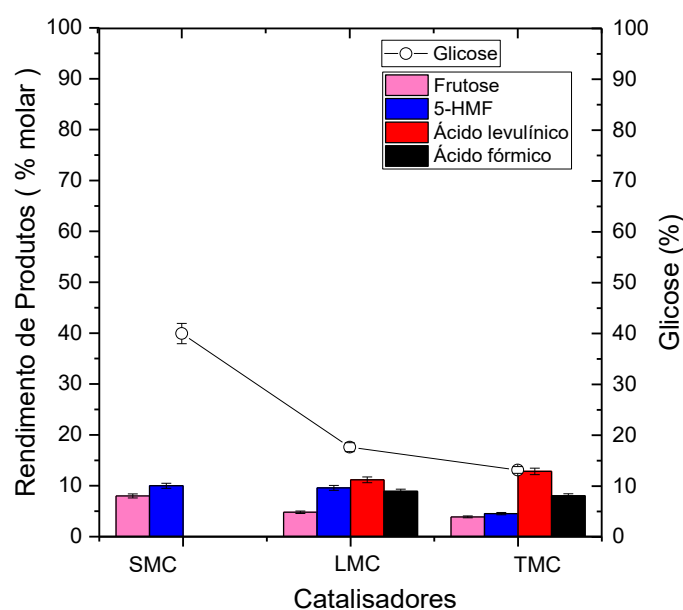


Figura 27. Ensaios comparativos da ação dos diferentes tratamentos executados no suporte catalítico. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.

Foi possível observar, através da na Figura 27, que o tratamento com H_2SO_4 cria sítios ácidos com força suficiente para desidratar a glicose, bem como para promover as etapas consecutivas que levam à formação de ácido levulínico e ácido fórmico a partir do 5-HMF formado. Devido à lixiviação e ao tratamento cáustico em LMC e TMC, houve aumento da área superficial do suporte para até $168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e, conseqüentemente, aumento da densidade de sítios de Brønsted adicionados via grupos sulfato. Esse efeito promoveu a continuidade da reação em cadeia com LMC e TMC, formando ácido levulínico em quantidade considerável para catalisadores heterogêneos, evidenciando que os sítios de Brønsted são determinantes para a formação desse produto (PHAM, 2021).

O suporte catalítico SMC apresentou rendimento de 10% de 5-HMF, que se acumulou, indicando que a acidez de Brønsted induzida pelo tratamento com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de

H₂SO₄ é suficiente apenas para a desidratação da frutose até 5-HMF. Entretanto, a 180 °C, esse sistema não promove interações suficientes para desencadear as etapas de hidratação e rearranjo que levam à formação de ácido levulínico e ácido fórmico. Por esse motivo, observa-se o acúmulo de até 10% de 5-HMF. O 5-HMF, assim como o ácido levulínico, é um importante bloco de construção de base biológica (GALAVERNA; PASTRE, 2017), sendo altamente valorizado na indústria da química verde devido à sua vasta gama de aplicações (VEREVKIN et al., 2009).

Por outro lado, o suporte TMC demonstrou notável eficiência em comparação aos seus semelhantes. Esse sistema resultou na conversão quase total da glicose, com seletividade de 13% para ácido levulínico, sendo o maior valor entre os suportes sem nióbio. Ao submeter o caulim ao tratamento cáustico com neutralização subsequente, a estrutura mineral da caulinita foi alterada, dando origem à sílica amorfa (SiO₂) e ao hidróxido de alumínio [Al(OH)₃], que, por sua vez, apresentou maior área superficial (MADHUSOODANA, 2006). Assim, pode-se atribuir a melhoria na conversão da glicose e no rendimento de ácido levulínico à maior densidade de sítios ácidos de Brønsted alcançada pela modificação estrutural.

2.3.1.3 Série bifuncional (Potencialmente Tandem)

A adição de Nb₂O₅ aos suportes catalíticos SMC, LMC e TMC combina sítios de Lewis aos sítios de Brønsted dos suportes sulfatados. Essa combinação dá origem a catalisadores bifuncionais (tandem), permitindo alcançar maior eficiência catalítica (CHENG et al., 2017) (Figura 28).

Para o sistema SMCNb, mesmo com a adição de sítios ácidos de Lewis por meio do nióbio, não foi observado rendimento de ácido levulínico. Esse efeito corrobora a ineficiência da hidratação do 5-HMF a ácido levulínico, devido à baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted presentes nesse catalisador (< 1 mmol H⁺ g⁻¹). Entretanto, comparando SMC com SMCNb, verifica-se que o aumento no acúmulo de frutose (de 8% para 19%) e de 5-HMF (de 10% para 15%) confirma que a presença de sítios ácidos de Lewis atua potencialmente em tandem, facilitando a isomerização da glicose em frutose e, simultaneamente, favorecendo a formação de 5-HMF pela via da frutose (BADGUJAR et al., 2019).

Eblagon e colaboradores (2023) relatam que a seletividade do Nb₂O₅·nH₂O para 5-HMF aumenta à medida que se reduz a quantidade de sítios ácidos de Brønsted disponíveis em

sua superfície por meio de tratamentos térmicos, o que também diminui a formação de huminas. Assim, a formação acentuada de huminas no meio reacional pode indicar excesso de grupos sulfato aderidos aos catalisadores, o que não foi observado neste ensaio, confirmando a baixa concentração de sítios de Brønsted. Da mesma forma, Nakajima e colaboradores (2011) compararam o percentual de seletividade para 5-HMF em reações catalisadas por H_2SO_4 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, cujos valores foram de 0% e 12,1%, respectivamente, o que levou os autores a concluir que uma quantidade moderada de sítios ácidos de Brønsted pode resultar em seletividade satisfatória para 5-HMF.

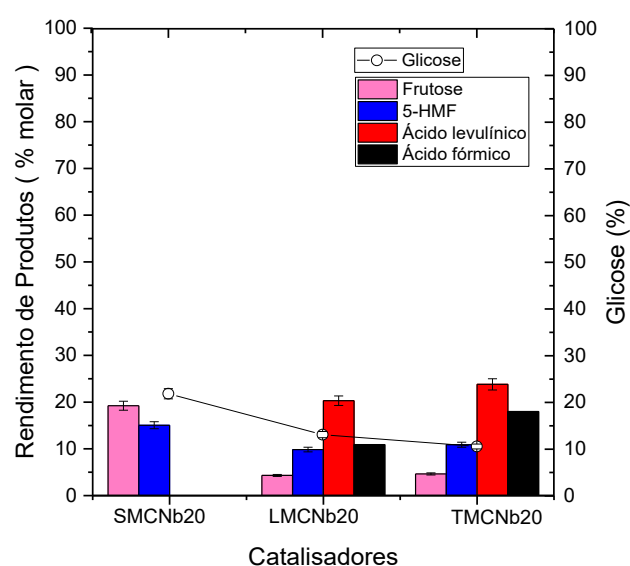


Figura 28. Ensaio comparativos do efeito da presença de nióbio. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.

Para o sistema LMCNb20, obteve-se rendimento de 20% de ácido levulínico e menos de 4% de frutose residual, indicando um ótimo equilíbrio das taxas de reação em comparação com o sistema LMC (11% e 5%, respectivamente). A força ácida do suporte LMC, obtido pelo processo de lixiviação, combinada com a acidez de Lewis do Nb_2O_5 adicionado posteriormente, cria um sistema sinérgico que consome os intermediários entre a glicose e o ácido levulínico, impedindo o acúmulo de frutose e 5-HMF.

Eblagon e colaboradores (2020) trataram termicamente o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a 300 e 550 °C a fim de reduzir a grande quantidade de sítios ácidos de Brønsted presentes nesses materiais. Os autores concluíram que o tratamento a 300 °C desidratou a superfície do catalisador, levando

a uma proporção ideal entre sítios de Brønsted e Lewis, sendo este o principal motivo do aumento do rendimento de 5-HMF de 27% para 37%, decorrente da atividade combinada entre esses sítios ácidos, o que também parece ocorrer nos catalisadores aqui apresentados. Outros compósitos também foram testados para a conversão de glicose. Eblagon e colaboradores (2023) aplicaram compósitos de xerogel de carbono fosforilado e Nb_2O_5 na reação em meio aquoso, a 180 °C por 2 h, alcançando rendimento de 31% de 5-HMF, mostrando que o comportamento se repete na presença de outros materiais com propriedades semelhantes.

O sistema TMCNb foi o responsável por promover o maior rendimento de ácido levulínico entre todos os catalisadores produzidos (23,8%). Além disso, foi observada a menor concentração residual de glicose, indicando que este é o catalisador mais eficiente para a conversão total da glicose e seletividade para ácido levulínico. Esse resultado sugere que o maior rendimento de frutose, impulsionado pela presença de Nb_2O_5 , é consumido rapidamente pelos sítios ácidos presentes em maior densidade. Vale observar que o percentual de ácido fórmico apresenta tendência semelhante à do ácido levulínico, pois o ácido fórmico é coproduto da formação de ácido levulínico (BADGUJAR et al., 2019), o que sugere que sua formação pode ter sido ainda maior, mas parte pode ter sido consumida em reações laterais de polimerização (EBLAGON et al., 2020). Essas implicações indicam que o processo ainda necessita de otimização das condições reacionais.

Nakajima e colaboradores (2011) afirmam que os tetraedros de Nb_2O_5 formados após tratamento térmico originam sítios ácidos de Lewis resistentes à água, devido às características eletrônicas do nióbio. Essas propriedades permitem a conservação das cargas positivas mesmo após a formação de adutos $\text{NbO}_4\text{--H}_2\text{O}$, possibilitando que os sítios ácidos de Lewis formados pelo óxido de nióbio permaneçam ativos em meio aquoso durante a isomerização glicose/frutose. Por outro lado, Eblagon e colaboradores (2020) relatam que reações catalisadas apenas com Nb_2O_5 em sua fase cristalina não apresentam acidez suficiente para gerar bons rendimentos de 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico. Além disso, Nakajima e colaboradores (2011) compararam o percentual de seletividade para ácido levulínico em reações catalisadas isoladamente por H_2SO_4 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que o H_2SO_4 exibiu 56,4% de seletividade para ácido levulínico, indicando que a sulfatação dos catalisadores é uma alternativa eficaz para incrementar a seletividade para o produto desejado, sem recorrer à catálise homogênea.

2.3.1.4 Efeito da carga de Nb₂O₅

A comparação entre as diferentes cargas de Nb₂O₅ também trouxe informações importantes a respeito da atividade potencialmente em tandem dos sítios de Brønsted e Lewis, que puderam ser observadas principalmente por meio da variação no rendimento de ácido levulínico (Figura 29).

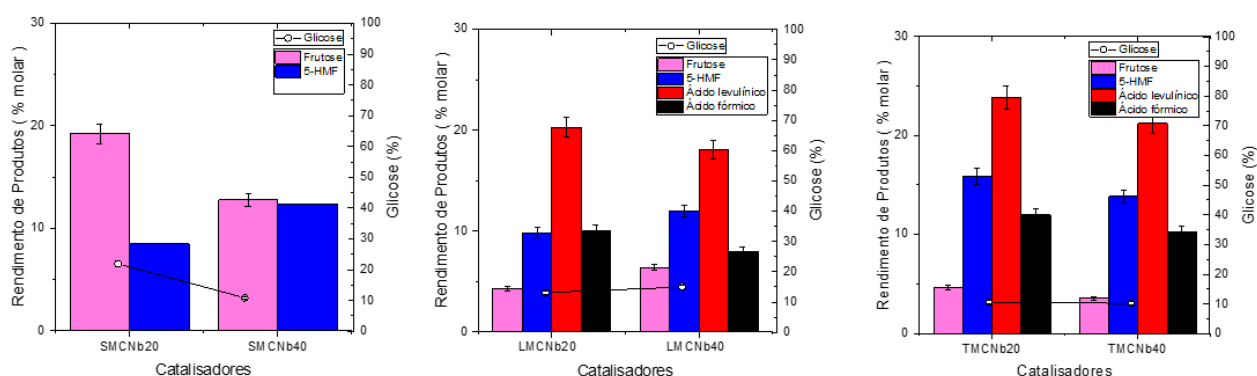


Figura 29. Ensaios comparativos do efeito da carga de nióbio com 20 e 40% (m/m). Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.

Na série SMCNb, verifica-se que a carga de 20% (m/m) resulta em maior rendimento de frutose do que a de 40% (m/m), a qual, por sua vez, apresentou maior seletividade para 5-HMF. Esse efeito está relacionado ao comportamento do Nb₂O₅, que se cristaliza durante o tratamento térmico (NOWAK; ZIOLEK, 1999). O excesso de carga de Nb₂O₅ ocasiona menor dispersão do nióbio devido à formação desses cristais, fato verificado por meio dos difratogramas de raios X, que mostram picos mais proeminentes coincidentes com o padrão de difração da fase ortorrômbica T (JCPDS 01-071-0336).

Em um contexto de carga de Nb₂O₅ semelhante, compostos mesoporosos de carbono com diferentes cargas de nióbio foram testados para a conversão de frutose em fase DMSO, a 120 °C por 2 h, resultando em seletividade de 76,5% para 5-HMF no compósito com maior carga de nióbio, o que diverge dos resultados observados para os catalisadores produzidos neste trabalho (GAO et al., 2014). Entretanto, vale ressaltar que, além do meio reacional ser diferente, o pré-tratamento também foi distinto, pois, nesse estudo, a carga de nióbio foi introduzida a partir de cloreto de nióbio em solução, enquanto, no presente trabalho, a carga partiu de Nb₂O₅ sólido.

Pelos motivos descritos anteriormente, os ensaios das séries LMCNb e TMCNb resultaram em rendimentos de ácido levulínico próximos ou superiores para os catalisadores com carga de 20% de nióbio. Do ponto de vista econômico, a carga de 20% é mais vantajosa, pois reduz os custos de produção dos catalisadores, visto que o Nb_2O_5 é um produto comercial de alto valor (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO – CBMM, 2024), sendo encontrado em mercados internacionais na faixa de US\$ 40.000 a US\$ 50.000 por tonelada, enquanto o caulim pode ser obtido comercialmente a um custo muito inferior, cerca de US\$ 160 por tonelada. Além disso, o caulim pode ser proveniente de rejeitos do beneficiamento mineral e da indústria de papel (MORTAZAVI MOGHADAM, 2025).

2.3.1.5 Comparação com catalisadores comerciais

A análise dos rendimentos de ácido levulínico sob as melhores condições reacionais alcançadas revela as limitações da catálise heterogênea frente à catálise homogênea, bem como a eficácia da aplicação do conceito tandem nos catalisadores à base de caulim e nióbio. Na catálise homogênea, o H_2SO_4 utilizado como referência estabelece o limite máximo de rendimento de ácido levulínico nas condições empregadas. Por outro lado, os catalisadores sólidos evidenciam a influência das limitações difusionais e da natureza dos sítios ácidos presentes em sua superfície (Figura 30).

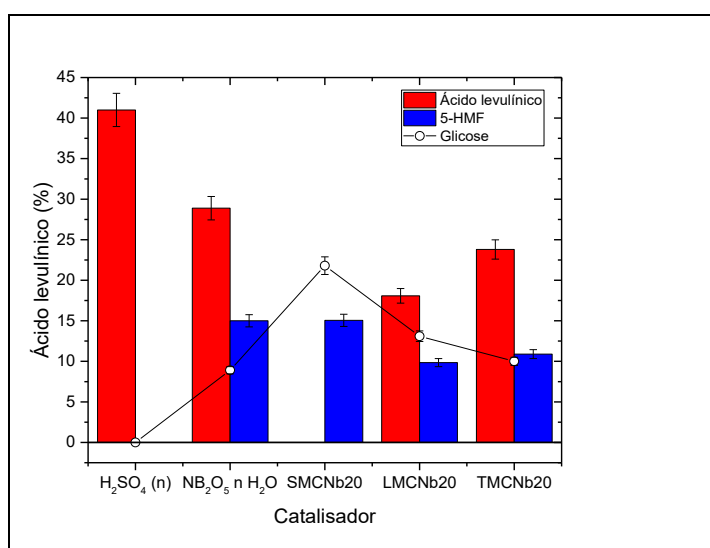


Figura 30. Ensaios comparativos do efeito da carga de nióbio a 20 e 40% (m/m). Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/glicose.

Para o H_2SO_4 , o rendimento de 41% de ácido levulínico, com 0% de glicose e 0% de 5-HMF, mostra que as condições homogêneas promovem a conclusão total da reação. Nesse ensaio, a ausência de 5-HMF indica que o grau de hidratação é altamente eficiente devido à presença de sítios ácidos de Brønsted livres em solução (GIRISUTA, 2006).

Para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizado como catalisador heterogêneo de referência, o ensaio resultou em 29% de ácido levulínico, com um déficit de 12% em relação ao catalisador homogêneo. Essa diferença é atribuída principalmente às limitações difusionais em comparação ao sistema homogêneo, uma vez que as interações dependem majoritariamente do transporte dos reagentes até a superfície ativa do catalisador (FOGLER, 2016). Gupta e colaboradores (2017) afirmam que a formação de produtos de maior valor agregado (5-HMF, ácido fórmico e ácido levulínico) em meio aquoso, a partir da degradação de carboidratos, ocorre pela combinação de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Entre os catalisadores produzidos, o SMCNb apresenta acidez de Brønsted mais fraca, capaz de converter frutose em 5-HMF, mas incapaz de hidratá-lo a ácido levulínico. Comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que contém boa densidade de sítios ácidos de Brønsted combinados com sítios de Lewis, constata-se que o tratamento térmico a 450 °C reduz os sítios ácidos de Brønsted e, conseqüentemente, sua capacidade de converter 5-HMF em ácido levulínico. Por outro lado, a acidez de Brønsted induzida nos catalisadores lixiviados (LMCNb20) e tratados (TMCNb20) apresentou 13% e 10% de glicose residual e rendimentos de ácido levulínico de 24% e 20%, respectivamente, valores próximos ao catalisador sólido de referência, porém com carga significativamente menor de nióbio, o que representa vantagem econômica expressiva.

Considerando que os sítios ácidos de Lewis do nióbio são resistentes à água e podem catalisar seletivamente diversas transformações dos açúcares, enquanto os sítios ácidos de Brønsted promovem a desidratação e reidratação do 5-HMF, verifica-se a possibilidade de combiná-los para otimizar a formação de ácido levulínico (NAKAJIMA et al., 2011). Entretanto, o excesso de sítios ácidos de Brønsted ou a formação de sítios de Lewis isolados são fatores que podem reduzir a seletividade, favorecendo reações laterais de polimerização entre carboidratos, 5-HMF e outras espécies, formando huminas insolúveis e diminuindo o rendimento dos produtos de interesse (EBLAGON et al., 2020). Por esse motivo, são necessários esforços adicionais para produzir materiais com proporção e distribuição adequadas de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Diversas investigações na busca por novos catalisadores têm identificado nas argilas e em suas características físico-químicas grande potencial de aplicação, sobretudo devido às possibilidades de modificação superficial (SILVA, 1999). Exemplos incluem catalisadores contendo heteropoliácidos suportados em caulim preparados para a oxidação de metacroleína (ZHU et al., 2023) e nanopartículas de caulim funcionalizadas com ácido sulfônico para obtenção de catalisadores reutilizáveis com alta densidade de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, aplicados na síntese de pirazóis altamente substituídos por meio de protocolo verde (BAMONIRI, 2022). Assim, verifica-se que o caulim e os óxidos de nióbio, amplamente disponíveis no território brasileiro, podem ser manipulados para o preparo de matrizes catalíticas ricas em sítios ativos.

O presente Parte obteve sólidos bifuncionais com acidez satisfatória para promover reações catalíticas similares às realizadas com catalisadores à base de Nb_2O_5 puro (STURT et al., 2019), porém utilizando menor carga desse óxido e incorporando metacaulim, cujas propriedades superficiais são promissoras para funcionalização com grupos sulfato (HILDEBRANDO et al., 2012). A substituição parcial do Nb_2O_5 por metacaulim funcionalizado confere caráter bifuncional potencialmente em tandem aos catalisadores e impacta positivamente nos custos de produção, uma vez que o valor comercial do caulim é aproximadamente US\$ 160 por tonelada (MF RURAL, 2026), enquanto o Nb_2O_5 (99%) é comercializado por cerca de US\$ 45.000 por tonelada (VASCONCELOS, 2026), agregando vantagens econômicas competitivas à aplicação dos catalisadores desenvolvidos.

2.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Com base nos resultados obtidos e apresentados anteriormente, é possível concluir que a preparação dos suportes de caulim foi realizada com êxito, demonstrando que as etapas de peneiramento e lavagem com HCl reduziram impurezas, como quartzo e óxidos de ferro, enquanto a calcinação a 650 °C promoveu a amorfização completa da caulinita em metacaulinita. Os tratamentos químicos consecutivos foram essenciais para alterar de forma satisfatória a estrutura e a morfologia da metacaulinita, resultando em um aumento da área superficial de 25,21 m² g⁻¹ no caulim *in natura* para 168,26 m² g⁻¹ no catalisador TMCNb.

Quanto à preparação dos catalisadores, o método utilizado permitiu a sinergia entre os sítios ácidos de Lewis presentes no óxido de nióbio, nas proporções de 20 e 40% (m/m), e os grupos sulfato ancorados na matriz de metacaulim. A presença das bandas em 112 e 772 cm⁻¹ indica a existência de alongamentos S=O e S–O, apontando que a sulfatação ocorreu tanto no suporte de metacaulim quanto no óxido de nióbio durante o processo de impregnação. Além disso, a banda em 953 cm⁻¹ observada em TMCNb é indicativa de que o tratamento mais severo da matriz de metacaulim favoreceu a formação de compósitos Nb–O–Si, cruciais para a estabilidade do catalisador.

As análises estruturais revelam que o tratamento térmico a 450 °C, efetuado após a impregnação, induziu a conformação do nióbio em diferentes fases cristalinas. A fase T ortorrômbica é encontrada predominantemente em MCNb e SMCNb. Por outro lado, a fase M monoclinica é identificada nos catalisadores LMCNb e TMCNb. A fase M apresenta estrutura altamente assimétrica, favorecendo o surgimento de sítios ácidos de Lewis e vacâncias de oxigênio na superfície.

Os resultados de acidez apontam uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de sítios ácidos, a carga de nióbio e a severidade do tratamento aplicado à matriz de metacaulim. Os sítios de Brønsted atingem valores máximos de 1,51 mmol g⁻¹ em TMCNb40, provavelmente oriundos de hidroxilas remanescentes do óxido de nióbio hidratado e de grupos sulfato adicionados à matriz. Quanto aos sítios de Lewis, foi determinada concentração máxima de 0,97 mmol g⁻¹, atribuída aos centros Nb⁵⁺ subcoordenados. O aumento da porosidade também foi determinante para a quantidade de acidez, uma vez que se detectou discrepância entre os valores obtidos por FTIR e por titulação em meio aquoso, sendo que esta última permite acesso a sítios ácidos presentes em mesoporos e estruturas internas.

A investigação da aplicação de catalisadores heterogêneos à base de caulim e nióbio para a conversão de glicose em ácido levulínico atingiu seu objetivo ao alcançar sistemas catalíticos com desempenho significativo em relação ao catalisador de referência, comprovando a viabilidade do uso de recursos minerais abundantes na região amazônica em rotas de química verde.

Os estudos preliminares de catálise homogênea e heterogênea foram fundamentais para estabelecer os rendimentos e as condições mais favoráveis alcançáveis com os recursos disponíveis. Os ensaios de catálise homogênea demonstraram que a otimização da temperatura e do tempo é crucial para preservar os produtos de interesse formados ao longo das reações. Já os ensaios de catálise heterogênea evidenciaram que é possível obter rendimentos satisfatórios na conversão de glicose em ácido levulínico, mesmo diante de limitações difusionais (GIRISUTA, 2006; FOGLER, 2016).

As amostras não sulfatadas de MCNb demonstraram que a acidez de Lewis, intensificada pelo tratamento térmico, aumenta a isomerização da glicose em frutose, facilitando as etapas subsequentes até a formação de 5-HMF e ácido levulínico (ZHANG et al., 2016). Por outro lado, a inatividade de SMCNb para a formação de ácido levulínico reforça a necessidade de tratamento mais rigoroso para induzir a formação de sítios ácidos de Brønsted em LMCNb e TMCNb, tornando possível a hidratação do 5-HMF e a formação do produto desejado (HANSSEN et al., 2018).

O catalisador TMCNb20 destaca-se como o sistema heterogêneo mais promissor e economicamente viável, devido às suas características superficiais e ao uso de matriz de baixo custo (caulim) com menor carga de Nb_2O_5 , além das vantagens intrínsecas da catálise heterogênea, como fácil separação e possibilidade de reutilização.

PARTE 3

Caracterização, pré-tratamento hidrotérmico e avaliação catalítica de biomassas agroindustriais amazônicas visando a produção de açúcares e derivados

3.1. REFERENCIAL TEÓRICO

A região que compreende a Amazônia Legal Brasileira estende-se por 5.015.067,74 km² (IBGE, 2023) (Figura 31), comportando aproximadamente 14 mil espécies de plantas, que se dividem em 1.788 gêneros e 188 famílias, entre as quais podem ser encontradas as famílias das *Bromeliaceae* e das *Arecaceae*, cuja exploração comercial possui grande potencial de geração de resíduos sólidos (CARDOSO et al., 2017).

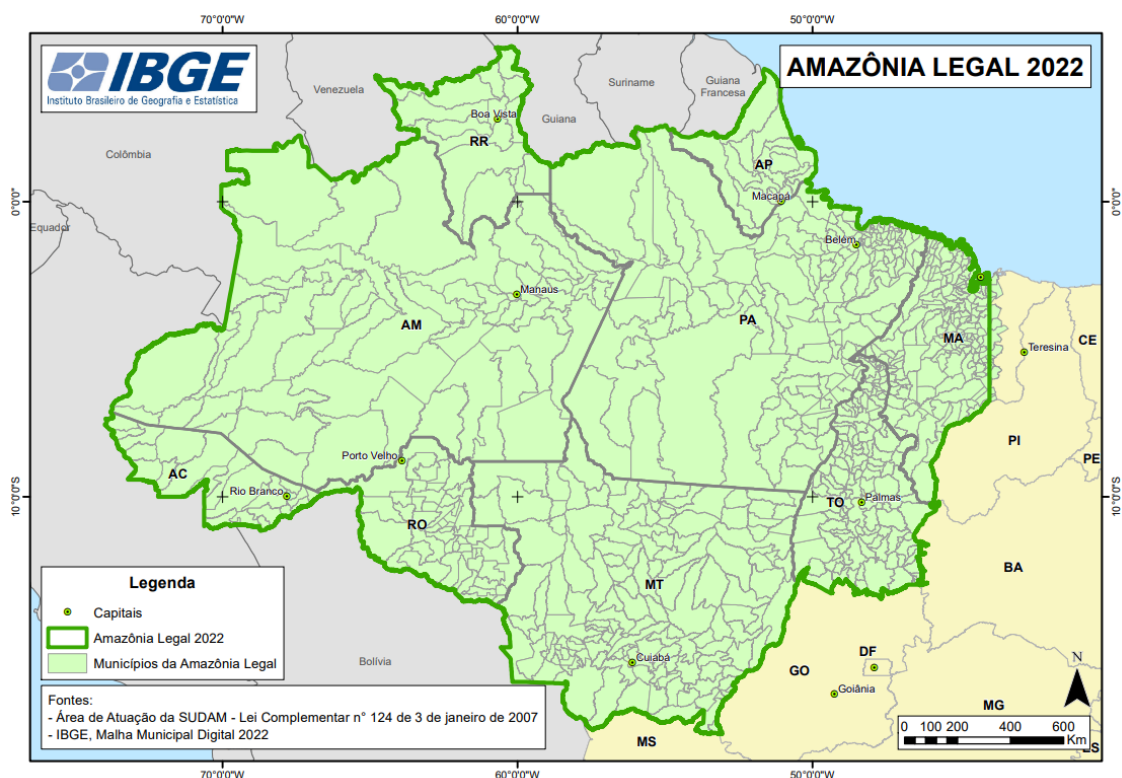


Figura 31. Amazônia Legal (IBGE, 2023).

3.1.1 Gestão de resíduos sólidos

A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), onde dispõe sobre os princípios, objetivos e instrumentos para a gestão integrada e para o gerenciamento dos resíduos sólidos. Ainda, a lei também define as responsabilidades dos geradores de resíduos e do poder público acerca do devido gerenciamento (BRASIL, 2010).

Segundo a PNRS, os resíduos podem ser classificados de acordo com a origem e quanto à periculosidade. De acordo com a origem, os resíduos agroindustriais dizem respeito aos resíduos agrossilvopastoris, entre os quais se encontram cascas e sementes de frutas, restos

de plantações, entre outros resíduos ricos em celulose, hemicelulose e lignina (BRASIL, 2010). Por outro lado, quanto à periculosidade, estes resíduos agrossilvopastoris podem ser classificados como perigosos, pois apresentam potencial de patogenicidade, risco à saúde pública e à qualidade ambiental quando gerenciados inadequadamente (ABNT, 2004).

Visto que a produção agrícola mundial esteja na ordem de 7,2 Gt, a quantidade de resíduos agrossilvopastoris gerados pela exploração e comercialização representa um grande perigo para a qualidade do meio ambiente, bem como para a saúde pública (VAZ JÚNIOR, 2020). Uma pesquisa realizada por Negrão e colaboradores (2021) mostrou que somente no bairro de Jurunas, um dos principais polos processadores e consumidores de Açaí no município de Belém – PA, produz-se cerca de 12 t por dia de sementes, cuja porção majoritária tem como destino o aterro sanitário intermunicipal localizado em Marituba – PA. Como resultado do intenso acúmulo de matéria orgânica proveniente deste tipo de gerenciamento de resíduos, estima-se que sejam emitidas de 35 a 69 t de gases de efeito estufa para a atmosfera (BORBA et al., 2018), os quais também contribuem para o desenvolvimento de doenças respiratórias, sobretudo em épocas de chuvas, para a contaminação dos lençóis freáticos pelo chorume e para a proliferação de vetores de doenças gastrointestinais, zika vírus, dengue e chikungunya (ESPÍRITU et al., 2021).

Assim, a busca pelo aproveitamento desses resíduos é tema de vários debates, pesquisas e investimentos para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), enquadrando-se em várias categorias estabelecidas pela Organização das Nações Unidas (ONU), tais como: ODS 2, que dispõe sobre agricultura sustentável; ODS 7, que dispõe sobre energia limpa e renovável; ODS 12, que dispõe sobre consumo e produção responsável; ODS 13, que dispõe sobre ações contra a mudança global do clima; e ODS 17, que dispõe sobre parcerias e meios de implementação (Figura 32) (NAÇÕES UNIDAS – BRASIL, 2024), além da oportunidade de gerar renda e desenvolvimento a partir de matérias-primas pouco utilizadas.



Figura 32. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs) da Organização das Nações Unidas.

Dentre os recursos amplamente explorados e comercializados no Amazonas estão algumas espécies de duas importantes famílias botânicas encontradas na região amazônica, as *Bromeliaceae* e *Arecaceae*, sendo compostas, respectivamente, por 55 (JARDIM BOTÂNICO DO RIO DE JANEIRO, 2024) e 88 (SOARES et al., 2024) gêneros.

A família das *Bromeliaceae* tem entre suas espécies mais difundidas o curauá (*Ananas erectifolius*), utilizado na produção de resistentes fibras naturais para cordas, mantas e materiais compósitos (DE FREITAS et al., 2023; VARELA, 2024), e o Abacaxi (*Ananas comosus*), amplamente utilizado para a produção de alimentos e cosméticos (WALI, 2019).

Por sua vez, a família *Arecaceae* pode ser facilmente reconhecida, habitualmente nomeada como palmeiras, possuindo várias espécies de importância comercial, dentre elas o Açaí (*Euterpe oleracea*) (COÏSSON et al., 2005; DA SILVA et al., 2018) e o Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) (CABRAL et al., 2020; MACHADO et al., 2022), frutos utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica, gerando uma quantidade considerável de resíduos de biomassa.

3.1.1.1 Abacaxi

O Abacaxizeiro (*Ananas comosus*) é uma planta herbácea terrícola que pode apresentar entre 70 e 80 folhas alongadas e serrilhadas, com comprimento variando de 60 a 120 cm (MONTEIRO, 2024). O Abacaxi é um aglomerado de pequenos frutos verdadeiros que se

difundem a partir de um eixo central, formando um grande corpo que pode reunir de 100 a 200 unidades, sobre o qual cresce um arranjo de folhas formando a coroa (CRESTANI et al., 2010).

Em 2022, estima-se que no Brasil foram produzidas 1.558.201 unidades de Abacaxi, sendo 37.562 desse montante no estado do Amazonas (IBGE, 2023). Com peso médio de 1,44 kg por fruto (ALMEIDA et al., 2004), aproximadamente 40 a 60% da massa do Abacaxi termina o processo produtivo como resíduo, sendo ~15% somente da coroa rica em celulose (NATH et al., 2023). As folhas do Abacaxi, assim como a coroa, também são descartadas, gerando um volume de biomassa muito maior do que a sua contraparte e, geralmente, são queimadas ou descartadas no meio das plantações ao final da colheita dos frutos, o que acaba gerando poluição ao meio ambiente, auxiliando na proliferação de pragas e vetores de doenças (BARROS et al., 2020). Vale lembrar que cada exemplar de Abacaxizeiro produz apenas um fruto, sendo logo descartado após a colheita (SILVA et al., 2021).

Algumas aplicações para os resíduos de Abacaxi têm sido investigadas a fim de minimizar os impactos causados pela sua produção. Os resíduos de folhas de Abacaxi contêm mais de 62% de holoceluloses (AILI HAMZAH et al., 2021) e foram testados para produção de nanocristais de celulose, resultando em materiais de alta estabilidade térmica (225 °C), alta pureza (73%) (SANTOS et al., 2013), excelentes propriedades superficiais, baixa densidade e boa transparência, podendo ser aplicados em diversos setores industriais (SARANGI et al., 2024). As folhas de Abacaxi também foram testadas para produção de catalisadores heterogêneos com o objetivo de promover a esterificação do óleo de soja em biodiesel, apresentando rendimentos de até 98% (BARROS et al., 2020).

A presença da enzima bromelina nos resíduos de Abacaxi, principalmente no caule (NOR et al., 2015), faz destes materiais uma excelente fonte de proteases, que desempenham um importante papel na digestão e em diversas aplicações industriais, como agentes de limpeza, indústria alimentícia e farmacêutica (AILI HAMZAH et al., 2021). Outras substâncias bioativas, como teobromina, epigallocatequina, epicatequina, ácido vanílico, ácido *p*-cumarínico, ácido cafeico, ácido gálico, entre outros, foram extraídas da coroa de Abacaxi. Esses ácidos orgânicos e compostos polifenólicos apresentaram uma notável atividade antimicrobiana para *Staphylococcus aureus*, com aumento da atividade inibitória proporcional à concentração de extrato (VEGA et al., 2024).

Deste modo, a coroa do Abacaxi, bem como as folhas do Abacaxizeiro, são resíduos abundantes que podem ser explorados em vários processos industriais, diminuindo a possível poluição que estes podem causar e dando uma aplicação a esse material pouco utilizado (BARROS et al., 2020).

3.1.1.2 Açaí

O açaizeiro (*Euterpe oleracea*) é uma palmeira terrícola que pode variar de 3 a 20 m de altura em sua fase adulta. Suas folhas são pinadas e ascendentes, podendo variar entre 10 e 20 unidades simultaneamente por indivíduo. Quando fértil, apresenta flores e frutos infrafoliares (abaixo das folhas) e pedunculares, com comprimento entre 10 e 15 cm. Seus frutos, denominados Açaí, são globulares, com diâmetro entre 0,9 e 1,3 cm. A semente do Açaí é lenhosa, dura e coberta por fibras. Seu mesocarpo é carnoso e gorduroso, que, por sua vez, é coberto por uma casca lisa com coloração púrpura-negra (VIANNA, 2024a).

O Açaí é um dos frutos amazônicos mais difundidos e amplamente consumidos do mundo devido às suas propriedades gastronômicas e nutricionais, recebendo aplicabilidade em bebidas, geleias, sorvetes, cachaças, entre diversos outros produtos (ZAVARIZE et al., 2021). Em 2022, foram produzidos mais de 1,6 Mt de Açaí em todo o Brasil, e seu sucesso comercial resulta na elevada quantidade de resíduos sólidos formados principalmente por suas sementes, que representam de 75 a 85% da massa do fruto (JORGE, 2020).

Nobre e colaboradores (2023) utilizaram sementes de Açaí para obter carvões ativados por meio de um processo de ativação com óxido de zinco, obtendo produtos com elevada porosidade e alta eficiência na adsorção de azul de metileno e fenol, demonstrando que esses resíduos de biomassa amazônicos são viáveis para produção de carvões ativados. Além do carvão ativado, a semente de Açaí também foi pirolisada para produção de biochar ativado com carbonato de potássio (K_2CO_3), de elevada área superficial, para aplicação na remoção de cafeína por meio de processo adsorptivo, com remoção de cafeína de até 60% (ALMEIDA et al., 2021).

As sementes de Açaí podem ainda ser utilizadas como fonte de extrativos contendo substâncias com elevada atividade biológica, como os compostos fenólicos, que apresentam propriedades antioxidantes conhecidas por seus benefícios na prevenção de doenças (CUNHA-SILVA et al., 2024).

Os carboidratos estruturais das sementes de Açaí foram avaliados e caracterizados, seguidos da otimização do processo de hidrólise de seus açúcares redutores por meio de ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), para obtenção de ácido acético ($1,8 \text{ g L}^{-1}$), 5-hidroximetilfurfural (388 mg L^{-1}) e furfural (10 mg L^{-1}) (IGREJA et al., 2023). Ao avaliar o teor de celulose das sementes de Açaí, verificou-se que estas apresentam de 51 a 70% de holoceluloses, sendo 32 a 45% de α -celulose e 19 a 25% de hemiceluloses (BARROS et al., 2021). Esses altos teores de α -celulose e hemiceluloses encontrados evidenciam o potencial desses resíduos de sementes de Açaí para obtenção de compostos de interesse, como açúcares, ácido levulínico, HMF e furfural.

Desta forma, verifica-se que os altos teores de celulose presentes na semente de Açaí podem proporcionar a esses resíduos um destino mais nobre, com a produção de compostos com maior valor agregado, servindo como um importante insumo para diversas indústrias químicas.

3.1.1.3 Tucumã

O tucumanzeiro (*Astrocaryum aculeatum*) é uma palmeira terrícola de caule solitário que pode chegar até 25 m de altura. Seu tronco é coberto por faixas de espinhos negros e achatados que se projetam até 25 cm da superfície do caule. Suas folhas são pinadas e ascendentes, podendo variar entre 5 e 15 unidades simultaneamente por indivíduo. Quando fértil, apresenta flores e frutos interfoliares (entre as folhas) e pedunculares, com comprimento entre 1,2 e 2,2 m. Seus frutos, denominados Tucumã, são globulares ou elipsoidais, com diâmetro podendo variar entre 3,5 e 6,5 cm. A semente do Tucumã é negra, extremamente dura, coberta por um mesocarpo alaranjado, carnoso e gorduroso, que, por sua vez, é coberto por uma casca lisa com coloração que varia do amarelo para o alaranjado quando maduro (VIANNA, 2024b).

O Tucumã é um fruto amplamente consumido na região amazônica, com aproximadamente 97 t comercializadas somente no município de Itacoatiara – AM (MARTINS e FERREIRA, 2022). As principais aplicações do Tucumã se dão na sua forma *in natura*, em recheios de sanduíches, crepes de tapioca e massas ou na preparação de sobremesas (MENDONÇA et al., 2019). Por ser muito popular na culinária amazônica, apresenta grande potencial de geração de resíduos ao meio ambiente por meio do descarte de sua casca e semente, o que corresponde, respectivamente, a 37,8 e 61% (m/m) do peso do fruto, resultando em mais

de 98% (m/m) de resíduo, que são normalmente descartados de formas inapropriadas (GOMES et al., 2018).

Por esse motivo, diversas pesquisas têm buscado diferentes formas possíveis para aproveitamento deste resíduo. Um exemplo é a extração do óleo de amêndoas do Tucumã via hexano, que resultou em um rendimento por volta de 40% (m/m), cuja composição é principalmente de ácidos graxos C8–C18 saturados (90% m/m), sendo, portanto, viável para obtenção de biodiesel (BARBOSA et al., 2008). Em outra abordagem, as sementes de Tucumã também foram pirolisadas para obtenção de biochar, um produto sólido rico em carbono fixo, voláteis e cinzas, obtenção de bio-óleo e biogás combustível (LIRA et al., 2013). A semente de Tucumã também foi pirolisada para obtenção de nanocompósitos com propriedades magnéticas utilizando cloreto de zinco (ZnCl_2) e cloreto de níquel (NiCl_2) para tratamento de efluentes simulados da indústria farmacêutica, com remoção de até 99,1% dos compostos orgânicos (THUE et al., 2020). Além das sementes, a casca de Tucumã, a qual também compõe uma parcela considerável dos resíduos deste fruto amazônico, foi avaliada como adsorvente de azul de metileno, com eficiência de remoção de até 91%, podendo ser utilizada como adsorvente biocompatível de baixo custo (SOUZA et al., 2024). A biomassa proveniente das cascas de Tucumã também apresenta, em sua composição, teores lignocelulósicos próximos de 40% (SANTOS, 2021), demonstrando seu potencial para obtenção de produtos de interesse de elevado valor.

Embora haja vários trabalhos que abordam o aproveitamento dos resíduos de Abacaxi, Açaí e Tucumã, como citados anteriormente, outras investigações para o aproveitamento desses resíduos ainda se fazem necessárias, visto que as diversas aplicações ainda não são suficientes para lidar com a quantidade de resíduos gerados a partir da comercialização desses frutos (MARTINS e FERREIRA, 2022; JORGE, 2020; BARROS et al., 2020).

3.1.2 Composição da biomassa

A pós milhões de anos de evolução, a biomassa lignocelulósica desenvolveu um arcabouço estável e complexo, com estrutura fisicamente hierarquizada e composição química orgânica/inorgânica coesa (YU et al., 2022).

As paredes das células vegetais são formadas por uma camada interna denominada membrana plasmática, uma parede externa mais rígida formada por holoceluloses (celuloses e

hemiceluloses) e ligninas, além de uma camada composta por substâncias pécicas que envolvem toda a célula, conhecida como lamela média (RAVEN et al., 2007). Nesse contexto, muitos tipos de células vegetais podem ter sua parede externa dividida em duas regiões distintas: parede primária e parede secundária (Figura 33).

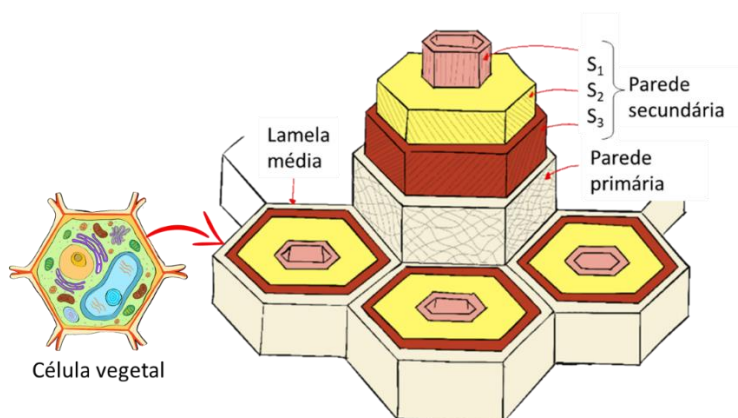


Figura 33. Estrutura das paredes da célula vegetal (adaptado de RAVEN et al., 2007).

A parede primária é uma estrutura celular que é formada durante as fases iniciais e ao longo do processo de crescimento celular vegetal. Este tipo de estrutura é comumente a única parede externa encontrada em células que estão se dividindo. Além disso, a parede primária é habitualmente encontrada em células que possuem a capacidade de se diferenciar em novos tipos celulares, bem como em células que participam de processos metabólicos, como fotossíntese, respiração e secreção (RAVEN et al., 2007).

A composição da parede primária é caracterizada pela presença de microfibrilas de celulose, que estão interligadas com glicoproteínas, hemiceluloses, pectinas e ligninas. As moléculas de hemiceluloses, que estão envoltas por uma camada de lignina, aderem à superfície das microfibrilas de celulose e, ocasionalmente, à superfície das glicoproteínas por meio de ligações β -1,4 (Figura 34) (RAVEN et al., 2007).

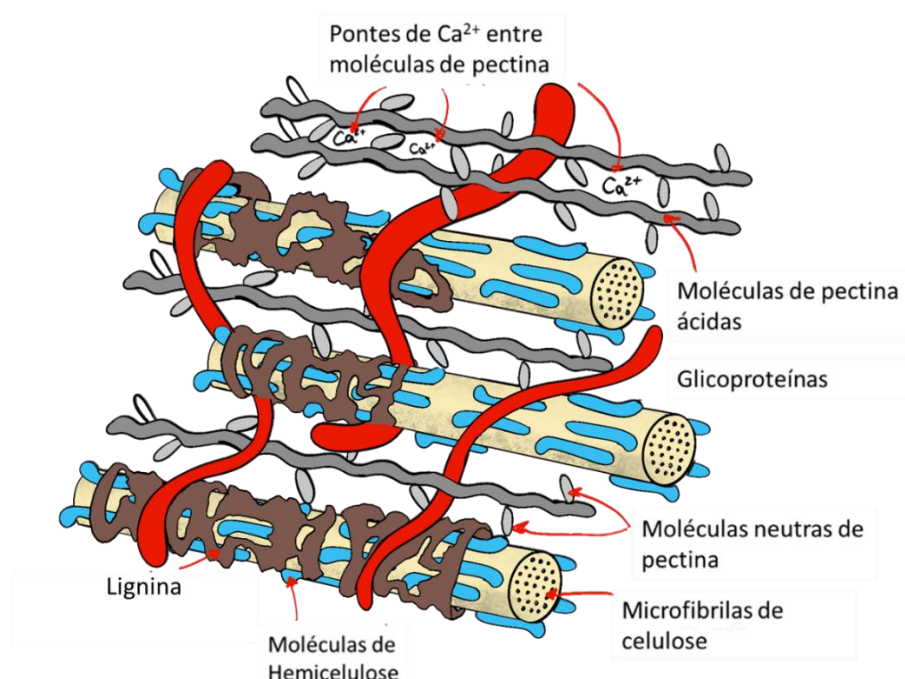


Figura 34. Composição da parede primária (adaptado de RAVEN et al., 2007).

A parede secundária é, geralmente, mais rica em celulose do que a parede primária e apresenta ausência de substâncias pécicas, bem como de enzimas e glicoproteínas, o que a torna mais rígida. Esta estrutura é normalmente encontrada em células especializadas com função de sustentação e em células de tecidos responsáveis pelo transporte de água. Sua estrutura se divide em três regiões (S1, S2 e S3), que têm como única diferença a orientação das suas microfibrilas de celulose (RAVEN et al., 2007).

3.1.2.1 Celulose

Dentre os constituintes da parede celular vegetal, a celulose é quem determina a maior parte da sua arquitetura. Com aproximadamente 50% de toda a biomassa vegetal sendo formada por celulose, este biopolímero se torna o polímero mais abundante na natureza (HORA, 2017).

As microfibrilas de celulose são estruturas com espessura de aproximadamente 0,5 μm e comprimento de 4 μm , formadas por “cabos” entrelaçados de longas cadeias lineares com espessura de 10 a 25 nm, sendo estas denominadas microfibrilas (Figura 35).

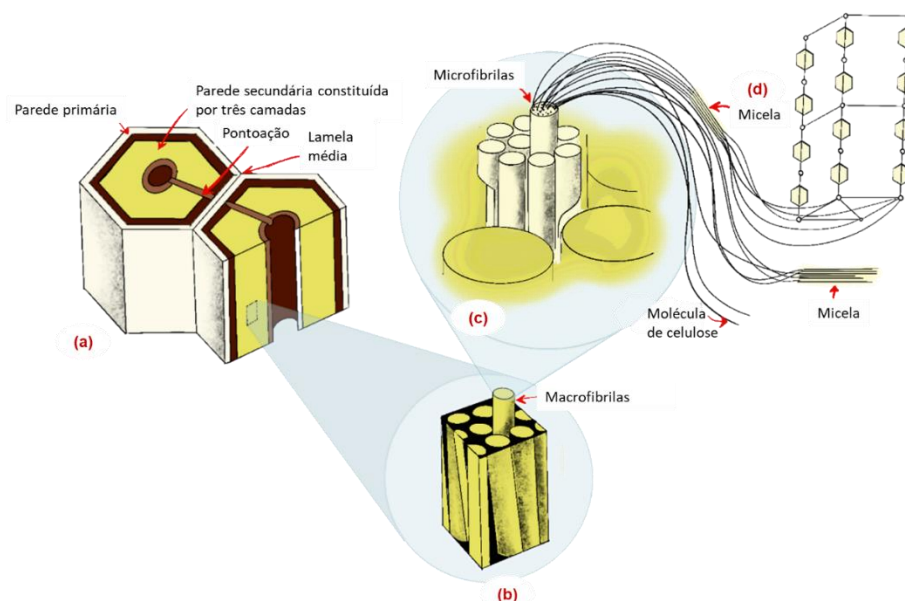


Figura 35. (a) Estrutura detalhada da parede celular vegetal, (b) macrofibrilas, (c) microfibrilas e (d) longas cadeias de glicose formando micelas e regiões amorfas (adaptado de RAVEN et al., 2007).

Os teores comuns de celulose encontrados nas biomassas de resíduos agroindustriais variam entre diferentes espécies, idades e partes dos vegetais. Barros e colaboradores (2020) quantificaram o teor de celulose ao tratar folhas de Abacaxi e observaram um teor de 46,8% (m/m). Em outros trabalhos que quantificaram o teor de celulose em folha de Abacaxi, os valores foram de 42,73% (BANERJEE et al., 2017), 52,17% (CHERIAN et al., 2010) e 45,3% (SAINI et al., 2022). Portanto, mesmo sendo trabalhos de diferentes regiões, os resultados são bem semelhantes entre si. Para coroa de Abacaxi, a diferença do teor de celulose pode variar, sendo descritos como 56,0% (CHOQUECAHUA MAMANI et al., 2020) e 51,4% (FARIA et al., 2020), ou ainda teores maiores como 79% (FITRIANI et al., 2020), evidenciando o potencial deste resíduo como fontes de glicose.

Além das folhas e coroas de Abacaxi, os resíduos de Açaí também representam uma parcela substancial dos resíduos agroindustriais gerados pela indústria alimentícia (BARROS, et al., 2021). Com relação aos resíduos de Açaí, Barros e colaboradores (2021) quantificaram celulose em sementes e relataram 45,4%, utilizando a semente integral, sem separar fibras, os quais foram hidrolisados. Por outro lado, Santos (2021) relatou 22,54% de celulose em sementes de Açaí desfibrada e tratadas hidrotermicamente a 121 °C por 30 min. Visto isso, vale ressaltar que diferentes pré-tratamentos também podem causar variações nos valores.

O Tucumã é amplamente comercializado no mercado popular, gerando toneladas de resíduos de casca e sementes (MARTINS e FERREIRA, 2022). Suas cascas não apresentam um teor muito alto de celuloses e hemiceluloses, ambas sendo relatadas abaixo de 20% (SANTOS, 2021). Entretanto, sua disponibilidade e falta de gerenciamento é um problema que precisa ser devidamente observado.

As microfibrilas são formadas por moléculas de β -D-glicose que se repetem até 15 mil vezes, ligando-se umas às outras por meio de ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 36) (RAVEN et al., 2007).

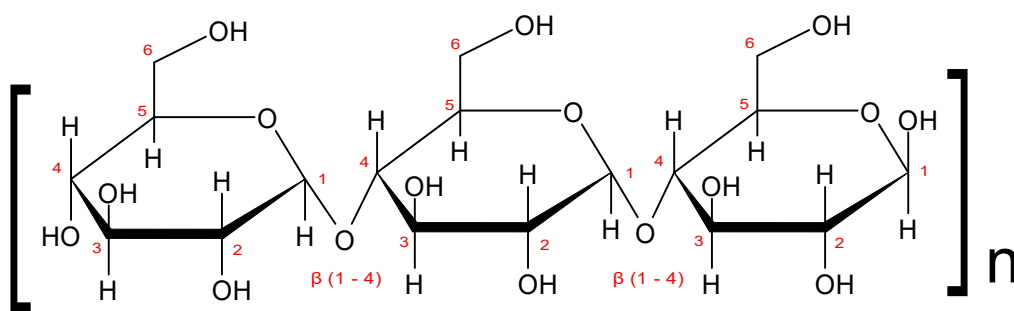


Figura 36. Estrutura química da cadeia polimérica de celulose mostrando as ligações β -1,4-glicosídicas (RAVEN et al., 2007).

Como principal constituinte da biomassa lignocelulósica, a β -D-glicose, comumente referida apenas como dextrose ou glicose, é o monossacarídeo mais abundante na natureza, sendo encontrada em frutas, no néctar das flores, no mel e no sangue de animais superiores (BRITANNICA, 2024). A glicose, cuja fórmula química é $C_6H_{12}O_6$, possui peso molecular de $180,15 \text{ g mol}^{-1}$, densidade de $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ e ponto de fusão em 146°C (HAYNES et al., 2014). No metabolismo dos seres vivos, a glicose atua como fonte de energia celular, característica essa que provocou a necessidade de armazenamento dessa substância na forma de amido e glicogênio em vegetais e animais, respectivamente (BRITANNICA, 2024).

Em 2025, o mercado mundial de glicose o montante de US\$ 26,9 Bilhões, com projeção de chegar a US\$ 33,2 Bilhões até 2031. Das regiões produtoras de glicose, estima-se que a Ásia terá maior crescimento no período de 2025–2031 devido ao crescimento rápido de setores industriais que demandam altos volumes deste bioproduto na região (MORDOR INTELLIGENCE, 2024).

A glicose e seus derivados são utilizados industrialmente em uma variedade de segmentos, incluindo indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias, de bebidas, química clínica, biotecnologia e outras (BANKAR et al., 2009). Suas características lhe permitem ser utilizada como estabilizador, intensificador de sabor, intensificador de textura, adjunto, umectante, agente de revestimento e volume, conservante, entre outras aplicações (MORDOR INTELLIGENCE, 2024). Na indústria alimentícia, um dos maiores segmentos industriais onde a glicose é utilizada, ela age como inibidor de cristalização da sacarose (KINUGAWA et al., 2015), sendo essa uma propriedade bastante apreciada no ramo da confeitaria.

A glicose presente na celulose também é uma substância central na indústria da química verde, visto que, a partir dela, são obtidos compostos de alto valor, como frutose, ácidos orgânicos e 5-HMF. A isomerização de glicose em frutose é um processo aparentemente simples; todavia, é uma etapa fundamental para a valorização da biomassa lignocelulósica (MEGÍAS-SAYAGO et al., 2021). Nesta etapa normalmente é catalisada por ácidos de Lewis, e os mais utilizados são CrCl_3 , SnCl_4 e AlCl_3 . Contudo, os resultam apresentam baixos rendimentos, sendo este um dos maiores desafios atuais dos processos catalíticos ácido-base para isomerização da glicose em frutose (LIU et al., 2021). Liu e colaboradores (2021) obtiveram um rendimento de 17% de frutose a partir de glicose utilizando morfolina em fase aquosa como catalisador. Mais tarde, ao realizar a conversão de glicose em frutose utilizando poliamina endógena e espermina em fase aquosa, Kumar e colaboradores (2020) obtiveram rendimento de 30% de frutose, com a formação de 4% de psicose (um monossacarídeo raro com fórmula química $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e 5% de manose como subprodutos, mostrando que a barreira para esse processo vem sendo gradativamente derrubada.

3.1.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses formam um grande grupo de polissacarídeos, tornando-o o segundo mais abundante na natureza (MOURA et al., 2021). Elas são uma classe de polissacarídeos não celulósicos que geralmente são encontrados aderidos e entrelaçados às microfibrilas de celulose na parede celular e são responsáveis por conferir elasticidade ao tecido vegetal. Essas substâncias são altamente ramificadas e mais solúveis do que a celulose, apresentando uma faixa de peso molecular que se estende de centenas a milhares de unidades de monossacarídeos (SOUSA e MOREIRA et al., 2014).

Os teores comuns de hemicelulose encontrados nas biomassas de resíduos agroindustriais são relatados para diversos resíduos. Barros e colaboradores (2020) quantificaram hemicelulose com teor de 7,9% (m/m) ao tratar folhas de celulose para produção de açúcares fermentáveis por meio de hidrólise enzimática. Da mesma forma, outros trabalhos quantificaram o teor de celulose em folha de Abacaxi, cujos valores foram de 12,31% (CHERIAN et al., 2010) e 10,88% (SAINI et al., 2022), apresentando similaridade entre si. Entre coroa de Abacaxi e folhas de Abacaxi, o teor de celulose permanece próximo. Os teores (m/m) dessa fibra na coroa de Abacaxi são descritos como 16,8% (CHOQUECAHUA MAMANI et al., 2020), 13,4% (FARIA et al., 2020) e 19% (FITRIANI et al., 2020), mostrando a similaridade do conteúdo de hemicelulose entre esses resíduos.

Barros e colaboradores (2021) quantificaram hemicelulose nas sementes de Açaí, relatando 21,1%, utilizando o resíduo por completo. Alguns trabalhos relatam o conteúdo de hemicelulose separadamente para fibras e para o sementes desfibradas. Igreja e colaboradores (2023) apontam para um teor de 58% de hemiceluloses no caroço desfibrado, enquanto Leal e colaboradores (2025) indicam 35,3%. Cerca de 53% da massa da semente de Açaí é composta por hemicelulose da classe das mananas, um polímero constituído principalmente de manose (MONTEIRO et al., 2019).

Outros resíduos, como fibra de buriti e bagaço de cana, também foram relatados exibindo teores variados de hemicelulose. Demosthenes e colaboradores (2020) determinaram hemicelulose (1%) em fibra de buriti previamente tratada com solvente metanólico. Para bagaço de cana-de-açúcar não tratado, o teor de hemicelulose relatado foi de 23,4% (GABRIEL et al., 2020).

A composição das hemiceluloses abrange uma variedade de monossacarídeos conectados uns aos outros por meio de ligações β -(1-4, 1-3), sendo mais comumente encontradas xilose, arabinose e manose, bem como alguns ácidos orgânicos e grupos acetila (Figura 37). As diferentes proporções entre esses monossacarídeos dividem as hemiceluloses em dois grupos principais, pentosanas e hexosanas (FARINAS, 2011).

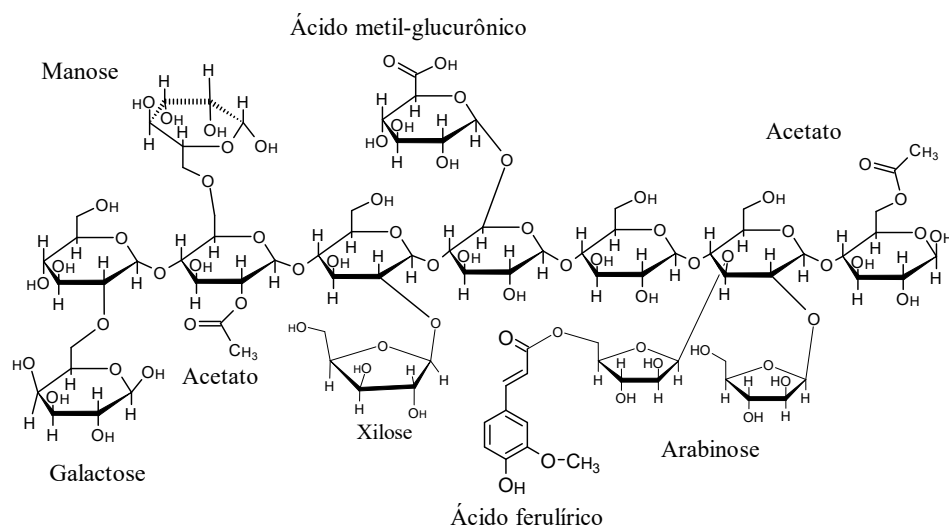


Figura 37. Estrutura típica das hemiceluloses mostrando as diferentes espécies que a compõem e suas ligações (adaptado de FARINAS, 2011).

Dentro desses dois grupos, as hemiceluloses são sub-classificadas de acordo com o constituinte predominante na cadeia principal e nas ramificações laterais (FARINAS, 2011). De acordo com a constituição majoritária das hemiceluloses, estas são classificadas em cinco grupos: xiloglucanas, xilanas, mananas, glucomananas e β -glucanas (Tabela 15) (MOURA et al., 2021).

Tabela 15. Principais tipos de hemiceluloses e seus constituintes.

Polissacarídeo	Cadeia Principal	Ramificações
Mananas*	Manose	Galactose
Glucomananas*	Manose e Glucose	Galactose
Xiloglucanas*	Glucoses	Xilose, galactose, manose
Xilanas**	Xiloses	Glicose, Ramnose, arabinose,
Glucanas***	Glucose	-

* (SOUSA et al., 2014); ** (ZHAO e TINGTING et al., 2023); *** (FARINAS, 2011).

Entre os diferentes tipos de hemiceluloses, as xilanas constituem a fração majoritária, situando-se na interface entre a lignina e a celulose, com função de dar coesão e garantir a integridade mecânica da parede celular (MOURA et al., 2021).

Os monossacarídeos que formam as hemiceluloses, bem como a celulose, são compostos formados basicamente por unidades de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), com fórmula geral $(CH_2O)_n$, com $n = 5$ ou 6 , o que origina os termos pentose e hexose. Dentro do grupo das pentoses, os monossacarídeos mais recorrentes nas hemiceluloses são a xilose e a

arabinose. Dentre as hexoses, estão a ramnose, a frutose, a galactose e a manose (Figura 38), que podem ser precursores de ácidos orgânicos e outros produtos (LEHNINGER et al., 2014).

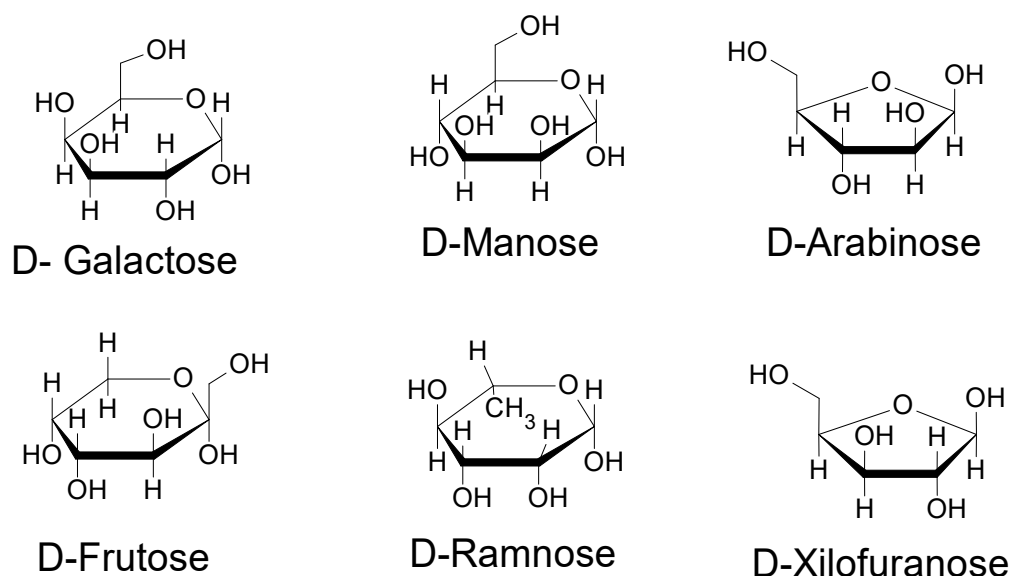


Figura 38. Principais açúcares hexoses e pentoses encontrados nas hemiceluloses, representados na perspectiva de Haworth (HAYNES et al., 2014).

A Tabela 16 apresenta as propriedades e as aplicações de cada um dos açúcares que podem ser obtidos a partir de biomassas residuais.

A estrutura altamente ramificada das hemiceluloses lhes confere um grande potencial para promover reações químicas nas hidroxilas das unidades β -xilose. Por exemplo, a produção de hemicelulose catiônica a partir de resíduos de biomassa foi avaliada para aplicação no tratamento de efluentes em lavanderias industriais. A aplicação como auxiliar de coagulação provocou a redução da turbidez em 90% em todas as faixas de pH (RIBEIRO et al., 2016).

Tabela 16. Propriedades das hexoses e pentoses (HAYNES et al., 2014).

Monossacarídeo	Propriedades
<i>D</i> -Galactose $C_6H_{12}O_6$ (CAS 59-23-4)	➤ Massa molar: 180,16 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 163 - 169 °C ➤ Densidade: 1,5 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: 650 g L⁻¹ a 20°C
<i>D</i> -Manose $C_6H_{12}O_6$ (CAS 3458-28-4)	➤ Massa molar: 180,16 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 127-133 °C ➤ Densidade: 1,54 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: -
<i>D</i> -frutose $C_6H_{12}O_6$ (CAS 57-48-7)	➤ Massa molar: 180,16 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 100 - 104 °C ➤ Densidade: 1,59 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: 790 g L⁻¹ a 20 °C
<i>D</i> -Ramnose $C_6H_{12}O_5$ (CAS 116908- 82-8)	➤ Massa molar: 164,15 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 151 °C ➤ Densidade: 1,47 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: -
<i>L</i> -Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (CAS 20235-19-2)	➤ Massa molar: 150,13 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 164.5 °C ➤ Densidade: 1.58 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: 500 mg mL⁻¹ a 20°C
<i>D</i> -xilose $C_5H_{10}O_5$ (CAS 26531-85-1)	➤ Massa molar: 150,13 g mol⁻¹ ➤ Ponto de fusão: 90,5 °C ➤ Densidade: 1,53 g cm⁻³ ➤ Solubilidade em água: 568 g L⁻¹ a 25 °C

Nesse contexto, assim como a celulose, as hemiceluloses também estão presentes em resíduos abundantes na nossa região e possuem alto potencial de serem transformadas em produtos de alto valor agregado, como, por exemplo, o furfural, que será abordado mais adiante.

3.1.2.3 Lignina

A lignina é um componente polifenólico que atua como aglutinante das fibras de celulose e hemicelulose, conferindo-lhes suporte mecânico e proteção contra agentes microbianos (BEAUCAMP et al., 2022).

A biossíntese da lignina se dá pela desidrogenação dos precursores fenólicos álcool trans-para-cumárico, álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico, fenilalanina e glicose

(LEHNINGER et al., 2014) e começa a ser sintetizada na lamela média, espalhando-se para a parede primária, alcançando a parede secundária e ocupando os poros deixados pela deposição de carboidratos (RAVEN et al., 2007). A lignina (Figura 39) encontra-se ligada covalentemente à celulose, formando tramas intimamente entrelaçadas, o que dificulta a digestão da celulose no processamento de biomassa para obtenção de seus derivados (FARINAS, 2011; LEHNINGER et al., 2014).

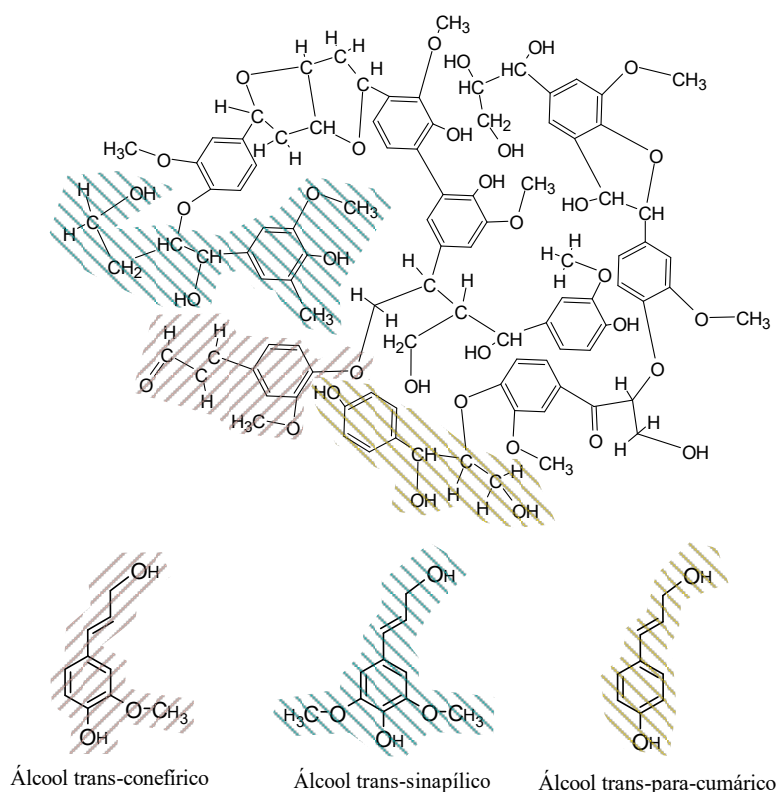


Figura 39. Composição típica da lignina encontrada na biomassa lignocelulósica (FARINAS, 2011).

A maior parte da lignina gerada em processos industriais é proveniente da indústria de papel, onde esta é eficientemente removida de biomassas (principalmente madeira) por meio do processo Kraft. O volume de lignina obtido por meio desse processo chega a 55 Mt ao ano, com rendimento de até 95% (BEAUCAMP e MUDDASAR et al., 2022). Alguns processos alternativos para remoção da lignina têm sido investigados, como o uso de clorito de sódio, peróxido de hidrogênio, etanol e etilenoglicol; entretanto, muitos desses processos acabam esbarrando em altos custos e na geração de um volume enorme de resíduos efluentes (YU et al., 2022).

O teor de lignina varia conforme a espécie, a idade e a parte do vegetal, podendo chegar a até 30% da biomassa lignocelulósica (FARINAS, 2011). Em folhas de Abacaxi, são relatados teores de lignina por volta de 14% (SAINI et al., 2022) e, em coroa de Abacaxi, 12% (FARIA et al., 2020), valores bastante similares para partes semelhantes da mesma espécie. Por outro lado, a casca de Tucumã exibe teor de lignina que pode chegar a 26,8% (SANTOS, 2021), uma quantidade bem superior, que se justifica pelo tecido mais rígido da casca de Tucumã em comparação às folhas e à coroa de Abacaxi. As sementes de Açaí exibem valores distintos entre sua fibra e seu caroço, com apenas 8% de lignina no caroço (IGREJA et al., 2023) contra 40% nas fibras (LEAL et al., 2025).

Em outros resíduos agroindustriais, pode-se verificar a grande variabilidade do teor de lignina: grão de milho apresenta teor de lignina de apenas 0,4% (XU et al., 2009), enquanto a casca de amendoim tem teor de 31% (CHANDRA et al., 2016), destacando a importância dos métodos de caracterização para cada caso isolado.

Atualmente, o emprego em escala industrial da lignina se dá na cogeração de energia no processo de produção de papel, por meio da queima do licor negro (BEAUCAMP e MUDDASAR et al., 2022). Entretanto, novas aplicações para o aproveitamento desse resíduo têm sido investigadas, tais como desenvolvimento de hidrogéis para aplicação médica, tratamento de infecções e entrega de princípios ativos farmacêuticos, uso como fonte de carbono para construção de eletrodos e impressão 3D de compósitos plástico/lignina (YU et al., 2020). Dessa forma, para o aproveitamento dos compostos da biomassa lignocelulósica, são necessários processos de separação para obtenção de lignina e holoceluloses de forma separada.

3.1.3 Tratamento da biomassa

O aproveitamento da biomassa lignocelulósica para a produção de substâncias como HMF, ácido levulínico, ácido acético e furfural pode esbarrar em alguns problemas decorrentes de sua composição. Dentre os maiores, a presença de lignina é uma grande barreira para o processamento e aproveitamento desse tipo de biomassa, pois ocorre uma rígida associação desse biopolímero com as microfibrilas de celulose, tornando-as menos acessíveis (NETO et al., 2015). Nesse contexto, verifica-se que a degradação da lignina é um passo de grande importância para o processamento de materiais lignocelulósicos.

Para promover a separação da lignina das holoceluloses, alguns processos químicos podem ser realizados. O método mais empregado é o processo Kraft, no qual as fibras lignocelulósicas são submetidas a um tratamento alcalino a temperaturas elevadas (155 a 175 °C) por até 2 horas. Esse processo é responsável pela produção anual de 55 Mt de lignina de elevada pureza (90 a 95%), a qual é normalmente utilizada como biocombustível na indústria de celulose (BEAUCAMP et al., 2022).

Outro método muito utilizado para deslignificação da biomassa lignocelulósica é o processo de polpação de soda, o qual é muito comparável ao processo Kraft, exceto pelos teores muito baixos ou inexistentes de enxofre (LIU et al., 2021). A produção anual por meio do processo de polpação de soda é de aproximadamente 6 Kt de lignina de alta pureza (> 80%), a qual é utilizada industrialmente em resinas fenólicas, nutrição animal, dispersantes e síntese de polímeros (BEAUCAMP et al., 2022).

Outros processos ainda são utilizados em menor escala para deslignificação da biomassa lignocelulósica, tais como moagem da madeira, extração por solventes orgânicos, hidrólise enzimática e explosão a vapor (BEAUCAMP et al., 2022).

A explosão a vapor é um tratamento hidrotérmico no qual um dano a determinada estrutura é causado pela expansão abrupta da água superaquecida. Durante o processo, a água muda do estado líquido para o vapor com extrema velocidade devido a uma mudança drástica de pressão, projetando-se em todas as direções (YU et al., 2022).

Aplicada à biomassa lignocelulósica, normalmente entre 180 e 240 °C e sob pressão de 10 a 35 kgf/cm², a explosão a vapor provoca o cisalhamento de suas estruturas rígidas, resultando em um aglomerado de fibras dispersas (Figura 40). Esse material tratado resulta em um substrato que proporciona melhores condições para a hidrólise da biomassa e sua consequente conversão em açúcares e outros produtos de alto valor agregado (YU et al., 2022).

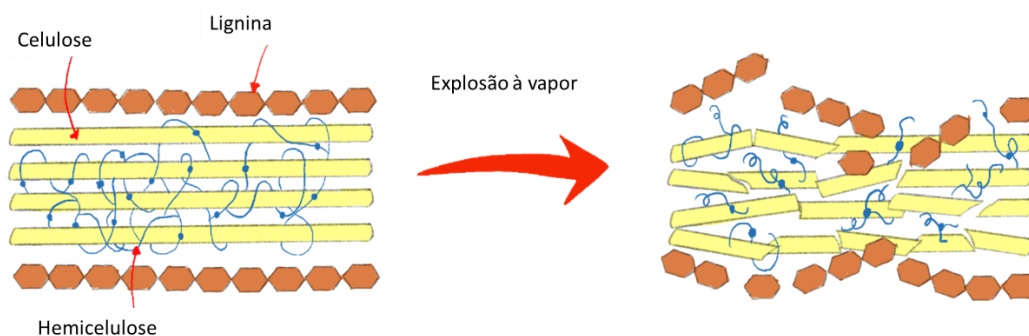


Figura 40. Representação esquemática do comportamento da lignina antes e depois do tratamento da biomassa por explosão à vapor (adaptado de NETO et al., 2015).

Outro tipo de tratamento hidrotérmico, em condições mais brandas, tem sido relatado na literatura e faz uso de autoclave em condições de reação próximas a 100 °C e a 1,1 atm. Zanquetti e colaboradores (2018) realizaram esse tratamento hidrotérmico em carvão vegetal de eucalipto a 110 °C e 1,1 atm por 20 e 120 min, alcançando aumento da ação inibitória desses materiais a *Saccharomyces cerevisiae*, diretamente proporcional ao tempo de tratamento. Ainda utilizando autoclave, Darcie e colaboradores (2018) trataram bagaço de cana-de-açúcar a 121 °C e 1,1 atm por 90 min, obtendo os melhores resultados de degradação nessas condições.

Visto os pré-tratamentos citados anteriormente, é possível verificar que mesmo em condições mais brandas, obtém-se um bom grau de alteração da estrutura vegetal, permitindo o acesso dos sítios ácidos, e ao mesmo tempo a preservação dos açúcares para formação posterior de outros produtos via hidrólise.

3.1.4 Processamentos químico da biomassa

A degradação química de compostos orgânicos em meio ácido pode envolver várias reações, tais como hidrólise, hidratação e desidratação.

A hidrólise é uma reação que ocorre em meio aquoso, na qual uma ligação química de determinado composto é clivada e uma nova ligação é formada com os fragmentos OH^- e H^+ da água (HAYNES et al., 2014). A hidrólise é um processo fundamental no aproveitamento de resíduos de biomassa lignocelulósica devido à sua composição química majoritária, que consiste em unidades de monossacarídeos unidas entre si por meio de ligações β -1,4 (Figura 41) (OGEDA, 2010).

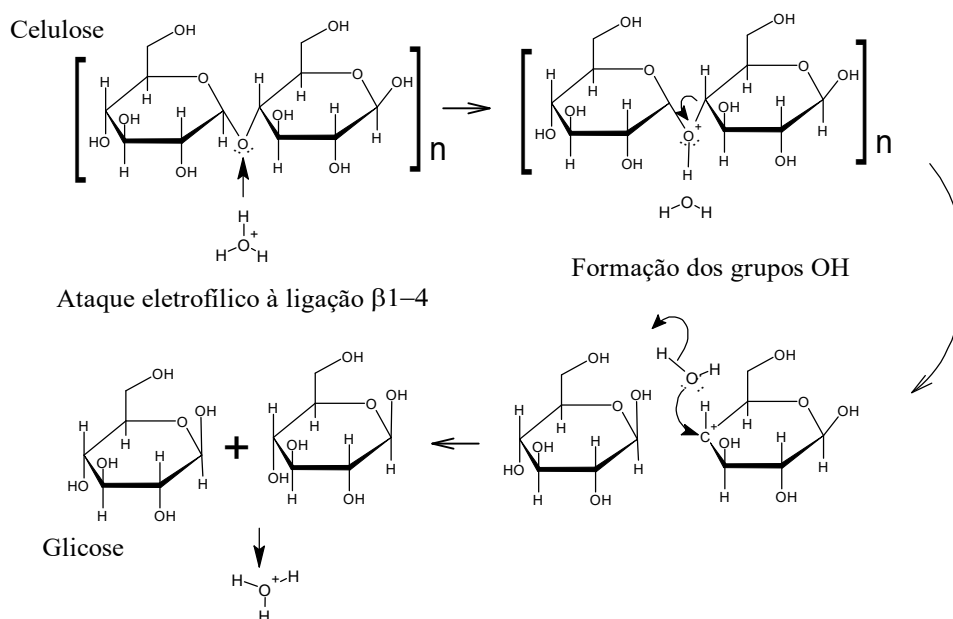
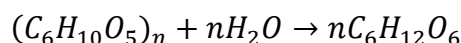


Figura 41. Mecanismo de reação da hidrólise ácida da celulose (PAULA et al., 2009).

Na quantificação do rendimento de açúcares obtidos a partir da hidrólise de biomassa lignocelulósica, é indispensável considerar a diferença estequiométrica entre a unidade estrutural do polímero e o monossacarídeo liberado após a clivagem das ligações glicosídicas. Essa correção é realizada por meio do denominado fator anidro, que decorre da variação de massa molar entre o monômero presente na cadeia polimérica e sua forma hidratada detectada analiticamente (SLUITER et al., 2012).

A celulose é composta por unidades repetitivas de β-*D*-glicose anidra, cuja massa molar estrutural é 162 g mol⁻¹ (C₆H₁₀O₅). Entretanto, o monossacarídeo liberado após a hidrólise é a glicose em sua forma hidratada, com massa molar de 180 g mol⁻¹ (C₆H₁₂O₆). Essa diferença de 18 g mol⁻¹ corresponde à incorporação de uma molécula de água durante a quebra da ligação glicosídica:



Assim, o fator de correção anidro para celulose é dado por:

$$\frac{162}{180} = 0,90$$

De forma análoga, a hemicelulose constituída majoritariamente por xilanas apresenta unidade estrutural anidra com massa molar de 132 g mol^{-1} , enquanto a xilose formada possui massa molar de 150 g mol^{-1} , resultando no fator:

$$\frac{132}{150} = 0,88$$

Esses fatores são aplicados para converter a massa de monossacarídeo quantificada experimentalmente na massa equivalente de polímero estrutural originalmente presente na biomassa. Sem essa correção, ocorre superestimação do rendimento, uma vez que a massa do açúcar determinado cromatograficamente inclui a contribuição da água incorporada durante a reação de hidrólise (SLUITER et al., 2012).

A reação de adição de água, também chamada de hidratação, é um processo que ocorre em meio ácido, no qual uma molécula de água é adicionada a determinado composto contendo ligações duplas, cujo produto da reação é um álcool. Na adição de água, um eletrófilo (H^+) adiciona-se a um carbono sp^2 que já está ligado ao maior número de hidrogênios, segundo a regra de Markovnikov. Por sua vez, o nucleófilo (OH^-) adiciona-se ao outro carbono sp^2 (Figura 42) (BRUICE, 2006).

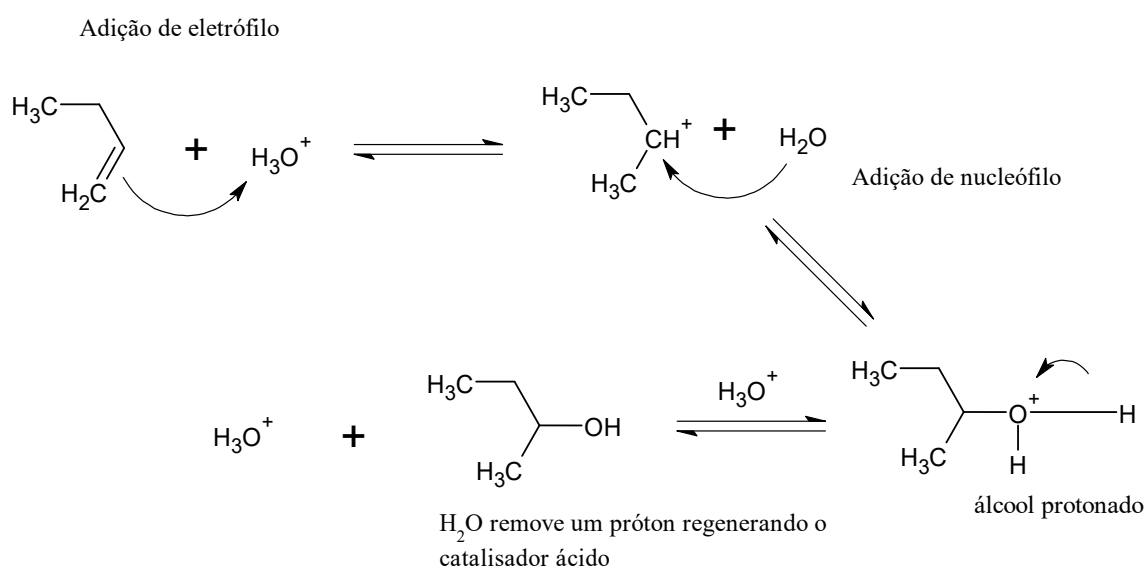


Figura 42. Mecanismo de reação para adição de água (BRUICE, 2006).

A reação de eliminação de álcool, ou desidratação alcoólica, é um processo inverso ao da hidratação. A eliminação de água ocorre dando origem a um alceno pela perda de um grupo OH^- e de um H^+ de um carbono adjacente. A reação de desidratação requer a presença de catalisadores ácidos fortes e altas temperaturas. O ácido reage protonando o átomo mais básico de uma molécula (mais rico em elétrons), convertendo-o em um bom grupo de saída.

Nos monossacarídeos, esse grupo protonado consiste no grupo $-\text{OH}$, o qual se torna $-\text{OH}_2^+$ após a protonação, seguido de sua eliminação na forma de H_2O . Após a saída desse grupo, o átomo de carbono $\text{C}\alpha$ do grupo $-\text{OH}$ torna-se um carbocátion, e o $\text{C}\beta$ do grupo $-\text{OH}$, que se encontra adjacente ao $\text{C}\alpha$, reage com a água do meio reacional (base), fornecendo-lhe um H^+ . Dessa forma, a molécula é desidratada, tornando-se um alceno (Figura 43) (BRUICE, 2006).

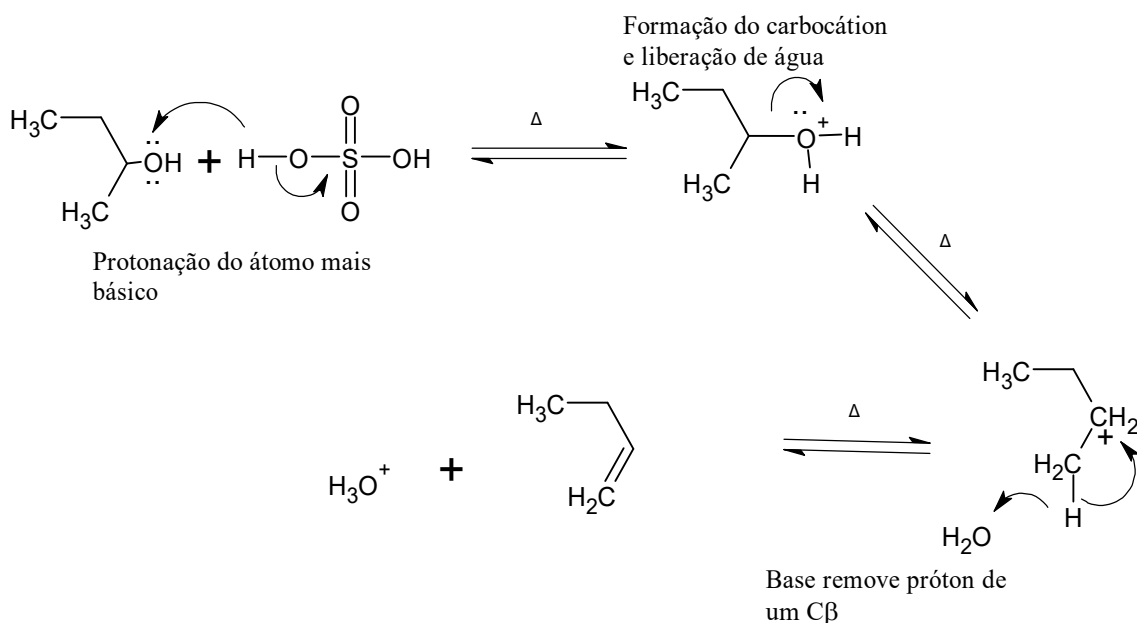


Figura 43. Mecanismo de reação da desidratação alcoólica (BRUICE, 2006).

As condições para promover a desidratação dependem da facilidade com que o carbocátion é formado, o que depende diretamente de sua estabilidade. Os carbocátions terciários são mais estáveis do que os secundários, que, por sua vez, são mais estáveis do que os primários. No caso dos monossacarídeos, a desidratação dá origem a carbocátions secundários e primários, o que requer temperaturas entre 100 e 170 °C, respectivamente (BRUICE, 2006).

Atualmente, várias frentes governamentais e não governamentais vêm buscando formas de mitigar a utilização de fogo para dar fim aos resíduos agrícolas (SILVA et al., 2020). Entretanto, mesmo com a intensa fiscalização, pelo menos 15% dos resíduos da agricultura familiar ainda são incinerados de forma inadequada, liberando toneladas de gases de efeito estufa e partículas contendo metais tóxicos para a atmosfera (SOARES et al., 2021). A fim de reduzir o mau gerenciamento desses resíduos sólidos e melhorar o uso industrial da biomassa, vários esforços têm sido direcionados ao desenvolvimento de processos catalíticos.

3.1.5 Produtos de degradação química da biomassa lignocelulósica

Uma alternativa para o gerenciamento da biomassa lignocelulósica encontra-se no processamento químico. A degradação química da biomassa envolve a quebra das estruturas de celulose, hemiceluloses e lignina, bem como de suas complexas interações físicas e ligações covalentes (CARVALHO et al., 2009). Como resultado da degradação da biomassa lignocelulósica, é possível obter vários produtos de alto valor para aplicação industrial a partir dessa fonte renovável, tais como 5-HMF (LIMA et al., 2023), ácido levulínico (MULLEN et al., 2015), ácido fórmico (CHEN et al., 2023) e furfural (GÓMEZ BERNAL et al., 2014), além de vários açúcares diretamente derivados das hemiceluloses.

3.1.5.1 5-Hidroximetilfurfural

O 5-hidroximetilfurfural (Figura 44) é uma substância orgânica também conhecida como 5-HMF e listada como um dos 10 compostos mais importantes que podem ser obtidos a partir de plataforma biológica (GALAVARNA e PASTRE, 2017). Esse composto possui fórmula química $C_6H_6O_3$, massa molar de 126,11 g mol⁻¹ e densidade de 1,29 g cm⁻³. À temperatura ambiente, o 5-hidroximetilfurfural apresenta-se como um sólido amarelo-escuro, com ponto de fusão de 34 °C e ponto de ebulição de 114 °C a 1 mbar (NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2024).

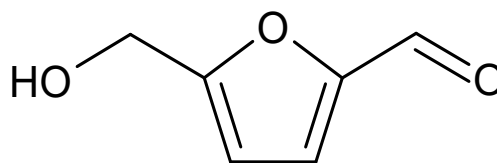


Figura 44. 5-hidroximetilfurfural (HAYNES et al., 2014).

O 5-HMF pode ser formado pela desidratação de determinados carboidratos, e sua síntese tem sido investigada desde meados do século XIX. Os principais sistemas catalíticos utilizados para obtenção desse composto são formados por ácidos minerais (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e HBr) em meio aquoso, sob temperaturas que podem variar de 100 a 300 °C, com tempo de reação variando de minutos até algumas horas (GALAVERNA, 2017).

Açúcares formados por seis carbonos (C₆), principalmente glicose e frutose, são habitualmente utilizados para a síntese de 5-HMF via catálise ácida homogênea (HE et al., 2020). Em uma reação utilizando glicose como ponto de partida, o ácido sulfanílico bifuncional mostrou-se bastante promissor, produzindo um rendimento de 44% de 5-HMF em meio aquoso (PARVEEN e UPADHYAYULA, 2017). A partir da frutose, reações catalíticas utilizando líquido iônico dialilimidazol funcionalizado foram aplicadas para produzir 5-HMF com rendimento de até 73%. Independentemente do açúcar de origem, o principal desafio para a produção de 5-HMF a partir de glicose/frutose é o controle de parâmetros, tais como as propriedades dos catalisadores, o solvente utilizado e as condições reacionais, para otimização da seletividade do produto de interesse, pois os múltiplos grupos -OH presentes nos açúcares podem sofrer reações laterais, dando origem a subprodutos indesejados, como as huminas (MEGÍAS-SAYAGO et al., 2021).

Esse composto também pode ser obtido a partir de diversos resíduos de biomassa por meio de processos como pirólise (LIU et al., 2023), hidrólise ácida homogênea em fase aquosa (ZHU et al., 2023), hidrólise ácida heterogênea em fase aquosa (GROMOV et al., 2017) e em meio bifásico (ZHANG et al., 2015).

O mercado global de 5-HMF foi avaliado em US\$ 62 milhões em 2022, com projeção de chegar a US\$ 69 milhões anuais até 2029 (24 CHEMICAL RESEARCH, 2024). Entre os principais produtores de 5-HMF projetados para esse período, podem-se encontrar as empresas AVA Biochem (Portugal), Robinson Brothers (Reino Unido), Penta Fabricante

(Itália), NbB Company (Brasil) e Beijing Lys Chemicals (China), que detêm 95% da participação global desse composto (24 CHEMICAL RESEARCH, 2024).

Dentre as diversas aplicações do 5-HMF, podem ser encontrados produtos como solventes, monômeros, adesivos, selantes, revestimentos e blocos de construção química para a indústria farmacêutica e de química fina (VEREVKIN et al., 2009). Durante a síntese em meio aquoso, o 5-HMF é menos estável devido à sua reidratação para formar ácido levulínico e ácido fórmico. Além disso, os compostos formados (ácido levulínico, ácido fórmico e HMF) podem se polimerizar, dando origem a huminas (GALAVERNA e PASTRE, 2017).

3.1.5.2 Ácido levulínico

O ácido levulínico (Figura 45) é uma substância orgânica que também pode ser denominada ácido 4-oxopentanóico ou ácido 4-oxovalérico. Possui fórmula química $C_5H_8O_3$, massa molar de $116,11 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,13 \text{ g cm}^{-3}$. À temperatura ambiente, apresenta-se como um sólido amarelado ou esbranquiçado, com aspecto translúcido, ponto de fusão de 33°C e ponto de ebulição de 245°C à pressão atmosférica, além de solubilidade relativamente elevada em água (139 g L^{-1} a 25°C) (HAYNES et al., 2014).

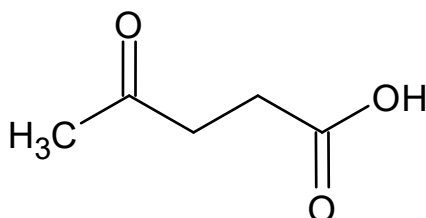


Figura 45. Ácido levulínico (HAYNES et al., 2014).

O ácido levulínico foi classificado pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável do Departamento de Energia dos EUA como um dos 10 produtos químicos derivados da biomassa mais importantes para a indústria química (ZEIDAN e MARTI, 2023). O ácido levulínico pode ser encontrado na natureza em diversos organismos vivos, atuando como metabólito secundário, desde bactérias até seres humanos. Na condição de metabólito secundário, esse ácido pode surgir nos sistemas biológicos em resposta a fatores externos, como moléculas de defesa ou sinalização, por exemplo, em *Escherichia coli* (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2023), ou simplesmente surgir como produto do

metabolismo incompleto de outros metabólitos. Nos vegetais, é possível encontrar substâncias derivadas do ácido levulínico, como o ácido 5-aminolevulínico (ALA), o qual exerce papel crucial em plantas superiores, atuando como hormônio vegetal responsável pela sinalização e defesa contra diversos estresses abióticos (WU et al., 2019).

Esse ácido também pode ser obtido sinteticamente a partir de rotas petroquímicas, por meio da conversão de ácido maleico (Figura 46a), da hidrólise de álcool furfurílico (Figura 46b) (SANTOS et al., 2021), da conversão do álcool furfurílico (Figura 46b) (SHAO et al., 2019) ou da conversão de açúcares presentes em abundância em biomassas lignocelulósicas. Essa obtenção a partir de fontes renováveis tem sido amplamente investigada na área da química verde, e sua produção se dá predominantemente por catálise ácida (SOLIS-SANCHEZ et al., 2022).

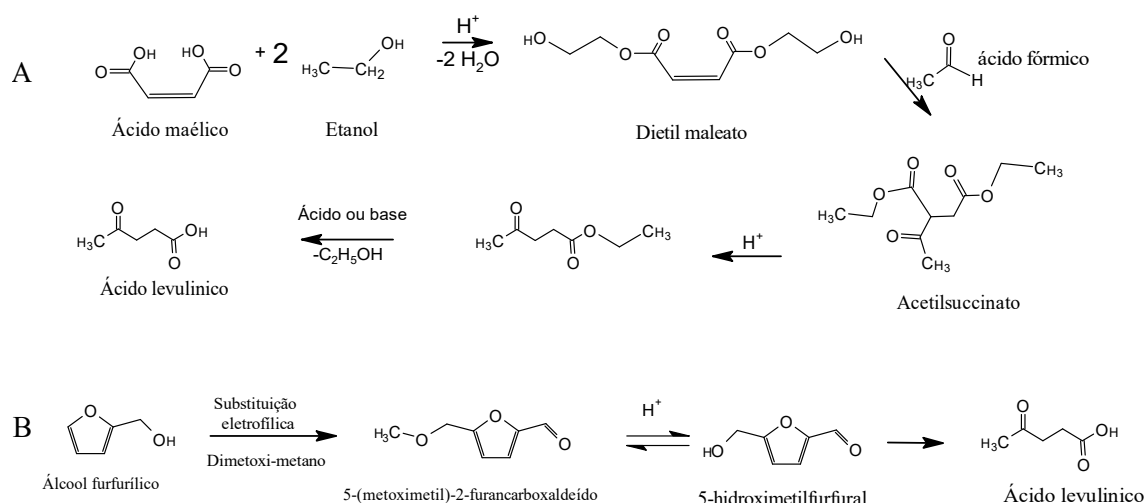


Figura 46. Rotas petroquímicas para obtenção do ácido levulínico a partir de derivados do petróleo: A) rota do ácido maleico (SANTOS et al., 2021); B) rota do álcool furfurílico (SHAO et al., 2019).

O ácido levulínico, assim como o ácido fórmico, surge como produto da reidratação do 5-HMF e é oriundo principalmente da degradação da glicose ou da frutose, podendo também se formar a partir da xilose (Figura 47) (BADGUJAR et al., 2019). Ao utilizar H_2SO_4 , Mullen e colaboradores (2020) obtiveram rendimento molar de ácido levulínico de 65% a partir da glicose e de até 90% a partir da frutose. Em outra ocasião, ao utilizar nitreto de carbono sulfatado, foi possível a conversão da glicose em ácido levulínico com rendimento de 48% (KUMAR et al., 2022).

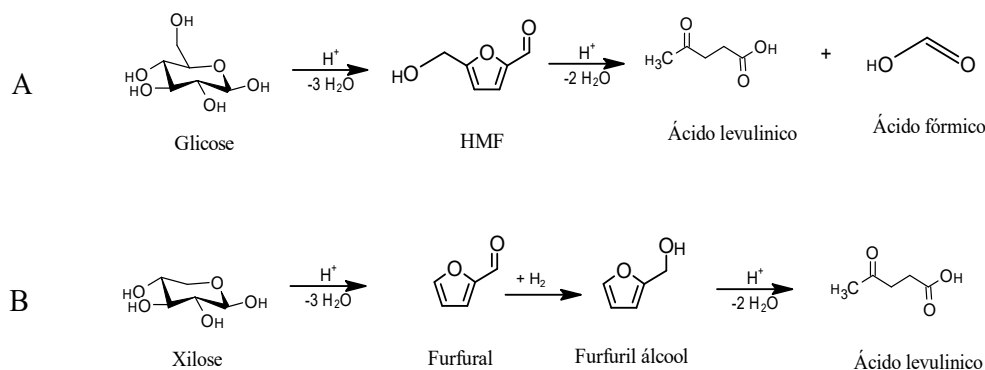


Figura 47. Rotas sintéticas para obtenção do ácido levulínico em bioprocessos industriais: A) rota da glicose; B) rota da xilose (SANTOS et al., 2021).

O reaproveitamento de resíduos ricos em celulose tem sido objeto de vários estudos, buscando uma abordagem ambientalmente amigável para o gerenciamento desses resíduos. Rackemann e Doherty (2011) relatam a obtenção de ácido levulínico a partir de diferentes resíduos celulósicos, como papel, com rendimento de 59,8% em solução de H_2SO_4 5% a 200 °C; palha de trigo, rendendo 68,8% em solução de H_2SO_4 3% a 210 °C; e grão de sorgo, rendendo 45,6% em solução de H_2SO_4 8% a 200 °C. Outra abordagem foi apresentada por Szabolcs e colaboradores (2013), que utilizaram radiação de micro-ondas para converter celulose em ácido levulínico em solução 2,0 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 170 °C por 50 min.

Raspolli Galletti e colaboradores (2012) também prepararam ácido levulínico a partir de diversos resíduos agroindustriais. Para galhos de poda de oliveira, foi utilizada solução de HCl 37% em reação com duração de 1 h a 180 e 200 °C, resultando em rendimentos de 29,7 e 47,2%, respectivamente. A mesma reação assistida por micro-ondas resultou em rendimento de 51% em apenas 15 min. Para serragem, reação em solução de HCl 37% por 1 h a 200 °C resultou em rendimento de 37% de ácido levulínico, enquanto a mesma reação assistida por micro-ondas resultou em rendimento de 26,4% em 15 min.

Os processos industriais para síntese do ácido levulínico tem atraído grandes investimentos e chamado atenção devido ao seu alto potencial como precursor de diversos produtos de alto valor agregado (MOREIRA et al., 2022) (Figura 48).

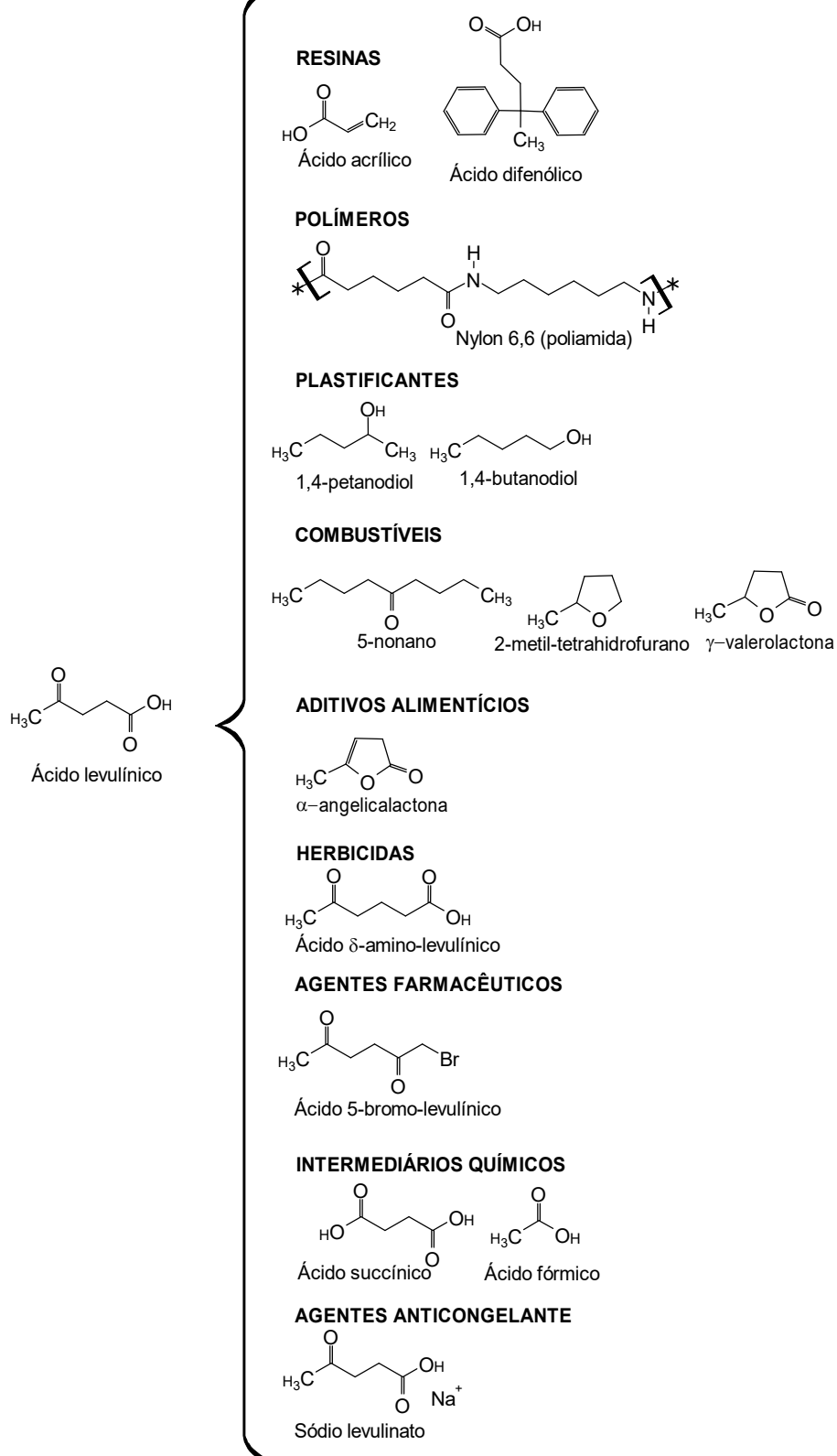


Figura 48. Produtos derivados de ácido levulínico (RACKEMANN e DOHERTY, 2011).

A gama de aplicações do ácido levulínico (Figura 48) envolve diversos setores industriais, tais como as indústrias de resinas, polímeros e plastificantes, que utilizam ácido acrílico para a produção de resinas acrílicas (NEHER, 1936), e poliamidas para a produção de malhas de nylon® (RACKEMANN e DOHERTY, 2011). O ácido levulínico pode ser hidrogenado para formar γ -valerolactona, que posteriormente integra a produção de gasolina e diesel, reduzindo, assim, a dependência de combustíveis fósseis (DE et al., 2015). Derivados do ácido levulínico, como o valerato de etila e seus análogos, são utilizados como aromatizantes, conservantes e flavorizantes alimentícios, conferindo aromas frutados, florais e herbáceos (GARRUTI et al., 2001). O ácido levulínico também apresenta aplicações na produção de medicamentos, agroquímicos e anticongelantes, dentre outras (MOREIRA et al., 2022).

Em 2021, o mercado de ácido levulínico movimentou cerca de US\$ 26 milhões, com projeção de alcançar US\$ 61,04 milhões até 2030 (PRESCIENT AND STRATEGIC INTELLIGENCE, 2024). Nesse período, o principal mercado mundial encontra-se na América do Norte, seguido pelo mercado europeu. Entretanto, projeta-se que, até 2030, o maior crescimento do mercado de ácido levulínico ocorrerá na região da Ásia-Pacífico. Entre os maiores produtores de ácido levulínico estão países como China, Japão, Estados Unidos, Índia e Alemanha, que correspondem a mais de 60% do mercado mundial (MOREIRA et al., 2022).

Diante do volume atualmente produzido e das projeções de crescimento, faz-se necessário o desenvolvimento de processos produtivos mais eficientes, com catalisadores de baixo custo, para a obtenção dessa importante molécula plataforma, aplicando conceitos de economia circular e de biorrefinaria, uma vez que o modelo de produção atual ainda utiliza ácidos perigosos e corrosivos como catalisadores homogêneos. Nesse contexto, o processo vigente não pode ser classificado como sustentável nem como verde, à luz dos 12 princípios da química verde (Figura 49) (LENARDÃO et al., 2003).



Figura 49. Os 12 princípios da química verde (adaptado de LENARDÃO et al., 2003)

3.1.5.3 Ácido fórmico

O ácido fórmico (Figura 50) é uma substância orgânica também denominada ácido metanoico, cuja fórmula química é CH_2O_2 , massa molar de $46,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e densidade de $1,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. À temperatura ambiente, apresenta-se como um líquido incolor, com ponto de fusão de $8,3^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de 101°C à pressão atmosférica (HAYNES et al., 2014).

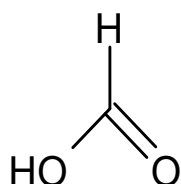


Figura 50. Ácido fórmico (HAYNES et al., 2014).

O consolidado mercado global de ácido fórmico é dominado pela região Ásia-Pacífico, com estimativa de produção de 1,09 Mt até o final de 2024. A produção dessa

substância é liderada por empresas como BASF SE, Shandong Acid Technology Co. Ltd., LUXI Group, Eastman Chemical Company e Perstorp (MORDOR INTELLIGENCE).

O ácido fórmico é geralmente utilizado na indústria de química fina como molécula plataforma para a síntese de novos compostos, tais como fármacos e pesticidas; na indústria alimentícia, como conservante e aditivo alimentar; e na indústria de bens de consumo, como aditivo para saneantes, couro, borracha e tecidos (CHEN et al., 2023).

Atualmente, a principal rota de obtenção do ácido fórmico envolve a utilização de recursos fósseis. Em uma das rotas sintéticas, são demandadas altas temperaturas (300 °C) para efetivar a redução do monóxido de carbono (ANDÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2022).

A partir da biomassa, o ácido fórmico surge como coproduto da produção de ácido levulínico. Em reações para obtenção de ácido levulínico sob condições previamente descritas por Raspolli Galletti e colaboradores (2012), o ácido fórmico foi obtido em quantidades similares, embora ligeiramente inferiores às de ácido levulínico, como resultado de provável reação lateral durante a hidrólise. Da mesma forma, o ácido fórmico foi obtido em proporções equivalentes às do ácido levulínico (57%) por Weingarten e colaboradores (2012), utilizando glicose como precursor em sistema com catalisador homogêneo.

O ácido fórmico também foi identificado como coproduto na síntese de ácido oxálico a partir de celulose, realizada por Jiang e colaboradores (2016). Nesse trabalho, foram utilizados diversos óxidos metálicos, tais como CuO, Fe₂O₃, Co₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, Ni₂O₃, Cr₂O₃, Cu(OH)₂ e Nb₂O₅, a 0,25 mmol·L⁻¹, em solução aquosa de NaOH 2,0 mol L⁻¹, a 190 °C por 2 h, para converter microcristais de celulose obtidos comercialmente. Os autores relataram rendimentos de ácido fórmico variando entre aproximadamente 5 e 41%, com maior rendimento para CuO e menor para ZnO.

Embora a rota sintética a partir de recursos renováveis seja promissora e apresente melhor desempenho ambiental em comparação à rota baseada em recursos fósseis, ainda persistem desafios relacionados à separação entre produtos e catalisadores em sistemas homogêneos, além de outras limitações inerentes a esse tipo de sistema, conforme será discutido adiante.

3.1.5.4 Furfural

O furfural (Figura 51) é uma substância orgânica também denominada 2-furaldeído. Possui fórmula química $C_5H_4O_2$, massa molar de $96,085 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $1,15 \text{ g cm}^{-3}$. À temperatura ambiente, apresenta-se como um líquido, com ponto de fusão de $-38,3 \text{ °C}$ e ponto de ebulição de $161,5 \text{ °C}$ à pressão atmosférica (HAYNES et al., 2014).

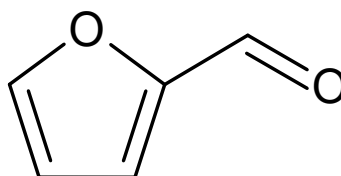


Figura 51. Furfural (HAYNES et al., 2014).

O furfural é produzido a partir de resíduos agrícolas ricos em pentosanas, sendo cascas de amendoim, palha de arroz e espigas de milho algumas das matérias-primas mais comuns para a produção desse composto orgânico (SILVA, 2021). Durante o processo, as pentosanas presentes nas frações de hemicelulose são desidratadas por reação catalítica, sob temperaturas que variam de 153 a 240 °C e pressões entre 6 e 30 atm (YONG et al., 2022).

O mercado de furfural tem previsão de atingir R\$ 767 milhões até 2028. O ecossistema desse mercado é composto por fornecedores de pentosanas, produtores e usuários finais. Atualmente, entre os maiores fornecedores de pentosanas estão as empresas americanas United Sugars Corp®, Imperial Sugar® e ADM®, além da britânica Tate e Lyle®. A produção de furfural é majoritariamente realizada por empresas como Central Romana Corporation® (República Dominicana), Lenzing AG (Áustria), Merck® (Alemanha) e Pennakem® (EUA). Os usuários finais empregam o furfural na produção de tintas, adesivos, fungicidas, fertilizantes e aromatizantes, bem como de álcool furfurílico, amplamente utilizado na síntese de plásticos e resinas. Entre os principais usuários finais estão BASF®, Bayer®, Dow® e Merck® (MARKETS AND MARKETS, 2024).

Considerando a relevância industrial do furfural, diversos estudos têm investigado sua obtenção. Jiang e colaboradores (2018) hidrolisaram resíduos de espigas de milho utilizando 15 g L^{-1} de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) em meio bifásico (γ -GVL-água), obtendo rendimento de $68,9\%$ de furfural a 170 °C por 30 min . Os autores observaram que o rendimento

é significativamente superior em sistemas bifásicos contendo solventes orgânicos, com destaque para a γ -GVL, que possivelmente reduz a ocorrência de reações secundárias indesejáveis, aumentando a taxa de conversão da xilose.

Além de catalisadores ácidos de Lewis homogêneos, líquidos iônicos, como o solvente eutético profundo de cloreto de colina/ácido oxálico, foram utilizados por Lee e colaboradores (2021) para a obtenção de furfural a partir de folhas de dendezeiro pré-tratadas por ultrassom. Nesse estudo, o sistema foi capaz de proporcionar rendimento de 56,5% de furfural em reação de 60 min a 120 °C. Os autores concluíram que o rendimento obtido a partir da biomassa lignocelulósica pré-tratada foi 27,7% superior ao da biomassa bruta, indicando que uma etapa de pré-tratamento é fundamental para a otimização do aproveitamento desses resíduos.

Além de catalisadores em fase homogênea, catalisadores heterogêneos também têm sido investigados. Antonetti e colaboradores (2022) utilizaram fosfatos de zircônio como catalisadores tolerantes à água para obter furfural a partir de serragem de madeira de coníferas, alcançando rendimento máximo de 48% (ZrPO) em meio aquoso, a 150 °C por 5 h. Nesse trabalho, foi verificada a presença de resíduos sólidos impregnados no catalisador ao final da reação, e os autores sugeriram a calcinação como estratégia para reciclagem e manutenção da atividade catalítica.

Seguindo abordagem semelhante, Gómez Bernal e colaboradores (2014) utilizaram fosfato de nióbio (NbPO) e obtiveram rendimento de 23% de furfural a partir de espigas de milho, em meio aquoso, a 170 °C por 30 min. Nesse estudo, os açúcares da biomassa foram acessados em um processo de pré hidrólise: na pré-hidrólise da biomassa efetuou-se a solubilização dos açúcares da hemicelulose; na segunda, os açúcares disponíveis foram convertidos em furfural na presença do catalisador heterogêneo.

Diante da importância industrial e do elevado volume atual e projetado de produção de furfural, torna-se necessário o desenvolvimento de processos produtivos mais eficientes, com catalisadores de maior desempenho e menor custo, para a obtenção dessa relevante molécula plataforma.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

Das biomassas utilizadas no processo de hidrólise, as coroas e as folhas de Abacaxizeiro foram obtidas de agricultura familiar no município de Tefé – AM; as cascas de Tucumã foram cedidas por comerciantes da Feira Municipal do Produtor (Manaus – AM); e as sementes de Açaí foram obtidas a partir de resíduos comerciais na cidade de Manaus – AM.

Para a construção da curva de calibração, foram utilizados padrões de glicose ($C_6H_{12}O_6$, 96%, Sigma-Aldrich, CAS 50-99-7), xilose ($C_5H_{10}O_5$, 99%, Sigma-Aldrich, CAS 58-86-6), arabinose ($C_5H_{10}O_5$, 98%, Sigma-Aldrich, CAS 5328-37-0), galactose ($C_6H_{12}O_6$, 99%, Sigma-Aldrich, CAS 59-23-4), ramnose ($C_6H_{12}O_6$, 99%, Sigma-Aldrich, CAS 3615-41-6), manose ($C_6H_{12}O_6$, 99%, Sigma-Aldrich, CAS 3458-28-4), frutose ($C_6H_{12}O_6$, 99%, Vetec, CAS 57-48-7), celobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, 98%, Sigma-Aldrich, CAS 528-50-7), maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, 98%, Sigma-Aldrich, CAS 6363-53-7).

Para a neutralização das soluções de açúcares extraídos, foi utilizado carbonato de cálcio ($CaCO_3$, P.A., Neon, CAS 471-34-1). Para a produção da fase móvel e das soluções empregadas no tratamento do caulim, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Sigma-Aldrich, CAS 7664-93-9). Para determinação de holocelulose foram utilizados clorito de sódio ($NaClO_2$ 80 %, Petra Química®, CAS 7758-19-2) e ácido acético glacial (CH_3COOH 99,8%, Neon®, CAS 64-19-7)

3.2.2 Higienização, tratamento hidrotérmico e caracterização da biomassa

Ao se coletar biomassa lignocelulósica, sobretudo oriunda de resíduos, diversas impurezas podem acompanhar o material a ser processado. Por esse motivo, faz-se necessária uma etapa de higienização adequadamente executada, a fim de evitar resultados falso-positivos.

Inicialmente, as biomassas foram higienizadas com água corrente e secas em câmara climática Nova Ética®, modelo 420/CLD-000, a 80 °C por 96 h. Em seguida, as folhas e coroas de Abacaxi, bem como as cascas de Tucumã, foram moídas em moinho de facas Marconi, modelo MA-1340, originando as amostras denominadas FA, CA e CT,

respectivamente. As sementes de Açaí foram moídas em moinho de martelo Tigre, modelo A4, e posteriormente peneiradas, dando origem à amostra denominada SA (Figura 52).



Figura 52. Biomassas secas e moídas: folhas de Abacaxi (FA), coroa de Abacaxi (CA), casca de Tucumã (CT) e semente de Açaí (SA).

O tratamento hidrotérmico é empregado para melhorar a eficiência da hidrólise e da extração de açúcares da biomassa, por meio da maior exposição das fibras de celulose. Assim, o tratamento foi realizado individualmente para cada resíduo, adaptando-se o método de explosão a vapor em reator do tipo autoclave, conforme relatado por Barbosa e colaboradores (2020).

Para isso, 200 g de biomassa foram suspensos em 1800 mL de água destilada, em Erlenmeyer de 2000 mL. O frasco foi vedado com papel-alumínio e acondicionado em autoclave vertical (Phoenix®, modelo AVS), a 127 °C e pressão de 1,5 kgf cm⁻², por 45 min (Figura 53). Após o período de tratamento hidrotérmico, a autoclave foi desligada e despressurizada imediatamente por meio da remoção da válvula de pressão. Em seguida, o material foi filtrado e seco em estufa com circulação de ar (Nova Ética®, modelo 420-1D), a 60 °C por 24 h.



Figura 53. Autoclave vertical utilizada para o tratamento hidrotérmico das biomassas .

3.2.3 Caracterização da biomassa por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite obter informações sobre os grupos químicos presentes na superfície dos materiais.

Com o objetivo de verificar as alterações causadas pelo tratamento hidrotérmico, as amostras de biomassa *in natura* e tratadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, equipada com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR). As análises foram realizadas na Central Analítica da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Manaus/AM, conforme protocolo interno do Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (GP-QAT).

As amostras previamente secas foram analisadas em espectrômetro de infravermelho Shimadzu, modelo Affinity-1S (Figura 54), com fonte de radiação Ever-Glo ($9600\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) e detector DLaTGS (sulfato de triglicina dopado com L-alanina), acoplado a acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). As amostras em pó foram prensadas sobre o cristal de ZnSe, sendo realizadas 70 varreduras na faixa espectral de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram posteriormente analisados para identificação de bandas características referentes à lignina e à celulose.



Figura 54. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu – Affinity-1S.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite avaliar a morfologia superficial dos materiais, possibilitando a análise do grau de alteração promovido pelos tratamentos aplicados à biomassa.

As amostras foram posicionadas em stubs (suportes) (Figura 55b) e submetidas à metalização com ouro em metalizador de alto vácuo Leica EM ACE600, por aproximadamente 15 min, resultando em espessura de revestimento de cerca de 15 nm. Após o preparo, as amostras foram fixadas em porta-amostras (*stubs*) e micrografadas com tensão de aceleração de 5,0 kV e magnificação de 1.000×, em microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM IT500-HR (Figura 55a).

As análises de MEV foram realizadas no Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Escola Superior de Ciências da Saúde da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Manaus/AM, conforme protocolos internos do laboratório (CMABIO, 2023). As imagens obtidas foram avaliadas quanto ao nível de degradação das biomassas.

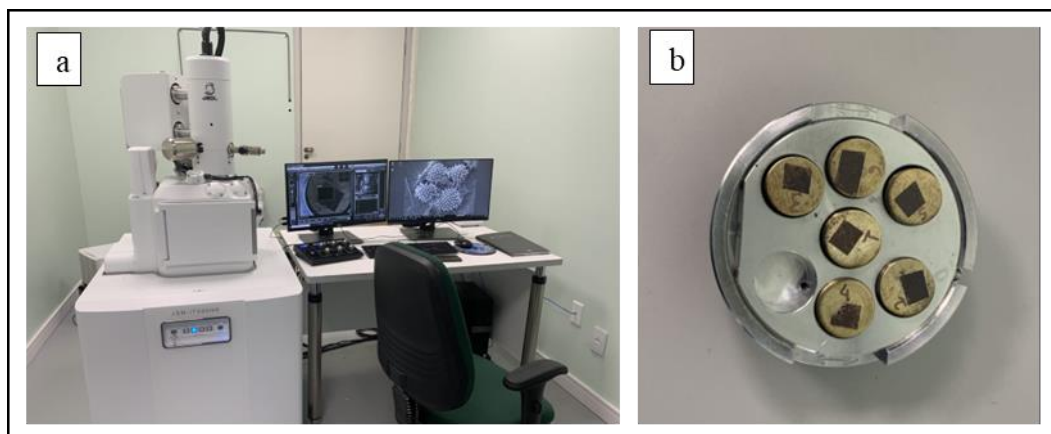


Figura 55. a) Microscópio Eletrônico de Varredura (Jeol JSM IT500-HR); b) detalhe dos *stubs* com as amostras.

3.2.5 Teores lignocelulósicos

Os teores lignocelulósicos das biomassas, tais como umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, bem como de suas frações alfa-celulose e hemicelulose, são uma etapa importante da caracterização das biomassas de origem vegetal para que sejam adotadas as estratégias corretas para seu processamento. Para obter os teores, foram realizadas análises em triplicata para FA, CA, CT e SA, segundo a metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (MORAAIS et al., 2010), descritos a seguir.

3.2.5.1 Umidade

Para determinar o teor de umidade, foram pesadas em balança analítica Mettler Toledo®, modelo AB304-S/FACT, aproximadamente 2,0 g de biomassa em um recipiente previamente higienizado, seco e de massa conhecida. Em seguida, o conjunto recipiente/amostra foi condicionado em estufa a 105 °C por 3 h. Após a secagem, o conjunto foi resfriado em dessecador por 30 min e pesado em balança analítica. Após a aquisição dos valores das massas do recipiente (MR), massa da amostra úmida (MAU), massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e massa do conjunto recipiente/amostra seca (MRAS), o teor de umidade (TU%) foi calculado utilizando a Equação 11.

$$TU\% = \frac{(MRAU - MRAS) \times 100\%}{MAU} \quad (\text{Equação 11})$$

3.2.5.2 Extrativos

Para determinar o teor de extrativos, aproximadamente 7,0 de amostra de biomassa foi pesada e condicionada em cartucho de papel filtro para extração por *Soxhlet*. O cartucho foi posicionado no extrator, o qual foi conectado em um balão de vidro juntamente com 150 mL de etanol PA, previamente seco com sulfato de sódio e filtrado. O conjunto balão/extrator foi posicionado em uma manta aquecedora e conectado em um condensador com fluxo de água.

A extração foi executada a 80 °C durante 24 refluxos, os quais duraram aproximadamente 5 h. Após o período de extração, o balão contendo os extrativos foram levados a um evaporador rotativo de marca Buchi®, modelo R-215, retirando o solvente a pressão reduzida até atingir 15 % do volume inicial. Em seguida, os extrativos foram transferidos para um béquer previamente higienizado, seco e pesado, o qual foi levado para secagem em estufa a 105 °C por 2 h. Após secagem, o béquer foi acondicionado em um dessecador até resfriar a temperatura ambiente, e então foi pesado em balança analítica.

Após a aquisição dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA) e da massa do conjunto recipiente/extrativos (MRE) foi possível calcular o teor de extrativos das amostras (TE%) utilizando a Equação 12.

$$TE\% = \frac{MRE - MR}{MA} \times 100\% \quad (\text{Equação 12})$$

Uma vez que o teor de umidade (TU%) retida na amostra já foi previamente calculado, utiliza-se a Equação 13 para calcular o teor de extrativos corrigido TEC%, o qual desconsidera a massa de umidade presente nas amostras.

$$TEC\% = \frac{TE\% \times (100 - TU\%)}{100} \quad (\text{Equação 13})$$

3.2.5.3 Lignina

Para determinar o teor de lignina, foi utilizada biomassa previamente submetida à extração com etanol e seca em estufa a 105 °C por 3 h (seca e sem extrativos). Primeiramente, pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra em um Erlenmeyer de 50 mL juntamente com 17 mL de solução H₂SO₄ 72% (m/m). A mistura foi agitada em agitador magnético por 15 min, e

deixada em repouso por 24 h. Em seguida, a solução foi transferida para um balão de 500 mL, e diluída para 4% (m/m), resultando em um volume de 323 mL. O balão foi conectado a um destilador e aquecido em manta térmica Fisaton®, modelo 52E, por 4 h. Ao final da digestão ácida, a amostra foi filtrada a vácuo em funil sinterizado n° 4 (10 a 16 µ) previamente seco e pesado. O precipitado foi lavado até atingir pH neutro, e em seguida o funil foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. Após a secagem, o funil foi acondicionado em dessecador até alcançar a temperatura ambiente, para então ser pesado em balança analítica.

Após a aquisição dos valores da massa do funil (MF), massa da amostra (MA) e massa do conjunto funil/lignina (MFL), foi calculado o teor de lignina insolúvel (TLI%) aplicando-os na Equação 14.

$$TLI\% = \frac{MFL - MF}{MA} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Para que esse percentual seja aplicável à amostra original, é necessário realizar a correção do valor desconsiderando os teores de umidade (TU%) e de cinzas (TC%). Esse cálculo é realizado utilizando a Equação 15.

$$TLC\% = \frac{TLI\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \quad (\text{Equação 15})$$

3.2.5.4 Holocelulose

Para determinar o teor de holocelulose, foram pesados aproximadamente 3,0 g de biomassa em balança analítica e adicionados a um Erlenmeyer de 500 mL juntamente com 120 mL de água destilada. Em seguida, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial no Erlenmeyer, o qual foi mantido em banho-maria a 70 °C por 4 h com agitação magnética. Após cada hora, foram adicionados mais 2,5 g de NaClO₂ e 1 mL de CH₃COOH mantendo a mistura sob agitação e aquecimento contantes.

Em uma capela de exaustão IBRAM® (modelo *Standard*) foi preparado o sistema de filtragem, onde um funil sinterizado, previamente higienizado, seco e de massa conhecida, foi cuidadosamente conectado a um *kitassato* de 1.000 mL conectado à uma bomba de vácuo. A solução do Erlenmeyer foi completamente transferida para o funil sinterizado n° 2 (40 a 100 µ) e filtrada a vácuo. Em seguida, o filtrado foi neutralizado e descartado, e o precipitado do funil foi lavado com 500 mL de água destilada para neutralizá-lo. Após a neutralização, o

precipitado foi lavado com 50 mL de acetona, seguido de enxágue com mais 50 mL de água destilada.

O conjunto funil/precipitado foi seco em estufa a 105 °C por 24 h, seguido de arrefecimento em dessecador até a temperatura ambiente. Em seguida, o sistema funil/precipitado foi pesado em balança analítica.

Após a obtenção dos valores da massa do funil (MF), massa da amostra (MA), massa do conjunto funil/holocelulose (MFH), foi possível calcular o teor de holocelulose (TH%) e o teor de holocelulose corrigida (THC%) com as equações 16 e 17 respectivamente.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% \quad (\text{Equação 16})$$

$$THC\% = \frac{TH\% \times [100 - (TE\% + TU)]}{100} \quad (\text{Equação 17})$$

3.2.5.5 Alfa celulose e hemiceluloses

Para obter os teores de alfa celulose e hemiceluloses, foi pesado aproximadamente 1,00 g de holocelulose seca em balança analítica. Com auxílio de um almofariz, a holocelulose foi triturada juntamente com 15 mL de solução NaOH 15,5 % (m/m) durante 8 min, seguida da adição de 40 mL de água destilada. Logo após, a solução foi filtrada a vácuo através do funil sinterizado n° 2 (40 a 100 µ) previamente higienizado, seco e pesado. Após a filtragem da solução, o funil foi condicionado em uma estufa a 105 °C por 24 h, seguido de arrefecimento em dessecador por 30 min. O conjunto funil/alfa celulose seco e resfriado foi pesado em balança analítica.

Após a obtenção da massa do funil (MF), da massa da amostra de holocelulose (MAH) e da massa do conjunto funil/alfa celulose (MFA), é possível calcular o teor de alfa-celulose utilizando a Equação 18.

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} \times 100 \quad (\text{Equação 18})$$

Para obtenção do teor de alfa-celulose corrigido para biomassa original, foi utilizada a Equação 19.

$$TAC\% = \frac{(THC \times TA)}{100} \quad (\text{Equação 19})$$

Através do teor de alfa-celulose corrigido, é possível obter o teor de hemiceluloses corrigido utilizando a Equação 20.

$$THEC\% = THC - TAC \quad (\text{Equação 20})$$

3.2.6 Quantificação dos açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de índice de refração (HPLC /RID)

A quantificação dos açúcares obtidos das biomassas investigadas neste trabalho foi realizada conforme a metodologia proposta por Silva (2017), descrita no Parte 2, utilizando as curvas de calibração lá estabelecidas e exibidas abaixo. A metodologia para quantificação dos produtos foi previamente descrita no Parte 2.

Devido à similaridade entre os açúcares, as amostragens foram realizadas tanto para os padrões individualmente quanto na forma de mistura (todos os açúcares juntos), a fim de avaliar a interação entre as espécies, bem como ajustar o método para obter picos o mais separados possível, permitindo a quantificação de todos.

Tabela 177. Tempos de retenção (TR) dos açúcares e ácidos orgânicos injetados via HPLC.

Substâncias	TR (min)*
Celobiose	8,03
Maltose	8,17
Glicose	9,58
Manose	9,84
Xilose	9,92
Galactose	9,89
Frutose	9,97
Ramnose	10,50
Arabinose	10,68

* Condições de análise: coluna Shodex SH1011, fase móvel H₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, fluxo de 0,7 mL.min⁻¹ no modo isocrático, volume de injeção 10 µL, tempo de corrida 50 min, temperatura 60°C, pressão de 37 kgf.cm⁻².

Na injeção do mix de açúcares e ácidos orgânicos, alguns padrões de açúcares com estruturas químicas muito semelhantes exibiram tempos de retenção (TR) muito próximos e puderam ser considerados como picos coeluídos (Tabela 17), conforme descrito na literatura (HAN et al., 2020).

Por meio da integração dos picos cromatográficos individuais, foram obtidos os valores das áreas correspondentes a cada concentração, possibilitando a construção das curvas de calibração. Os dados foram tratados utilizando o *software Origin 2016*, versão demo para Windows, no qual foram obtidas as equações das retas e os coeficientes de determinação (r^2), que foram utilizados para quantificar os açúcares obtidos em todas as hidrólises (Figura 56).

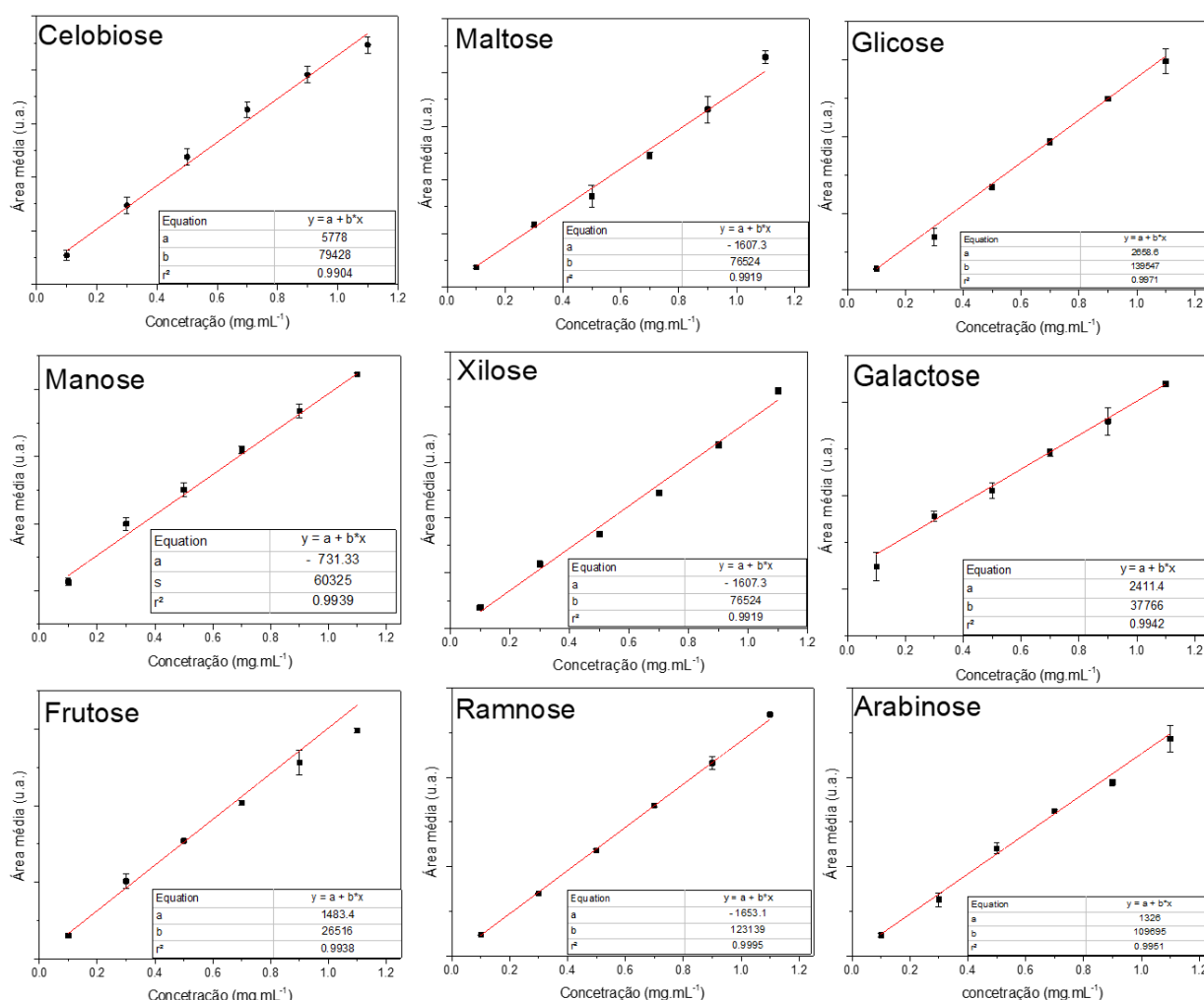


Figura 56. Curvas de calibração dos padrões de monossacarídeos e ácidos orgânicos apresentando equação da reta e coeficiente de determinação (r^2).

3.2.7 Obtenção de açúcares a partir de biomassa lignocelulósica da Amazônia

A glicose é o principal constituinte da biomassa lignocelulósica e, conseqüentemente, o monossacarídeo mais abundante na natureza. Como resultado da degradação da biomassa lignocelulósica, é possível obter diversos produtos de alto valor agregado para aplicação industrial a partir dessa fonte renovável, tais como glicose e outros monossacarídeos.

As biomassas (folha de Abacaxi (FA), coroa de Abacaxi (CA), casca de Tucumã (CT) e semente de Açaí (SA)), tratadas e não tratadas em autoclave, foram submetidas ao processo de degradação hidrotérmica para despolimerização da matriz lignocelulósica, o qual ocorreu em duas etapas (SLUITER et al., 2012). Na primeira etapa, foram adicionados 0,3 g de biomassa (Tabela 18) e 3 mL de solução de H₂SO₄ 72% (m/m) em um tubo de ensaio, o qual foi aquecido a 30 °C em banho-maria por 1 h, com agitação manual a cada 10 min.

Tabela 18. Cargas de biomassas utilizadas para extração de açúcares.

Biomassa	Massa (g)
FA	0,3167
FAT	0,3036
CA	0,3040
CAT	0,3120
CT	0,3042
CTT	0,3001
SA	0,3038
SAT	0,3140

Na segunda etapa da extração, o sistema pré-tratado foi diluído com 84 mL de água (28x) em um Erlenmeyer de 250 mL para obtenção de uma solução H₂SO₄ 4%. O Erlenmeyer foi então fechado com tampão de Parafilme M[®] e levado à autoclave, onde foi aquecido a 127 °C, 1,5 kgf cm⁻² por 1 h.

Essa mesma análise foi feita somente com os açúcares a fim de se obter o fator de recuperação de açúcar (%*Ri*), verificar as perdas individuais de açúcares e de produtos formados durante a extração, bem como identificar de quais açúcares são majoritariamente formados os

produtos, o processo foi repetido nas mesmas condições utilizando soluções de concentrações conhecidas dos açúcares glicose, xilose, arabinose, galactose, ramnose, manose, frutose, celobiose e maltose. Nesse procedimento, foram utilizadas soluções de 0,01 mg mL⁻¹ de açúcar, e 348 µL de H₂SO₄ 72% (m/m).

As soluções resultantes da obtenção dos açúcares a partir das biomassas e testes com os açúcares comerciais foram filtradas a vácuo, a fim de retirar a fase sólida remanescente, e neutralizadas empregando CaCO₃. Em seguida, o material foi centrifugado (13.000 rpm por 5 min) e as soluções resultantes foram lacradas em tubos de ensaio e estocados para análise por HPLC em até 2 dias.

Após os procedimentos de extração de açúcares das biomassas, foram realizadas as quantificações por HPLC, onde uma alíquota de 40 µL da solução resultante foi diluída 25x em 960 µL de água deionizada, filtrada com filtro de PTFE 0,22 µm e condicionada em frasco de 1,5 mL. Destes apenas 10 µL foi injetado no equipamento para quantificar os açúcares utilizando suas respectivas equações das curvas de calibração.

Para quantificar os açúcares seguiu-se utilizando o método de Sluiter e colaboradores (2012), onde denota-se a espécie de açúcar como *i*.

Para calcular o fator de recuperação (%*R_i*), foi utilizada a Equação 21 que apresenta as concentrações detectadas e iniciais dos padrões utilizados.

$$\%R_i = \frac{C_{detectado}}{C_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 21})$$

onde: *C_{inicial}* = Concentração conhecida antes da hidrólise

C_{detectado} = Concentração medida após hidrólise

Para o cálculo da concentração corrigida de açúcar no hidrolisado foi utilizada a Equação 22, que representa a concentração real de açúcares encontrados.

$$C_{corr\ i} = \frac{C_{HPLC} \times F_d}{\%R_i/100} \quad (\text{Equação 22})$$

onde: *C_{corr i}* = concentração corrigida do açúcar *i* (mg·mL⁻¹)

C_{HPLC,i} = concentração determinada por HPLC (mg·mL⁻¹)

F_d = fator de diluição

$\%R_i$ = recuperação do açúcar i

Para o calcular a quantidade de açúcar estrutural que se converteu em açúcar livre, foi utilizada a Equação 23.

$$C_{anidro} = C_{corr\ i} \times F_{anidro} \quad (\text{Equação 23})$$

onde: C_{anidro} = concentração de açúcar estrutural

$F_{anidro} = 0,90$ para hexoses

$F_{anidro} = 0,88$ para pentoses

Para calcular o percentual de açúcar estrutural obtido na hidrólise da biomassa, foi utilizada a Equação 24.

$$\%A\acute{c}u\grave{c}ar_i = \frac{C_{anidro} \times V_{hidrolisado}}{1000 \times m_{biomassa\ seca}(mg)} \quad (\text{Equação 24})$$

onde: $V_{filtrado}$ = volume final do hidrolisado (mL)

$m_{biomassa}$ = massa da biomassa em base seca (g)

Para calcular a massa total de açúcar obtido da biomassa foi utilizada a Equação 25.

$$m_{a\acute{c}u\grave{c}ar\ i} = C_{corr\ i} \times V_{hidrolisado} \quad (\text{Equação 25})$$

Para cálculo dos rendimentos dos açúcares obtidos a partir da biomassa, utilizou-se as Equações 26, 27 e 28.

$$Rendimento_{a\acute{c}u\grave{c}ar\ i} = \frac{m_{a\acute{c}u\grave{c}ar\ i}}{m_{teórico}} \quad (\text{Equação 26})$$

$$m_{teórico} = m_{biomassa\ seca} \times TAC\% \quad (\text{Equação 27})$$

$$m_{teórico} = m_{biomassa\ seca} \times THEC\% \quad (\text{Equação 28})$$

Onde $TAC\%$ = é o teor de alfa-celulose pré-determinado usado para hexoses.

$THEC\%$ = é o teor de hemicelulose pré-determinado usado para pentoses.

As quantidades molares das hexoses e pentoses obtidas a partir das biomassas, foram calculadas aplicando suas respectivas massas moleculares, conforme a Equação 29.

$$n_{açúcar\ i} = \frac{m_{açúcar\ i}}{M_{açúcar\ i}} \quad (\text{Equação 29})$$

onde: $m_{açúcar\ i}$ = massa total de açúcar obtido da biomassa

$M_{açúcar\ i}$ = massa molecular da hexose ou pentose

3.2.8 Avaliação do desempenho *one-pot* dos catalisadores heterogêneos a base de caulim e nióbio em matriz lignocelulósica

Para avaliação da conversão direta de biomassa em bioprodutos foi utilizada a coroa de Abacaxi por ter apresentado maior teor de celulose. Com objetivo executar uma pré-hidrólise e melhorar a difusão sólido-sólido entre os catalisadores e a matriz lignocelulósica da biomassa, alíquotas de 0,5 g de catalisador e 0,5 g de biomassa (CAT) foram transferidas para um almofariz e maceradas por 30 minutos com 10 mL de água destilada. O sistema foi cuidadosamente transferido para um reator hidrotermal de aço inox revestido com revestimento de PTFE e volume interno de 15 mL, onde se executaram as reações com auxílio de uma chapa aquecedora com agitação magnética (RASPOLLI GALLETI *et al.*, 2012).

Tabela 19. Ensaios para os catalisadores heterogêneos produzidos a base de caulim e nióbio, para obtenção *one-pot* de produtos por meio da hidrólise de 0,5 g de biomassa (CAT). Condições: 0,5 g de carga de catalisador, 180 °C, 2 h, 250 rpm.

Ensaio	Catalisadores	Descrição	Catalisador (g)	CAT* (g)
46	LMC	Metacaulim lixiviado/Sulfatado 4 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	0,5280	0,5075
47	LMCNb20	LMC + nióbio 20% (m/m)	0,5207	0,5034
48	LMCNb40	LMC+ nióbio 40% (m/m)	0,4908	0,4833
49	TMC	Metacaulim Tratado com NaOH e Sulfatado	0,5133	0,5242
50	TMCNb20	TMC + nióbio 20% (m/m)	0,5201	0,5030
51	TMCNb40	TMC+ nióbio 40% (m/m)	0,5120	0,5045

*CAT: Coroa de abacaxi tratado

Empregando as condições reacionais que resultaram nos melhores rendimentos com os catalisadores comerciais no Parte 2, executou-se reações com os catalisadores produzidos que apresentaram maior desempenho no sistema modelo, bem como seus precursores a fim de avaliar sua performance *one-pot* em sistemas com matriz lignocelulósica (Tabela 19). Os

resultados de catalise *one-pot* foram comparados metodicamente com os ensaios realizados com molécula modelo a fim de verificar a diferença de rendimento.

Para o cálculo dos rendimentos de produtos derivados das hexoses e pentoses na etapa que visava a conversão catalítica heterogênea (*one-pot*), cada produto foi relacionado às frações de seus precursores estruturais. Assim, os rendimentos de 5-HMF, ácido levulínico, e ácido fórmico (Equações 30 e 31) foram calculados com base na fração molar teórica de celulose (Equação 19), enquanto o furfural foi calculado com base na fração molar teórica de hemicelulose (Equação 20).

$$\text{Rendimento}_{\partial hexoses}(\%) = \frac{\frac{m_{\partial hexose}}{M_{\partial hexose}}}{\frac{m_{biomassa} \times f_{celulose}}{M_{hexose}}} \times 100 \quad (\text{Equação 30})$$

Onde : **Rendimento_{∂ hexose} (%m/m)**= rendimento mássico dos derivados de hexose (5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico)

n_{∂ hexose} (g)= Número de mols do derivado de hexose obtida em HPLC corrigida pelo fator de diluição.

M_{∂ hexose} = Massa molar do produto do derivado de hexose.

M_{hexose} = Massa molar de hexose.

m_{biomassa} = massa de biomassa seca utilizada.

f_{celulose} = fração do teor de celulose.

$$\text{Rendimento}_{\partial pentose}(\% n) = \frac{\frac{m_{\partial pentose}}{M_{\partial pentose}}}{\frac{m_{biomassa} \times f_{hemicelulose}}{M_{pentose}}} \times 100 \quad (\text{Equação 31})$$

Onde : **Rendimento_{∂ pentose} (%m/m)**= rendimento mássico dos derivados de pentose (furfural)

n_{∂ pentose} (g) = Número de mols do derivado de pentose obtida em HPLC corrigida pelo fator de diluição.

M_{∂ pentose} = Massa molar do produto do derivado de pentose.

M_{pentose} = Massa molar de pentose.

m_{biomassa} = massa de biomassa seca utilizada.

f_{hemicelulose} = fração do teor de celulose.

A seletividade dos produtos formados durante a reação foi determinada em base molar a fim de normalizar os rendimentos, uma vez que cada produto apresenta massa molar distinta. Inicialmente, as concentrações obtidas por HPLC (mg mL^{-1}) foram convertidas em quantidade mássica, para então calcular-se a quantidade em mols de cada produto (Equação 32).

$$n_{\partial i} = \frac{m_{\partial i}}{M_{\partial i}} \quad (\text{Equação 32})$$

onde: $n_{\partial i} (\text{mol})$ = mols de produto obtido.

$m_{\partial i} (\text{g})$ = massa de produto obtido por HPLC

$M_{\partial i} (\text{g.mol}^{-1})$ = massa molar do produto obtido

Após a determinação da quantidade molar dos produtos, a seletividade foi calculada com base nos precursores estruturais de cada um, utilizando a Equação 33.

$$Seletividade_{\partial i}(\%) = \frac{n_{\partial i}}{\sum n_{\partial j}} \times 100 \quad (\text{Equação 33})$$

onde: $n_{\text{produto}} (\text{mol})$ = número de mols do produto

$\sum n_{\partial j} (\text{mol})$ = somatório dos mols de todos os produtos provenientes da mesma fração (celulose ou hemicelulose)

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Teores lignocelulósicos

Determinar a composição da biomassa é um fator crucial para o seu processamento, pois a presença de lignina e extrativos contendo metabólitos secundários pode causar efeitos negativos no processo de hidrólise da celulose. Eventualmente, essas substâncias competem com os açúcares de interesse pelos sítios ativos dos catalisadores, causando redução no rendimento dos produtos do processamento da biomassa (BARBOSA et al., 2020).

Tabela 20. Teores quantificados da composição das biomassas (% m/m) em resíduos agroindustriais *in natura* e tratada de folhas de Abacaxi (FA e FAT), coroa de Abacaxi (CA e CAT), casca de Tucumã (CT e CTT), semente de Açaí (AS e SAT).

Biomassa	Umidade	Cinzas	Extrativos	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Referência
FA	8,46	6,5	29,54	18,34	42,73	29,55	Este trabalho
FAT	6,49	6,4	9,08	15,54	46,87	28,50	Este trabalho
CA	7,47	4,41	24,58	28,09	45,30	29,55	Este trabalho
CAT	5,59	3,50	7,03	17,11	52,17	16,42	Este trabalho
CT	7,60	3,80	21,99	43,77	26,19	25,20	Este trabalho
CTT	6,71	3,01	17,96	39,68	30,16	21,90	Este trabalho
SA	9,56	1,01	12,04	30,77	19,56	44,48	Este trabalho
SAT	6,62	1,01	2,75	16,08	50,02	16,72	Este trabalho
Folhas de Abacaxi	8,00	6,20	12,00	20,20	46,80	7,90	(BARROS et al., 2020)
Folhas de Abacaxi	-	5,88	3,79	13,05	41,15	21,02	(BANERJEE, et al., 2017)
Coroa de Abacaxi	-	-	-	13,10	56,00	16,80	(CHOQUECA HUA MAMANI et al., 2020)
Coroa de Abacaxi	12,70	6,73	3,62	12,20	51,40	13,40	(FARIA et al., 2020)
Casca de Tucumã	-	5,28	-	26,80	17,56	16,84	(SANTOS, 2021)
Casca de Tucumã	-	3,44	-	23,57	19,55	13,65	(SANTOS, 2021)
Sementes de Açaí	-	2,40	-	40,72	22,54	26,52	
Sementes de Açaí	7,10	1,00	4,40	24,30	45,40	21,10	(BARROS, et al., 2021)
Sementes de Açaí	5,50	1,50	6,50	11,60	3,60	58,00	(IGREJA et al., 2023)

Na Tabela 20 são apresentados os resultados dos teores quantificados da composição das biomassas (% m/m) das biomassas *in natura* e das biomassas tratadas hidrotermicamente em autoclave, bem como os teores de outros resíduos agroindustriais abundantes.

3.3.1.1 Umidade

O teor de umidade presente nas amostras de biomassa é decorrente tanto da água adsorvida por meio das interações hidrofílicas que ocorrem por meio de ligações β -1,4 quanto dos grupos -HO dos constituintes da celulose, hemicelulose e lignina e, por esse motivo, a biomassa é um material naturalmente higroscópico (UNGUREANU et al., 2018). Os teores de umidade presentes nas biomassas tratadas e não tratadas hidrotermicamente podem ser observados na Tabela 20.

Neste contexto, nota-se que as biomassas FA, CA, CT e SA apresentaram teores de umidade bem próximos e foram consideradas adequadas para processamento industrial, visto que, em larga escala, os teores elevados de umidade afetam a taxa de aquecimento em vasos de pressão e, por isso, teores de umidade inferiores a 10% (m/m) são desejáveis pela indústria (SÁ et al., 2023).

Também é possível observar que o tratamento hidrotérmico afetou positivamente o teor de umidade para as amostras FAT, CAT, CTT e SAT, pois, em todas essas amostras, o teor de umidade reduziu em relação às suas respectivas amostras de origem, ou seja, sem tratamento (FA, CA, CT e SA). Essa diferença indica que a remoção de compostos hidrofílicos (pectinas, amido e hemicelulose) da biomassa, causada pelo tratamento hidrotérmico, permitiu que a umidade fosse removida pelo aquecimento de forma mais efetiva.

Para o teor de umidade apresentado pela folha de Abacaxi, Cherian e colaboradores (2010) apresentaram valores de 10,52% (m/m), ligeiramente superiores aos encontrados nas amostras FA, bem como em CA. A diferença nesse valor relatado pode estar associada a um menor tempo de secagem, frente ao período de 3 h utilizado neste trabalho, bem como a possíveis mudanças na composição relacionadas ao solo e ao clima. Barros e colaboradores (2020) também relataram umidade próxima à encontrada neste trabalho para folhas de Abacaxi sob as mesmas condições de processamento.

Com relação ao teor de umidade observado para a casca de Tucumã (CT), Silva e colaboradores (2018) quantificaram esse teor em Tucumãs com dois diferentes estágios de maturidade. Em ambos, o teor de umidade apresentou valores próximos a 4% (m/m) e, portanto, inferiores aos valores das amostras CT e CTT. Essa diferença pode estar relacionada a diversos fatores, tais como armazenamento, composição e localidade onde foi produzido (SILVA et al., 2008).

Para o Açaí, Costa e colaboradores (2022) relataram teores de umidade para fibras e sementes desfibradas, separadamente, com valores de 12,0 e 11,8% (m/m), respectivamente, enquanto Souza e colaboradores (2018) encontraram um teor superior (15% m/m) para as sementes na sua integridade, testadas em ensaios de germinação. Os valores inferiores apresentados pelas amostras SA e SAT provavelmente estão associados a uma maior área de contato com o meio, devido a um nível de processamento mais elevado, como moagem e tratamento hidrotérmico aplicados, bem como às suas origens e ao armazenamento (SILVA et al., 2008).

Visto os teores de umidade obtidos, verifica-se que os valores estão abaixo do limite desejável pela indústria e constata-se que a determinação do teor de umidade da biomassa pode impactar significativamente os resultados gerais obtidos, visto a grande variabilidade desse teor em função da espécie vegetal, das condições ambientais de cultivo, armazenamento e da eficácia do pré-tratamento (SILVA et al., 2008).

3.3.1.2 Cinzas

As cinzas de biomassa são um resíduo sólido gerado após o processo de queima ou calcinação, sendo formadas normalmente por óxidos de elementos que outrora constituíam os macro e micronutrientes e faziam parte do metabolismo vegetal, tais como potássio (K_2O), cálcio (CaO), magnésio (MgO), fósforo (P_2O_5), ferro (Fe_2O_3), silício (SiO_2), zinco (ZnO), manganês (MnO), sódio (Na_2O), titânio (TiO_2), alumínio (Al_2O_3), dentre outros (SILVA et al., 2015).

Analisando os resultados dos teores de cinzas presentes nas amostras FA, CA, CT e SA (Tabela 20), observa-se que as cinzas apresentaram valores menores que 7% (m/m). Os resultados observados para FAT, CAT, CTT e SAT não apresentaram alterações significativas

em relação às biomassas não tratadas, indicando que o tratamento não causou uma lixiviação significativa da matéria inorgânica presente nas biomassas.

Em resíduos agroindustriais, normalmente são encontradas cinzas com altas concentrações de metais alcalinos, sobretudo K, Na, Mg e Ca, o que causa problemas ao processamento, como incrustações, escória e corrosão em sistemas de reatores (NAMKUNG et al., 2021). Como observado na Tabela 20, os teores de cinzas comumente encontrados em biomassa podem variar em valores inferiores a 10% (m/m) em função de vários fatores, como espécie, parte do vegetal e condições ambientais, como observado para a banana verde (*Musa ssp.*) (RIQUETTE et al., 2019), sorgo (*Sorghum bicolor* L.) (VIEIRA et al., 2020) e manga (*Mangifera indica* L.) (FERRAZ et al., 2019). Por outro lado, teores superiores a 10% (m/m) são indicativos de contaminações que podem ter origem principalmente no armazenamento inadequado (CARVALHO et al., 2020).

Com relação ao teor de cinzas observado para as folhas de Abacaxi, Barros e colaboradores (2020) e Sá e colaboradores (2023) relataram valores em torno de 6%, similares aos encontrados em FA e FAT, e superiores aos encontrados em CA e CAT.

Para casca de Tucumã, Silva e colaboradores (2018) relataram teores de cinzas para o Tucumã em dois estágios de maturidade, variando de 1,49 a 1,92% (m/m), do mais novo para o maduro. Por outro lado, Santos e colaboradores (2021) relataram 5,2 e 3,44% para Tucumãs do Amazonas e do Pará, respectivamente. Assim, os autores mostram que ocorre certa variação nesse teor a depender da localização de origem e da maturidade do fruto. Assim, os valores encontrados neste trabalho são similares aos relatados na literatura.

Com relação às sementes de Açaí, Bufalino e colaboradores (2018) relataram teores de cinza de 2,85 e 1,29% (m/m) para fibras e sementes de Açaí, respectivamente. Já Costa e colaboradores (2022) também avaliaram as fibras e sementes de Açaí, obtendo 3,7 e 1,37% (m/m), respectivamente, de cinzas. Esses valores foram superiores aos teores obtidos para as sementes de Açaí *in natura* e tratadas hidrotermicamente (Tabela 20). Essa diferença se deve, provavelmente, a possíveis contaminações causadas pelo processamento para separação e peneiramento das fibras, visto que essa etapa é realizada em equipamentos metálicos com possível liberação de particulados (MORGAN, 1999).

Segundo Carvalho e colaboradores (2020), altos teores de cinzas podem levar a efeitos indesejados, como a coqueificação durante o processamento de biomassa. Na indústria, normalmente são demandados materiais cujo teor de cinzas deve estar abaixo de 4% (m/m), a fim de que se evitem problemas decorrentes da presença desses materiais, o que encarece os custos dos processamentos de biomassa (CARVALHO et al., 2020).

Portanto, vistos os teores de cinza, as biomassas tratadas estão dentro de uma classificação considerada adequada para aplicação industrial. Entretanto, alguns teores observados na Tabela 20 ainda foram detectados acima de 4% (m/m) e, para se adequarem aos requisitos da indústria, sugere-se um tratamento adicional, como a lixiviação (CARVALHO et al., 2020).

3.3.1.3 Extrativos

Os extrativos de biomassa são compostos orgânicos que incluem resinas, pectinas, compostos graxos, esteróis e fenólicos que podem se acumular na superfície da biomassa, impedindo o seu contato com os sítios ativos dos catalisadores, além de promover a desativação destes em um processo de degradação catalítica (NIELSEN et al., 2010).

É possível observar elevados valores para o teor de extrativos das biomassas *in natura*, os quais variam de 12 a 29% (m/m) (Tabela 20). Por outro lado, para as biomassas tratadas hidrotermicamente, os valores variaram de 2 a 9% (m/m), indicando que o tratamento a 127 °C e pressão de 1,5 kgf/cm² por 45 min provavelmente reduz parte dos compostos polares presentes na biomassa. A extração com etanol permite remover diversos compostos orgânicos da biomassa, especialmente os extrativos não lipídicos de baixo peso molecular, como compostos fenólicos (SCHAFRANSKI et al., 2019), flavonoides (DALASTRA et al., 2019), taninos (ROCHA et al., 2011), terpenos e pigmentos (BALDOQUI et al., 2009). O mesmo não foi tão eficiente para a casca do Tucumã, pois o tratamento reduziu apenas 4% dos extrativos. Isso possivelmente se deve ao fato de a casca do Tucumã ainda conter muitas substâncias apolares (principalmente óleo residual da polpa). Além disso, Yu e colaboradores (2022) reportaram que parte das substâncias que compõem os extrativos pode ser removida ao aplicar maiores pressão e temperatura no tratamento hidrotérmico. Compostos fenólicos e flavonoides podem ser facilmente degradados e eliminados mediante aquecimento a 80 °C, com redução de

até 40 e 22% (m/m), respectivamente (CASTRO et al., 2017). Os terpenos são uma das classes de substâncias mais leves entre os compostos presentes nos extrativos de biomassa e, por isso, também são facilmente degradados, podendo degradar até 100% a 120 °C (MCGRAW et al., 1999).

Com relação às folhas e coroas de Abacaxi *in natura* (FA e CA), estas apresentaram os maiores teores de extrativos etanólicos. Com o tratamento, as maiores reduções desse teor foram observadas para as amostras FAT e CAT em relação às outras biomassas. Barros e colaboradores (2020) obtiveram um teor de extrativos de apenas 12% (m/m) para folhas de Abacaxi moídas em moinho de facas. Contudo, eles utilizaram acetona (um solvente de menor polaridade que o etanol) para extração em Soxhlet por 4 h e, provavelmente por conta do solvente, esse valor apresentado foi ligeiramente superior ao de FAT, bem como ao de CAT. Esses resultados também mostram que o tratamento hidrotérmico em autoclave é muito mais eficiente e rápido para remoção de extrativos do que a lavagem em sistema Soxhlet. Com relação ao Tucumã, os β -carotenoides compõem cerca de 70% (m/m) dos extrativos da casca (SILVA et al., 2018). Essas substâncias são pigmentos naturais presentes em frutos vermelho-alaranjados, apresentando cadeia longa e hidrofóbica (MALDONADE et al., 2021), não podendo ser extraídas adequadamente por etanol. Rodrigues e colaboradores (2013) demonstraram que amostras contendo β -carotenoides resistiram a tratamentos térmicos de 180 °C por até 1 h. Dessa forma, pode-se inferir que a pouca variação no teor de extrativos de CT e CTT está relacionada à estabilidade térmica do β -caroteno, bem como à sua polaridade.

As sementes de Açaí apresentam uma grande quantidade de extrativos ricos em polifenóis, como relatado por Leal e colaboradores (2025), com 14,1%. Entre esses extrativos, encontram-se principalmente a classe das antocianinas com elevado poder antioxidante (CEDRIM et al., 2018). A degradação térmica das antocianinas é fortemente influenciada pela temperatura, com a taxa de degradação sendo superior em temperaturas maiores que 60 °C (HUARANCCA-HUARCAYA et al., 2022). Assim, verifica-se que a diferença considerável do teor de extrativos entre SA e SAT sofre grande influência do tratamento hidrotérmico.

Assim, visto que os extrativos são constituídos, em grande parte, por compostos suscetíveis à degradação térmica e solúveis em água, verifica-se, por meio da comparação entre as amostras *in natura* e tratadas, que o tratamento hidrotérmico é efetivo sobre esse parâmetro, bem como uma alternativa mais rápida e de menor custo ao se comparar com o tratamento usual de 4 h em sistema Soxhlet por lavagem com solventes orgânicos (MCGRAW et al., 1999).

3.3.1.4 Lignina

A lignina é um componente polifenólico que atua como aglutinante das fibras de celulose e hemicelulose, conferindo-lhes suporte mecânico e proteção contra agentes microbianos (BEAUCAMP et al., 2022). O teor de lignina varia conforme a espécie, a fisiologia e a idade do vegetal, podendo chegar até 30% (m/m) da biomassa lignocelulósica (FARINAS, 2011). Para o aproveitamento de celulose e derivados na indústria, a presença de lignina acarreta alguns problemas, pois ocorre uma rígida associação desse biopolímero com as microfibrilas de celulose, tornando-as menos acessíveis (NETO et al., 2015).

Nesse contexto, verifica-se que a degradação da lignina é um passo de grande importância para o processamento de materiais lignocelulósicos. Assim, esse teor foi quantificado, sendo observado na Tabela 20 que as amostras tratadas (FAT, CAT, CTT e SAT) apresentaram teores de lignina semelhantes ou inferiores ao se comparar com o teor encontrado nas amostras *in natura* (FA, CA, CT e SA).

A degradação térmica total da lignina ocorre ao longo de várias faixas de temperatura, pois a estrutura da lignina contém diversos grupos funcionais oxigenados que apresentam diferentes estabilidades térmicas e, por isso, sua fragmentação ocorre em diferentes temperaturas (BREBU e VASILE, 2010). Brebu e colaboradores (2013) relataram padrões de degradação para lignina da palha de *Triticum aestivum*, lignina de trigo Klason, de carvalho e de *Quercus robur* na faixa de 50 a 575 °C. Até 120 °C foram observadas a perda de umidade e algumas frações de compostos orgânicos de baixo peso molecular, com a degradação mais acentuada da lignina ocorrendo apenas em temperaturas superiores a 150 °C. Isso se deve ao fato de que as estruturas básicas que formam a lignina são compostas por fenilpropanos (C6–C3 a C9) que formam polifenóis dispostos aleatoriamente e que sofrem certa degradação ou são solubilizados durante o tratamento hidrotermal. Essas substâncias resultantes da deterioração das ligninas, tais como fenóis, aldeídos, alcanos, arenos e ácidos carboxílicos, podem se movimentar para fora dos poros da biomassa durante o tratamento hidrotérmico (CHIN et al., 2011).

Ao analisar o teor de lignina em folhas de Abacaxi, Barros e colaboradores (2020) quantificaram 20,2% (m/m) de lignina, um valor próximo ao encontrado tanto em FAT quanto

em CAT. Costa e colaboradores (2022) analisaram fibras e sementes de Açaí e relataram 22% (m/m) de lignina, estando próximo da média dos valores encontrados neste trabalho para as amostras SA e SAT. Barbosa e colaboradores (2020) também realizaram tratamento hidrotermal em biomassa e observaram um comportamento similar no bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), visto que o teor de lignina total reduziu de 39 para 33% (m/m) após o tratamento. Esse comportamento também pode ser observado no teor de lignina em palha de cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2012) e em alcachofra (*Cynara cardunculus*) *in natura* e tratada hidrotermicamente (RASPOLLI GALLETTI et al., 2021).

Assim, nota-se que, mesmo não utilizando condições drásticas como a explosão a vapor, o teor de lignina foi reduzido, o que deve impactar positivamente os resultados na obtenção dos derivados de celulose, tais como ácidos orgânicos e outros produtos de alto valor agregado (RASPOLLI GALLETTI et al., 2021).

3.3.1.5 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e é quem determina a maior parte da arquitetura das células vegetais, com aproximadamente 50% de toda a biomassa lignocelulósica (HORA, 2017). Nas amostras avaliadas, o teor de celulose foi quantificado tanto *in natura* quanto em amostras tratadas hidrotermicamente. A Tabela 20 traz dados que indicam o aumento relativo nos percentuais de celulose provocados pelo tratamento hidrotérmico.

A celulose apresenta característica recalcitrante devido à sua cristalinidade, além do seu alto nível de interação com outros componentes da biomassa lignocelulósica, como a hemicelulose e a lignina e, por esse motivo, a degradação hidrotérmica da celulose só vai ocorrer em temperaturas mais severas, acima de 260 °C (SANTOS et al., 2014). Dessa forma, pode-se inferir que as condições hidrotermais aplicadas às amostras FA, CA, CT e SA não são efetivas para degradar a celulose. As diferenças encontradas entre as biomassas tratadas e não tratadas (Tabela 20) corroboram os resultados encontrados por Santos e colaboradores (2014), em que o teor total de celulose também aumenta em função da remoção de outros componentes, como extrativos e hemicelulose.

Estudos da literatura mostram comportamento compatível com os resultados observados aqui. Barros e colaboradores (2020) quantificaram celulose das folhas de Abacaxi,

relatando 46,8% (m/m) de celulose, um valor bem próximo aos teores encontrados para as amostras FA e CA. Ao analisar as sementes de Açaí, Costa e colaboradores (2022) encontraram teor de celulose de 52% (m/m), um valor ligeiramente acima do que foi encontrado para SAT. Bhatia e colaboradores (2020) submeteram *Ludwigia grandiflora* ao tratamento hidrotérmico a 180 °C por 10 min e observaram comportamento inverso ao observado para as amostras tratadas neste trabalho, com a redução do teor de celulose de 26,4 para 20,3% (m/m), indicando que condições mais drásticas podem não ser benéficas para o aproveitamento da celulose.

Considerando que a análise de teores depende da massa total dos materiais, pode-se deduzir que os teores de celulose se mantêm inalterados pelo tratamento hidrotérmico, porém a sua proporção em relação à hemicelulose, lignina, extrativos, umidade e cinzas é alterada, refletindo, assim, no aumento do seu percentual relativo, o que contribui positivamente para o aproveitamento da biomassa (SANTOS et al., 2014). Assim, observa-se um efeito positivo do tratamento hidrotérmico em condições mais brandas, que enriquece a biomassa com celulose, evitando a degradação desse importante biopolímero, tendo em vista que o trabalho subsequente depende principalmente dele para obter HMF, ácido levulínico e ácido fórmico.

3.3.1.6 Hemiceluloses

As hemiceluloses formam um grupo complexo que se caracteriza como o segundo biopolímero mais abundante na natureza (MOURA et al., 2021). É uma classe de polissacarídeos que geralmente é encontrada aderida e entrelaçada às microfibrilas de celulose na parede celular primária, sendo responsável por conferir elasticidade ao tecido vegetal (SOUSA et al., 2014). Sua estrutura amorfa e altamente ramificada facilita o acesso dos sítios ácidos em solução, permitindo, assim, sua fácil solubilização (SOUSA e MOREIRA et al., 2014), o que torna essa fração estratégica em biorrefinarias, principalmente no que diz respeito à produção de furfural (BHAUMIK et al., 2016). Dessa forma, o teor de hemiceluloses foi quantificado e apresentado na Tabela 20.

Após o tratamento hidrotérmico, verifica-se que houve pouca variação do teor de hemicelulose entre FA e FAT. Já entre CA e CAT foi observada uma redução considerável (30 para 16% (m/m)), enquanto entre CT e CTT (25 para 22% (m/m)), bem como SA e SAT (20 para 17% (m/m)), a redução foi menor (Tabela 20). Essa diferença pode estar relacionada às

diferentes estruturas da parede celular de cada biomassa e ao tipo de polissacarídeo predominante (HAYNES et al., 2014).

As hemiceluloses apresentam solubilidade parcial em água, e essa característica depende de diversos fatores, como estrutura molecular, peso molecular e condições às quais elas são expostas (LI et al., 2015). Os principais tipos de hemiceluloses presentes nas paredes vegetais de todas as plantas terrestres são as xiloglucanas, xilanas, mananas e glucomananas, e suas estruturas específicas variam amplamente em diferentes espécies, partes vegetais e idade do espécime, influenciando em suas propriedades físico-químicas e afetando diretamente sua solubilidade (SCHELLER e ULVSKOV, 2010).

Segundo Santos e colaboradores (2014), em temperaturas de aproximadamente 150 °C, o tratamento hidrotérmico solubiliza grande parte da fração hemicelulósica sem afetar a celulose, convertendo-a em mono e oligossacarídeos (XIAO et al., 2017). Portanto, esse tratamento é benéfico para aumentar a disponibilidade de celulose para posterior hidrólise e obtenção de ácidos orgânicos, mas não se o objetivo for a obtenção de furfural, por exemplo. Entretanto, verifica-se que, para as amostras tratadas hidrotermicamente (FAT, CAT, CTT e SAT), uma fração da hemicelulose já é degradada a 121 °C ou solubilizada no tratamento hidrotermal, corroborando a solubilidade descrita por Li e colaboradores (2015).

Ao quantificar a composição lignocelulósica em folhas de Abacaxi, Barros e colaboradores (2020) relataram um baixo percentual de hemiceluloses (cerca de 8% (m/m)), o que é atribuído à eficiência do tratamento com acetona, utilizada para extrair os componentes não celulósicos. Entretanto, outros trabalhos quantificaram hemiceluloses nas folhas de outra espécie de bromélia e relataram teores de 37% (m/m) (LIMA et al., 2015), bem mais próximos aos encontrados para as amostras FA e CA (Tabela 20). Essa variabilidade pode estar relacionada às diferenças metodológicas e à própria heterogeneidade do material lignocelulósico.

Para o teor de hemiceluloses nas sementes de Açaí, Igreja e colaboradores (2023) relataram altos teores (58% (m/m)), formados principalmente por manose (JORGE et al., 2024). Entretanto, Oliveira e colaboradores (2014) relataram teores de 24,7% (m/m) de hemiceluloses, valores mais próximos aos encontrados neste trabalho para as biomassas SA e SAT. Vale destacar que a alta concentração de manose nos resíduos de Açaí pode ser um diferencial

importante para aplicação em biorrefinarias, pois seu valor de mercado pode chegar a US\$ 10 por kg (JORGE et al., 2024).

Estudos reportando a extração de celulose das cascas de Tucumã não têm sido amplamente relatados na literatura, o que se dá provavelmente pela menor quantidade de celulose e hemicelulose em relação à lignina e pela dificuldade de extração desse componente em quantidades significativas. Contudo, outras partes desse fruto têm recebido mais atenção. Uma abordagem para extração de celulose tipo II a partir do endocarpo de Tucumã foi reportada por Manzato e colaboradores (2017). Cantu-Jungles e colaboradores (2017) quantificaram diferentes tipos de hemiceluloses na polpa de Tucumã, sendo as principais as arabinanas (27,8%), os glucuronoxilanos (14,1%) e as xiloglucanas (4,4%). Além disso, os autores relatam que as fibras das folhas da palmeira tratadas e quantificadas exibem mais de 80% de celulose. Os resultados para os teores de celulose (26,1%) e hemicelulose (25,2%) em casca de Tucumã *in natura* expressos neste trabalho estão de acordo com os valores referenciados anteriormente. Além disso, esses resultados consistem em uma atualização a respeito dos teores que podem servir como base para futuros trabalhos, completando, assim, todas as diferentes frações do Tucumã (endocarpo, polpa e cascas).

Vistas as alterações das composições centesimais das biomassas causadas pelo tratamento hidrotérmico, verifica-se que essa abordagem se faz fundamental para o processamento dos resíduos agroindustriais, pois os materiais tratados e enriquecidos em celulose podem apresentar maior suscetibilidade aos processos de hidrólise subsequentes (XIAO et al., 2017).

3.3.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância atenuada – FTIR/ATR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância atenuada (FTIR/ATR) é uma técnica frequentemente utilizada para detectar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura das substâncias por meio das vibrações características de suas ligações em resposta à radiação na região do infravermelho (SILVERSTEIN et al., 2007). Geralmente, o espectro de infravermelho de biomassa tratada e não tratada é muito similar, com pequenas diferenças de intensidade de transmitância em determinadas bandas, em

decorrência de algumas mudanças estruturais, como a exposição de estruturas celulósicas e a alteração nas frações de lignina causadas pelo tratamento hidrotérmico (AZMI et al., 2018).

Neste contexto, para entender melhor as possíveis mudanças encontradas entre as biomassas tratadas e não tratadas, estas foram avaliadas, e os espectros podem ser observados na Figura 57.

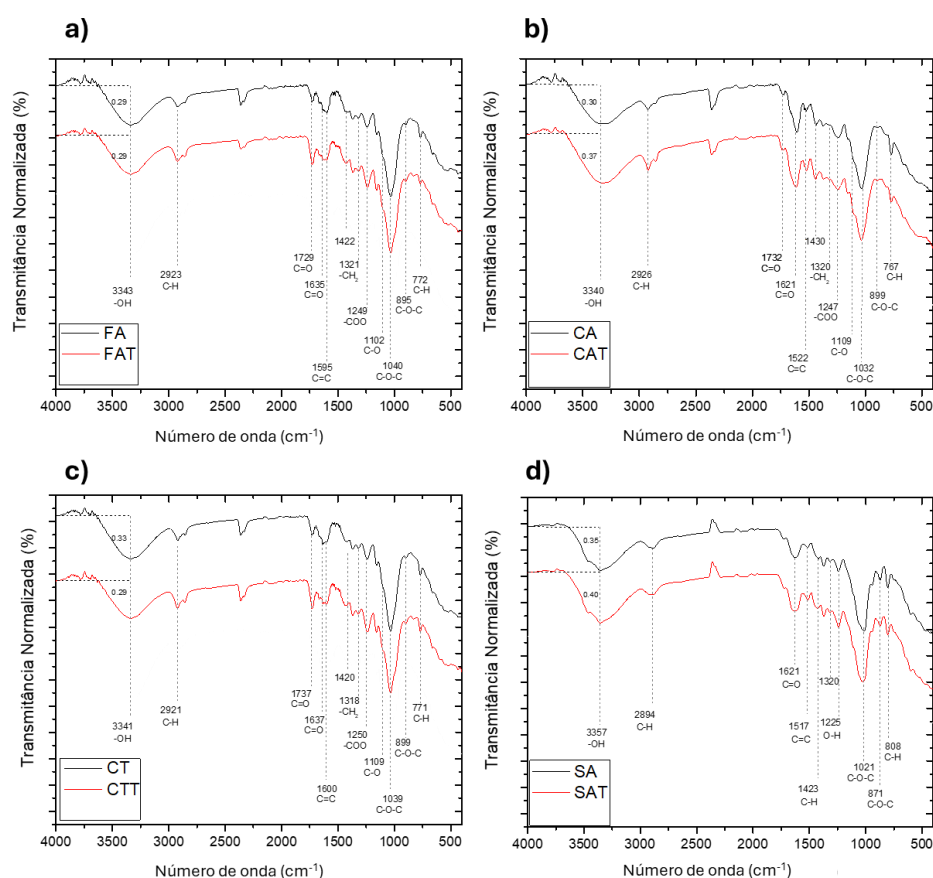


Figura 57. Espectro normalizado de infravermelho: a) folhas (FA, FAT) e b) coroa de Abacaxi *in natura* (CA, CAT); c) casca de Tucumã (CT, CTT); d) semente de Açaí (SA, SAT). Condições: 70 varreduras, faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

Como pode ser observado na Figura 57, os espectros de infravermelho das amostras apresentam várias bandas de absorção em comum. Na região próxima a 3340 cm^{-1} , pode-se observar uma banda ampla e intensa que é atribuída a estiramentos do grupo hidroxila (-OH) (ARAÚJO et al., 2021). Essa banda normalmente é referenciada como umidade associada aos materiais (ARAÚJO et al., 2019). Essa região também é atribuída às interações intermoleculares por meio de ligações β -1,4 entre duas cadeias de celulose adjacentes. Esse tipo

de ligação intermolecular ocorre entre os grupos -OH de ligninas e pentosanas, ou entre os carbonos C6 e os hidrogênios (-CH₂-) de um carbono C3, que se expressam em aproximadamente 1430 cm⁻¹, conferindo à celulose o caráter cristalino (FAREEZ et al., 2018). Dessa forma, de acordo com os autores, ao se analisarem as intensidades próximas dessas bandas, pode-se obter informações sobre os efeitos do tratamento hidrotérmico no grau de cristalinidade da celulose, o qual pode ser melhor avaliado pela análise de difração de raios X (DRX) de biomassas.

Para a amostra CTT, a banda em 1420 cm⁻¹ não exibe alteração perceptível. Esse efeito corrobora a pouca variação no teor de lignina após o tratamento da casca de Tucumã, provavelmente devido ao alto teor de lignina presente nessas amostras (Tabela 20). Para FAT, CAT e SAT, verifica-se que a intensidade das bandas 1422, 1430 e 1423 cm⁻¹ aumenta em função do aumento do percentual relativo de celulose observado na Tabela 20. Ao realizar tratamento com solução aquosa de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio a 90 °C por 3 h para promover a degradação de folhas de dendezeiro, observou-se efeito contrário, pois o líquido iônico foi capaz de degradar a lignina, as hemiceluloses e parte da celulose, reduzindo a cristalinidade do material (AZMI et al., 2018).

Próximo a 2900 cm⁻¹, observam-se duas bandas atribuídas comumente aos estiramentos dos grupos alcanos (C-H) (ARAUJO et al., 2021). O aumento da intensidade na região próxima a 2900 cm⁻¹ também é um indicador do aumento da cristalinidade após o tratamento hidrotérmico (AZMI et al., 2018), o que pode ser corroborado com análises de DRX.

Outras bandas normalmente atribuídas à celulose também são observadas nos quatro espectros, próximas a 1321 e 1109 cm⁻¹, referentes às deformações angulares de -CH₂ do carbono C6 e aos estiramentos C-O do carbono C3, respectivamente (FAREEZ et al., 2018a). Na região próxima a 1040 cm⁻¹ verifica-se a banda característica de deformação fora do plano das ligações β-glicosídicas (β-1,4), tipicamente presentes nas cadeias de celulose (FAREEZ et al., 2018). Além desta, outra banda em 899 cm⁻¹ também é referenciada como β-glicosídica (FATRIASARI et al., 2016a). Uma pequena intensificação observada em ~1040 cm⁻¹ indica que o tratamento hidrotérmico, mesmo em condições mais brandas que uma explosão a vapor usual, foi efetivo em aumentar a exposição dessas ligações entre as fibras de celulose e hemiceluloses. Besserer e colaboradores (2024) realizaram explosão a vapor a 170 °C em vaso de pressão, onde constataram o mesmo fenômeno descrito acima. Fatriasari e colaboradores

(2016a) mostraram o mesmo efeito de intensificação da banda $\sim 899\text{ cm}^{-1}$, corroborando a exposição da celulose descrita anteriormente.

Além dos grupos -OH e ligações β -glicosídicas (β -1,4) já descritas anteriormente, as hemiceluloses também contam com a presença de alguns grupos ácidos orgânicos ligados lateralmente à sua cadeia principal, tais como ácido metilglucurônico, ácido ferulílico e grupos acetila (FARINAS, 2011). Na região próxima a 1250 cm^{-1} , observa-se uma banda nas biomassas *in natura* (FA, CA, CT e SA), a qual fica ligeiramente mais intensa nas biomassas tratadas (FAT, CAT, CTT e SAT). Essa banda é atribuída ao grupo acetil (-COO) presente nas hemiceluloses (FAREEZ et al., 2018). Outra banda estreita, associada aos grupos éster e carboxílicos presentes em abundância nas biomassas lignocelulósicas, também se intensifica entre as amostras *in natura* e tratadas, próxima a 1730 e 1635 cm^{-1} , respectivamente (ASIM et al., 2015).

O aumento da intensidade dessas bandas características referentes às hemiceluloses indica que o tratamento elevou a exposição das fibras de holocelulose por meio da degradação parcial da superfície dos resíduos de biomassa. Uma vantagem do tratamento hidrotérmico em condições mais brandas é a preservação de parte da hemicelulose, visto que esta é solúvel em água e degrada em temperaturas inferiores às de degradação da celulose (SOUSA et al., 2014) e está suscetível à degradação acentuada em métodos mais agressivos, tais como a explosão a vapor em altas temperaturas e o uso de líquido iônico. Em tratamento por explosão a vapor de resíduos florestais de madeira de álamo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min, o teor de lignina reduziu de 23 para 13% (HADDIS et al., 2024). A hemicelulose de folhas de dendezeiro também foi significativamente degradada em tratamento com líquido iônico de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h (AZMI et al., 2018). Em contrapartida, no tratamento hidrotérmico de bambu jovem (menos de 2 anos) a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, verificou-se que o percentual de hemicelulose não se alterou de forma significativa entre a amostra controle e a amostra tratada, mesmo sendo em tempo maior, o que evidencia que menor temperatura e maior tempo de tratamento são benéficos para causar o efeito desejado sem degradar possíveis produtos de interesse (FATRIASARI et al., 2016).

Os principais constituintes da lignina são os compostos fenólicos álcool trans-para-cumárico, álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e fenilalanina (LEHNINGER et al., 2014), cujos anéis aromáticos contribuem para o espectro de FTIR principalmente na região de ~ 1500 a 1600 cm^{-1} (AZMI et al., 2018) e $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 2007). Ligações conjugadas C=C de anéis aromáticos têm alterações observáveis entre 1517 – 1558 cm^{-1}

(ARAUJO et al., 2021), enquanto deformações angulares assimétricas fora do plano de C-H nos anéis aromáticos das ligninas apresentam bandas alteradas próximas a 772 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2007). Durante o tratamento hidrotérmico, a lignina pode condensar e se movimentar para fora através de retículos presentes na biomassa, desprendendo-se das fibras e expondo seus anéis aromáticos, como descrito por Fatriasari e colaboradores (2016). Em alguns casos, como observado para as amostras CAT, SAT e CTT, esse efeito causa aumento dos sinais de FTIR próximos a 1600 e 772 cm^{-1} .

Assim, por FTIR, é possível confirmar que houve mudanças na superfície das biomassas com o tratamento hidrotérmico em condições mais brandas que a explosão a vapor, mantendo ainda os compostos de interesse como hemiceluloses e celulose. Neste contexto, essa análise corrobora as variações dos teores lignocelulósicos observados na quantificação dos constituintes de cada biomassa após o tratamento e, por conseguinte, aprimora informações relevantes para o processamento catalítico em biorrefinarias (FATRIASARI et al., 2016).

3.3.3 Análise da morfologia das biomassas por microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para caracterizar a morfologia superficial dos materiais, permitindo avaliar o nível de alteração causada pelos tratamentos realizados na biomassa. Assim, a fim de avaliar as mudanças morfológicas das biomassas com o tratamento hidrotérmico, utilizou-se a análise por MEV. Na Figura 58 observam-se as micrografias com aumento de $1000\times$, obtidas por meio de MEV, das amostras de folha e coroa de Abacaxi, casca de Tucumã e semente de Açaí.

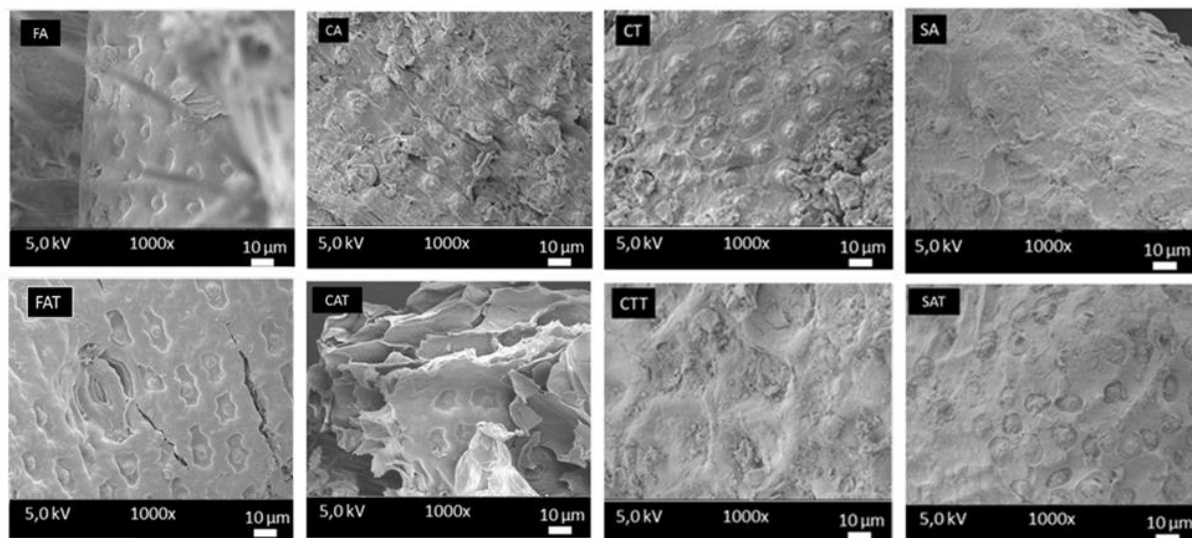


Figura 58. MEV biomassas *in natura* e tratada de Folha de Abacaxi (FA e FAT); coroa de Abacaxi (CA e CAT); casca de Tucumã (CT e CTT); semente de Açaí (AS e SAT). Condições: camada de ouro 15 nm, corrente de 5,0 kV.

As microimagens com magnificação de 1000x (Figura 58) revelam que as biomassas de folhas e coroa de Abacaxi, casca de Tucumã e semente de Açaí, em seu estado *in natura*, não apresentavam danos ou fissuras aparentes, exibindo superfície regular e intacta nas amostras FA, CA e CT, e superfície irregular na amostra SA, provavelmente devido ao processo de moagem da semente de Açaí. Entretanto, após o tratamento hidrotérmico, foi observado o surgimento de uma estrutura cisalhada com fissuras em FAT, aspecto esponjoso em CAT e erosão na superfície de CTT e SAT, o que permite maior penetração dos sítios catalíticos entre as fibras de celulose, favorecendo a hidrólise (FATRIASARI et al., 2016).

Para a amostra CAT, o tratamento causou danos mais expressivos à estrutura do resíduo, por meio da possível remoção de parte da lignina, inferida a partir do aspecto poroso observado na Figura 36. Fatriasari e colaboradores (2016) apresentaram resultados semelhantes em biomassa tratada em micro-ondas, em diferentes tempos. O aparente aumento da porosidade nas estruturas das biomassas também foi observado por Igreja e colaboradores (2023), sendo associado à ruptura celular causada pelo tratamento hidrotérmico e à degradação parcial das hemiceluloses e da lignina.

3.3.4 Obtenção de hexoses e pentoses a partir da biomassa

A quantificação dos carboidratos que compõem a estrutura da biomassa, obtida a partir da Equação 22 e corrigida pelo fator de recuperação de açúcares (% Ri), possibilita uma estimativa mais próxima da fração efetivamente hidrolisável da biomassa lignocelulósica, minimizando erros associados à degradação secundária durante a etapa de hidrólise ácida (SLUITER et al., 2012). O fator de recuperação de açúcar (%Ri) é uma medida necessária para estimar a quantidade de açúcares que não se perde durante as reações, além de indicar quais deles podem ser mais reativos nas condições de trabalho propostas.

A Figura 59 apresenta os resultados das análises dos açúcares e derivados recuperados em relação aos seus respectivos padrões.

PADRÕES	FATOR DE RECUPERAÇÃO (%Ri)							
	Celobiose	Glicose	Manose	Xilose	Galactose	Frutose	Ramnose	Arabinose
	CELOBIOSE	100%						
	GLICOSE	1%	96%			2%		
	MANOSE		98%					
	XILOSE			88%				0%
	GALACTOSE				97%			
	FRUTOSE		2%					
	RAMNOSE						97%	
	ARABINOSE							92%

Figura 59. Determinação do Fator de Recuperação açúcares padrões comerciais aplicando método de degradação hidrotérmica via catálise ácida homogênea. Condições de reação: 1ª etapa, 0,3 g de açúcar, 1 h de reação, 30 °C e H₂SO₄ 72%; 2ª etapa, 1 h de reação, 127 °C H₂SO₄ 4%.

Em uma visão geral da Figura 38, pode-se observar, por meio da caracterização via HPLC dos padrões de hexoses e pentoses, que, sob as mesmas condições de hidrólise da biomassa, os açúcares glicose, manose, xilose, galactose, ramnose e arabinose quase não se convertem em 5-HMF, furfural, ácido fórmico e ácido levulínico (< 2%). Nas mesmas condições, a celobiose PA, um dímero de glicose unido por ligações β-1,4 glicosídicas, é 100% convertido em glicose. Este fenômeno indica que essa metodologia de hidrólise de biomassa é eficiente para quebrar as ligações β-1,4 glicosídicas que formam as longas, extensas e densas

estruturas que compõem a holocelulose, convertendo-as em açúcares, sem convertê-los diretamente em outros produtos (HAYNES et al., 2014).

A hidrólise para converter celobiose em glicose foi escolhida por Deng e colaboradores (2011) como sistema modelo para investigar a clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas para a quebra de celulose. Nesse contexto, a hidrólise de celobiose alcançou seu rendimento máximo de glicose em reação de 5 h a 150 °C, em meio gasoso (atmosfera de ar), com pressão de 100 psi. Os autores concluíram que a hidrólise da celobiose é mais efetiva em condições oxidantes, pois o ataque nucleofílico do oxigênio à ligação no carbono 1 enfraquece a ligação β -1,4, facilitando a clivagem.

Para glicose, a análise do hidrolisado resultante mostrou que 96% desse açúcar permaneceu sem reagir sob as condições de hidrólise utilizadas. Entretanto, aproximadamente 4% ainda foi convertida em frutose (2%). Segundo Qian (2012), a glicose pode ser isomerizada para frutose sob atividade catalítica de ácidos de Lewis. Para a isomerização glicose/frutose, os autores propuseram que um ataque eletrofílico desidrata a molécula no carbono C2, formando um carbocátion secundário e água. Esse carbocátion em C2 estabelece ligação com as cargas livres do oxigênio do anel piranosídico (seis membros), formando um anel furanosídico (cinco membros) com carbocátion em C1 que, por sua vez, é menos estável que um secundário. Dessa forma, a carga de C1 se desloca novamente para C2 e, na sequência, é hidratada, resultando na formação da frutose, como pode ser visto na Figura 60.

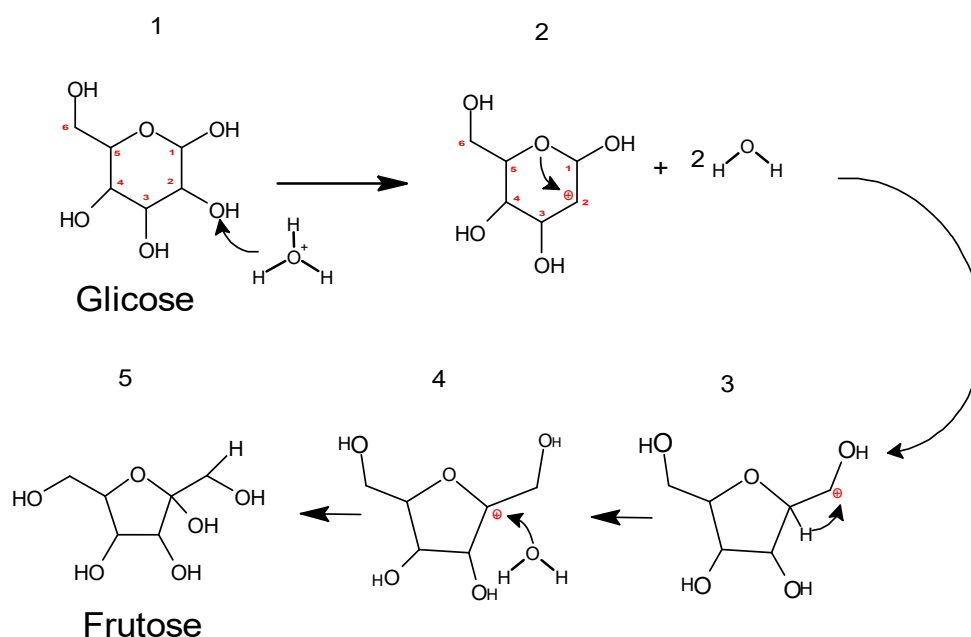


Figura 60. Isomerização em meio ácido de glicose para frutose (QIAN, 2012).

Muitos estudos sobre a isomerização de glicose para frutose têm sido realizados a fim de encontrar as condições mais viáveis ambiental e energeticamente. Em vista disso, LIU e colaboradores (2014) isomerizaram glicose utilizando trietilamina em meio aquoso, alcançando 32% de rendimento de frutose. Os autores concluíram que catalisadores à base de aminas apresentam o mesmo desempenho que catalisadores ácidos de Lewis. No campo dos líquidos iônicos, Zhang e colaboradores (2019) utilizaram prolina tetrabutylamônio (TBAP) e alcançaram rendimento máximo de 39,8% de frutose isomerizada a partir da glicose em meio aquoso a 80 °C por 30 min. Neste trabalho, os autores concluíram que a atividade catalítica foi atribuída tanto à basicidade otimizada quanto às características hidrofóbicas do TBAP. Na aplicação de sítios ácidos metálicos, Nakajima e colaboradores (2011) obtiveram seletividade de até 20% para frutose a 120 °C em meio aquoso por 3 h.

Em outros trabalhos, dessa vez em sistema homogêneo, Liu e colaboradores (2021) obtiveram um rendimento de 17% de frutose a partir de glicose utilizando morfolina em fase aquosa como catalisador. Mais tarde, ao realizar a conversão de glicose em frutose utilizando poliamina endógena e espermina em fase aquosa, Kumar e colaboradores (2020) obtiveram rendimento de 30% de frutose, com a formação de 4% de psicose (um açúcar raro com fórmula química $C_6H_{12}O_6$) e 5% de manose como subprodutos, mostrando que a barreira para esse processo vem sendo gradativamente derrubada.

Na isomerização de glicose para frutose via ácido de Lewis ocorre o mecanismo de hidreto intramolecular coordenado pelo centro metálico, o que resulta em reação consideravelmente mais eficiente que a rota por ácidos de Brønsted (NAKAJIMA et al., 2011). A princípio, o centro metálico atua como receptor de elétrons oriundos dos oxigênios presentes nos carbonos C1 (carbonila) e C2 (hidroxila), presentes na glicose em sua forma aberta. Essa coordenação tensiona a ligação C–H do carbono C2, tornando o hidrogênio menos rígido. Em seguida, o sítio ácido de Lewis continua estabilizando simultaneamente C1 e C2 e provoca a transferência de um íon hidreto (H^-) de C2 para C1 (Figura 61) (1). Após o deslocamento do hidreto, a molécula rearranja-se formando frutose, e a coordenação com o sítio metálico é desfeita (2, 3, 4) (NAKAJIMA et al., 2011).

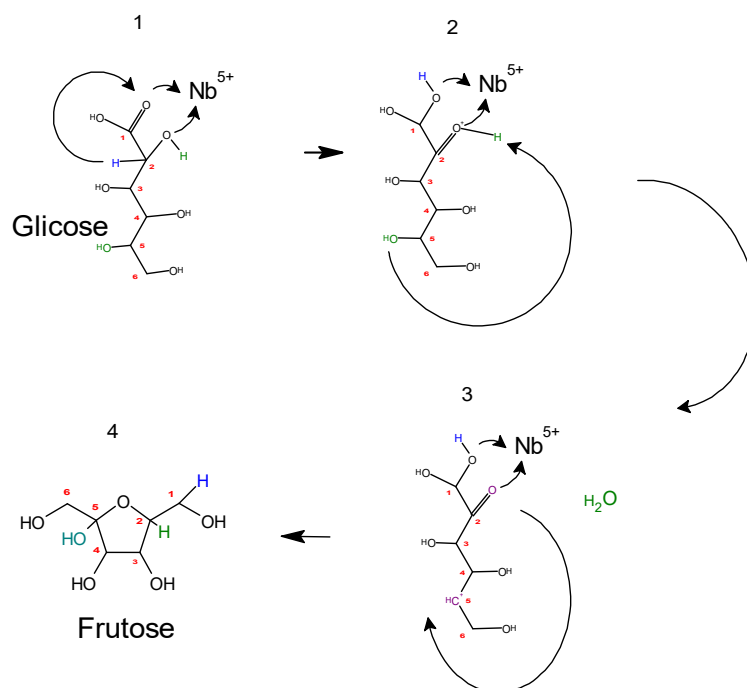


Figura 61. Mecanismo de reação da isomerização de glicose para frutose via ácido de Lewis.

Tendo em vista os desafios enfrentados pela catálise homogênea, vários catalisadores heterogêneos também foram investigados para isomerizar glicose para frutose. Antunes e colaboradores (2021) utilizaram BEA – zeólita obtida comercialmente e funcionalizada com ácido oxálico. Neste trabalho, os autores alcançaram 31% de rendimento de frutose a 100 °C por 2 h. Os autores concluíram que, apesar dos esforços, alcançar rendimentos de frutose de forma competitiva com os biocatalisadores ainda é um grande desafio. No campo dos novos materiais, silicatos microporosos em camadas, conhecidos como sólidos-AM (Aveiro-Manchester), foram sintetizados em reator hidrotermal e funcionalizados com potássio, magnésio e cálcio para promover a isomerização da glicose em frutose a 100 °C por 30 min., alcançando um rendimento entre 24 e 35%.

Desta forma, verifica-se a importância da etapa de isomerização da glicose para o aproveitamento da glicose que pode ser obtida a partir dos resíduos de biomassa. Os catalisadores à base de nióbio podem atuar nessa etapa com boa seletividade e possível reutilização, com balanço energético menor do que os tradicionais catalisadores homogêneos, como será discutido mais adiante.

Ao realizar testes de isomerização de glicose para frutose, Van Putten e colaboradores (2013) utilizaram sistema com H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ em temperaturas entre 140 e 200

°C e calcularam a energia para isomerizar glicose para frutose, chegando ao valor de 96 kJ/mol, enquanto em sistema heterogêneo, aplicando fosfato de nióbio (NbOPO₄), a energia de ativação é de 65,8 kJ/mol, estabelecendo a rota via isomerização heterogênea de glicose para frutose como mais eficiente para obter 5-HMF a partir da glicose.

Na quantificação do rendimento de açúcares obtido a partir de biomassa lignocelulósica, é fundamental considerar a diferença estequiométrica das unidades de carboidratos estruturais e os monossacarídeos livres em solução após a hidrólise. Assim, para satisfazer a correlação estequiométrica, evitando a superestimação do rendimento, foram aplicados os fatores anidros de 0,9 para hexoses e 0,88 para pentoses, conforme orientado por Sluiter e colaboradores (2012).

Os valores calculados e corrigidos pelos fatores %Ri e anidro para o rendimento mássico dos produtos resultantes da hidrólise ácida das biomassas lignocelulósicas (*in natura* e tratadas hidrotermicamente) mostraram que as folhas e coroa de Abacaxi, bem como a casca de Tucumã e sementes de Açaí, podem ser fontes promissoras de açúcares como glicose, xilose e ramnose (Figura 62), com percentuais expressos em relação à fração mássica de alfa-celulose e hemicelulose previamente determinada da biomassa seca.

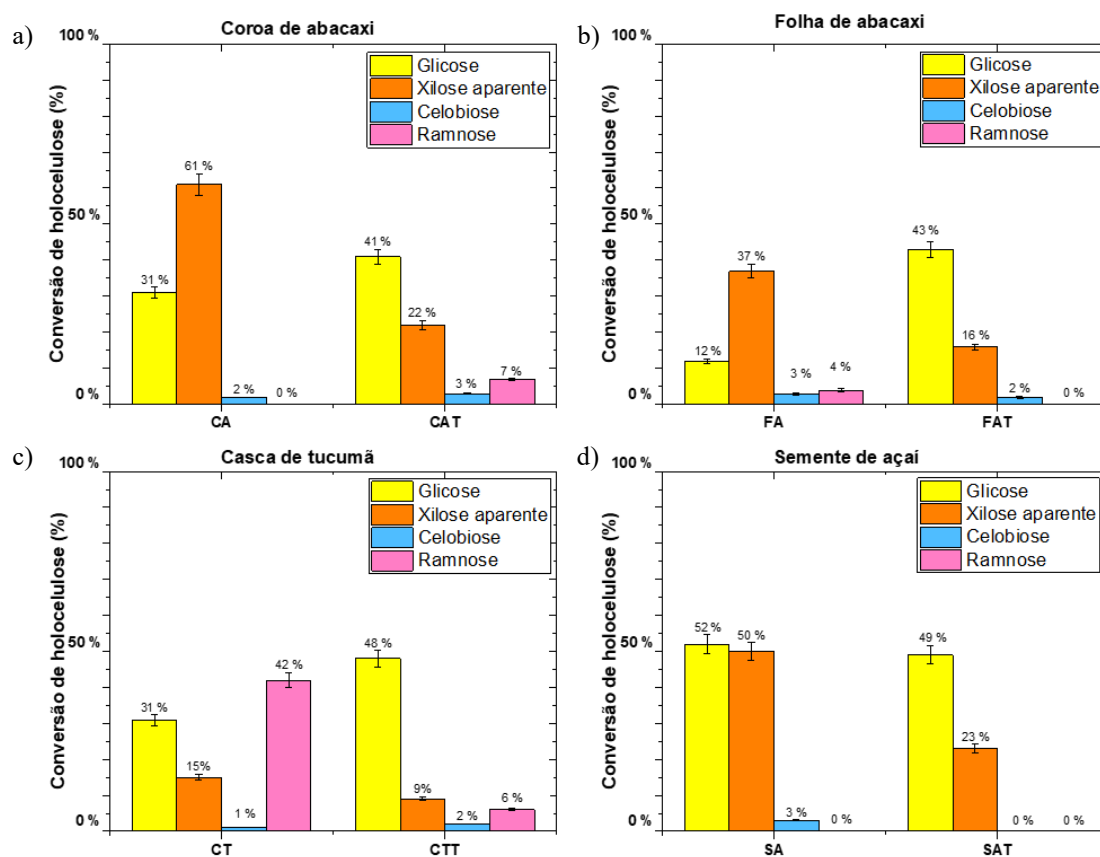


Figura 62. Produtos resultantes da hidrólise ácida de biomassas *in natura* e tratada de a) coroa de Abacaxi (CA e CAT); b) folha de Abacaxi (FA e FAT); c) casca de Tucumã (CT e CTT); d) semente de Açaí (SA e SAT); Condições de hidrólise: 1ª etapa, 0,3 g de biomassa, 1 h de reação, 30 °C em H₂SO₄ 72% (v/v). 2ª etapa, 1 h de reação, 120 °C H₂SO₄ 4% (v/v).

Através da quantificação por HPLC dos produtos da hidrólise ácida das biomassas (Figura 62), observa-se que todas as amostras apresentaram percentuais consideráveis de glicose e xilose aparente, com destaque para a amostra FAT, que exibiu 43% (m/m) de rendimento em glicose em relação à fração de alfa-celulose, e SA, com 50% (m/m) de xilose aparente em relação à fração de hemicelulose. Embora esses resultados obtidos para glicose e xilose representem cerca de 19 e 21% em relação à massa total das respectivas biomassas, vale ressaltar que as condições experimentais foram relativamente brandas e podem ser otimizadas em escala industrial, elevando o potencial para aproveitamento desses resíduos amazônicos (PEDERSEN e MEYER, 2010).

Para folhas e coroa de Abacaxi, verifica-se que os rendimentos percentuais de glicose aumentaram nas amostras tratadas (FA/FAT de 12 para 43% e CA/CAT de 31 para 41%), apontando maior exposição das fibras mais internas, como pode ser observado através das

análises via MEV (Figura 58). Por outro lado, a xilose aparente diminuiu, indicando provável solubilidade da hemicelulose, como também é constatado nos teores descritos anteriormente na Tabela 20. Na biomassa lignocelulósica, a glicose está estruturalmente presente principalmente na holocelulose, na forma de unidades repetitivas da celulose e em alguns tipos de hemiceluloses, mas também pode participar de processos metabólicos, ficando disponível na forma de metabólitos e se concentrando nos extrativos (RAVEN et al., 2007).

A glicose pode ser encontrada de várias formas em células vegetais de estruturas foliares, como é o caso das amostras FA, FAT, CA e CAT. Ela exerce diversas funções fora da estrutura lignocelulósica, podendo ser encontrada nos extrativos subtraídos da biomassa tratada, constituindo-se como uma potencial fonte secundária de carboidratos. Neste contexto, podemos encontrar a glicose na forma de substâncias de reserva, com vital importância para o amadurecimento e crescimento foliar (SANTANA et al., 2023). Além disso, a glicose também está associada ao metabolismo secundário dos vegetais como fotorreguladores (DELLERO et al., 2024), em reações de metabolismo lipídico (ZHANG et al., 2017), como mensageira entre o metabolismo radicular e a fotossíntese (QI; ZHANG et al., 2023), entre outros.

Imman e colaboradores (2021) também fizeram a hidrólise ácida de folhas de Abacaxi, comparando a ação de diferentes soluções ácidas (ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico) com concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Eles confirmaram que o ácido sulfúrico é mais adequado para hidrólise ácida e obtenção dos açúcares, pois, quando empregado em condições adequadas, minimiza a degradação dos açúcares formados, preservando-os. Os autores realizaram as reações a 130°C por 40 min, em condições próximas às da hidrólise ácida em autoclave realizadas neste trabalho.

Para as cascas de Tucumã, verifica-se que na amostra tratada (CTT) o percentual de glicose aumenta 17%, indicando maior exposição das fibras de celulose causada pelo tratamento, como observado na análise por MEV (Figura 36). Em estruturas vegetais de cascas de frutos, como é o caso das amostras CT e CTT, a glicose é encontrada como sacarose acumulada e associada aos hormônios no controle do desenvolvimento e amadurecimento dos frutos (ZHANG et al., 2022). Nesses processos, a glicose associada atua como sinalizadora, envolvida em mecanismos de acúmulo de pigmentos e respostas ao estresse (DURÁN-SORIA et al., 2020).

Para casca de Tucumã, nota-se também diferenças significativas no percentual de ramnose. A casca de Tucumã *in natura* (CT) foi a única entre as amostras que apresentou teores

expressivos de ramnose (42%), que, por sua vez, reduziram-se de forma acentuada na amostra tratada (CTT). Este resultado pode estar relacionado à presença de polissacarídeos nas pectinas não removidas nos extrativos, como a ramnogalacturonana II, um polissacarídeo que atua no controle de porosidade do tecido vegetal, na adesão de células adjacentes e no controle iônico da parede celular, e que é rico em ramnose (CANTERI et al., 2012). Além disso, outros fatores que podem contribuir para o valor elevado de ramnose na amostra CT são a coeluição de açúcares, bem como valores outliers provenientes de erros sistemáticos durante a quantificação. Vale ressaltar a possibilidade de realmente haver uma grande quantidade deste açúcar, pois a ramnose pode ser encontrada na casca de Tucumã na forma de rutina, que consiste em um flavonoide glicosilado composto por quercetina, glicose e ramnose (SOARES et al., 2022).

A ramnose e a glicose foram detectadas na forma de rutina em extratos etanólicos de cascas e polpa de Tucumã por Jobim e colaboradores (2014). Neste trabalho, os autores relataram 30,54 mg g⁻¹ na casca e 19,06 mg g⁻¹ na polpa, concluindo que a rutina combinada com outros extratos, como a quercetina, β -caroteno e ácido gálico, forma agentes antifúngicos que atuam no tecido vegetal contra *Candida albicans*.

Para as amostras de semente de Açaí, nota-se que o percentual relativo de glicose é acentuadamente alterado, com seu valor reduzindo de 52 para 49%, indicando possíveis perdas de frações durante o processo. As sementes, como é o caso das amostras SA e SAT, também apresentam vários processos metabólicos que envolvem a glicose monossacarídeo e dissacarídeos como a sacarose, que é formada também por glicose (HAYNES et al., 2014). Esse teor de glicose não estrutural não é contabilizado na determinação de celulose, o que pode ser a causa de valores acima do esperado. Nas sementes, as moléculas de glicose atuam como agentes sinalizadores de estresse ambiental e como agentes promotores do processo de divisão e diferenciação de células associadas ao armazenamento e germinação de sementes (WOBUS, 1999), o que colabora para a concentração de uma grande quantidade de glicose não estrutural.

Observou-se também uma perda acentuada no teor de xilose aparente na amostra SAT, indicando perdas de hemicelulose nas sementes de Açaí, que, segundo Sousa e colaboradores (2014), podem pertencer à classe das mananas. Monteiro e colaboradores (2019) relatam que as sementes de Açaí apresentam teores substanciais de manose, que, por sua vez, foi detectada aqui com o mesmo tempo de retenção da xilose, o que representa as limitações da metodologia utilizada. Os autores descrevem que cerca de 50% da massa da semente de Açaí é composta por manana, um polímero de manose. Além da manose, a galactose também apresenta

tempos de retenção similares ao da xilose e, por sua vez, foi contabilizada como xilana, com potencial para superestimar o valor da xilose aparente. Embora esse fato possa impactar na estimativa de pentoses disponíveis para conversão em furfural, o presente trabalho trata esse outro importante produto químico para as biorrefinarias como produto secundário, dando ênfase à obtenção de 5-HMF e ácido levulínico, que derivam da glicose. Em estudos prévios, esse possível problema já é previsto, como em Han e colaboradores (2020), que também relataram manose coelindo com galactose em condições específicas de análise por HPLC. Esses açúcares podem ser extraídos das biomassas lignocelulósicas a partir das hemiceluloses, que podem contê-los em quantidades variadas dependendo da fonte (FARINAS, 2011). Silva e colaboradores (2015) apresentam resultados de diferentes fontes de hemiceluloses cujos percentuais variam: glicose (de 47 a 34%), xilose (de 31 a 38%), arabinose (de 2,4 a 5,4%), galactose (de 0,8 a 2,2%) e manose (de 0,1 a 0,2%), indicando que um mesmo tipo de biomassa pode apresentar valores variados, o que ressalta a importância do estudo preliminar para aplicação desses resíduos em biorrefinarias.

3.3.5 Obtenção de produtos a partir das pentoses e hexoses

Para avaliar a conversão de açúcares (hexoses e pentoses) em produtos de importância industrial, tais como furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido fórmico e ácido levulínico, verificou-se a relação molar utilizando a concentração detectada de produto dividido pela concentração inicial reagente PA (mols mL^{-1}). A reação foi executada sob as mesmas condições de hidrólise para obtenção dos açúcares da biomassa citadas na sessão anterior, a fim de verificar o grau de derivação dos respectivos padrões durante a despolimerização da matriz celulósica. A quantificação dos produtos reacionais pode ser observada na Figura 63, onde observa-se que a glicose não apresenta concentrações (1% n/n) significativas de produtos nessas condições, porém a frutose forma facilmente seus derivados.

PADRÕES		PRODUTOS				
		Ác. Fórmico	Ác. Acético	Ác. Levulínico	HMF	Furfural
	CELOBIOSE					
	GLICOSE			1%		
	MANOSE					
	XILOSE					8%
	GALACTOSE				1%	
	FRUTOSE	14%		45%	16%	
	RAMNOSE					
	ARABINOSE					5%

Figura 63. Relação estequiométrica entre monossacarídeos estruturais da biomassa e os respectivos produtos de conversão catalítica. Condições de reação: 1ª etapa, 0,3 g de açúcar, 1 h de reação, 30 °C e H₂SO₄ 72%; 2ª etapa, 1 h de reação, 127 °C H₂SO₄ 4%.

Para a frutose, mesmo nessas condições consideradas mais brandas, verificou-se que houve alta conversão para ácido levulínico (45,5% n/n), além de 5-HMF (16,1% n/n) e ácido fórmico (14,2% n/n), os quais são intermediário de reação e coproduto da formação do ácido levulínico, respectivamente (Figura 64). Esse resultado aponta para menor energia de ativação necessária para se obter 5-HMF e ácido levulínico em meio aquoso a partir da frutose, comparado com a glicose. Resultados semelhantes foram alcançados utilizando catalisadores de resina sulfonada, onde o rendimento de ácido levulínico foi de 96%, com 100% de conversão da frutose a 120 °C após 12 h (WANG et al., 2022). Os autores concluíram que condições mais severas de temperatura podem levar à formação de polímeros insolúveis e huminas que desativam catalisadores sólidos. Ainda, outros trabalhos tiveram rendimentos de 95% de 5-HMF em condições semelhantes, utilizando catalisador ácido silicotúngstico suportado em nanotubos de haloisita (HOSSEINI et al., 2024). Dessa vez, os autores relataram que a conversão de frutose para 5-HMF seguiu uma taxa de reação de primeira ordem.

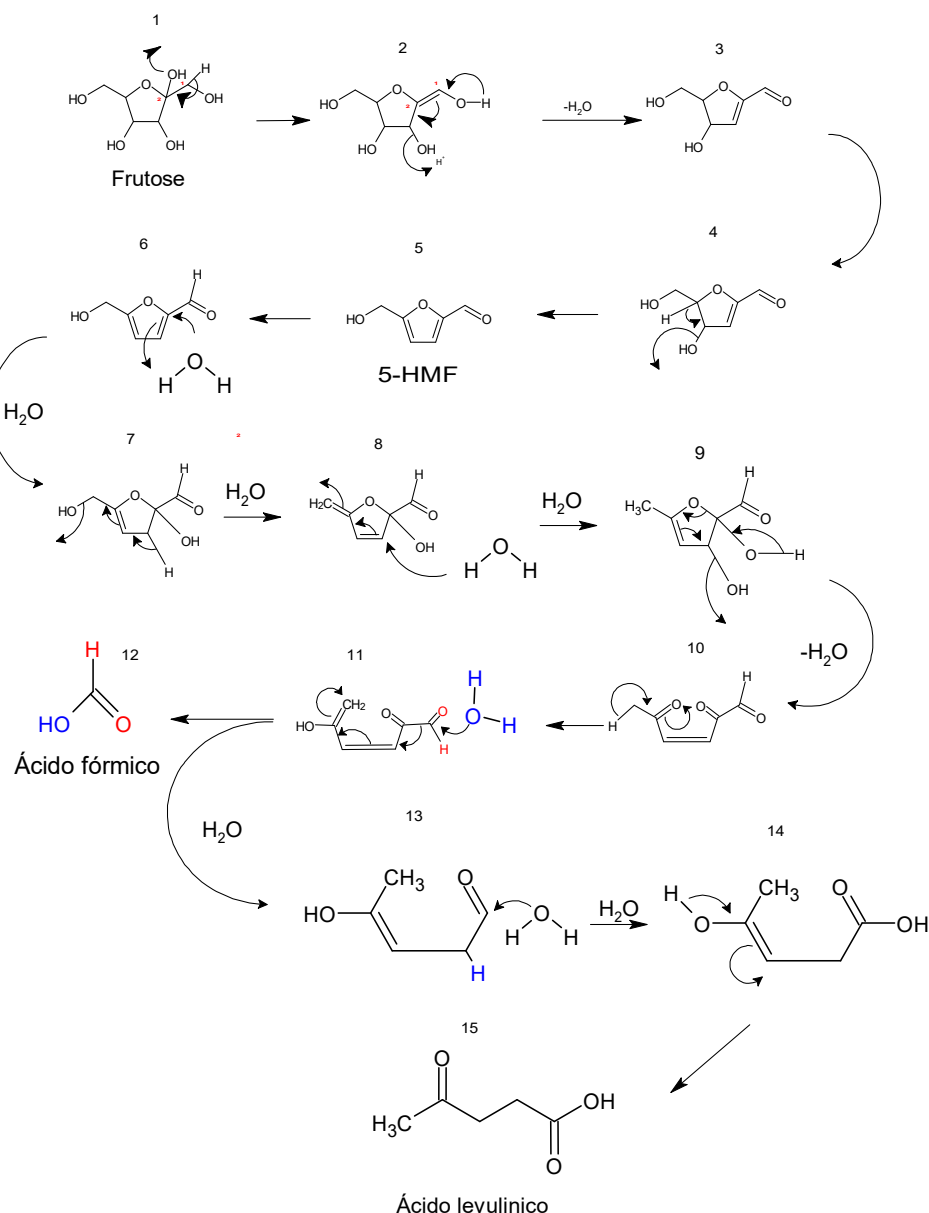


Figura 64. Mecanismo de reação proposto para obtenção de ácido levulínico a partir da glicose (BADGUJAR et al., 2019).

No mecanismo de reação proposto por Badgujar e colaboradores (2019) (Figura 64), a frutose é convertida em 5-HMF via desidratação de C2, seguida de isomerização ceto-enol de C1 e desidratação de C3. Uma nova desidratação ocorre em C4 para finalmente formar o 5-HMF, um importante produto de alto valor agregado.

Dependendo das condições reacionais, o 5-HMF é subsequentemente convertido em ácido levulínico com eliminação de ácido fórmico, através de várias etapas de reações em cadeia que envolvem reações de reidratação, desidratações, isomerização ceto-enol e ataque nucleofílico da água ao carbono carbonílico (BADGUJAR et al., 2019).

Van Putten e colaboradores (2013) relataram sobre as velocidades de reação para obtenção do 5-HMF a partir dos açúcares glicose e frutose em diversos sistemas. Neste trabalho, constatou-se que a velocidade para formação do 5-HMF a partir da frutose foi cerca de 100 vezes maior do que partindo da glicose em sistema com H_2SO_4 1 mol L^{-1} em temperaturas entre 140 e 200 °C. Nesse sistema, a energia de ativação necessária para converter glicose em 5-HMF é de 152,2 kJ·mol⁻¹. Por outro lado, para converter frutose em 5-HMF sob as mesmas condições, os autores relataram 54,51 kJ/mol, ou seja, quase 3 vezes menor, estabelecendo a frutose não apenas como intermediário, mas como um proeminente precursor para 5-HMF.

Além de moléculas modelo, sistemas cujo substrato é a celulose, também apresentam bons resultados para ácido levulínico através de diferentes metodologias. Rackemann e Doherty (2011) relatam a obtenção de ácido levulínico a partir de diferentes resíduos celulósicos, como papel, com rendimento de 59,8% em solução de H_2SO_4 5% a 200 °C; palha de trigo, rendendo 68,8% em solução de H_2SO_4 3% a 210 °C; e grão de sorgo, rendendo 45,6% em solução de H_2SO_4 8% a 200 °C. Outra abordagem foi apresentada por Szabolcs e colaboradores (2013), que utilizaram radiação de micro-ondas para converter celulose em ácido levulínico em solução 2,0 mol L^{-1} de H_2SO_4 a 170 °C por 50 min. Raspolli Galletti e colaboradores (2012) também prepararam ácido levulínico a partir de diversos resíduos agroindustriais. Para galhos de poda de oliveira, foi utilizada solução de HCl 37% em reação com duração de 1 h a 180 e 200 °C, resultando em rendimentos de 29,7 e 47,2%, respectivamente. A mesma reação assistida por micro-ondas resultou em rendimento de 51% em apenas 15 min. Para serragem, reação em solução de HCl 37% por 1 h a 200 °C resultou em rendimento de 37% de ácido levulínico, enquanto a mesma reação assistida por micro-ondas resultou em rendimento de 26,4% em 15 min. Isso evidencia o potencial dessa rota para obtenção de ácido levulínico.

A partir da biomassa, o ácido fórmico surge como coproduto da produção de ácido levulínico. Em reações para obtenção de ácido levulínico sob condições previamente descritas por Raspolli Galletti e colaboradores (2012), o ácido fórmico foi obtido em quantidades similares, embora ligeiramente inferiores às de ácido levulínico, como resultado de provável reação lateral durante a hidrólise. Da mesma forma, o ácido fórmico foi obtido em proporções equivalentes às do ácido levulínico (57%) por Weingarten e colaboradores (2012), utilizando glicose como precursor em sistema com catalisador homogêneo.

O ácido fórmico surge como coproduto da produção de ácido levulínico (RASPOLLI GALLETTI, et al. 2012). Em reações para obtenção de ácido levulínico sob condições previamente descritas por Raspolli Galletti e colaboradores (2012), o ácido fórmico foi obtido em quantidades similares, embora ligeiramente inferiores às de ácido levulínico, como resultado de provável reação lateral durante a hidrólise. Da mesma forma, o ácido fórmico foi obtido em proporções equivalentes às do ácido levulínico (57%) por Weingarten e colaboradores (2012), utilizando glicose como precursor em sistema com catalisador homogêneo. Ao contrário dos valores descritos acima, os rendimentos obtidos nas reações apresentaram valores substancialmente inferiores aos rendimentos de ácido levulínico. Segundo Chen e colaboradores (2008), essas perdas são atribuídas às reações laterais que formam huminas e outros produtos cujos tempos de retenção não puderam ser identificados.

Faz-se importante notar que, a partir de biomassas lignocelulósicas, além da glicose, também podem ser obtidas algumas pentosanas oriundas das hemiceluloses, que compõem em média 30% destes materiais (SOUSA et al., 2014).

Assim, também foram analisados os hidrolisados das pentoses comerciais (xilose e arabinose), onde foram encontrados 8,4 e 4,5% n/n de furfural para xilose e arabinose, respectivamente (Figura 65). O furfural é outro importante produto de base biológica e é empregado na indústria petroquímica como solvente seletivo, em síntese orgânica, corantes, resinas, indústria de plásticos e na indústria farmacêutica (DE JONG, 2010). A Figura 41 apresenta o mecanismo de reação por meio de hidrólise ácida para obtenção do furfural a partir da xilose (BHAUMIK et al., 2016).

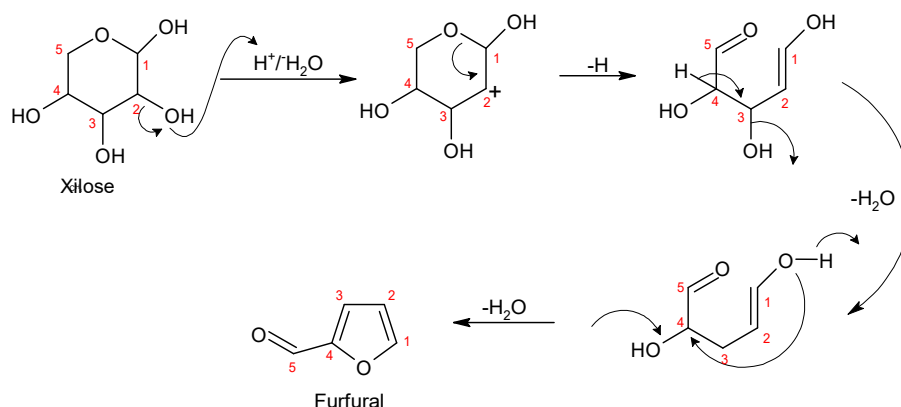


Figura 65. Mecanismo de reação proposto para obtenção de furfural a partir da xilose (BHAUMIK e DHEPE, 2016).

No mecanismo proposto por Bhaumik e Dhepe (2016) (Figura 65), um ataque eletrofílico provoca primeiramente a desidratação de C2, seguido de desidratação em cadeia de C3, C1 e C4, formando enóis e, finalmente, convertendo-se em furfural.

Tendo em vista a importância industrial do furfural, vários trabalhos buscando a obtenção desta substância têm sido realizados. Jiang e colaboradores (2018) hidrolisaram resíduos de espigas de milho utilizando 15 g L⁻¹ de sal de cloreto de zinco (ZnCl₂) em meio bifásico (γ -valerolactone (GVL)–água), obtendo rendimento de 68,9% de furfural, a 170 °C por 30 min. Os autores constataam que o rendimento de furfural é muito superior em sistemas bifásicos com solventes orgânicos, com destaque para GVL, que possivelmente reduz a ocorrência de reações indesejáveis, aumentando a taxa de conversão da xilose. Nota-se aqui que os valores obtidos no teste foram baixos em relação à literatura, porém estão dentro do esperado devido ao objetivo de despolimerização da matriz lignocelulósica sob as condições brandas nesta etapa.

Em outra investigação, Lee e colaboradores (2021) utilizaram uma sonda ultrassônica QSonica Q700 com 100 μ m de amplitude de onda, realizaram tratamento com diferentes intensidades em folhas de dendezeiro para obtenção de furfural. Em seguida, os materiais tratados foram hidrolisados a 120 °C por 1 h, em solvente eutético (cloreto de colina/ácido oxálico 1:1) e água, resultando no rendimento de 56%.

Em um panorama geral dos hidrolisados de hexoses e pentoses, verifica-se que os produtos de conversão das hexoses são ácido fórmico, ácido levulínico e 5-HMF. Por outro lado, o produto de conversão das pentoses foi basicamente o furfural. Durante a análise por cromatografia líquida, notou-se que, tanto nos hidrolisados de hexoses quanto de pentoses, houve a detecção de frações com tempos de retenção desconhecidos, como, por exemplo, em 8,4 min e 12,4 min. Dentre os possíveis produtos que podem ser formados a partir da conversão de carboidratos estão ácido valérico, ácido succínico, 2-metiltetrahidrofurano, ácido difenólico, ésteres de levulinato, 1,4-pentanodiol, α -angélica lactona e GLV, os quais surgem como produtos de redução, esterificação, substituição ou condensação do ácido levulínico em condições específicas para aquisição de cada um (KAMBLE et al., 2023; BADGUJAR et al., 2019). Assim, faz-se necessária a utilização de técnicas mais eficientes, tais como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS), para identificar esses compostos.

3.3.6. Avaliação da conversão catalítica *one-pot* da folha de Abacaxi

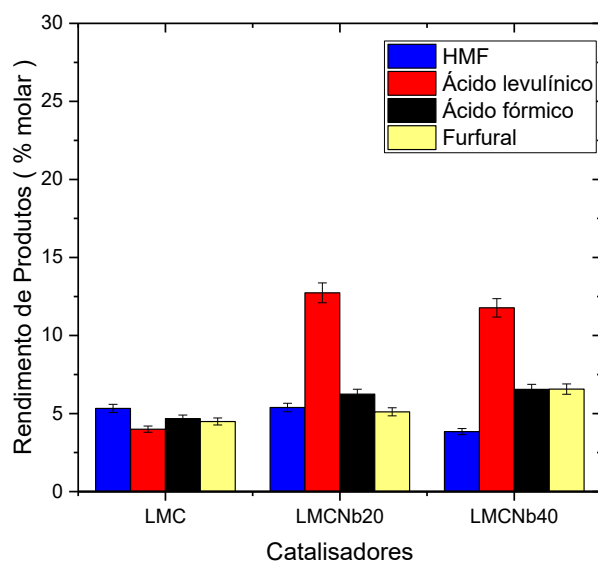
Tendo em vista os teores de celulose da coroa de Abacaxi, cujos percentuais foram os maiores entre as biomassas selecionadas, esta foi utilizada para reações de hidrólise direta. A conversão direta (*one-pot*) da coroa de Abacaxi previamente tratada foi realizada com o objetivo de verificar a aplicabilidade dos catalisadores desenvolvidos em uma matriz lignocelulósica real. Para essa etapa, foi utilizada coroa de Abacaxi devido ao seu elevado teor de celulose, disponibilidade regional e relevância agroindustrial, conferindo caráter aplicado ao estudo e estabelecendo uma proposta tecnológica para esses resíduos amazônicos.

Diferente dos ensaios realizados com molécula modelo (Parte 2), a biomassa real apresenta estrutura heterogênea, presença de lignina residual e limitações de difusão no meio, permitindo avaliar o potencial catalítico em condições mais próximas de aplicações industriais (ALONSO et al., 2013; ZHAO et al., 2012). O efeito da heterogeneidade é manifestado na queda dos rendimentos ao comparar com os ensaios realizados com molécula modelo e até mesmo com celulose pura. De acordo com Alonso e colaboradores (2013), ao testar vários catalisadores ácidos sólidos, tais como Amberlyst 70 e o Nafion SAC-13, em meio GVL/água, o uso de celulose pura atingiu rendimentos de até 69% de ácido levulínico, enquanto, ao aplicar biomassa de palha de milho sob as mesmas condições (160 °C, 4 h), esse rendimento reduziu para 54%. A queda de 15% no rendimento é atribuída à presença de lignina, que atua como barreira física entre os sítios ativos e o polissacarídeo. Alonso e colaboradores (2013) também testaram catalisadores de Nb₂O₅ e sílica-alumina com biomassa, onde obtiveram rendimentos máximos de 20% e 15%, respectivamente, após 4 h de reação.

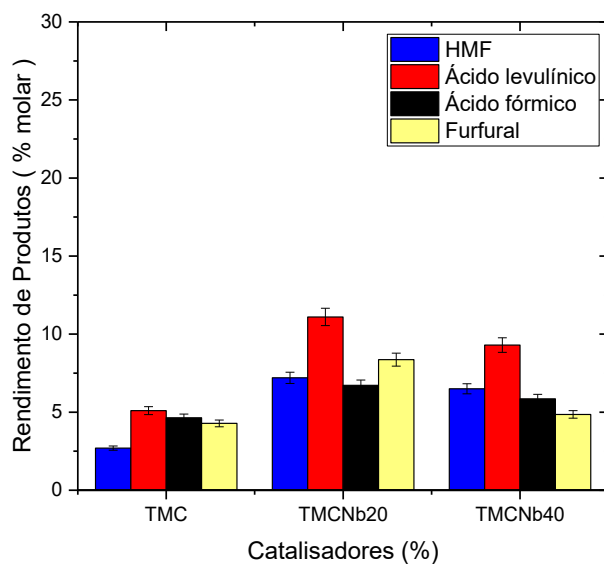
No ensaio controle (branco) não foram observadas quantidades detectáveis de 5-HMF, ácido levulínico, ácido fórmico ou furfural, indicando que as conversões observadas são provenientes de reações catalíticas e não da autodegradação da biomassa sob as condições de reação.

Nos ensaios conduzidos com glicose modelo na Parte 2, os catalisadores bifuncionais apresentaram os maiores rendimentos de ácido levulínico, alcançando rendimentos molares de 20–23% (LMCNb20 e TMCNb20), além de bons rendimentos molares de HMF (até 16% para TMCNb20). Esses resultados indicam a eficiência dos catalisadores na sequência de reações glicose > frutose > HMF > ácido levulínico (BADGUJAR et al., 2019). Entretanto, ao

aplicar os catalisadores para hidrólise da coroa de Abacaxi, os rendimentos foram consideravelmente reduzidos, alcançando valores máximos de 12,7% (LMCNb20) e 11,1% (TMCNb20) para rendimentos molares de ácido levulínico (Figura 66).



a)



b)

Figura 66. Ensaios *one-pot* realizados com coroa de Abacaxi tratada (CAT) aplicando os catalisadores a) LMC e b) TMC produzidos à base de caulim e nióbio. Condições reacionais: 2 h, 180°C, 1:1 catalisador/biomassa.

Essa diminuição é consistente com a maior complexidade cinética do sistema utilizando biomassa lignocelulósica, no qual a reação envolve etapas adicionais como a despolimerização da celulose por meio da hidrólise das ligações β -1,4 glicosídicas antes da formação de glicose livre (GIRISUTA et al., 2008). A hidrólise das ligações β -1,4 glicosídicas é reconhecida na literatura como a etapa limitante do processo global. Modelos experimentados por Girisuta e colaboradores (2008) mostram que, além de ser a etapa limitante, a complexidade da biomassa também leva a reações paralelas, sofrendo decomposição para huminas insolúveis. Dessa forma, a sequência global da reação com a matriz lignocelulósica passa a incluir a conversão da celulose em oligossacarídeos, que por sua vez se convertem em glicose livre, para então ser isomerizada em frutose, desidratada em 5-HMF e, por fim, reidratada em ácido levulínico e ácido fórmico (ZHAO et al., 2012).

Neste novo processo, cada etapa adicional aumenta a probabilidade de reações paralelas e formação de huminas, reduzindo a seletividade global para os produtos desejados. A presença de outras fases, como γ -valerolactona (GVL), pode ser benéfica para a reação, elevando o rendimento dos produtos, pois ajuda a solubilizar as huminas. Entretanto, sua presença também pode reduzir o caráter ecológico do processo, por meio de emissões de compostos orgânicos voláteis, contaminação dos produtos por halogênios e emissão de CO₂ (ALONSO et al., 2013).

Além da recalcitrância da celulose, que está associada ao grau de cristalinidade da celulose, o sistema utilizando biomassa apresenta limitações de difusão relevantes. Diferente da glicose, que se apresenta totalmente solubilizada no meio reacional, os polissacarídeos que compõem a estrutura da biomassa necessitam de acesso aos sítios ativos em sistema sólido-líquido, podendo ocorrer bloqueio parcial de poros por fragmentos de lignina (ZHAO et al., 2012). Enquanto moléculas modelo, como a glicose, estão totalmente disponíveis para o catalisador em fase líquida, a hidrólise da biomassa de CAT exige que o catalisador acesse as ligações β -1,4 glicosídicas dentro de uma matriz compacta. Himmel e colaboradores (2007) relatam que essa arquitetura vegetal cria consideráveis limitações de transporte de massa, dificultando a penetração dos catalisadores e a saída de produtos, o que colabora para o baixo rendimento comparado com outros sistemas sólido-líquido.

Esses fatores contribuem para a redução na taxa efetiva de conversão. Por esse motivo, a etapa de pré-hidrólise e difusão sólido-sólido torna-se fundamental para se obter melhores rendimentos nesses sistemas. Uma vez que o estresse do sistema via catálise mecânica

auxilia na desfragmentação da matriz de biomassa e na difusão desta com os catalisadores, os grupos sulfato iniciam a clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas, liberando oligossacarídeos no meio reacional (LEASE et al., 2023). A aplicação de forças mecânicas altera a estrutura da celulose ao interromper as ligações β -1,4 inter cadeias, aumentando a disponibilidade de grupos hidroxilas disponíveis para reação, facilitando a degradação da matriz lignocelulósica. Esse processo é análogo ao efeito de tratamentos químicos mais severos, como os realizados com H_2SO_4 durante a pré-hidrólise, porém com a vantagem de ocorrer em condições menos críticas (LEASE et al., 2023). Dessa forma, é possível obter frações em solução passíveis de reação com os catalisadores heterogêneos produzidos.

Mesmo sob as limitações de difusão e recalcitrância, os catalisadores bifuncionais à base de caulim e nióbio mantiveram rendimentos molares superiores a 10% de ácido levulínico, evidenciando a sua ação catalítica em matriz real. Embora a relação estequiométrica entre ácido levulínico e ácido fórmico observada nas reações também indique perda de ácido fórmico, possivelmente causada por reações laterais (CHEN et al., 2008), verifica-se a coerência estequiométrica destes componentes entre o sistema com molécula modelo e com biomassa real, indicando que a rota predominante permanece a reidratação do 5-HMF (PATIL e LUND, 2011). A rota de reidratação de 5-HMF para ácido levulínico prevê uma proporção molar de 1:1 entre ácido levulínico e ácido fórmico (GIRISUTA et al., 2008). Porém, os desvios dessa proporção estequiométrica ao utilizar biomassa são reportados com frequência. Isso se dá devido à instabilidade do ácido fórmico em meio aquoso, que pode sofrer decomposição por meio de desidratações secundárias e se incorporar às huminas (CHEN et al., 2008).

A aplicação de biomassa real permitiu também avaliar a conversão da fração hemicelulósica, evidenciada pela formação de furfural. O maior rendimento molar de furfural foi obtido com TMCNb20 (8,4%), seguido por LMCNb40 (6,6%). Esses resultados são um indicativo de que os catalisadores são capazes de promover conversão simultânea de hexoses e pentoses oriundas da celulose e hemicelulose, respectivamente. Essa característica é desejável em abordagem de biorrefinaria integrada, uma vez que o furfural também está classificado entre os 10 produtos de biorrefinarias mais promissores (WERPY e PETERSEN, 2004). Vale ressaltar que, diferentemente do sistema com glicose modelo, no sistema com biomassa real ocorre competição por sítios ativos entre as rotas de formação de ácido levulínico e furfural, o que contribui para a redução relativa da seletividade para produtos derivados de hexoses (GIRISUTA et al., 2008).

Considerando os resultados dos rendimentos molares de 5-HMF e ácido levulínico para os sistemas bifuncionais LMCNb e TMCNb, verifica-se que a diferença de rendimento entre glicose modelo e coroa de Abacaxi tratada não representa perda de atividade dos catalisadores, mas reflete as limitações de difusão e estruturais já esperadas para biomassa lignocelulósica (ZHAO et al., 2012). Embora os rendimentos aplicando catalisadores sólidos em biomassas reais resultem em valores menores, as conversões significativas de 5-HMF e ácido levulínico apontam para aplicação real dos catalisadores desenvolvidos, mediante estratégias que contornem as suas limitações.

Portanto, a reação *one-pot* cumpre um dos objetivos estratégicos desta etapa na busca por validar experimentalmente o desempenho catalítico em substrato real em relação aos resultados obtidos em sistema modelo e consolidar a aplicabilidade dos materiais para valorização de resíduos agroindustriais.

3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A caracterização da biomassa (folhas e coroa de Abacaxi, casca de Tucumã e semente de Açaí) mostrou alterações significativas na composição da estrutura lignocelulósica em função do tratamento hidrotérmico realizado. Verificou-se que o percentual relativo de celulose aumentou proporcionalmente à remoção parcial de outras frações, como compostos amorfos e hemicelulose, indicando que o pré-tratamento promoveu maior exposição dessas frações cristalinas. As análises morfológicas realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) mostraram evidências dessas mudanças por meio de alterações na superfície dos resíduos e pequenas alterações nas bandas de FTIR.

Essa alteração na estrutura é importante para os processos catalíticos em meio aquoso, uma vez que a maior exposição das fibras favorece o acesso dos sítios ativos ao substrato da biomassa lignocelulósica. Os resultados foram mais evidentes nas amostras de folhas e coroa de Abacaxi e sementes de Açaí, enquanto as cascas de Tucumã apresentaram maior teor de lignina, o que representa maior dificuldade para o processamento catalítico e aproveitamento das cascas de Tucumã.

Entretanto, a redução do teor de hemicelulose significa que também há menor presença de açúcares, como xilose e outras pentosanas, o que pode afetar diretamente o tipo de produto formado durante as reações de hidrólise. Dessa forma, um bom balanceamento entre a remoção das frações de lignina e a preservação das frações de hemicelulose e celulose torna-se fundamental para obtenção de melhores rendimentos e otimização do aproveitamento de açúcares a partir da biomassa.

Os resultados obtidos mostram que o tratamento hidrotérmico, mesmo em condições mais brandas, foi eficaz na modificação da estrutura lignocelulósica, aumentando sua porosidade e melhorando o aproveitamento da biomassa em reações posteriores, indicando um pequeno, mas notável, avanço no desenvolvimento de metodologias para o aproveitamento de biomassas de espécies amazônicas.

Durante a despolimerização da matriz celulósica e avaliação dos produtos derivados, foi possível confirmar que frutose e glicose terão maior influência na obtenção de produtos desejados e que as condições brandas aplicadas para despolimerização da matriz lignocelulósica tendem a atuar na hidratação das unidades monoméricas, clivando as ligações

β -1,4 glicosídicas que formam a celobiose, bem como a celulose. Além disso, constatou-se que as condições de despolimerização não provocam a derivação significativa de glicose para frutose, o que poderia resultar em derivação para os produtos de forma precoce. Esses resultados também poderão ser correlacionados com a hidrólise ácida das biomassas estudadas neste trabalho, as quais apresentam significativos teores de hexoses e pentoses.

A avaliação da conversão catalítica *one-pot* da coroa de Abacaxi tratada demonstrou que os catalisadores bifuncionais à base de caulim e nióbio mantêm atividade em matriz lignocelulósica real, mesmo com rendimentos inferiores aos obtidos com glicose modelo. A redução observada está associada à recalcitrância estrutural da biomassa, às limitações de difusão e à ocorrência de reações paralelas. Apesar dessas limitações, foram alcançados rendimentos molares superiores a 10% de ácido levulínico, além da formação de furfural a partir da hemicelulose, evidenciando a capacidade dos catalisadores de promover a conversão de hexoses e pentoses. Dessa forma, os resultados confirmam a funcionalidade dos catalisadores desenvolvidos para valorização de resíduos agroindustriais, desde que associada a técnicas que minimizem limitações estruturais e de transporte de massa.

3.5. CONCLUSÕES FINAIS

As conclusões parciais apresentadas consolidam o desenvolvimento de uma rota tecnológica integrada e sustentável para a valorização de recursos da região amazônica, fundamentada na sinergia entre o design de catalisadores heterogêneos bifuncionais e o pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas reais. Os defeitos estruturais e a severidade dos tratamentos aplicados à matriz de metacaulim modificada com nióbio e grupos sulfato geraram um sistema catalítico (TMCNb20) com balanço ideal entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted, além de uma estrutura mesoporosa significativamente ampliada. Essa arquitetura porosa e ácida mostrou-se fundamental para superar as limitações difusionais intrínsecas ao processamento de macromoléculas complexas em meio aquoso, permitindo que os sítios ativos atuassem eficientemente na conversão dos carboidratos expostos nos resíduos agroindustriais.

Por outro lado, a eficiência do processo *one-pot* dependeu estritamente da reatividade da biomassa, cuja estrutura lignocelulósica foi estrategicamente desorganizada pelo pré-tratamento hidrotérmico. A remoção parcial das frações amorfas e da hemicelulose aumentou a porosidade e a acessibilidade da celulose cristalina, facilitando a clivagem das

ligações β -1,4 glicosídicas sem promover a degradação precoce dos monômeros. Os resultados revelaram que, enquanto resíduos com alto teor de lignina, como a casca de tucumã, impõem maior recalcitrância e restrições ao ataque catalítico, as amostras de folhas e coroa de abacaxi e sementes de açaí respondem de forma altamente favorável à despolimerização, validando o acoplamento entre o suporte mineral de baixo custo e os resíduos vegetais selecionados.

Dessa forma, a correlação entre a acidez controlada do catalisador e a maior exposição das fibras da biomassa permitiu direcionar as etapas reacionais consecutivas de isomerização e hidratação. Os sítios de Lewis, intensificados pela fase M monoclinica do nióbio, governaram a conversão inicial de glicose em frutose, enquanto os sítios de Brønsted, oriundos da sulfatação induzida por tratamentos rigorosos, garantiram a hidratação subsequente do 5-HMF a ácido levulínico. A viabilidade dessa rota verde foi confirmada pela obtenção de rendimentos molares superiores a 10% de ácido levulínico diretamente da coroa de abacaxi, associada à formação concomitante de furfural a partir das pentoses remanescentes. Este trabalho estabelece, portanto, um avanço científico promissor para a biorrefinaria regional, demonstrando o potencial de sistemas catalíticos recicláveis na conversão multifuncional de matrizes complexas reais em produtos de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

- 24 CHEMICAL RESEARCH. **5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) Market 2023 to 2030:** capacity, production, capacity utilization rate, ex-factory price, revenue, demand e supply. : 24 Chemical Research, 2023.
- ADAMIS - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Bentonite, kaolin, and selected clay minerals.** Geneva: World Health Organization, 2005. (Environmental Health Criteria, 231). ISBN 92 4 157231 0. Disponível em: <https://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc231.htm>. Acesso em: 2 mar. 2026.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (Brasil). **Anuário Mineral Brasileiro:** principais substâncias metálicas. Coordenação técnica de Karina Andrade Medeiros. Brasília, DF: ANM, 2024. 27 p. Ano Base 2022. Disponível em: <http://www.anm.gov.br>. Acesso em: 23 fev. 2026.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (Brasil). **Anuário Mineral Brasileiro:** principais substâncias metálicas. Coordenação técnica de Karina Andrade Medeiros. Brasília, DF: ANM, 2024. 27 p. Ano Base 2022. Disponível em: <http://www.anm.gov.br>. Acesso em: 23 fev. 2026.
- AILI HAMZAH, A. F. et al. Recent Updates on the Conversion of Pineapple Waste (Ananas comosus) to Value-Added Products, Future Perspectives and Challenges. **Agronomy**, v. 11, n. 11, 2221, 2 nov. 2021.
- ALABA, P. A. et al. Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous HY zeolite from kaolin for biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1987-1996, 20 jan. 2017. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.11.077. Disponível em: [doi.org](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.077). Acesso em: 9 mar. 2026.
- ALMEIDA, A. da S. V. de et al. Caffeine removal using activated biochar from Açaí seed (Euterpe oleracea Mart): experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 104891, fev. 2021.
- ALMEIDA, C. O. et al. Peso médio do Abacaxi no Brasil: um tema em discussão. **Revista Bahia Agrícola**, v. 6, n. 3, p. 41–46, nov. 2004.
- ALONSO, D. M. et al. Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts. **Catalysis Science e Technology**, v. 3, n. 4, p. 927-931, 2013.
- ANDÉREZ-FERNÁNDEZ, M. et al. Formic acid production by simultaneous hydrothermal CO₂ reduction and conversion of glucose and its derivatives. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 139, 104504, out. 2022.
- ANTONETTI, C. et al. Niobium and Zirconium Phosphates as Green and Water-Tolerant Catalysts for the Acid-Catalyzed Valorization of Bio-Based Chemicals and Real Lignocellulosic Biomasses. **Catalysts**, v. 12, n. 10, 1189, 7 out. 2022.
- ANTUNES, M. M. et al. Catalytic isomerization of d-glucose to d-fructose over BEA base zeotypes using different energy supply methods. **Catalysis Today**, v. 362, p. 162–174, fev. 2021.

AQUINO, J. M. R. et al. Effect of the Surface Modification of Niobium-Silica Catalysts in the Formation of Esters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2420-2426, dez. 2014. DOI 10.5935/0103-5053.20140228. Disponível em: doi.org. Acesso em: 11 mar. 2026.

ARAÚJO, Everton Henrique Andrade de. **Estudo da amorfização do caulim para aplicação como material pozolânico**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ARAUJO, R. O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 196, p. 821–830, set. 2019.

ARAUJO, R. O. et al. One-step synthesis of a heterogeneous catalyst by the hydrothermal carbonization of acai seed. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 134, n. 1, p. 199–220, 22 out. 2021.

ARMAROLI, T. et al. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, n. 1–2, p. 233–243, fev. 2000.

ASIM, M. et al. A Review on Pineapple Leaves Fibre and Its Composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 1–16, 2015. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/950567/>. Acesso em: 11 mar. 2026.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AYODELE, O. B.; HAMEED, B. H. Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 171-181, out. 2013. DOI 10.1016/j.clay.2013.08.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.019>. Acesso em: 9 mar. 2026.

AZMI, I. S.; AZIZAN, A.; MOHD SALLEH, R. Pretreatment of Oil Palm Frond (OPF) with Ionic Liquid. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 358, 012071, maio 2018.

BADGUJAR, K. C.; WILSON, L. D.; BHANAGE, B. M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 266–284, mar. 2019.

BADGUJAR, K. C.; WILSON, L. D.; BHANAGE, B. M. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: current scenario, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 266–284, mar. 2019
BANERJEE, R.; CHINTAGUNTA, A. D.; RAY, S. A cleaner and eco-friendly bioprocess for enhancing reducing sugar production from pineapple leaf waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 387–395, abr. 2017.

- BAMONIRI, A.; YAGHMAEIYAN, N. Kaolin sulfonic acid nanoparticles: An efficient and reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of highly substituted pyrazoles via a green protocol. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100505, jan. 2022.
- BANKAR, S. B. et al. Glucose oxidase — An overview. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 489–501, jul. 2009.
- BARBOSA, B. S. et al. Aproveitamento do óleo das amêndoas de Tucumã do Amazonas na produção de biodiesel. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 2, p. 372–376, 2008.
- BARBOSA, L. K. et al. Pre-treatment of steam explosion, chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse used for 2G Ethanol production. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 1, p. 63–74, 2020. DOI 10.21577/1984-6835.20200007. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200007>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- BARROS, S. de S. et al. Sementes de Açaí (Euterpe precatoria Mart.) como uma nova fonte alternativa de celulose: extração e caracterização. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, e31110716661, 22 jun. 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/16661>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- BARROS, S. et al. Pineapple (Ananás comosus) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v. 312, 123569, set. 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420308415>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- BEAUCAMP, A. et al. Lignin for energy applications – state of the art, life cycle, technoeconomic analysis and future trends. **Green Chemistry**, v. 24, n. 21, p. 8193–8226, 2022.
- BHATIA, P. et al. Effect of steam explosion pre-treatment on methane generation from *Ludwigia grandiflora*. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, 105771, 2020. DOI 10.1016/j.biombioe.2020.105771. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105771>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- BHAUMIK, P.; DHEPE, P. Recent advances and future projections on sustainable method development for furfural production. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 14, p. 1–32, 2016.
- BISH, D. L. Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 6, p. 738–744, 28 dez. 1993.
- BOMBAZARO, Jorge Luiz; BERNARDIN, Adriano Michael. Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions. **Open Ceramics**, v. 10, p. 100256, jun. 2022. DOI 10.1016/j.oceram.2022.100256. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100256>. Acesso em: 9 mar. 2026
- BORBA, P. F. de S. et al. Emissão de gases do efeito estufa de um aterro sanitário no Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 1, p. 101–111, fev. 2018.
- BRASIL. [Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010]. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF: Presidência da República, 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 13 abr. 2024.

- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Estudos para o Plano Nacional de Mineração 2050 - PNM 2050**. [Brasília, DF]: MME, . Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/pnm-2050/estudos/caderno-2-pesquisa-e-producao-mineral/EstudosMSWordPNM2050Caderno220221116_Vol.II.pdf. Acesso em: 1 jan. 2023.
- BREBU, M.; TAMMINEN, T.; SPIRIDON, I. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 531–539, nov. 2013.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 1.
- BRUZIQUESI, C. et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**, 2019.
- BUFALINO, L. et al. Local variability of yield and physical properties of Açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 1 set. 2018.
- CABRAL, F. L. et al. *Astrocaryum aculeatum* fruit improves inflammation and redox balance in phytohemagglutinin-stimulated macrophages. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 247, 112274, jan. 2020.
- ÇAGLI, E. E.; AYAS, N. H₂ rich gas production from agricultural waste mixture over Ni/kaolin and Ni/bentonite catalyst by gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 909–922, jan. 2024.
- CAIXETA, F. J. et al. Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped SiO₂–Nb₂O₅ glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 63–71, mar. 2016a.
- CAIXETA, F. J. et al. Niobium oxide influence on the structural properties and NIR luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped and single-doped 1–xSiO₂–xNb₂O₅ nanocomposites prepared by an alternative sol–gel route. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 355–363, dez. 2016b.
- CANTERI, M. H. G. et al. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149–157, 10 abr. 2012.
- CANTU-JUNGLES, T. M. et al. Structural diversity of alkali-soluble polysaccharides from the fruit cell walls of Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), a commelinid monocotyledon from the family Arecaceae. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 118, p. 356–361, set. 2017.
- CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.
- CARDOSO, D. et al. Amazon plant diversity revealed by a taxonomically verified species list. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 40, p. 10695–10700, 3 out. 2017.

- CARLINI, C. et al. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, n. 2, p. 295–302, jul. 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X99000642>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- CARRAHER, J. M.; FLEITMAN, C. N.; TESSONNIER, J.-P. Kinetic and Mechanistic Study of Glucose Isomerization Using Homogeneous Organic Brønsted Base Catalysts in Water. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3162–3173, 5 jun. 2015.
- CARRIO, J. A. G. et al. From 2D kaolinite to 3D amorphous cement. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1669, 11 jan. 2025. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-024-81882-1>. Acesso em: 10 dez. 2025.
- CARVALHO, N. et al. Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira. **Química Nova**, 2020.
- CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.
- CASTRO, D. S. de et al. Efeito da temperatura sobre a composição físico-química e compostos bioativos de farinha de taro obtida em leite de jorro. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, 2017.
- CEDRIM, P. C. A. S.; BARROS, E. M. A.; NASCIMENTO, T. G. do. Propriedades antioxidantes do Açaí (*Euterpe oleracea*) na síndrome metabólica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, 16 ago. 2018.
- CHEN, Y. et al. Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass. **Molecular Catalysis**, v. 545, p. 113199, jul. 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823123002833>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- CHEN, Y. et al. Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass. **Molecular Catalysis**, v. 545, 113199, jul. 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823123002833>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- CHEN, Ziyu et al. High-density frustrated Lewis pairs based on Lamellar Nb₂O₅ for photocatalytic non-oxidative methane coupling. **Nature Communications**, v. 14, n. 2000, 2023.
- CHENG, Kang et al. Advances in Catalysis for Syngas Conversion to Hydrocarbons. In: **Advances in Catalysis**. Elsevier, 2017. v. 60, p. 125-208.
- CHERIAN, B. M. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720–725, jul. 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486171000216X>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- CHIN, K. L. et al. Production of glucose from oil palm trunk and sawdust of rubberwood and mixed hardwood. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 4222–4228, 2011.
- CHOQUECAHUA MAMANI, D. et al. Minimizing Organic Waste Generated by Pineapple Crown: A Simple Process to Obtain Cellulose for the Preparation of Recyclable Containers. **Recycling**, v. 5, n. 4, p. 24, 27 set. 2020.

CMABIO. **Microscópio eletrônico de varredura**. Manaus: CMABio, 28 nov. 2023. Disponível em: <https://cmabio.uea.edu.br/jeol-jsm-it500-hr/>. Acesso em: 11 mar. 2026.

COÏSSON, J. D. et al. Euterpe oleracea juice as a functional pigment for yogurt. **Food Research International**, v. 38, n. 8–9, p. 893–897, out. 2005.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). **Produtos químicos de nióbio**. Araxá: CBMM, 2024a. Disponível em: <https://cbmm.com/pt>. Acesso em: 2 mar. 2026.

COSTA, A. P. C. da et al. Oxidação com Persulfato de Amônio da Biomassa Lignocelulósica e da Biomassa de Açaí para a Extração da Nanocristais de Celulose: Estado da arte. **Revista ION**, v. 35, n. 1, 28 out. 2022.

COSTA, Kariny Alanda Teixeira. **Caracterização física de óxidos de nióbio por difração de raios X, espectroscopia raman e uv-vis**. Orientador: Ediomar Costa Serra. 2024. 110 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Centro de Estudos Superiores de Caxias, Universidade Estadual do Maranhão, Caxias, 2024. Disponível em: <http://repositorio.uema.br>. Acesso em: 11 mar. 2026.

CRESTANI, M. et al. Das Américas para o Mundo: origem, domesticação e dispersão do Abacaxizeiro. **Ciência Rural**, v. 40, n. 6, p. 1473–1483, jun. 2010.

CUNHA-SILVA, Y. et al. Enhancing the Extraction of Phenolic Antioxidants from Amazonian Assai (Euterpe oleracea Martius) Fruit Waste through Response Surface Methodology Optimization. **Biomass**, v. 4, n. 2, p. 402–413, 9 maio 2024.

DAI, Q. L. et al. Water effects on the acidic property of typical solid acid catalysts by 3,3-dimethylbut-1-ene isomerization and 2-propanol dehydration reactions. **Catalysis Today**, v. 295, p. 110–118, 2017. DOI 10.1016/j.cattod.2017.05.084.

DALASTRA, V. et al. Flavonoides presentes nos extratos da campomanesia xanthocarpa Berg. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 7, p. 8983–8991, 2019.

DARCIE, L. R. et al. Estudo do pré-tratamento hidrotérmico ácido do bagaço de cana-de-açúcar para utilização na produção de etanol de segunda geração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 58., 2018, São Luís. **Anais Virtuais do CBQ**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 2018. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/8/2108-26917.html>. Acesso em: 2 mar. 2026.

DE CARVALHO, R. S. et al. Optimization of Furfural Synthesis from Xylose Using Niobic Acid and Niobium Phosphate as Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 9, p. 2673–2680, 23 set. 2019.

DE FREITAS, A. E. M. et al. Curauá fiber from plants produced by tissue culture: thermal, mechanical, and morphological characterizations. **Cellulose**, v. 30, n. 5, p. 2841–2858, 30 mar. 2023.

DE JONG, W.; MARCOTULLIO, G. Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, n. 1, 2010. DOI 10.2202/1542-6580.2174. Disponível em: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2174>. Acesso em: 11 mar. 2026.

- DELLERO, Y.; BERARDOCCO, S.; BOUCHEREAU, A. U-13C-glucose incorporation into source leaves of *Brassica napus* highlights light-dependent regulations of metabolic fluxes within central carbon metabolism. **Journal of Plant Physiology**, v. 292, 154162, 2024. DOI 10.1016/j.jplph.2023.154162. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2023.154162>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- DENG, W. et al. Oxidative Hydrolysis of Cellobiose to Glucose. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 4, p. 498–506, 5 abr. 2011.
- DIAS, B. L. do N.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 29 maio 2017.
- DING, Huibin et al. Controlled synthesis of pure-phase metastable tetragonal Nb₂O₅ anode material for high-performance lithium batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 299, 122136, jul. 2021.
- DURÁN-SORIA, S. et al. Sugar Signaling During Fruit Ripening. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, 2020. DOI 10.3389/fpls.2020.564917. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.564917>. Acesso em: 11 mar. 2026.
- EBLAGON, Katarzyna Morawa et al. Niobium oxide-phosphorylated carbon xerogel composites as solid acid catalysts for cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in pure water. **Catalysis Today**, v. 418, p. 114070, 2023.
- EMEIS, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **Journal of Catalysis**, Orlando, v. 141, n. 2, p. 347-354, jun. 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>. Acesso em: 5 dez. 2025.
- ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Glucose**. Chicago: Encyclopaedia Britannica, 2026. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/glucose>. Acesso em: 2 mar. 2026
- ESPÍRITU, J. G. M. et al. Percepção da comunidade sobre a poluição por odores de um aterro sanitário na Amazônia Oriental Brasileira. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 5, p. 199–209, 28 mar. 2021.
- EVARISTO, Jean et al. Produção sustentável de metacaulim no Brasil: parâmetros cinéticos para o escalonamento da tecnologia de calcinação “flash”. **Revista Observatorio de la Economía Latinoamericana**, Curitiba, v. 23, n. 9, p. 1-20, 2025. Disponível em: <http://www.ojs.observatoriolatinoamericano.com>. Acesso em: 23 fev. 2026.
- FAQIR, N. M. et al. Fabrication of Geopolymers from Untreated Kaolin Clay for Construction Purposes. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 37, n. 1, p. 129–137, 13 jan. 2019.
- FAREEZ, I. M. et al. Characteristics of cellulose extracted from Josapine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. **Cellulose**, v. 25, n. 8, p. 4407–4421, 31 ago. 2018.
- FARIA, L. U. S. et al. Production of cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers through alkaline pretreatment and acid hydrolysis under different conditions. **Journal of Materials**

Research and Technology, v. 9, n. 6, p. 12346–12353, 2020. DOI 10.1016/j.jmrt.2020.08.093. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.093>. Acesso em: 11 mar. 2026.

FARINAS, Cristiane Sanchez. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/919344/1/DOC542011.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2024.

FATRIASARI, W. et al. Fiber Disruption of Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*) by Combined Fungal and Microwave Pretreatment. **BIOTROPIA**, v. 22, n. 2, p. 81–94, 21 mar. 2016.

FERRAZ, C. A. et al. Extraction, Modification, and Chemical, Thermal and Morphological Characterization of Starch From the Agro-Industrial Residue of Mango (*Mangifera indica* L) var. Ubá. **Starch - Stärke**, v. 71, n. 1–2, 12 jan. 2019.

FERREIRA, L. et al. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, v. 45, n. 2, 2021.

FITRIANI; APRILIA, N. A. S.; ARAHMAN, N. Properties of nanocrystalline cellulose from pineapple crown leaf waste. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 796, n. 1, 012007, 1 mar. 2020.

FOGG, Deryn E.; DOS SANTOS, Eduardo N. Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 23–24, p. 2365–2379, 2004. DOI 10.1016/j.ccr.2004.05.012.

FOGLER, H. Scott. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2016.

FREIRE, Fabrício Ribeiro; BERTOLINO, Luiz Carlos; LUZ, Adão Benvindo da. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim do Rio Capim - PA. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - CETEM, 16., 2008, Rio de Janeiro. **Anais da XXXIII Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p. 174-180.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Production of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Biomass: Synthetic Challenges and Applications as Building Block in Polymers and Liquid Fuel Production. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 248–273, 2017.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Production of 5-(Hydroxymethyl)furfural from Biomass: Synthetic Challenges and Applications as Building Block in Polymers and Liquid Fuel Production. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 248–273, 2017.

GAO, B. et al. Effect of Geopolymerization Reaction on the Flexural Strength of Kaolin-Based Systems. **Materials**, v. 17, n. 10, p. 2223, 8 maio 2024.

GAO, J.-L. et al. Synthesis, characterization, and catalytic application of ordered mesoporous carbon–niobium oxide composites. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 131–136, nov. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540814003729>. Acesso em: 11 mar. 2026

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, v. 234, p. 119–124, out. 2014.

GARRUTI, Deborah dos Santos et al. **Compostos voláteis do sabor de pseudofrutos de cajueiro anão precoce (Anacardium occidentale L.) CCP-76**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2001. 29 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n. 4). ISSN 1677-1907.

GIRISUTA, B. et al. Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8367–8375, 2008. DOI 10.1016/j.biortech.2008.02.045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.045>. Acesso em: 11 mar. 2026.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Kinetic Study on the Acid-Catalysed Hydrolysis of HMF to Levulinic Acid and Formic Acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. A9, p. 1033–1043, 2006.

GOMES, R. M.; SANTOS, T. T. D.; BOEIRA, L. S. Desenvolvimento de pasta de Tucumã. In: SIMPÓSIO DE SEGURANÇA ALIMENTAR, 6., 2018, Gramado. **SSA-Anais**. Gramado: FAURGS, 2018. p. 1–6.

GÓMEZ BERNAL, H.; BERNAZZANI, L.; RASPOLLI GALLETTI, A. M. Furfural from corn stover hemicelluloses. A mineral acid-free approach. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3734–3740, 2014. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC00450G>. Acesso em: 11 mar. 2026.

GÓMEZ BERNAL, H.; BERNAZZANI, L.; RASPOLLI GALLETTI, A. M. Furfural from corn stover hemicelluloses. A mineral acid-free approach. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3734–3740, 2014. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC00450G>. Acesso em: 11 mar. 2026.

GRISSOLIA, Eduardo Moussalle et al. (org.). **Projeto de reavaliação do patrimônio mineral, área caulim do Rio Capim**: estado do Pará. Brasília, DF: CPRM, 2021. (Informe de Recursos Minerais, Série Províncias minerais do Brasil; n. 30).

GROMOV, N. V. et al. Solid Acidic NbOx/ZrO₂ Catalysts for Transformation of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Hot Water. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 6, p. 1485–1495, 27 jun. 2017.

GROMOV, N. V. et al. Solid Acidic NbOx/ZrO₂ Catalysts for Transformation of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Hot Water. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 6, p. 1485–1495, 27 jun. 2017.

GUEDES, Ana Paula de Melo Alves et al. O Pentóxido de nióbio como catalisador ácido: Uma visão geral. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – jCEC**, v. 10, n. 07, 2024. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec>. Acesso em: 11 mar. 2026. DOI 10.18540/jcecvl10iss7pp19766.

GUPTA, N. K.; FUKUOKA, A.; NAKAJIMA, K. Amorphous Nb₂O₅ as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2430–2436, 7 abr. 2017.

HADDIS, D. Z. et al. Evaluation of steam explosion pretreatment on the cellulose nanocrystals (CNCs) yield from poplar wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 323, 121460, jan. 2024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861723009256>. Acesso em: 11 mar. 2026.

HAN, B. et al. Simultaneous analysis of monosaccharides using ultra high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry without derivatization for validation of certified reference materials. **Journal of Chromatography B**, v. 1160, 122370, 2020. DOI 10.1016/j.jchromb.2020.122370.

HANSEN, T. S. et al. Hydrolysis of cellulose by solid acids: The impact of Brønsted and Lewis acid sites. **Catalysis Today**, v. 306, p. 106–112, 2018.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 95. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014.

HE, O. et al. Experimental and Kinetic Study on the Production of Furfural and HMF from Glucose. **Catalysts**, v. 11, n. 1, 11, 24 dez. 2020.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 453–458, dez. 2012.

HIMMEL, M. E. et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804-807, 2007.

HIRUNSIT, Pussana et al. Origin of Nb₂O₅ Lewis Acid Catalysis for Activation of Carboxylic Acids in the Presence of a Hard Base. **ChemPhysChem**, v. 19, n. 21, p. 2848-2857, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cphc.201800723>. Acesso em: 11 mar. 2026.

HORA, A. B. da. Panoramas setoriais 2030 papel e celulose. In: HORA, A. B. da. **Panoramas setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2017. p. 79–91.

HORIBA SCIENTIFIC. **BET surface area determination**: a comparison of single-point surface area measurement to multi-point determination. Horiba Instruments, 2022. Application Note ADS129. Disponível em: <http://www.horiba.com>. Acesso em: 23 fev. 2026.

HOSSEINI, Z. et al. Silicotungstic acid catalyst supported onto functionalized halloysite nanotubes (HNTs) utilized for the production of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from fructose. **Molecular Catalysis**, v. 557, 113992, 2024. DOI 10.1016/j.mcat.2024.113992.

HUARANCCA-HUARCAYA, E. et al. Cinética da degradação térmica de antocianinas de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) e macha-macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 25, 2022.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção de Abacaxi**. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Acesso em: 25 nov. 2023.

IGREJA, W. et al. Açai Seeds (*Euterpe oleracea* Mart) Are Agroindustrial Waste with High Potential to Produce Low-Cost Substrates after Acid Hydrolysis. **Molecules**, v. 28, n. 18, 6661,

16 set. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/18/6661>. Acesso em: 11 mar. 2026.

IMMAN, S. et al. Optimization of sugar recovery from pineapple leaves by acid-catalyzed liquid hot water pretreatment for bioethanol production. **Energy Reports**, v. 7, p. 6945–6954, nov. 2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9277**: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. 3rd ed. Geneva: ISO, 2022. 22 p.

JANOŠ, Pavel; KŘÍŽENECKÁ, Sylvie; MADRONOVÁ, Libuše. Acid–base titration curves of solid humic acids. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 1, p. 242–247, jan. 2008. DOI <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.09.005>.

JARDIM BOTÂNICO DO RIO DE JANEIRO. **Bromeliaceae in Flora e Funga do Brasil**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/consulta/ficha.html?idDadosListaBrasil=66>. Acesso em: 2 mar. 2026.

JIANG, C.-X. et al. One-pot co-catalysis of corncob with dilute hydrochloric acid and tin-based solid acid for the enhancement of furfural production. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 315–322, nov. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418310885>. Acesso em: 11 mar. 2026.

JOBIM, M. L. et al. Antimicrobial activity of Amazon *Astrocaryum aculeatum* extracts and its association to oxidative metabolism. **Microbiological Research**, v. 169, n. 4, p. 314–323, abr. 2014.

JORGE, F. T. A. et al. From Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) waste to mannose and mannanoligosaccharides: a one-step process for recalcitrant mannan depolymerization using dilute oxalic acid. **Green Chemistry**, v. 26, n. 20, p. 10575–10592, 2024.

JORGE, F. T. A. **Viabilidade técnica e econômica de biorrefinaria de sementes de Açaí: produção de manose**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

KAMBLE, P. A. et al. Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over nickel supported organoclay catalyst. **Catalysis Today**, v. 408, p. 36–49, 2023. DOI 10.1016/j.cattod.2022.10.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.004>. Acesso em: 11 mar. 2026.

KINUGAWA, K. et al. Inhibitory effects of additives and heat treatment on the crystallization of freeze-dried sugar. **Journal of Food Engineering**, v. 155, p. 37–44, jun. 2015.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, out. 1990.

KREISSL, Hannah Theresa et al. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 329–339, 2016. DOI 10.1016/j.jcat.2016.03.007.

KUMAR, P. et al. Metal-Free Sulfonate/Sulfate-Functionalized Carbon Nitride for Direct Conversion of Glucose to Levulinic Acid. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, v. 10, n. 19, p. 6230–6243, 16 maio 2022.

KUMAR, S. et al. Efficient Conversion of Glucose into Fructose via Extraction-Assisted Isomerization Catalyzed by Endogenous Polyamine Spermine in the Aqueous Phase. **ACS Omega**, v. 5, n. 5, p. 2406–2418, 11 fev. 2020.

LEAL, J. et al. Thinking about Alternatives to Açaí Waste in Amazonia Communities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2025. Disponível em: https://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=12729&nomeArquivo=2023-0411AR.pdf. Acesso em: 11 mar. 2026.

LEASE, J.; KAWANO, T.; ANDOU, Y. Effect of cellulose materials on the mechanochemical-assisted reaction system with oleic acid. **RSC Advances**, v. 13, n. 39, p. 27558–27567, 2023.

LEE, C. B. T. L. et al. Nonsevere furfural production using ultrasonicated oil palm fronds and aqueous choline chloride-oxalic acid. **Industrial Crops and Products**, v. 166, 113397, ago. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669021001618>. Acesso em: 11 mar. 2026.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 1250 p.

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

LI, H. et al. Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 242–248, 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2014.11.044. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.044>. Acesso em: 11 mar. 2026.

LIMA, C. S. S. et al. Hydrolysis to Produce Etanol Macambira (*Bromélia laciniosa*). **Defect and Diffusion Forum**, v. 365, p. 207–211, jul. 2015.

LIMA, S. et al. Valorisation of *Chlorella* sp. biomass in 5-HMF through a two-step conversion in the presence of Nb₂O₅ and NbOPO₄ and optimisation through reactive extraction. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, p. 144583, set. 2023.

LIMA, S. et al. Valorisation of *Chlorella* sp. biomass in 5-HMF through a two-step conversion in the presence of Nb₂O₅ and NbOPO₄ and optimisation through reactive extraction. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, 144583, set. 2023.

LIRA, C. S. et al. Fast pyrolysis of Amazon Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 23–31, jan. 2013.

LIU, C. et al. Selective Base-Catalyzed Isomerization of Glucose to Fructose. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 12, p. 4295–4298, 5 dez. 2014.

LIU, J. et al. Phosphorus-modified mesoporous niobium pentoxide catalyst for fast pyrolysis of cellulose to selective production of levoglucosenone. **Industrial Crops and Products**, v. 205, p. 117467, dez. 2023.

LIU, J. et al. Phosphorus-modified mesoporous niobium pentoxide catalyst for fast pyrolysis of cellulose to selective production of levoglucosenone. **Industrial Crops and Products**, v. 205, 117467, dez. 2023.

LIU, Y. et al. Glucose Isomerization into Fructose by Chemocatalytic Route. **Progress in Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 2128–2137, 2021.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3. ed. Dordrecht: Springer, 2010.

MACHADO, A. P. da F. et al. Brazilian Tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) and Tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) fruits: bioactive composition, health benefits, and technological potential. **Food Research International**, v. 151, 110902, jan. 2022.

MADHUSOODANA, Chengala D. et al. Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. **Journal of Colloid and Interface Science**, Orlando, v. 297, n. 2, p. 724-731, 15 maio 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.051>. Acesso em: 5 dez. 2025.

MALDONADE, Iriani Rodrigues et al. **Metodologia para determinação de carotenoides totais e β -caroteno em óleo**. Brasília, DF: Embrapa, 2021. (Comunicado Técnico, n. 131). Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1129922/1/COT-131-9-fev-2021.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2026.

MARKETS AND MARKETS. **Furfural Market by Raw Material (Sugarcane Bagasse, Corncob, Rice Husk), Application (Derivatives, Solvents), End-Use Industry (Agriculture, Paint e Coatings, Pharmaceuticals, Food e Beverages, Refineries), and Region - Global Forecast to 2028**. : Markets and Markets, 2024.

MARTIN, C. et al. FT-IR Assessment Through Pyridine Adsorption of the Surface Acidity of Alkali-Doped MoO₃/TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 146, n. 2, p. 415-421, abr. 1994. DOI 10.1006/jcat.1994.1079. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1079>. Acesso em: 9 mar. 2026.

MARTINS, T. B.; FERREIRA, F. M. Comercialização, preferências de consumo e diversidade de frutos de Tucumã no município de Itacoatiara-AM. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 7, e1311729512, 14 maio 2022.

MARUOKA, Luz Marina de Andrade et al. **Effect of Thermal Annealing on Kaolin From the Amazon Region, Aiming at the Production of Geopolymer**. SSRN, 11 mar. 2023. DOI 10.2139/ssrn.4385718. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=4385718>. Acesso em: 9 mar. 2026.

MCGRAW, G. W. et al. Thermal Degradation of Terpenes: Camphene, Δ^3 -Carene, Limonene, and α -Terpinene. **Environmental Science e Technology**, v. 33, n. 22, p. 4029–4033, 1 nov. 1999.

MEGÍAS-SAYAGO, C. et al. Recent Advances in the Brønsted/Lewis Acid Catalyzed Conversion of Glucose to HMF and Lactic Acid: Pathways toward Bio-Based Plastics. **Catalysts**, v. 11, n. 11, 1395, 18 nov. 2021.

MENDONÇA, I. M. et al. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste Tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): parameters optimization study. **Renewable Energy**, v. 130, p. 103–110, jan. 2019.

MF RURAL. **Caulim bruto e ensacado por tonelada**. Marilac, MG, 2026. Disponível em: www.mfrural.com.br. Acesso em: 27 jan. 2026.

MONTEIRO, R. F. **Ananas in Flora e Funga do Brasil**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/consulta/ficha.html?idDadosListaBrasil=16575>. Acesso em: 2 mar. 2026.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 10. ed. New York: John Wiley e Sons, 2019.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2010. (Documentos, 139). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/883400>. Acesso em: 8 jan. 2026.

MORDOR INTELLIGENCE. **Glucose Market Size e Share Analysis - Growth Trends e Forecasts (2025 - 2031)**: Mordor Intelligence (2004). Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/glucose-market>. Acesso em: 27 mar. 2024.

MORGAN, J. N. Effects of processing on heavy metal content of foods. In: **Advances in Experimental Medicine and Biology**. New York: Springer, 1999. v. 459, p. 195–211. DOI https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4853-9_13.

MORTAZAVI MOGHADAM, Faegheh sadat; RASOULI, Sousan. Recycling kaolin from paper waste and assessment of its application for paper coating. **Materials Today Communications**, v. 39, 109142, jun. 2024. DOI 10.1016/j.mtcomm.2024.109142. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109142>. Acesso em: 11 mar. 2026.

MOURA, S. C. et al. **Xilanases microbianas e suas aplicações industriais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1134008/xilanases-microbianas-e-suas-aplicacoes-industriais>. Acesso em: 2 mar. 2026.

MULLEN, B. D. et al. **Process to prepare levulinic acid**. US 10,618,864 B2. Concessão: 14 abr. 2020.

MULLEN, B. D. et al. **Process to prepare levulinic acid**. US 10,618,864 B2. Concessão: 14 abr. 2020.

MYERS, Raymond H.; MONTGOMERY, Douglas C.; ANDERSON-COOK, Christine M. **Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiments**. 4. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

NAÇÕES UNIDAS – BRASIL. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. [Brasília, DF]: Nações Unidas – Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 2 mar. 2026.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 30 mar. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja110482r>. Acesso em: 11 mar. 2026.

NAKAJIMA, K. et al. Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 30 mar. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja110482r>. Acesso em: 11 mar. 2026.

NAKAJIMA, K. et al. Niobium Pentoxide as a Heterogeneous Acid Catalyst for Hydrolysis of Cellulose. **Green Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 2003–2012, 2013.

NAMKUNG, H. et al. Performance evaluation of biomass pretreated by demineralization and torrefaction for ash deposition and PM emissions in the combustion experiments. **Fuel**, v. 292, 120379, maio 2021.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. do; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 29 maio 2017.

NATH, P. C. et al. Recent advances in valorization of pineapple (*Ananas comosus*) processing waste and by-products: a step towards circular bioeconomy. **Trends in Food Science e Technology**, v. 136, p. 100–111, jun. 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Taxonomy Summary for Taxonomy 511145, Escherichia coli str. K-12 substr. MG1655**. : NCBI, 25 jul. 2023. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/taxonomy/511145#section=Pathway-Compounds>. Acesso em: 11 mar. 2026.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **5-Hydroxymethylfurfural**. Gaithersburg: NIST. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=67-47-0>. Acesso em: 2 mar. 2026.

NEGRÃO, A. G. et al. Mapeamento do descarte irregular do caroço do Açaí no bairro do Jurunas no município de Belém/PA. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 6, p. 63284–63294, 25 jun. 2021.

NEHER, H. T. Acrylic Resins. **Industrial e Engineering Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 267–271, 1 mar. 1936.

NETO, J. M. da S. et al. Potencial de Fibras Lignocelulósicas para a Produção de Etanol de Segunda Geração. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, nov. 2015.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, jul. 2016. DOI 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>. Acesso em: 11 mar. 2026.

- NIELSEN, N. P. K.; GARDNER, D. J.; FELBY, C. Effect of extractives and storage on the pelletizing process of sawdust. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 94–98, 2010.
- NOR, M. Z. M. et al. Characteristic properties of crude pineapple waste extract for bromelain purification by membrane processing. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 7103–7112, 22 nov. 2015.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 8 dez. 1999.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.
- OLIVEIRA, J. A. R.; KOMESU, A.; MACIEL FILHO, R. Hydrothermal pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of seeds of Açaí (*Euterpe oleracea*) and sugar recovery. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 787–792, 2014.
- OLIVEIRA, L. R. M. **Estudo de alternativas de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- OMATA, K.; NAMBU, T. Catalysis of water molecules acting as Brønsted acids at Lewis acid sites on niobium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 607, 2020. DOI 10.1016/j.apcata.2020.117812.
- PADOVAN, Daniele et al. Acid–Base Property of Tetragonal YNbO₄ with Phosphate Groups and Its Catalysis for the Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Small Structures**, v. 4, n. 4, p. 2200224, abr. 2023. DOI 10.1002/ssstr.202200224. Disponível em: doi.org. Acesso em: 9 mar. 2026.
- PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, n. 1–3, p. 98–104, jun. 2010.
- PARVEEN, F.; UPADHYAYULA, S. Efficient conversion of glucose to HMF using organocatalysts with dual acidic and basic functionalities - A mechanistic and experimental study. **Fuel Processing Technology**, v. 162, p. 30–36, jul. 2017.
- PATIL, Sushil K. R.; LUND, Carl R. F. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural. **Energy e Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4745–4755, 2011.
- PEDERSEN, M.; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity — relating pH to fraction specificity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4432–4442, 2010.
- PHAM, Son Tung et al. Influence of Brønsted and Lewis acidity of the modified Al-MCM-41 solid acid on cellulose conversion and 5-hydroxymethylfurfuran selectivity. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 265, e129062, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129062>. Acesso em: 5 dez. 2025.

PHOLJAROEN, B. et al. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826–832, nov. 2013.

PRESCIENT AND STRATEGIC INTELLIGENCE. **Levulinic Acid Market Size, Share e Industry Analysis**. . : Prescient and Strategic Intelligence. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/levulinic-acid-market-104546>. Acesso em: 2 mar. 2026.

PRINS, R. et al. **Introduction To Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. Hackensack, NJ: World Scientific, 2022. v. 2.

QI, B. et al. Integration of root architecture, root nitrogen metabolism, and photosynthesis of ‘Hanfu’ apple trees under the cross-talk between glucose and IAA. **Horticultural Plant Journal**, v. 9, n. 4, p. 631–644, 2023.

QIAN, X. Mechanisms and energetics for brønsted acid-catalyzed glucose condensation, dehydration and isomerization reactions. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 3–4, p. 218–226, 3 maio 2012.

RACKEMANN, D. W.; BARTLEY, J. P.; DOHERTY, W. O. S. Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 46–57, jan. 2014.

RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 198–214, 28 mar. 2011.

RAHAMAN, Mohammad Shahinur et al. Cooperative Brønsted-Lewis acid sites created by phosphotungstic acid encapsulated metal–organic frameworks for selective glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **Fuel**, v. 316, p. 122459, 2022. DOI 10.1016/j.fuel.2021.122459.

RAMOS, K. E. et al. Degradation of HMF and Levulinic Acid in Aqueous Phase and Its Impact on Yields. **Bioresource Technology**, v. 294, 122176, 2019.

RASPOLLI GALLETTI, A. M. et al. Levulinic acid production from waste biomass. **BioResources**, v. 7, n. 2, 28 fev. 2012.

RASPOLLI GALLETTI, A. M. et al. Levulinic acid production from waste biomass. **BioResources**, v. 7, n. 2, 28 fev. 2012.

RASPOLLI GALLETTI, A. M. et al. Sustainable exploitation of residual *Cynara cardunculus* L. to levulinic acid and n-butyl levulinate. **Catalysts**, v. 11, n. 9, 1082, 2021.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007. 856 p.

RIBEIRO, E. A. M. et al. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, 19 ago. 2016.

ROCHA, W. S. et al. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1215–1221, dez. 2011.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂**. 2001. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. da. Synthesis of Nb₂O₅·nH₂O nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 3, p. 125–128, 2010. DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.002.

RODRIGUES, M. L. et al. Cinética da degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**, v. 43, n. 8, p. 1509–1515, ago. 2013.

ROULET, M. et al. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 223, n. 1, p. 1-24, 3 nov. 1998. DOI 10.1016/S0048-9697(98)00265-4. Disponível em: doi.org. Acesso em: 9 mar. 2026.

SÁ, R. et al. Classificação das cinzas derivadas das biomassas de Abacaxi e cacau – grande oferta no estado do Pará – potencial uso como fertilizante alternativo. **Boletim do Museu de Geociências da Amazônia**, v. 10, n. 1, p. 1–22, 10 fev. 2023.

SAADAOUI, W. H. et al. Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over niobium oxide/phosphate-carbon composites derived from hydrothermal carbonization of cyclodextrins. **Molecular Catalysis**, v. 537, 112931, fev. 2023.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**, v. 1, n. 4, p. 206–210, 2010. DOI 10.4236/jmp.2010.14031.

SAINI, R. et al. Valorization of Pineapple Leaves Waste for the Production of Bioethanol. **Bioengineering**, v. 9, n. 10, 557, 15 out. 2022.

SANTANA, E. A.; COSTA, D. D. S.; MEDEIROS, J. F. de. Determinação de amido e carboidrato em folhas de mangueira com o uso espectroscopia Vis-NIR. **Temas Agrários**, v. 27, n. 2, p. 397–410, 2023. DOI 10.21897/rta.v27i2.3114. Disponível em: <https://doi.org/10.21897/rta.v27i2.3114>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SANTOS, F. A. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56–62, 2014. DOI 10.1590/S0100-40422014000100011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100011>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SANTOS, K. L. B. **Avaliação do potencial de aplicação industrial de subprodutos da cadeia produtiva das palmeiras amazônicas Açaí (*Euterpe oleracea*), Tucumã do Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) e Tucumã do Pará (*Astrocaryum vulgare*)**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2021. Disponível em: <https://locus.ufv.br/server/api/core/bitstreams/96bd45bd-66b9-4e30-80ec-c8cd95ce0fe1/content>. Acesso em: 15 jul. 2024.

SANTOS, L. et al. Alternatives for the production of levulinic acid obtained from biomass. **Química Nova**, 2021. DOI 10.21577/0100-4042.20170773. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170773>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SANTOS, M. G. dos et al. Bioprocess development for levulinic acid production using sugarcane biomass. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 33, 101085, jun. 2023.

SANTOS, R. M. dos et al. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 707–714, 2013. DOI 10.1016/j.indcrop.2013.08.049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.049>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SANTOS, S. de S. **Síntese e caracterização da zeólita do tipo ZSM-5 a partir de um caulim da região amazônica**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

SARANGI, P. K. et al. Biotechnological innovations in nanocellulose production from waste biomass with a focus on pineapple waste. **Chemosphere**, v. 349, 140833, 2024. DOI 10.1016/j.chemosphere.2023.140833. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140833>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, n. 1, p. 263–289, 2 jun. 2010.

SHAO, Y. et al. Direct conversion of furfural to levulinic acid/ester in dimethoxymethane: understanding the mechanism for polymerization. **Green Energy e Environment**, v. 4, n. 4, p. 400–413, out. 2019.

SHU, Z. et al. Mesoporous silica derived from kaolin: Specific surface area enlargement via a new zeolite-involved template-free strategy. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 76–82, 2016. DOI 10.1016/j.clay.2016.01.009.

SHUTTLEWORTH, P. S. et al. Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 573–584, 2014. DOI 10.1039/C3GC41555D.

SILVA, A. E. da; SILVA, L. H. M. da; PENA, R. da S. Comportamento higroscópico do Açaí e cupuaçu em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 895–901, dez. 2008.

SILVA, B. J. M. da et al. Selective effects of Euterpe oleracea (açaí) on Leishmania (Leishmania) amazonensis and Leishmania infantum. **Biomedicine e Pharmacotherapy**, v. 97, p. 1613–1621, jan. 2018

SILVA, Douglas Borges da et al. Caracterização dos efeitos da frutose na dieta de pacientes diabéticos. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, Campina Grande, v. 20, n. 2, p. 140-145, set./nov. 2017.

SILVA, Douglas Borges da et al. Caracterização dos efeitos da frutose na dieta de pacientes diabéticos. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, Campina Grande, v. 20, n. 2, p. 140-145, set./nov. 2017.

SILVA, L. R. D. da; GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. **Química Nova**, v. 22, n. 2, 1999. DOI 10.1590/S0100-40421999000200003.

SILVA, M. B. et al. Drying kinetic of tucum fruits (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): physicochemical and functional properties characterization. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 5, p. 1656–1666, 26 maio 2018.

SILVA, N. R. F. da. **Produção de levoglucosana a partir de resíduo agroindustrial**: casca de amendoim. 2021. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

SILVA, R. B. et al. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 4, p. 321–334, dez. 2015.

SILVA, T. P. da; PONTES, A. N.; AMORIM, I. A. Alternativas ao uso do fogo na agricultura como forma de mitigar queimadas na amazônia. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e387985938, 9 jul. 2020.

SILVA, T. P. da; PONTES, A. N.; AMORIM, I. A. Alternativas ao uso do fogo na agricultura como forma de mitigar queimadas na amazônia. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, e387985938, 9 jul. 2020.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Hoboken: John Wiley e Sons, 2007.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 9. ed. Cengage Learning, 2014.

SLUITER, A. et al. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**: laboratory analytical procedure (LAP). Golden: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2012. (Technical Report NREL/TP-510-42618). Disponível em: https://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html. Acesso em: 12 fev. 2026.

SOARES, A. C. S. et al. Queimar ou não queimar? Um estudo de caso da roça sem queima na comunidade São Sebastião do Livramento-Cutias/AP. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 16, e155101622537, 6 dez. 2021.

SOARES, K. P. et al. **Arecaceae in Flora e Funga do Brasil**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB53>. Acesso em: 6 mar. 2024.

SOARES, Z. T.; SERRA, G. B.; SAMPAIO, C. F. Óleo do tucum mirim (*Astrocaryum acaule*): avaliação do seu potencial como repelente veiculado a um modelo experimental in vitro. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 1, p. 1312–1350, 2022. DOI 10.34117/bjdv8n1-084.

SOLIS-SANCHEZ, J. L. et al. Innovative reactive distillation process for levulinic acid production and purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 183, p. 28–40, jul. 2022.

SOUSA, F. D. de; MOREIRA, R. de A.; MOREIRA, A. C. de O. M. **Propriedades físico-químicas de hemiceluloses vegetais**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. da S. Hidratação de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica nas idades iniciais. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, 2020. DOI 10.1590/s1517-707620200004.1165. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200004.1165>. Acesso em: 11 mar. 2026.

SOUZA JUNIOR, I. G. de et al. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 6, p. 1355–1365, 2007. DOI 10.1590/S0100-06832007000600014.

SOUZA, T. T. C. de et al. Desenvolvimento e avaliação de um novo bioadsorvente a partir de resíduos do Tucumã da Amazônia (*Astrocaryum aculeatum*). **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 10, n. 4, 18851, 17 jun. 2024.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 102866, 2019. DOI 10.1016/j.jece.2018.102866.

SZABOLCS, Á. et al. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. **Green Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 439–445, 2013.

SZABOLCS, Á. et al. Microwave-assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. **Green Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 439–445, 2013. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C2GC36682G>.

TAKEHARA, L. **Projeto Avaliação do Potencial de Terras Raras no Brasil: área Morro dos Seis Lagos, Noroeste do Amazonas**. Brasília, DF: CPRM, 2019. v. 4.

TANABE, K. Solid Acid and Base Catalysts. **Catalysis Today**, v. 5, n. 1-2, p. 199-209, 1989.

TANABE, Kozo; HÖLDERICH, Wolfgang F. Industrial application of solid acid–base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 181, n. 2, p. 399-434, 1999. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95172787>. Acesso em: 9 dez. 2025.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000300023.

THUE, P. S. et al. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride: application for removal of nicotinamide and propanolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, 122903, nov. 2020.

UEKAWA, N. et al. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003. DOI 10.1016/S0021-9797(03)00460-0.

UNGUREANU, Nicoleta et al. Influence of biomass moisture content on pellet properties – review. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ENGINEERING FOR RURAL DEVELOPMENT, 17., 2018, Jelgava. **Proceedings**. Jelgava: Latvia University of Life Sciences and Technologies, 2018. p. 1876–1882. DOI <https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N449>.

VARELA, Ulysses. **Pesquisa estuda planta com utilidade na indústria de resinas plásticas e fibras**. Manaus: FAPEAM, 23 maio 2012. Disponível em: <https://www.fapeam.am.gov.br/pesquisa-estuda-planta-com-utilidade-na-industria-de-resinas-plasticas-e-fibras/>. Acesso em: 2 mar. 2026.

VASCONCELOS, Yuri. O polêmico nióbio: mitos e mal-entendidos rondam esse metal, do qual o Brasil é, de longe, o maior produtor global. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 277, p. 64–69, mar. 2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-polemico-niobio/>. Acesso em: 27 jan. 2026.

VEGA, N. A. et al. Efecto antimicrobiano de los extractos polifenolicos presentes en ananas comosus. **Ingeniería y Competitividad**, v. 26, n. 2, 18 jun. 2024.

VEREVKIN, S. P. et al. Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 22, p. 10087–10093, 18 nov. 2009.

VEREVKIN, S. P. et al. Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 22, p. 10087–10093, 18 nov. 2009.

VIANNA, S. A. **Astrocaryum in Flora e Funga do Brasil**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/consulta/ficha.html?idDadosListaBrasil=607120>. Acesso em: 2 mar. 2026.

VIANNA, S. A. **Euterpe in Flora e Funga do Brasil**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro,. Disponível em: <https://reflora.jbrj.gov.br/consulta/>. Acesso em: 28 fev. 2024.

VOGT, C.; WECKHUYSEN, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. **Nature Reviews Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 89–111, 6 jan. 2022.

WALI, N. Pineapple (Ananas comosus). In: **Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements**. : Elsevier, 2019. p. 367–373.

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

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

WANG, S. et al. High- and low-defect kaolinite for brick making: Comparisons of technological properties, phase evolution and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 366, 130250, fev. 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006182203906X>. Acesso em: 11 mar. 2026.

WANG, Y. et al. Where is the most feasible, economical, and green wind energy? Evidence from high-resolution potential mapping in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 376, 134287, 2022. DOI 10.1016/j.jclepro.2022.134287.

WANG, Zhongxu et al. Constructing efficient Brønsted acids on defective Beta molecular sieves for glucose dehydration. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 379, 125656,

15 dez. 2025. DOI 10.1016/j.apcatb.2025.125656. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 11 mar. 2026.

WEINGARTEN, R. et al. Kinetics and Reaction Engineering of Levulinic Acid Production from Aqueous Glucose Solutions. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1280–1290, 13 jul. 2012. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201100717>. Acesso em: 11 mar. 2026.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top value added chemicals from biomass**: volume I – results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2004. Disponível em: <https://docs.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2026.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. de S.; SANTOS, P. de S. Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v. 44, n. 287–288, p. 118–129, 1998. DOI 10.1590/S0366-69131998000400003.

WOBUS, U.; WEBER, H. Sugars as Signal Molecules in Plant Seed Development. **Biological Chemistry**, v. 380, n. 7–8, 1999. DOI 10.1515/BC.1999.116. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/BC.1999.116>. Acesso em: 11 mar. 2026.

WU, Y. et al. 5-Aminolevulinic acid (ALA) biosynthetic and metabolic pathways and its role in higher plants: a review. **Plant Growth Regulation**, v. 87, n. 2, p. 357–374, 17 mar. 2019.

XIAO, L.-P.; SONG, G.-Y.; SUN, R.-C. Effect of Hydrothermal Processing on Hemicellulose Structure. In: **Hydrothermal Processing in Biorefineries**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 45–94.

YE, Z. et al. Enhanced hot corrosion resistance and thermal radiation property of NbSi₂/Nb₂O₅-SiO₂/SiC ceramic coating for niobium alloys thermal protective system. **Surface and Coatings Technology**, v. 479, 130485, 2024. DOI 10.1016/j.surfcoat.2024.130485.

YONG, K. J. et al. Furfural production from biomass residues: current technologies, challenges and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 161, 106458, jun. 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953422001192>. Acesso em: 11 mar. 2026.

YSEA, N. et al. Impact of the alkalinity on the stability and catalytic activity of Ni/Nb₂O₅ composite electrodes for the hydrogen evolution reaction in NaCl solutions. **Electrochimica Acta**, v. 470, 143333, 2023. DOI 10.1016/j.electacta.2023.143333.

YU, O.; KIM, K. H. Lignin to Materials: A Focused Review on Recent Novel Lignin Applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 13, 4626, 3 jul. 2020.

YU, Y. et al. Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, 111871, fev. 2022.

ZAKI, M. I. et al. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, n. 3, p. 261–274, 2001. DOI 10.1016/S0927-7757(01)00690-2.

ZANQUETTI, A. et al. Influência do tratamento hidrotérmico na energia de band gap de carvões de Eucaliptus spp. **Revista Thema**, v. 15, n. 1, p. 25–33, 1 mar. 2018.

ZAVARIZE, D. G.; BRAUN, H.; OLIVEIRA, J. D. Methanolysis of low-FFA waste cooking oil with novel carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from Amazon Açaí berry seeds. **Renewable Energy**, v. 171, p. 621–634, jun. 2021.

ZEIDAN, H.; MARTI, M. E. Selective and efficient separation of levulinic, acetic and formic acids from multi-acid solutions by adjusting process parameters. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, 104299, dez. 2023.

ZHANG, X. et al. Glucose Aqueous Isomerization Catalyzed by Basic Ionic Liquids. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, v. 7, n. 15, p. 13247–13256, 5 ago. 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b02495>. Acesso em: 11 mar. 2026.

ZHANG, X. et al. Transcriptome Analysis Reveals Roles of Sucrose in Anthocyanin Accumulation in ‘Kuerle Xiangli’ (*Pyrus sinkiangensis* Yü). **Genes**, v. 13, n. 6, 1064, 2022. DOI 10.3390/genes13061064. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/genes13061064>. Acesso em: 11 mar. 2026.

ZHANG, X.; WANG, Z.; XU, Y. High-Yield Conversion of Glucose to HMF and Levulinic Acid over a Solid Acid Catalyst with Controlled Brønsted and Lewis Acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 110–117, 2016.

ZHANG, X.; WANG, Z.; XU, Y. High-Yield Conversion of Glucose to HMF and Levulinic Acid over a Solid Acid Catalyst with Controlled Brønsted and Lewis Acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 110–117, 2016.

ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, jan. 2015.

ZHANG, Y. et al. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, jan. 2015.

ZHANG, Y. et al. Proanthocyanidins from Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) leaves regulate lipid metabolism and glucose consumption by activating AMPK pathway in HepG2 cells. **Journal of Functional Foods**, v. 29, p. 217–225, 2017. DOI 10.1016/j.jff.2016.12.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.12.030>. Acesso em: 11 mar. 2026.

ZHAO, T. et al. Degradation of xylan by human gut *Bacteroides xylanisolvens* XB1A. **Carbohydrate Polymers**, v. 315, 121005, set. 2023.

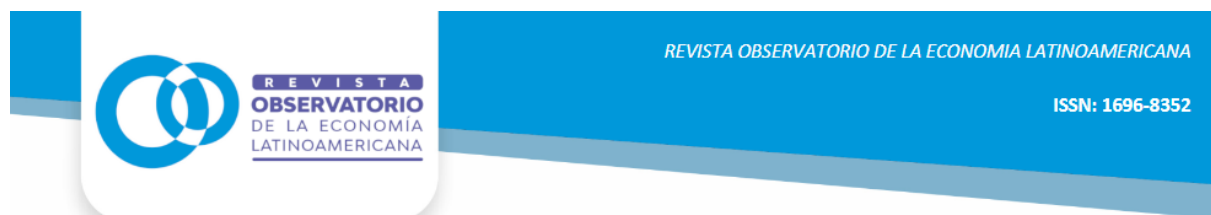
ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 4, p. 465–482, 2012.

ZHAO, Y. et al. Advances in xylan extraction and modification. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 302, 120340, 2023.

ZHU, Q. et al. Kaolin supported heteropoly acid catalysts for methacrolein oxidation: Insights into the carrier acidity effect on active components. **Applied Catalysis A: General**, v. 649, 118942, jan. 2023.

APÊNDICES

Artigos publicados



Valorização de resíduos Lignocelulósicos Amazônicos: otimização do pré-tratamento para a máxima liberação de monossacarídeos essenciais

Valorization of Amazonian Lignocellulosic waste: optimization of pretreatment for maximum release of essential monosaccharides

Valorización de residuos Lignocelulósicos Amazónicos: optimización del pretratamiento para la máxima liberación de monosacáridos esenciales

DOI: 10.55905/oelv23n12-032

Receipt of originals: 11/7/2025

Acceptance for publication: 11/28/2025

William Pinheiro

Mestre em Biotecnologia

Instituição: Universidade do Estado do Amazonas

Endereço: Manaus, Amazonas, Brasil

E-mail: williampinheiro1992@gmail.com

DOI: 10.55905/oelv23n12-032

**Produção de açúcares a partir de resíduos lignocelulósicos da
Amazônia: coroa e folhas de abacaxi, casca de tucumã e
sementes de açaí**

**Production of sugars from lignocellulosic residues from the
Amazon: pineapple crown and leaves, tucumã peel, and açaí
seeds**

**Producción de azúcares a partir de residuos lignocelulósicos
de la Amazonia: corona y hojas de piña, cáscara de tucumã y
semillas de açaí**

William Pinheiro

Mestre em Biotecnologia

Instituição: Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Endereço: Av. Rodrigo Otávio, 6200, Coroado, Manaus - AM, CEP: 69080-005

E-mail: williampinheiro1992@gmail.com

Airi dos Santos Fogassa

Mestre em Química

Instituição: Centro de Bionegócios da Amazônia (CBA)

Endereço: Av. Gov. Danilo de Matos Areosa, 160, Distrito Industrial I, Manaus –
AM, CEP: 69075-351

DOI: 10.55905/cuadv18n1-088