



**PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA FERROXITA PURA E DOPADA COM  
NIÓBIO COMO CATALISADOR PARA CONVERSÃO DE  
XILOSE EM FURFURAL: ESTUDOS TEÓRICOS E  
EXPERIMENTAIS**

**LAVRAS - MG  
2020**

**PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA FERROXITA PURA E DOPADA COM NIÓBIO COMO  
CATALISADOR PARA A CONVERSÃO DE XILOSE EM FURFURAL: ESTUDOS  
TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientador

Ms. Mariana de Rezende Bonesio

**LAVRAS - MG  
2020**

**PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS**

**AVALIAÇÃO DA FERROXITA PURA E DOPADA COM NIÓBIO COMO  
CATALISADOR PARA A CONVERSÃO DE XILOSE EM FURFURAL: ESTUDOS  
TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS**

**EVALUATION OF FERROXYTE PURE AND DOPED WITH NIOBIUM AS  
CATALYST FOR A CONVERSION OF XYLOSE IN FURFURAL: THEORETICAL  
AND EXPERIMENTAL APPROACH**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciado.

APROVADA em 27 de agosto de 2020.

Dr. Adilson Candido da Silva  
Ms. Leticia Santos Braga

UFOP  
UFLA

*Teodorico de Castro Ramalho*

---

Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Orientador

*Mariana de Rezende Bonessio*

---

Ms. Mariana de Rezende Bonessio  
Coorientador

**LAVRAS - MG  
2020**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Reginaldo e Célia, meu irmão e sua companheira, Léo e Tati, que são meus exemplos de vida e sempre acreditaram em mim. Amo vocês!

A minha sobrinha, Miranda, que foi, e sempre continuará sendo, um grande motivacional.

Aos amigos queridos de Bragança e de Lavras, cada um de vocês tiveram um papel essencial nessa jornada.

A escola Viverde e todos os professores por todo aprendizado e formação básica.

Aos irmãos da república Tipo1bar, família que me acolheu, sempre me apoiou e espero sempre fazer parte.

Ao grupo dos “Power Rangers” por me motivarem a seguir em frente.

Ao Bruno e Samuel, pela amizade e apoio, principalmente nesta etapa final.

A minha amada, Isabela, pela parceria, amizade, compreensão e amor.

Ao corpo técnico do laboratório de geoquímica do solo, pela oportunidade, incentivo e aprendizado.

Aos companheiros do laboratório Era do Gelo, por todo apoio e colaboração, em especial ao Ander, Lívia e Maíra por me apresentarem a esse “mundo”.

Ao Prof. Dr. Teodorico e a Ms. Mariana por toda orientação, aprendizado e ajuda. Vocês sempre serão exemplos em minha vida.

Ao departamento de química (DQI), a Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de crescimento.

## RESUMO

A busca por matéria prima renovável se faz necessária vista a perspectiva de escassez de fontes fósseis. Estudos buscam agregar valor aos resíduos vegetais descartados, de modo a não impactar o ambiente. Neste trabalho, investigou-se, por meio de testes catalíticos e cálculos computacionais, a utilização da ferroxita,  $\delta$ -FeOOH pura e modificada com nióbio como catalisador para a conversão de xilose em furfural. Os materiais foram caracterizados por ICP-MS, DRX e BET. Para os testes catalíticos, foram utilizados o catalisador e solução de xilose. Referente aos cálculos computacionais foi empregado a metodologia híbrida ONIOM, as estruturas dos materiais foram previamente otimizados e testes de adsorção e um estudo termodinâmico acerca do mecanismo de reação foram realizados. Para ambos os casos de estudo, teórico e experimental, o uso do catalisador modificado com nióbio gerou melhores resultados de conversão frente o uso do catalisador puro.

**Palavras-chave:** Catálise, Química Teórica, Óxido de Ferro

## ABSTRACT

The search for renewable materials is necessary given the prospect of scarcity of fossil sources. Studies are derived to add value to discarded agriculture residues, in a way to decrease the environmental impact. In this work, viability of ferroxhyte ( $\delta$ -FeOOH), pure and doped with niobium, was applied to dehydration reaction of xylose to furfural, through catalytic tests and computational calculations. The samples were characterized by ICP-MS, XRD and BET. Considering the catalytic tests, the catalyst and xylose solution were used. Regarding computational calculations the ONIOM hybrid method was used, the structure of compounds were previously optimized, adsorption tests and a thermodynamic study about the reaction mechanism were performed. To both cases, at the theoretical and experimental levels, the use of modified catalyst with Nb results in better conversions when compared with the pure material.

**Keywords:** Catalyst; Theoretical Chemistry; Iron Oxides

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Combustíveis fósseis e o petróleo</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Matéria prima renovável</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3</b>	<b>Xilose</b> .....	<b>10</b>
<b>2.4</b>	<b>Furfural</b> .....	<b>11</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Características, histórico e aplicações</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Mecanismos de reação</b> .....	<b>13</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Produção de furfural</b> .....	<b>16</b>
<b>2.5</b>	<b>Catálise</b> .....	<b>17</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Catálise ácida homogênea</b> .....	<b>17</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Catálise ácida heterogênea</b> .....	<b>18</b>
<b>2.6</b>	<b>Óxidos de ferro</b> .....	<b>18</b>
<b>2.6.1</b>	<b>Ferroxita</b> .....	<b>19</b>
<b>2.7</b>	<b>Modificação de catalisadores a base de ferro utilizando nióbio</b> .....	<b>20</b>
<b>2.8</b>	<b>Química computacional</b> .....	<b>20</b>
<b>2.8.1</b>	<b>Métodos híbridos QM/MM: método Oniom</b> .....	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>22</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>23</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	<b>26</b>
	<b>INVESTIGAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE XILOSE EM FURFURAL USANDO <math>\delta</math>-FeOOH DOPADA COM NIÓBIO COMO CATALISADOR</b> .....	<b>26</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A dependência do uso de insumos fósseis gera preocupações a longo prazo, por exemplo, segundo SHAH (2007) atualmente extrai-se petróleo cem mil vezes mais rápido que sua acumulação subterrânea. Neste contexto, o estudo de matérias primas renováveis surge como alternativa para reduzir os problemas da escassez e de dependência das fontes fósseis, além de reduzir os problemas ambientais associados, como, por exemplo, a contaminação dos solos e efluentes por meio do transporte, além da emissão de gases do efeito estufa proveniente da queima (BERMANN, 2008).

O Brasil é um país com atividade agrária acentuada. Os resíduos gerados por esta atividade são usados majoritariamente como fonte energética, por meio da combustão, porém novas formas de aumentar o valor agregado desse produto são estudadas, utilizando ligninas; pentoses e hexoses presentes no material (VAZ JÚNIOR, 2010).

Neste âmbito, o furfural pode desempenhar um papel muito importante. Ele é produzido a partir do processamento de pentoses, de modo geral utiliza-se a xilose, e já é o principal composto químico produzido a partir de matéria-prima lignocelulósica, em nível mundial (MENEZES, 2014). O furfural possui aplicações como fungicida, agente extrator de compostos aromáticos em óleos lubrificantes e diesel. (ZEITSCH, 2000). É também a molécula de partida para a produção de álcool furfurílico, furano, ácido furoico, ácido levulínico, tetrahydrofurano, que são largamente utilizados como lubrificantes, nylon, remédios, adesivos e como substituinte de THF (MACHADO et al., 2016; SAHU, DHEPE, 2012).

Entretanto a produção de furfural, em nível industrial, utiliza majoritariamente catalisadores homogêneos (CARVALHO, 2018). Esses materiais possuem elevada acidez que confere características corrosivas e perigosas, e também a necessidade de etapas extras para a separação, encarecendo o processo (GARCÍA-SANCHO et al., 2014).

Com isso, há o incentivo de estudos e pesquisas de catalisadores heterogêneos para a reação. Neste sentido, os óxidos e oxihidróxidos de ferro podem desenvolver um papel importante, uma vez que são de ampla disponibilidade natural; estabilidade; resistência à corrosão e propriedades físico-químicas atraentes, esses materiais têm sido utilizados como catalisador industrial nos últimos anos (PRADHAN; PARIDA, 2012).

Dentre os polimorfos existentes, a ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) se destaca devido a facilidade de síntese, elevada área superficial, grande quantidade de grupos hidroxila presentes em sua superfície, e, atividade catalítica bifuncional. Os grupos superficiais Fe-OH e suas bases conjugadas Fe-O<sup>-</sup> atuam como ácido e base de Brønsted, respectivamente (CHEN *et al.*, 2014).



Contudo, o baixo caráter ácido da  $\delta$ -FeOOH limita sua utilização em reações multicatalíticas. Sendo assim, a modificação do catalisador com outros metais, pode ser uma alternativa para aprimorar suas propriedades (ZHANG *et al.*, 2019). Esteves e colaboradores (2008) verificaram que a modificação da hematita com Nb aumenta a acidez superficial do catalisador. Catalisadores a base de  $\delta$ -FeOOH modificadas com Nb já foram sintetizados e mostraram-se eficientes para conversão da anilina em azoxibenzeno (LIMA, 2019).

Diante disso, o estudo de  $\delta$ -FeOOH modificada com Nb torna-se relevante. A modificação de catalisadores pode aumentar a atividade catalítica e a estabilidade desses materiais (LIMA, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Entender o funcionamento desses compostos como catalisadores é crucial para manter o rendimento da reação a níveis desejáveis. A química computacional tem sido uma aliada neste sentido, pois os cálculos teóricos permitem prever a energia de sistemas químicos e definir uma infinidade de propriedades de grande importância em química (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a  $\delta$ -FeOOH pura e modificada com nióbio como catalisador aplicado a reação de desidratação de xilose a fufural, por meio de métodos teóricos e experimentais.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Combustíveis fósseis e o petróleo**

De toda oferta energética mundial, oitenta e um por cento é baseada em combustíveis fósseis (IEA, 2007). A partir do século XX, praticamente todas as nações consolidaram um modelo socioeconômico dependente de fontes não renováveis. A queima do carvão produz a energia necessária para o funcionamento das termelétricas, do petróleo gera-se o combustível para movimentar todo tipo de veículo de transporte, diversos polímeros, entre outras aplicações.

Entretanto, a dependência do petróleo bruto gera preocupações uma vez que atualmente extrai-se petróleo cem mil vezes mais rápido que sua acumulação subterrânea. A cada ano, o mundo demanda aproximadamente 2% a mais de petróleo do que no ano anterior, em contrapartida sua produção nos campos petrolíferos conhecidos declina de 3% a 5%. (SHAH, 2007).

Neste contexto, o estudo de matérias primas renováveis surge como alternativa para reduzir os problemas da escassez e de dependência das fontes fósseis, além de reduzir os problemas ambientais associados, como, por exemplo, a contaminação dos solos, rios e oceanos

por meio do transporte de petróleo bruto e também da emissão de gases do efeito estufa proveniente da queima de combustíveis.

## **2.2 Matéria prima renovável**

Segundo Menezes (2014), o interesse pela busca de processos que utilizem matéria prima renovável é justificado sob a perspectiva de três parâmetros: o aspecto econômico, a sustentabilidade e a inovação.

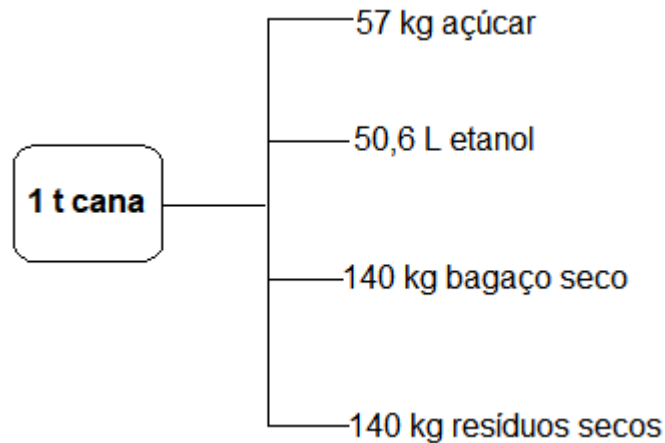
Com a perspectiva de escassez do petróleo, gás natural e carvão mineral, prevê-se o aumento dos seus preços, com isso novas rotas de pesquisa e utilização de matéria prima renovável são de grande interesse. Além do mais, as grandes reservas petrolíferas conhecidas atualmente estão localizadas em áreas de instabilidade política e de conflito armado e conseqüentemente, o fornecimento à longo prazo apresenta riscos.

Mudanças climáticas, desastres ambientais e desabastecimento, a preocupação com o meio ambiente deveria ser um dos grandes focos de discussão na atualidade. Ocorrerá sim o esgotamento dos recursos naturais e um acirramento das disputas territoriais em busca de fontes de matérias-primas, uma mudança na estrutura produtiva e de consumo é necessária.

Dar valor à materiais considerados resíduos e por meio deles criar produtos de interesse comercial, utilizando-se de métodos ambientalmente seguros, corresponde à uma estratégia de negócios com grandes chances de sucesso na contemporaneidade, além de ser um importante diferencial para enfrentar o competitivo mercado globalizado.

O Brasil é um grande produtor mundial de etanol com a geração de resíduos orgânicos que representam cerca de 34% do total de cana de açúcar colhido (CARVALHO, 2018), como representado na Figura 1. Estes resíduos são usados majoritariamente como fonte energética da própria indústria, por meio da combustão, porém novas formas de aumentar o valor agregado desse produto são estudadas, utilizando ligninas; pentoses e hexoses presentes no material (VAZ JÚNIOR, 2010).

Figura 1 - Produção de uma típica usina de açúcar e álcool no Brasil.



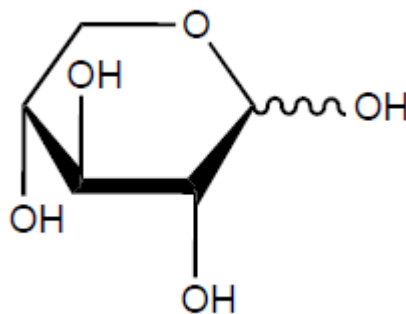
Fonte: Adaptado de (Rodrigues, 2011).

Neste âmbito, o furfural pode desempenhar um papel muito importante. Ele é produzido a partir do processamento de pentoses, de modo geral utiliza-se a xilose, e já é o principal composto químico produzido a partir de matéria-prima lignocelulósica, em nível mundial (MENEZES, 2014).

### 2.3 Xilose

A xilose, cuja estrutura está representada na figura 2, é um monossacarídeo de fórmula molecular  $C_5H_{10}O_5$  pertencente à classe das aldopentoses (MENEZES, 2014). Pode ser obtido a partir da hidrólise de hemiceluloses, presentes em matéria vegetal, como o bagaço da cana, madeira e a palha do milho por exemplo. (VAZ JUNIOR, 2010).

Figura 2 - Representação química da D-xilose.



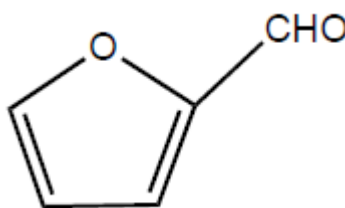
Fonte: Adaptado de (Qi, 2011).

## 2.4 Furfural

### 2.4.1 Características, histórico e aplicações

O furfural, também conhecido como 2-furaldeído, furano-2-carbaldeído ou 2-furancarboxaldeído, é um composto pertencente à família dos anéis aromáticos heterocíclicos, com um grupo funcional aldeído na posição C2 (Figura 3) (MENEZES, 2014). Possui massa molecular  $96,08 \text{ g.mol}^{-1}$  e densidade  $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$  (ZEITSCH, 2000).

Figura 3 - Representação química do furfural.



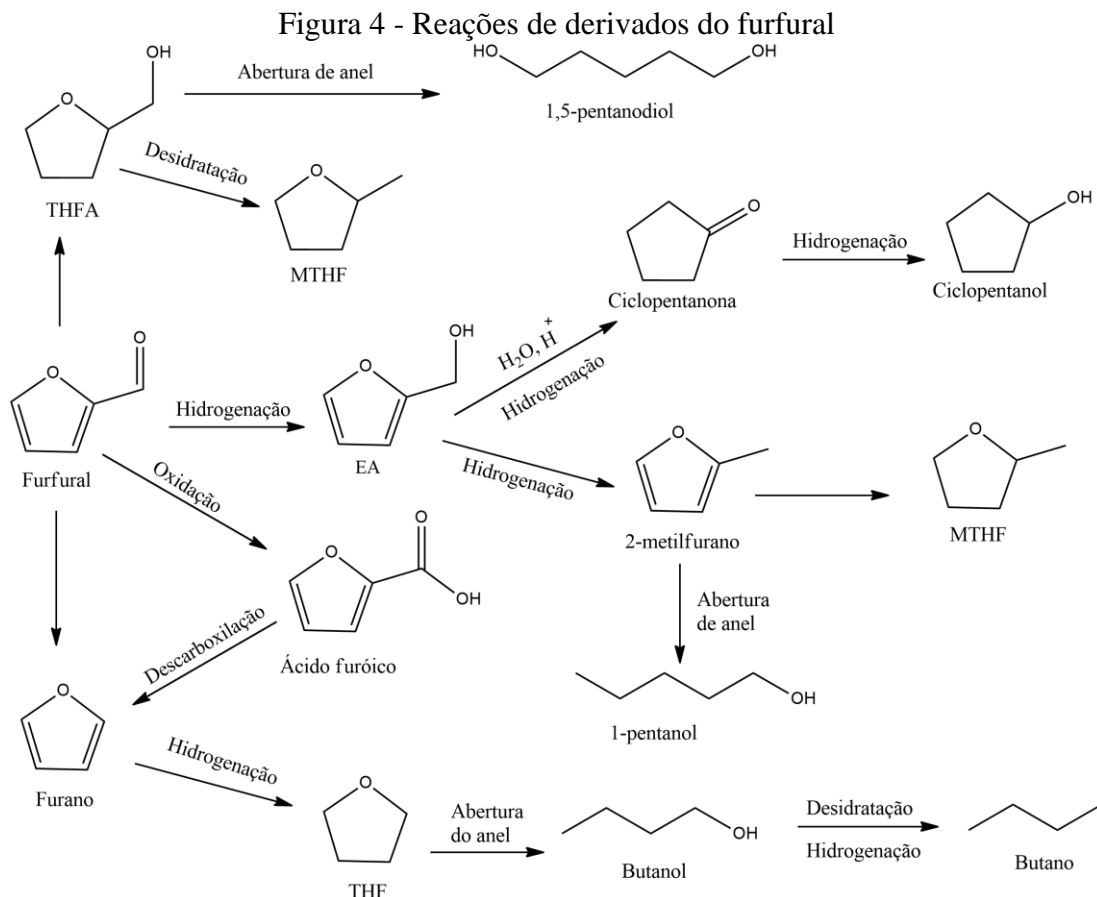
Fonte: (Menezes, 2014).

O furfural foi descoberto em 1832, quando Johann Wolfgang Döbereiner observou a formação de um subproduto durante a síntese de ácido fórmico de açúcar catalisado por dióxido de magnésio e ácido sulfúrico. Em 1840, o químico escocês John Stenhouse obteve furfural ao reagir ácido sulfúrico com uma variedade de matérias-primas vegetais, como grãos, serragem e palha. Ele determinou sua fórmula química,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ . Somente em 1922, a fábrica da Quaker Oats em Cedar Rapids, Iowa, Estados Unidos, estabeleceu e deu início a primeira produção comercial de furfural. Neste processo, cascas de aveia eram utilizadas como matéria prima e eram convertidas a furfural com o auxílio de ácido sulfúrico concentrado e vapor de alta pressão, que fornece o calor necessário à reação (CHOUDHARY, SANDLER e VLACHOS, 2012).

O furfural pode ser classificado como uma molécula química base, pois possui múltiplas funcionalidades e são capazes de gerar diferentes derivados com aplicações importantes (figura 4). Resultante disso, o furfural está presente na lista do Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NERL), que identifica as 30 moléculas mais promissoras da indústria de biomassa, conforme a Tabela 1. (WERPY e PETERSON, 2004).

Possui aplicações como fungicida, agente extrator de compostos aromáticos em óleos lubrificantes e diesel. (ZEITSCH, 2000). É também a molécula de partida para a produção de álcool furfurílico, furano, ácido furoico, ácido levulínico, tetrahidrofurano, que são largamente

utilizados como lubrificantes, nylon, remédios, adesivos e como substituinte de THF (MACHADO et al., 2016; SAHU, DHEPE, 2012).



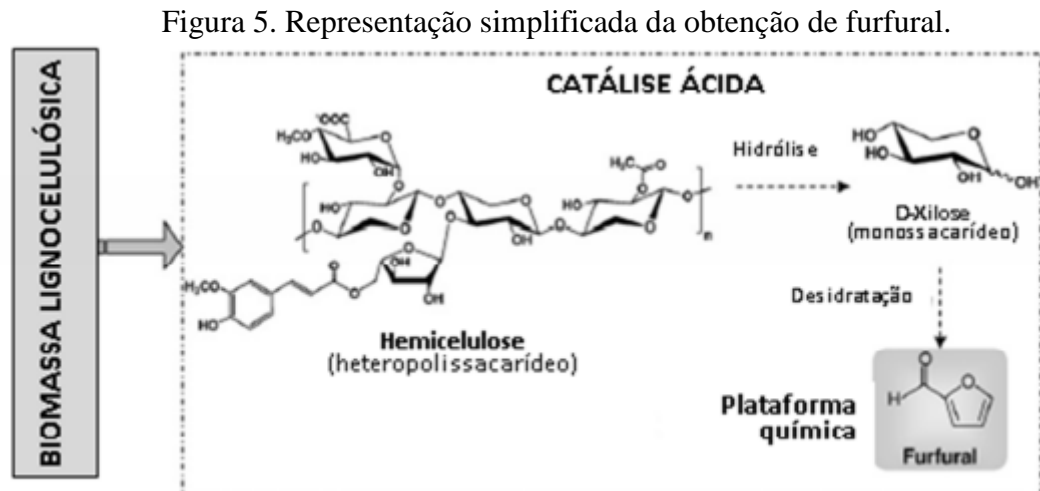
Fonte: adaptado de (Yan et al., 2014).

Tabela 1 - Relação dos potenciais candidatos a matéria-prima de origem lignocelulósica.

Número de carbonos	Relação dos 30 potenciais candidatos
1	Monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese)
2	--
3	Glicerol, ácido 3-hidroxi-propiónico, ácido láctico, ácido malônico, ácido propiónico, serina
4	Acetoína, ácido aspártico, ácido fumárico, 3-hidroxi-butirolactona, ácido málico, ácido succínico, treonina
5	Arabitol, furfural, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido levulínico, prolina, xilitol, ácido xilônico
6	Aconitato, ácido cítrico, ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), ácido glutâmico, lisina, levoglucosana, sorbitol

Fonte: (Werpy e Peterson, 2004).

Atualmente, o furfural pode ser produzido a partir de uma vasta gama de resíduos agrícolas e florestais ricos em pentosanas, como representado de forma resumida na figura 5.

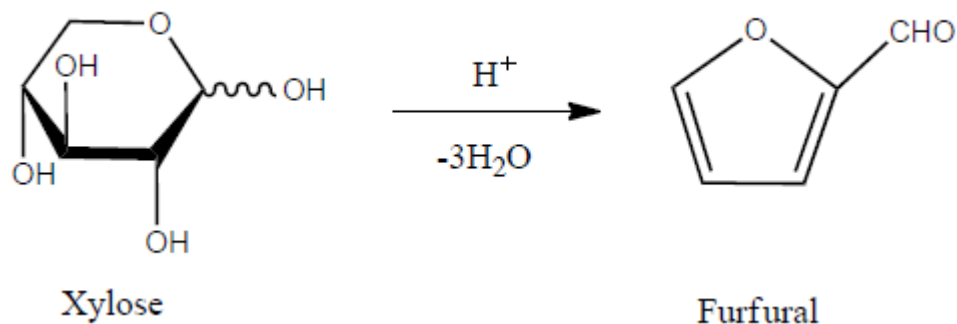


Fonte: Adaptado de (Antunes, 2012).

### 2.3.2 Mecanismos de reação

A síntese do furfural a partir de materiais orgânicos ocorre em meio ácido com a desidratação de carboidratos contendo cinco carbonos, principalmente a xilose. A figura 6 demonstra a reação global de desidratação da xilose a furfural (SUIB, 2013).

Figura 6 - Reação global da conversão de xilose a furfural.

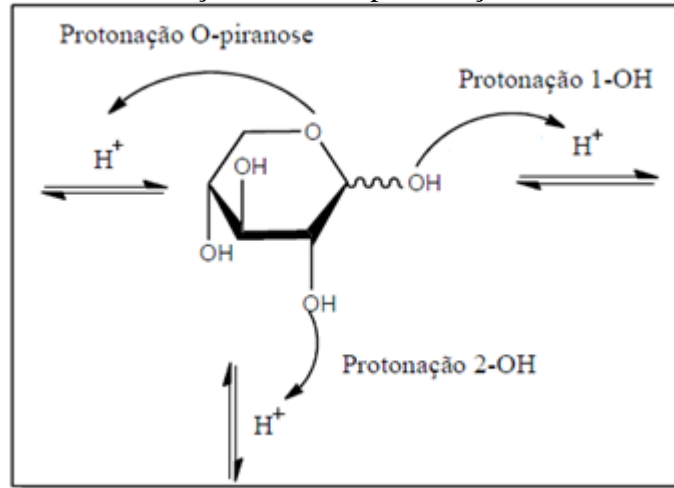


Fonte: Adaptado de (Suib, 2013).

Existem três mecanismos, sustentados por evidências experimentais, de reação de desidratação da xilose a furfural, sendo elas uma proposta de mecanismo acíclico, por abertura do anel, e duas propostas de mecanismo cíclico. A diferença entre os mecanismos, retratada na figura 7, está em qual oxigênio será protonado: o oxigênio do anel (O-pirano), o oxigênio da

hidroxila na posição 1 (1-OH), ou o oxigênio da hidroxila na posição 2 (2-OH) (RASMUSSEN, 2014), os mecanismos, no presente trabalho, foram denominados por rotas 1; 2 e 3 respectivamente.

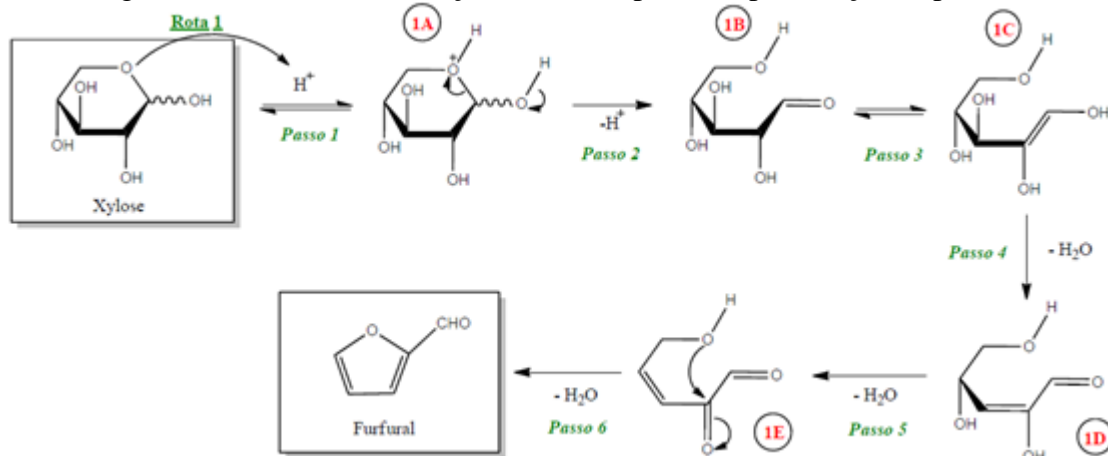
Figura 7. Possíveis sítios de reação da xilose para reação de desidratação a furfural.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014).

No mecanismo acíclico, esquematizado na figura 8, em primeiro lugar ocorre a abertura do anel (1A), seguido da formação do intermediário 1,2-enodiol (1C). A perda de uma molécula de água gera o intermediário 3-deoxi-Dxilosona (1D). A perda de uma segunda molécula de água gera outro intermediário, 5-hidroxi2-oxo-3-pental (1E). Por fim, a perda de uma terceira molécula de água proporciona a ligação entre o oxigênio da posição 5 com o carbono da posição 2, gerando o furfural.

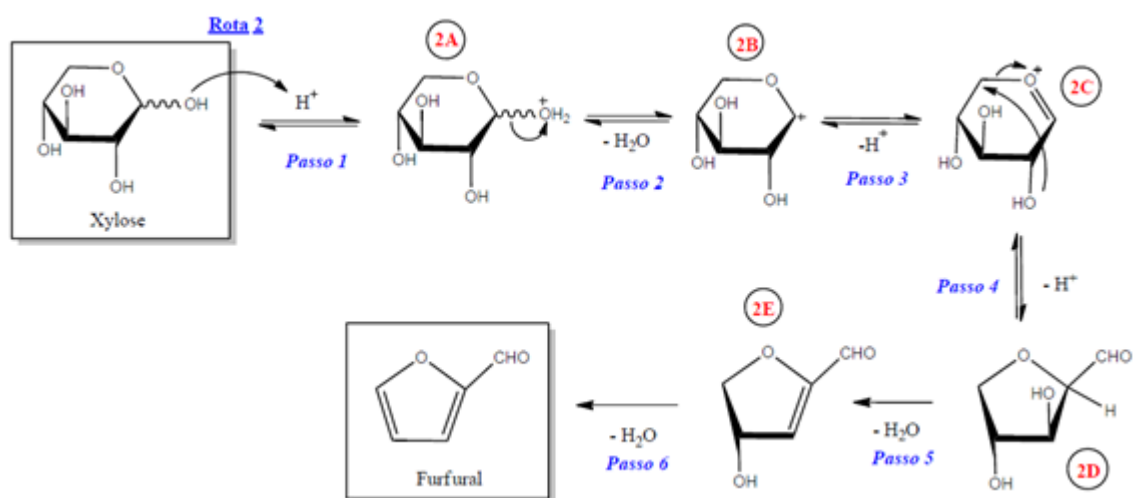
Figura 8. Mecanismo de reação acíclico a partir da protonação O-piranoose, rota 1.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014).

Já nos mecanismos cíclicos, demonstrados nas figuras 9 e 10, ocorrem quando os processos envolvem a formação de isômeros de xilopiranoose, compostos relativamente estáveis (ANTAL et al., 1991). A perda da primeira molécula de água ocorre por causa da protonação do grupamento hidroxila (2B). Em seguida, ocorre o surgimento do cátion xilosila (2C), que ao perder um próton forma o intermediário 2,5-anidroaldose (2D e 3B). O desenvolvimento de ligações conjugadas por meio da perda de moléculas de água completa o mecanismo de formação de furfural.

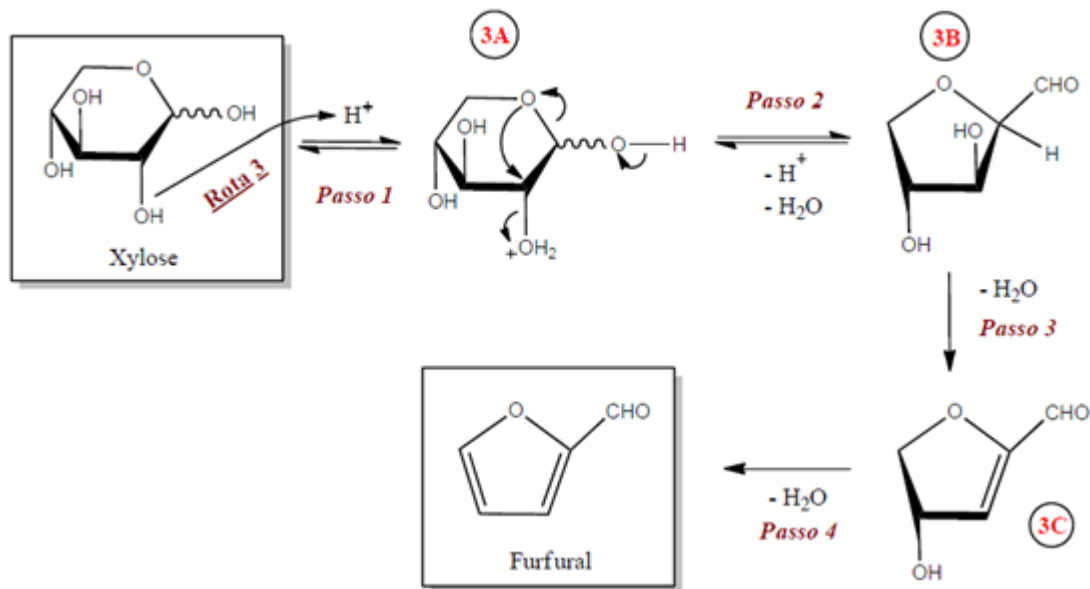
Figura 9 - Mecanismo de reação cíclico a partir da protonação 1-OH, denominados rota 2.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014).



Figura 10 - Mecanismo de reação cíclica a partir da protonação 2-OH, denominado rota 3



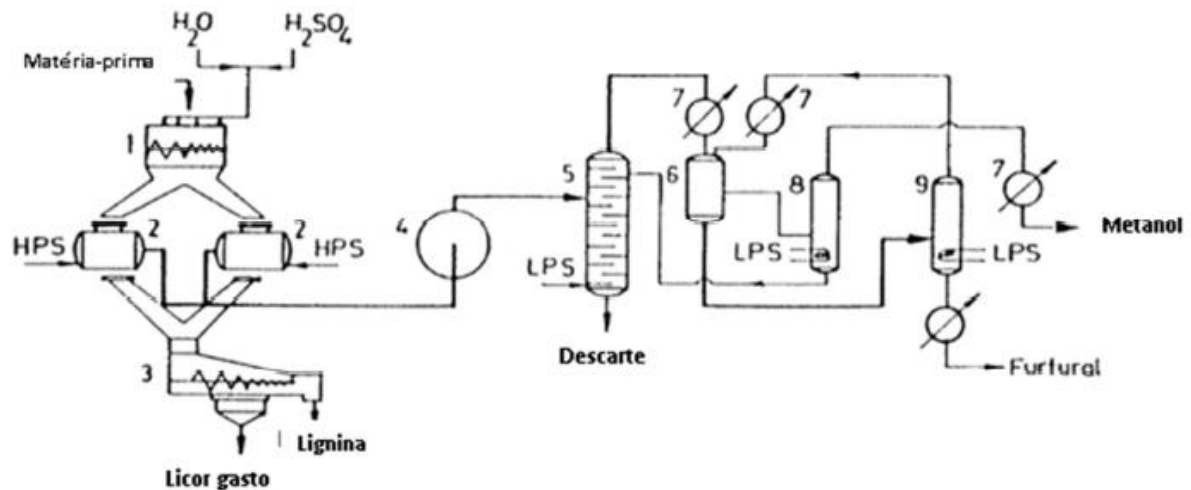
Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014).

### 2.3.3 Produção de furfural

Atualmente, não é conhecida uma rota sintética de produção industrial do furfural, sendo necessária a hidrólise de biomassa seguida de desidratação das pentoses (AGIRREZABAL-TELLERIA, 2013).

Como já citado anteriormente, o primeiro processo industrial desenvolvido ocorreu em 1922 na fábrica da Quaker Oats, localizada nos Estados Unidos. O processo era uma maneira de controlar as grandes quantidades de resíduos de cascas de aveia, que eram geradas a partir do processamento dos cereais para a indústria alimentícia (ZEITSCH, 2000). O processo ocorria em reatores batelada, aquecidos com a injeção de vapor de alta pressão até atingir temperatura de  $153\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas (Figura 11). O rendimento era de até 52,3% do rendimento teórico, com perda de 9,9% de furfural no resíduo gerado.

Figura 11 - Processo descontínuo da QUAKER OATS.



Legenda:(1) Misturador; (2) Reatores; (3) Prensa parafuso; (4) Gerador de vapor; (5) Coluna de destilação azeotrópica; (6) Decantador; (7) Condensadores; (8) Torre de recuperação de compostos leves; (9) Coluna de desidratação de furfural; (HPS) Vapor de alta pressão; (LPS) Vapor de baixa pressão.

Fonte: Adaptado de (Zeitsch, 2000).

O método Quaker Oats, assim como os novos métodos propostos para utilização industrial, utilizam da catálise ácida para a produção sendo o ácido sulfúrico o catalisador empregado. O ácido sulfúrico é de difícil manejo, corrói reatores, é de difícil reutilização e descarte, o que encarece o processo de produção.

## 2.5 Catálise

### 2.5.1 Catálise ácida homogênea

Na indústria, comumente utilizam-se os catalisadores homogêneos para a reação de desidratação de xilose a furfural. Isso se deve ao fato deles possuírem maior rendimento e maior seletividade na reação, em comparação a outros catalisadores, sendo mais atrativo economicamente (CARVALHO, 2018).

Contudo, o uso de catalisadores homogêneos possui desvantagens, como a sua acidez que confere características corrosivas e, portanto, perigosas, além da necessidade de etapas extras para a separação, encarecendo o processo (GARCÍA-SANCHO et al., 2014).

Os ácidos utilizados normalmente estão em alta concentração, corroendo equipamentos industriais, dificultando a manipulação do equipamento e do catalisador. Isso representa um custo adicional para separar o catalisador e o produto, além da dificuldade de descarte adequado

(CARVALHO, 2018). Isso tudo acarreta o incentivo de estudos e pesquisas de catalisadores heterogêneos para a reação.

### 2.5.2 Catálise ácida heterogênea

A catálise heterogênea vem sendo estudada, visto seus benefícios quando comparada a catálise homogênea. Porém, os catalisadores heterogêneos ainda não promovem um alto rendimento e alta seletividade (CARVALHO, 2018).

Os catalisadores ácidos podem ser empregados na reação de desidratação de xilose a furfural, e, segundo Weingarten (2011), não depende exclusivamente do número de sítios ácidos, mas também do tipo de sítio. Ambos os sítios catalisam a reação, Lewis e Bronsted, todavia, em seu estudo Weingarten chegou à conclusão que o sítio ácido de Lewis está predominantemente ligado a atividade catalítica, enquanto que a seletividade à furfural está ligado aos sítios ácidos de Bronsted.

Essa característica é de extrema importância para o desenvolvimento de novos catalisadores. Neste sentido, os óxidos de ferro podem desenvolver um papel importante, uma vez que são de ampla disponibilidade natural; estabilidade; resistência à corrosão e propriedades físico-químicas atraentes, esses materiais têm sido utilizados como catalisador industrial nos últimos anos (PRADHAN; PARIDA, 2012).

## 2.6 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural dispostos em grandes quantidades na crosta terrestre. Devido à suas propriedades magnéticas, elétricas, morfológicas, físicas e químicas e também a facilidade de síntese em laboratório, os óxidos de ferro podem ser aplicados em diferentes áreas (ZHAO et al., 2009). Dentre os óxidos e hidróxidos de ferro, os mais conhecidos são magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

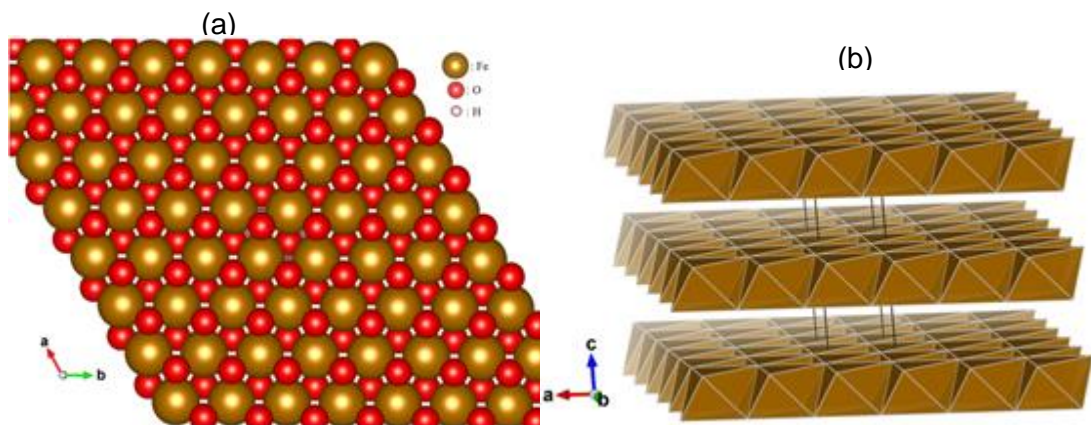
Em consequência ao baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade e comportamento químico redox do elemento ferro, seus óxidos são atraentes opções para aplicação em processos catalíticos heterogêneos (AREDES; KLEIN; PAWLIK, 2012). Dentre os óxidos de ferro disponíveis, a ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), apresenta propriedades interessantes para aplicações tecnológicas e catalíticas, porém ainda não recebe tanta a atenção como outros óxidos.

### 2.6.1 Ferroxita

A  $\delta'$ -FeOOH é um mineral classificado como oxihidróxido de ferro raro, possui propriedades termodinâmicas e magnéticas interessantes, mas ainda pouco exploradas. O mineral se caracteriza por um grão fino, avermelhado e de baixa cristalinidade, entretanto amostras mais cristalinas podem ser sintetizadas em laboratório, a  $\delta$ -FeOOH (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

Devido à baixa cristalinidade, sua caracterização estrutural é de difícil elaboração. A estrutura descrita em literatura é semelhante à da hematita, sendo baseada em uma rede hexagonal compacta (PATRAT et al., 1983), como mostra a figura 12. Os padrões de DRX (Difratometria de Raios X) apresentam 4 picos de Bragg característicos, tanto para  $\delta'$ -FeOOH quanto para  $\delta$ -FeOOH, sendo os valores em torno de 2,55; 2,23; 1,70 e 1,47 Å (CARLSON; SCHWERTMANN, 1980). Drits e colaboradores (1993) propuseram um modelo cristalino para a  $\delta$ -FeOOH, com coordenadas atômicas definidas. Uma célula menor é descrita como trigonal (com grupo espacial P3ml,  $a = 0,295$  nm e  $c = 0,456$  nm) e sua rede é constituída por camadas hexagonais aniônicas, em que os átomos de ferro ocupam metade dos interstícios octaédricos.

Figura 12. Estrutura cristalina da Ferroxita.



Legenda: Estrutura cristalina da Ferroxita representada como (a) rede hexagonal compacta (hcp) e (b) camadas formadas por octaedros com bordas compartilhadas.

Fonte: (Lacerda, 2020).

A área superficial da ferroxita sintética varia de 20 - 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dependendo do tamanho dos cristais sintetizados, além disso exibe porosidade interpartículas, e também conta com a presença de grupos hidroxilas na sua superfície, permitindo a utilização desse material como catalisador heterogêneo, aplicado como adsorvente seletivo e para conversão de moléculas orgânicas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004).

Lima (2019) estudou a eficiência catalítica de óxidos e oxidróxidos de ferro modificados com nióbio, na conversão de anilina a azoxibenzeno, sendo a  $\delta$ -FeOOH um dos compostos estudados. O estudo foi realizado variando-se a concentração de nióbio presente na ferroxita, e também a quantidade de  $H_2O_2$  utilizado. A taxa de conversão, na presença de 1 mL de  $H_2O_2$ , utilizando a ferroxita pura foi de 60,6% com seletividade à azoxibenzeno de 72,0%. Já a ferroxita modificada em 10% em massa de nióbio apresentou uma taxa de conversão de 100% de anilina, com seletividade à azoxibenzeno de 70,0%.

Neste contexto, a ferroxita pode desempenhar um papel interessante na desidratação de xilose a furfural, podendo ser modificada com outros metais, em especial o nióbio.

## 2.7 Modificação de catalisadores a base de ferro utilizando nióbio

O nióbio é o elemento 41 da tabela periódica, possui densidade  $8,57 \text{ g/cm}^3$  e ponto de fusão  $2.468^\circ\text{C}$  (SHRIVER; ATKINS, 2003). Aproximadamente 98% dos depósitos de nióbio em operação são pertencentes ao Brasil, seguido por Canadá e Austrália. A maior jazida em operação encontra-se na cidade de Araxá, Minas Gerais (CHAVES, 2019).

Oliveira e colaboradores (2009) demonstraram que o nióbio aumenta a atividade catalítica e a estabilidade de catalisadores a base de óxidos de ferro, por meio de estudos computacionais e experimentais da fase  $\alpha$  dos óxidos de ferro. A substituição dos átomos de ferro por nióbio só é possível devido à semelhança dos seus raios iônicos. O íon  $O \text{ Fe}^{3+}$  apresenta raio iônico, em coordenação octaédrica, de 65pm e o  $Nb^{5+}$  de 64pm (LIMA, 2019).

O nióbio e seus óxidos apresentam acidez de Lewis e Bronsted (OLIVEIRA, 2015), sendo importante para a catálise heterogênea, em especial para a reação de desidratação da xilose a furfural.

Os estudos sobre as propriedades e atividade dos catalisadores podem ser impulsionados quando aliados aos resultados da química computacional, possibilitando uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas e também das interações intra e intermoleculares.

## 2.8 Química computacional

Aliado à química teórica, a química computacional incorpora os resultados teóricos em programas computacionais, permitindo o cálculo de estruturas e propriedades de moléculas e sólidos. Com o avanço tecnológico, tornou-se uma ferramenta eficiente na busca de resultados

mais precisos e confiáveis quanto à simulação de uma variedade de parâmetros químicos e correlatos (RIBEIRO; GRECA, 2003).

A química computacional fundamenta-se em determinar a energia de sistemas químicos, tornando possível definir uma infinidade de propriedades de grande importância na química e outras áreas do conhecimento. Como por exemplo, calcular com precisão a geometria, determinar estados de transição, intermediários e, enfim, descrever todo o caminho de uma reação, com elevado grau de precisão (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

Podem ser definidos dois grupos para a simulação de sistemas químicos: o método clássico (mecânica clássica), em que nenhuma inclusão explícita de funções de onda é feita como mecânica molecular, e os métodos quânticos que buscam resolver a equação de Schrödinger, direta ou indiretamente, como por exemplo a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), os métodos *ab initio* (Hartree-Fock, etc.), e os métodos semiempíricos, tais como AM1 (Austin Model1), PM3 (ParametricMethod 3), PM6 (ParametricMethod 6) e RM1 (Recife Model 1), entre outros (XAVIER, 2009).

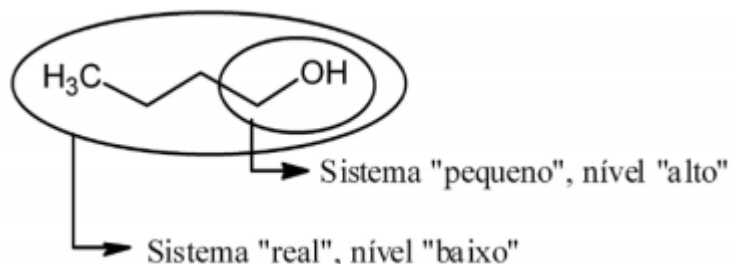
Segundo Pires (2016), a grande vantagem da química computacional, frente à química experimental, é a não utilização de reagentes. Sendo assim, a química computacional é um forma de ciência verde, uma vez que evita a geração de resíduos.

### **2.8.1 Métodos híbridos QM/MM: método Oniom**

Por volta da década de 1970, surgiram os métodos computacionais híbridos (WARSHEL; KARPLUS, 1972). Estes métodos consistem na combinação das aproximações da mecânica quântica (QM) e da mecânica molecular (MM), aproveitando as vantagens de cada uma.

O método ONIOM, do inglês *Our own n-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*, consiste em uma superposição de cálculos, assim como em uma “cebola” (SVENSSON et al, 1996). Um esquema pode ser observado na figura 13.

Figura 13. Diagrama esquemático do método ONIOM



Fonte: adaptado de (HEERDT; MORGON, 2011)

A energia total do sistema pode ser calculada de acordo com a equação 1.

$$E_{\text{ONIOM}} = E_{\text{real, baixo}} + E_{\text{pequeno, alto}} - E_{\text{pequeno, baixo}} \quad (1)$$

Em que alto e baixo referem aos métodos computacionais de alto (QM) e baixo nível (MM), respectivamente, sistema real compreende todo o sistema e sistema pequeno corresponde a região tratada por QM.

### 3 CONCLUSÃO

A síntese e caracterização de nanopartículas de  $\delta$ -FeOOH puro (Nb 0wt.%) e dopado (Nb 10 wt.%) se mostraram satisfatórias, o teor de dopagem chegou bem próximo do valor teórico estipulado (9,5% Nb m/m) e as áreas superficiais obtidas estão dentro da faixa descrita em literatura.

Com relação aos testes catalíticos, a dopagem do material com nióbio aumentou os resultados de conversão de xilose a furfural de forma muito expressiva, quando comparado ao catalisador puro, em 290%.

Complementar à isso, os estudos computacionais indicaram um favorecimento termodinâmico do uso do catalisador dopado com nióbio, em relação ao catalisador puro, aplicados à reação de desidratação de xilose a furfural. Sendo a rota de reação mais provável a rota 3.

A incorporação de átomos de Nb à  $\delta$ -FeOOH, tem a capacidade de aumentar a acidez de Bronsted dos grupos -OOH, pois facilita a saída de prótons  $\text{H}^+$ , e também de formar sítios ácidos de Lewis. Sendo assim, o uso de materiais a base de  $\delta$ -FeOOH modificados com nióbio podem ser promissores na área de catálise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

- AGIRREZABAL-TELLERIA, I. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. **Catalysis Today**, p. 1-17, 2013a.
- ANTAL, M. J. et al. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from Dxylose. **Carbohydrate Research**, v. 217, p. 71-85, 1991.
- ANTUNES, M. M. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, n. 417-418, p. 243-252, 2013.
- AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 29/30, p. 208-213, July 2012.
- BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.
- CARLSON, L.; SCHWERTMANN, U. Natural Occurrence Of Feroxyhite (Sigma'-FeOOH). **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 4, p. 272-280, 1980.
- CARVALHO, R. S. **Avaliação da produção de furfural a partir da xilose utilizando catalisadores de nióbio**. Viçosa: Ed. UFV, 2018.
- CHAVES, L. R. O polêmico nióbio. **Revista Fapesp**, ed. 277, Mar. 2019
- CHEN, P. Z. et al. Ultrathin nanosheets of feroxyhite: a new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. **Chemical Science**, v. 5, n. 6, p. 2251-2255, 2014.
- CHOUDHARY, V.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Bronsted Acid Catalysts in Aqueous Media. **ACS Catalysis**, n. 2, p. 2022-2028, 2012.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed, Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH, 2004.
- DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; MANCEAU, A. Structure of feroxyhite as determined by simulation of x-ray diffraction curves. **Clay Minerals**, v. 28, n. 2, p. 209-222, Jun 1993.
- ESTEVEZ, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, 2008.
- GARCÍA-SANCHO, C. et al. Dehydration of d-xylose to furfural using diferente supported niobia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 1-10, 2014.
- HEERDT, G.; MORGON, N. Validação computacional de métodos compostos no estudo de propriedades moleculares. **Química nova**, v. 34, n. 5, p. 868-873, 2011
- IEA-**International Energy Agency**. World Energy Statistics, 2007.
- LACERDA, L. C. T. **Parâmetros estruturais e eletrônicos da ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) como potencial catalisador bifuncional**. Lavras: Ed. UFLA, 2020.
- LIMA, A. L. D. **Catalisadores baseados em óxidos e hidróxidos de Fe modificados com Nb: obtenção de azobenzeno via oxidação de anilina em fase líquida**. Ouro Preto: Ed. UFOP, 2019.



MACHADO, G. et al. Literature review on furfural production from Lignocellulosic biomass. **Natural Resources**, v. 7, n. 03, p. 115, 2016.

MENEZES, R. B. **Estudo de catalisadores sólidos ácidos contendo nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural**. Rio de Janeiro: Ed. UFRJ, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. **Applied Catalysis a-General**, v. 368, n. 1-2, p. 17-21, Oct 2009

OLIVEIRA, H.S. et al. Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water, **Catal. Today**. v. 240, p. 176–181, 2015.

PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Dramatic enhancement of catalytic activity over transition metal substituted hematite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1612-1619, 2012.

PIRES, M. D. et al. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu<sup>2+</sup> in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **Rsc Advances**, 6, n. 84, p. 80830-80839, 2016.

QI, B. Separation of furfural from monosaccharides by nanofiltration. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 7111-7118, 2011.

RASMUSSEN, H. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, n. 385, p. 45-57, 2014.

RIBEIRO, A. A.; GRECA, I. M. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 542-549, jul./ago. 2003.

RODRIGUES, J. A. R. Do Engenho à Biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, 34, n. nº 7, 2011. 1242-1254.

SAHU, R.; DHEPE, P. Laxmikant. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, n. 4, p. 751-761, 2012.

SHAH, S. **A história do petróleo**. Porto Alegre: L&PM, v. único, páginas 7-8, 2007.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. São Paulo, SP: Bookman, 2003. 816 p. ISBN 8536302747 (enc.).

SUIB, S. L. **Catalytic processes of lignocellulosic feedstock conversion for production of furfural, levulinic acid and formic acid-based fuel components**. New and future developments in catalysis: catalytic biomass conversion. Newnes, Chapter 5, 2013.

SCHUSTER, P.; WOLSCHANN, P. Computational chemistry. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 139, n. 4, p. III-IV, 2008.

SVENSSON, M. et al. ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels–Alder Reactions and Pt(P(*t*-Bu)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> Oxidative Addition. **American Chemical Society**, 1996.

VAZ JÚNIOR, S. Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis. **Embrapa**. 2010.

WARSHEL, A.; KARPLUS, M. Calculation of ground and excited state potential surfaces of conjugated molecules. I. Formulation and parametrization. **Journal of the American Chemical Society**, 94 ed., 1972.

WEINGARTEN, R. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Bronsted acid sites. **Journal of Catalysis**, n. 279, p. 174-182, 2011

WERPY, T.; PETERSON, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. [S.l.]: U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), National Renewable Energy Laboratory (NREL), Office of Biomass Program (EERE). v. 1, p. 76, 2004.

XAVIER, M. J. **Estudo sistemático com complexos de inclusão a base de ciclodextrinas no controle de interferentes químico-ambientais: uma metodologia teórica**. Aracajú: Ed. UFS, p. 89, 2009.

YAN, K. et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014.

ZEITSCH, K. J. The chemistry and technology of furfural and its many byproducts. **Elsevier**, 2000.

ZHANG, Y. Z. et al. Preparation of FeOOH/Cu with High Catalytic Activity for Degradation of Organic Dyes. **Materials**, v. 12, n. 3, 338, Feb 2019.

ZHAO, D. L. et al. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1-2, p. 215-218, Feb 2009.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

INVESTIGAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE XILOSE EM FURFURAL USANDO  
 $\delta$ -FeOOH DOPADA COM NIÓBIO COMO CATALISADOR

## 1 INTRODUÇÃO

Com a perspectiva de escassez, a dependência de insumos fósseis gera preocupações à longo prazo (SHAH, 2007). Neste contexto, o estudo de matérias primas renováveis além de sanar os problemas de escassez, reduz os impactos ambientais associados, como, por exemplo a emissão de gases do efeito estufa e contaminação de efluentes (BERMANN, 2008).

Pensando nisto, os resíduos vegetais gerados da agricultura podem ser considerados como material renovável, contudo são usados como fonte energética, por meio da combustão. Na contemporaneidade, novas formas de aumentar o valor agregado desses produtos são estudadas, utilizando ligninas; pentoses e hexoses presentes no material (VAZ JÚNIOR, 2010). A título de exemplo tem-se o furfural, ele é produzido a partir do processamento pentoses, em específico, a xilose. O furfural possui aplicações como fungicida, agente extrator de compostos aromáticos em óleos lubrificantes e diesel. (ZEITSCH, 2000). Além de ser a base para a produção de compostos com grande demanda, como o álcool furfurílico, furano, ácido furoico, ácido levulínico e tetrahydrofurano (MACHADO et al., 2016; SAHU, DHEPE, 2012).

Atualmente, para a produção de furfural, utiliza-se majoritariamente catalisadores homogêneos (CARVALHO, 2018). É bem conhecido que esses materiais possuem características corrosivas e perigosas, danificando reatores de produção, além de existir a dificuldade de reutilização e necessidade de etapas extras para a separação do catalisador, encarecendo o processo (GARCÍA-SANCHO et al., 2014).

Com isso, há o incentivo de estudos e pesquisas de catalisadores heterogêneos para a reação. Neste sentido, os óxidos e oxihidróxidos de ferro podem desenvolver um papel importante, uma vez que são de ampla disponibilidade natural; estabilidade; resistência à corrosão; propriedades físico-químicas atraentes; de baixo custo e com metodologias de síntese simples (PRADHAN; PARIDA, 2012).

Dentre os óxidos de ferro existentes, a ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) se destaca devido a facilidade de síntese, elevada área superficial, grande quantidade de grupos hidroxila presentes em sua superfície, e, atividade catalítica bifuncional. De fato, os grupos superficiais Fe-OH e suas bases conjugadas Fe-O<sup>-</sup> atuam como ácido e base de Brønsted, respectivamente (CHEN *et al.*, 2014), contudo, o baixo caráter ácido da  $\delta$ -FeOOH limita sua utilização em reações multicatalíticas. Sendo assim, a modificação do catalisador com outros metais, pode ser uma alternativa para aprimorar suas propriedades (ZHANG *et al.*, 2019).

Diferentes trabalhos são encontrados na literatura demonstrando a eficácia da modificação de catalisadores férricos com nióbio (OLIVEIRA, L et al., 2009; OLIVEIRA, H

et al., 2015; LIMA et al., 2020). Diante disso, o estudo de  $\delta$ -FeOOH modificada com Nb torna-se relevante. A modificação de catalisadores pode aumentar a eficiência catalítica e a estabilidade desses materiais. Entender o funcionamento desses compostos como catalisadores é crucial para manter o rendimento da reação a níveis desejáveis.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a  $\delta$ -FeOOH pura e modificada com nióbio como catalisador aplicado a reação de desidratação de xilose a fufural, por meio de métodos teóricos e experimentais.

## 2 MÉTODOS

### 2.1 Experimental

#### 2.1.1 Síntese e caracterização

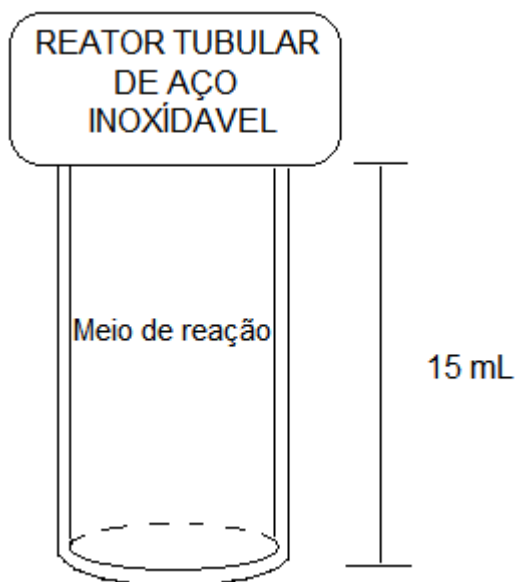
A síntese de nanopartículas de  $\delta$ -FeOOH foi realizado de acordo com o procedimento modificado descrito em literatura (LIMA et al., 2015; PEREIRA et al., 2011). O método consiste principalmente na precipitação de uma solução alcóolica de  $\text{Fe}^{2+}$  com NaOH, seguido de oxidação utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , levando diretamente a formação do produto. A amostra foi nomeada de Nb 0wt.%. A síntese de nanopartículas de  $\delta$ -FeOOH dopado com nióbio foi executado de forma similar, entretanto foi adicionado uma solução etanol contendo  $\text{NbCl}_5$ , de modo a se obter um material com 10% em massa de Nb, antes do passo de precipitação com NaOH. A amostra foi nomeada de Nb 10wt.%.

Para quantificar o teor ferro e nióbio presente nos catalisadores, foram monitorados os isótopos de  $^{57}\text{Fe}$  e de  $^{93}\text{Nb}$  utilizando a técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), com o equipamento ELAN DRC II (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, USA). A espectrometria foi conduzida com amostrador de platina e cones Skimmer, ambos comprados da PerkinElmer, utilizando-se Argônio 99,999% (White Martins, São Paulo, Brasil). As áreas superficiais foram determinadas por BET, usando o procedimento de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  de 22 pontos em um analisador de sorção de gás AUTOSORB Quantachrome. Para identificação das fases cristalinas, foi utilizado difratômetro de Raios X (DRX), modelo Rigaku Geigerflex, equipado com monocromador de feixe difratado de grafite. O silício foi usado como padrão externo, a varredura foi feita no intervalo de  $20\text{--}70^\circ$  ( $2\theta$ ) usando radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$ ).

### 2.1.2 Testes catalíticos

A reação de desidratação de xilose a furfural foi investigada em um reator tubular de aço inoxidável de 15 mL, como mostra a ilustração da figura 1, com temperatura controlada a 140 °C em termostato de banho de glicerol (Marconi model MA159/30Glic). Ao reator, foram adicionados 10mg do catalisador e 10 mL de solução de xilose 20 g.L<sup>-1</sup>. Após os intervalos de reação pré estipulado de 15, 30 e 60 minutos, o processo foi imediatamente interrompido pelo resfriamento do reator em banho de gelo. Em seguida o meio reacional foi submetido à centrifugação (FANEM modelo excels II) por 15 minutos (250 rpm), recuperando-se o catalisador por meio da coleta do sobrenadante.

Figura 1 – Ilustração da configuração utilizada para os testes catalíticos.



A conversão e a formação de produtos provenientes da xilose, foi quantificada com o auxílio de uma curva de calibração externa, obtida pela injeção de produto puro com concentrações conhecidas. O cálculo da conversão de xilose, foi definido de acordo com a equação (1).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mols de reagente convertidos}}{\text{mols de reagente utilizado}} \times 100 \quad (1)$$

## 2.2 Metodologia computational

Para estudar as propriedades dos catalisadores, utilizou-se o software Gaussian09. A energia total do sistema foi calculada pelo método híbrido ONIOM. A região tratada com nível alto foi calculada pela Teoria do funcional de densidade (DFT) utilizando a base 6-31G para os átomos de carbono; oxigênio e hidrogênio (MARTINS, et. al, 2003) e, a base LanL2DZ para os átomos de ferro (ROY; HAY; MARTIN, 2008) e nióbio (JIAN, 2018). O funcional utilizado para calcular as geometrias fora o PBEPBE. Para a região tratada como baixa calculou-se via mecânica molecular, utilizando o campo de força universal (UFF).

A estrutura de ambos os catalisadores, Nb 0wt.% e Nb 10wt.%, foi previamente construída e otimizada por LACERDA (2020), o catalisador Nb 10wt.% foi teoricamente produzido com aproximadamente 10% m/m ( $\delta$ -FeOOH-Nb 10%). O modelo de bulk foi gerado utilizando uma supercélula 3x3x2 e utilizando o plano 001.

O estudo de adsorção de xilose sobre a superfície do catalisador foi baseado nos possíveis sítios reacionais do açúcar descritos em literatura (RASMUSSEN, 2014). Considerando isso, foram elaboradas três posições arbitrárias para cada sítio de reação, totalizando 9 diferentes posições espaciais. Para construção dos arquivos foi utilizado o software VESTA, maiores detalhes podem ser vistos no ANEXO 1. Variou-se as distâncias entre a xilose e a superfície da ferroxita de 1,7 a 3,5 Å, com intervalos de 0,1 Å, em seguida realizou-se cálculos de single point. As posições e distâncias com o mínimo de energia, para cada sítio de reação, foram consideradas para o estudo termodinâmico.

A reação de desidratação de xilose a furfural foi termodinamicamente estudada otimizando-se os intermediários da reação na presença dos catalisadores  $\delta$ -FeOOH e  $\delta$ -FeOOH-Nb 10%. O mecanismo de reação utilizado foi proposto em trabalhos experimentais anteriores (RASMUSSEN, 2014). Obteve-se a energia absorvida/liberada de cada passo da reação utilizando a equação 2:

$$\Delta E_{(n)} = [E_{\text{ONIOM/intermediário}(n)} - m \cdot E_{\text{ONIOM/H}_2\text{O}}] - E_{\text{ONIOM/Xilose}} \quad (2)$$

Em que  $\Delta E_{(n)}$  é a energia relativa a formação do intermediário, n é a identificação do intermediário associado, m é o número de água livre presente no sistema,  $E_{\text{ONIOM/H}_2\text{O}}$  é a energia de uma molécula de água livre e  $E_{\text{ONIOM/Xilose}}$  é a energia potencial da xilose sobre o catalisador.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudos Experimentais

#### 3.1.1. Caracterização dos materiais

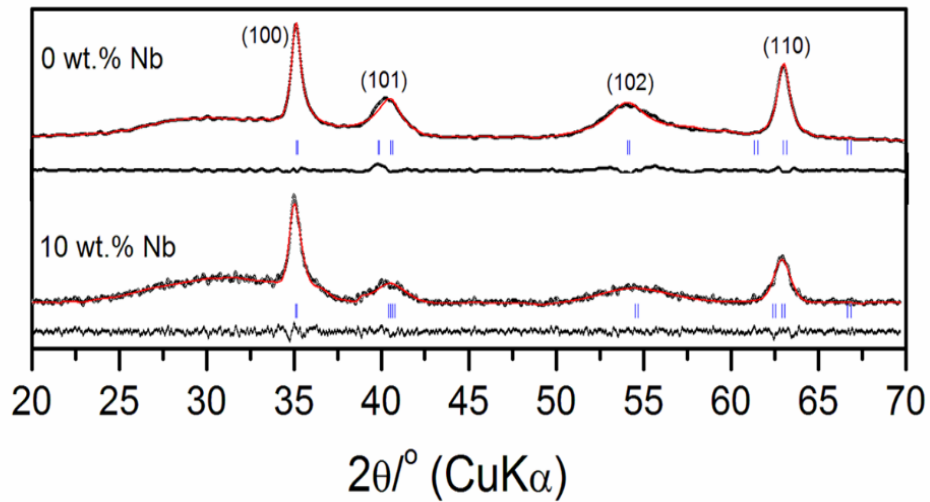
A quantidade de nióbio no catalisador foi determinada por ICP-MS. Os catalisadores Nb 0wt.% e Nb 10 wt.% possuem 0,00 e 9,50 % (m/m) de nióbio, respectivamente. Por outro lado, a quantidade de ferro presente diminuiu de 63,4 em Nb 0wt.% para 55,1 na amostra Nb 10wt.%, respectivamente.

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para ambos os catalisadores são do tipo IV, indicando mesoporosidade interpartículas. O volume total de poros dos materiais Nb 0wt.% e Nb 10 wt.% foram 0,27 e 0,16 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. O decaimento no volume total de poros com a adição de nióbio sugere que está havendo o preenchimento dos poros de  $\delta$ -FeOOH com oxihidróxido de Nb. A área superficial estimada para Nb 0wt.% e Nb 10 wt.% foram de 99 e 73 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, estando de acordo com a faixa encontrada em literatura de 20-300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004)

Os padrões de difração de Raios X dos compostos sintetizados são exibidos na figura 2. Em ambos os difratogramas foram identificados a presença de ferroxita, baseado em seus planos de reflexão característicos, que de acordo com os dados catalogados na Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS, cartão 13-87, são os planos (100); (101); (102) e (110). Podem ser observados alguns “ombros” nos difratogramas no intervalo de 25 a 35° 2 $\theta$ , estes são atribuídos a óxidos de ferro ultrafino presente em todas as fases  $\delta$ -FeOOH (KOCH et. al., 1995), essa contribuição amorfa aumenta com a incorporação de Nb ao material, como ser visto no difratograma da amostra 10 wt.% Nb.



Figura 2 – Padrões de difração de raios X obtidos.

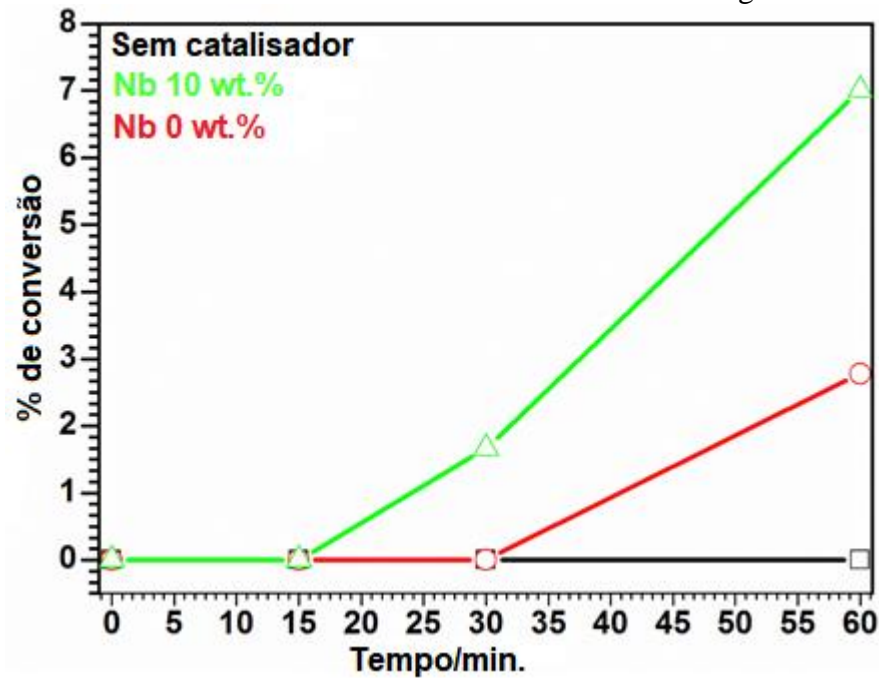


Para o plano de reflexão (001), a razão da área relativa da contribuição amorfa/reflexão de  $\delta$ -FeOOH foi estimada em 0,93 e 1,81 para amostras nomeadas Nb 0wt.% e Nb 10 wt.%, respectivamente, sugerindo que o aumento da contribuição amorfa pode ser relacionado com a presença de uma pequena quantidade de oxihidróxidos de  $\text{Nb}^{5+}$  (JCPDS n° 31-928) formado durante a síntese. O tamanho das partículas formadas para ambos os catalisadores foram de aproximadamente 15 nm.

### 3.1.2 Testes catalíticos

O desempenho da ferroxita pura e dopada com nióbio, como catalisadores, foi avaliada utilizando a reação de desidratação de xilose a furfural, como reação mais provável. Após uma hora de reação, foram obtidos os resultados de conversão, os quais são expressos na figura 3.

Figura 3 – Cinética de conversão de xilose à 140°C e utilizando água como solvente.



Para o catalisador Nb 0 wt.% a taxa de conversão foi na faixa de 2,0%, enquanto que para Nb 10 wt.% a conversão foi de 7,8%. Embora as porcentagens de conversão sejam baixas, a modificação do catalisador com nióbio apresenta uma melhora de 290% na conversão em relação ao catalisador puro.

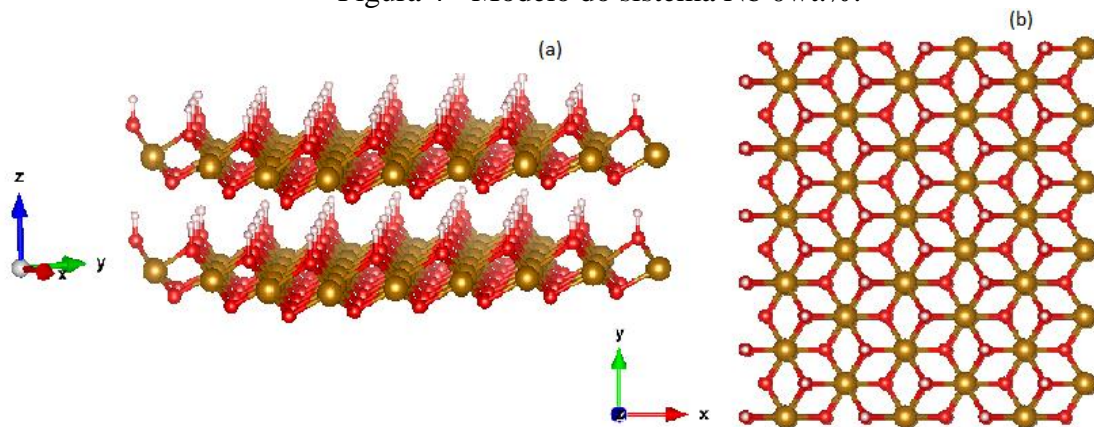
O nióbio e seus óxidos apresentam maior acidez em comparação ao ferro e também possuem acidez de Brönsted e Lewis, sendo favoráveis para reações catalíticas heterogêneas (OLIVEIRA, 2015). Contudo, para uma melhor investigação dos materiais aplicados a reação de desidratação de xilose a furfural, um estudo teórico se faz necessário.

## 3.2. Estudos Computacionais

### 3.2.1. Construção dos catalisadores Nb 0wt.% e Nb 10 wt.%

Para investigar as propriedades catalíticas da  $\delta$ -FeOOH utilizou-se o plano 001, demonstrado na figura 4, que é um dos mais estáveis segundo Lacerda (2020). Corresponde à geometria mais estável do catalisador.

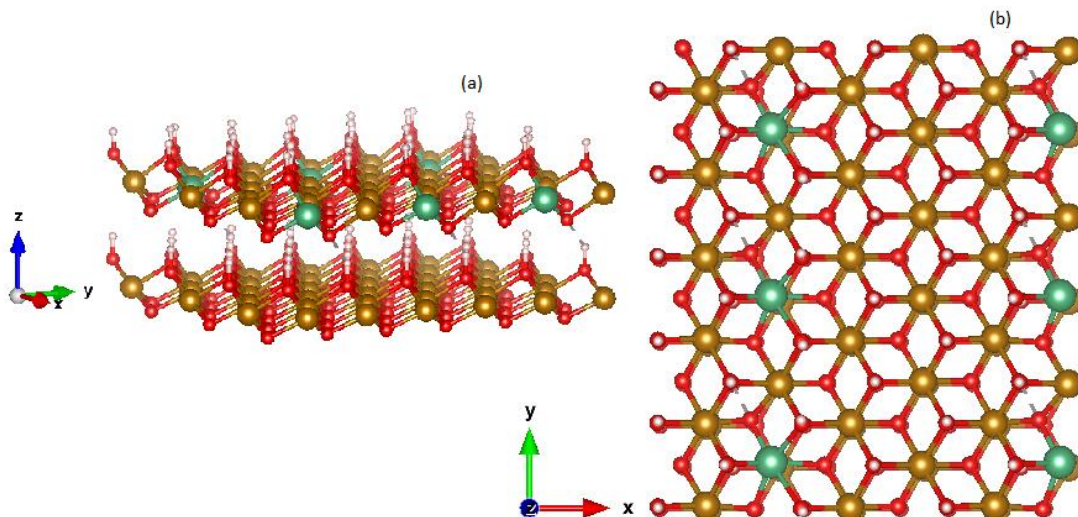
Figura 4 - Modelo do sistema Nb 0wt.%.



Legenda: (a) Vista lateral e (b) vista do topo. Os átomos de Fe são representados na cor dourada, O em vermelho e H em branco.

A substituição isomórfica de Nióbio (Nb) no cristal de ferroxita é, em tese, possível devido a semelhança de raio iônico entre os átomos de Nióbio e Ferro. Existe também a remota possibilidade de formação de óxido de nióbio sobre a superfície do catalisador (LIMA, 2020), entretanto para os estudos computacionais somente a substituição de átomos fora considerada na construção da supercélula, como apresentado na figura 5.

Figura 5. Modelo do sistema Nb 10wt.%.

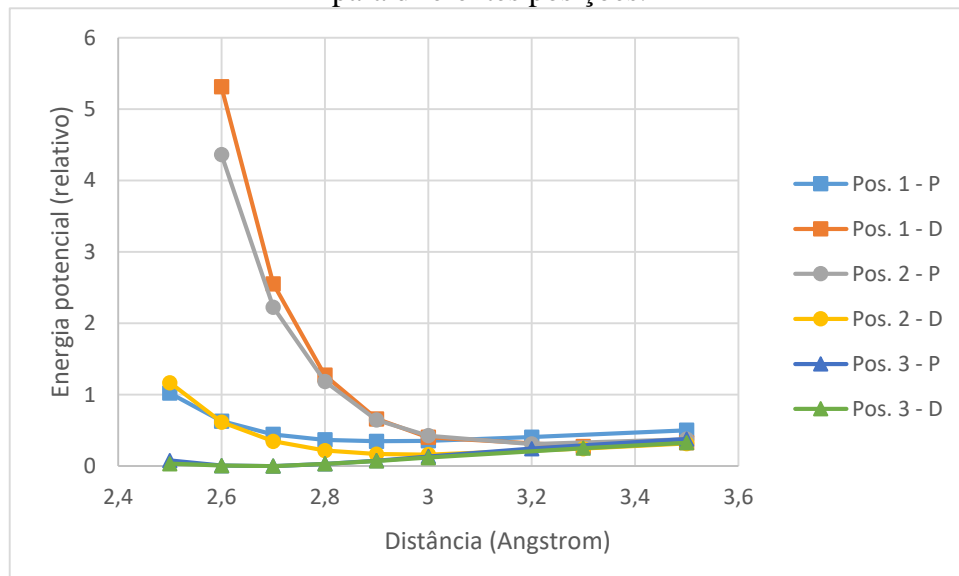


Legenda: (a) Vista lateral e (b) vista do topo. Os átomos de Fe são representados na cor dourada, Nb em verde, O em vermelho e H em branco.

### 3.2.2 Testes de adsorção

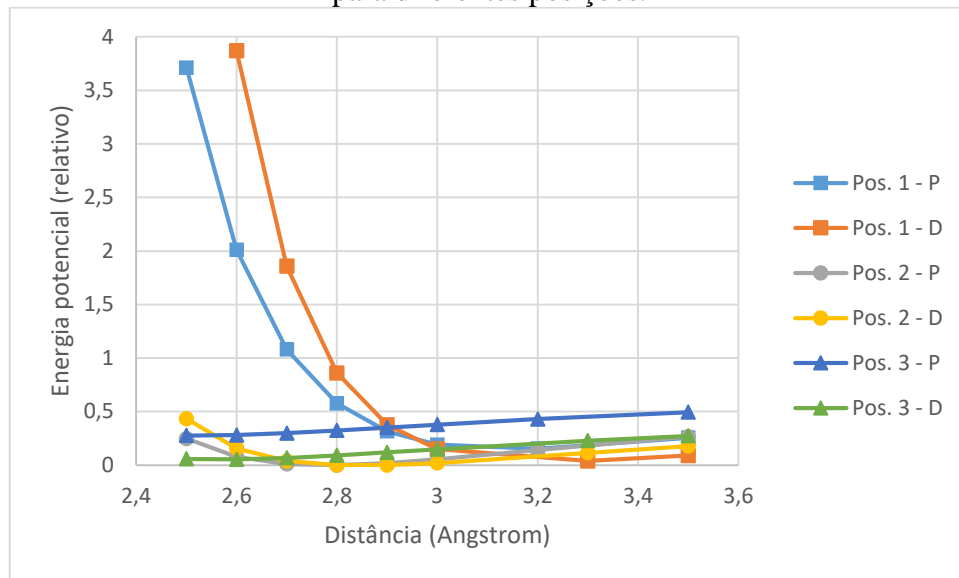
O primeiro passo para entender mais sobre a reação de desidratação é saber de que modo a superfície do catalisador interage com a xilose. Fazendo-se uma varredura de diferentes posições espaciais e distância entre o açúcar e o catalisador, obteve-se as melhores posições e distâncias de interação, as quais são apresentadas nas figuras 6, 7 e 8. Para distâncias inferiores ou iguais a 2,5 Å, os valores de energia potencial eram demasiadamente elevados e foram desconsiderados para uma melhor visualização dos resultados.

Figura 6. Curva de energia potencial calculada para adsorção de xilose favorecendo a rota 1, para diferentes posições.



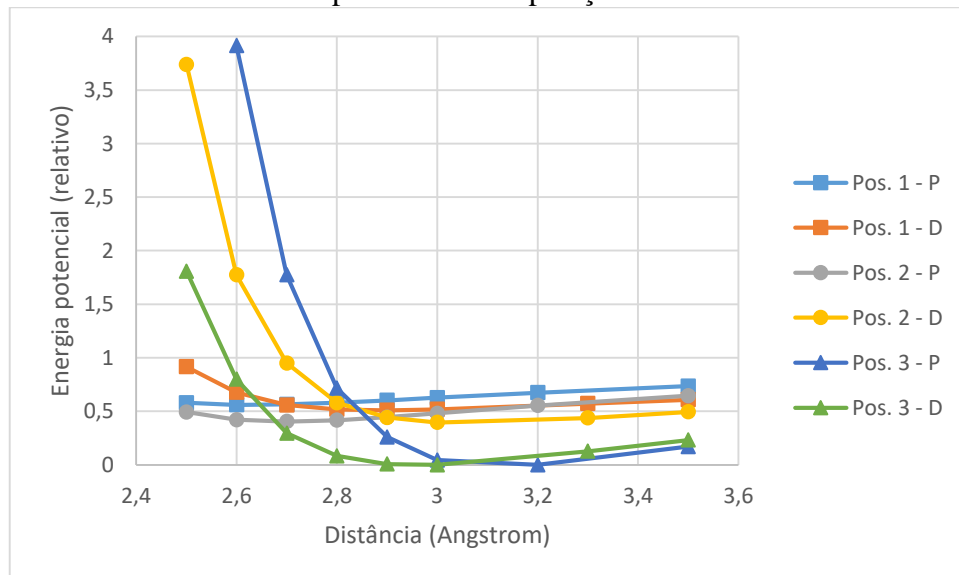
Legenda: P e D referem-se ao catalisador Nb 0wt.% e Nb 10 wt.%, respectivamente.

Figura 7. Curva de energia potencial calculada para adsorção de xilose favorecendo a rota 2, para diferentes posições.



Legenda: P e D referem-se ao catalisador Nb 0wt.% e Nb 10 wt.%, respectivamente

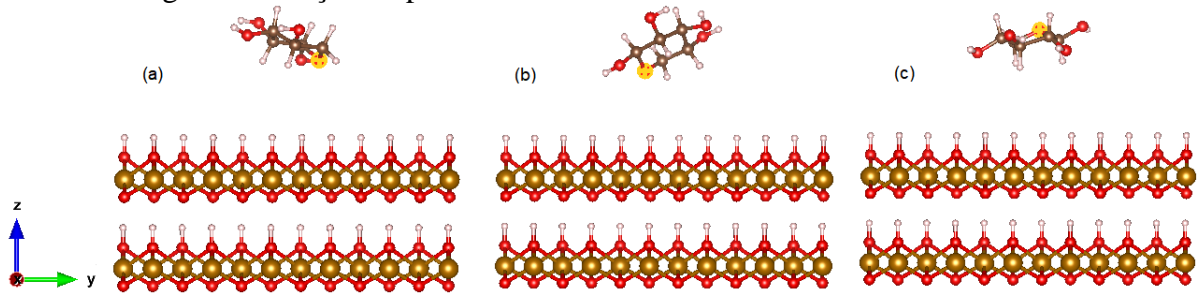
Figura 8. Curva de energia potencial calculada para adsorção de xilose favorecendo a rota 3, para diferentes posições.



Legenda: P e D referem-se ao catalisador Nb 0wt.% e Nb 10 wt.%, respectivamente

Comparando-se os resultados obtidos, para o catalisador puro e dopado, é possível notar que há uma semelhança na preferência da posição espacial da xilose sobre a ferroxita, além de as distâncias serem as mesmas ou minimamente distintas. Sendo as posições 3; 2 e 3 favorecendo as rotas 1; 2 e 3 respectivamente, apresentadas na figura 9. Um resumo dos resultados pode ser observado na tabela 1.

Figura 9. Posições espaciais mais estáveis da xilose sobre o catalisador.



Legenda: (a), (b) e (c) são referentes às rotas 1, 2 e 3 respectivamente. O átomo em destaque refere-se ao oxigênio pertencente ao anel.

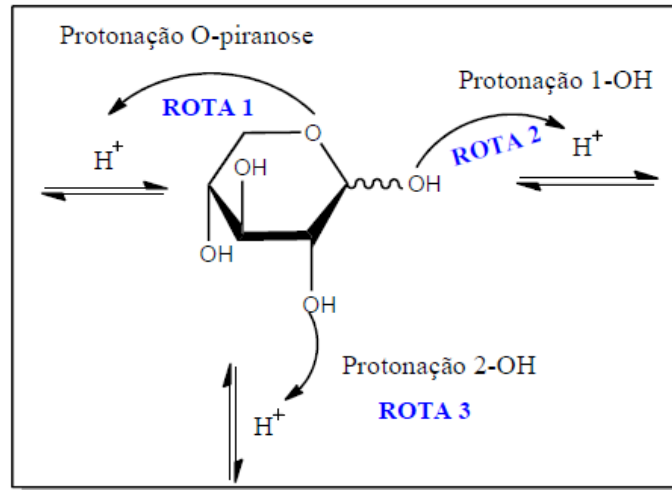
Tabela 1 - Resumo das melhores posições e distâncias encontradas

	Rota 1		Rota 2		Rota 3	
	Nb 0wt.%	Nb 10wt.%	Nb 0wt.%	Nb 10wt.%	Nb 0wt.%	Nb 10wt.%
<b>Posição</b>	3	3	2	2	3	3
<b>Distância</b>	2,7 Å	2,7 Å	2,8 Å	2,9 Å	3,2 Å	3 Å

### 3.2.3. Mecanismo de reação

Existem três mecanismos, sustentados por evidências experimentais (RASMUSSEN, 2014), de reação de desidratação da xilose a furfural, sendo elas uma proposta de mecanismo acíclico por abertura do anel, e duas propostas de mecanismo cíclico. A diferença entre os mecanismos, retratada na figura 10, está em qual oxigênio será protonado: o oxigênio do anel (O-piranoose), ou o oxigênio da hidroxila na posição 1 (1-OH), ou o oxigênio da hidroxila na posição 2 (2-OH) (RASMUSSEN, 2014), enumerados por rota 1, 2 e 3 respectivamente.

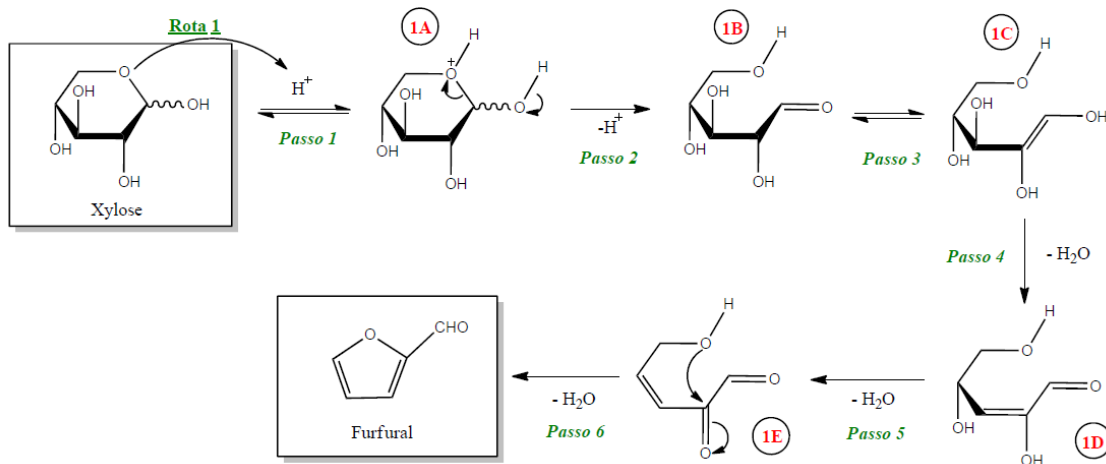
Figura 10. Possíveis sítios de reação da xilose para reação de desidratação a furfural.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014)

A rota 1, ilustrada na figura 11, ocorreria com a abertura da cadeia carbônica da xilose com a formação de intermediários. O processo termina com a produção de furfural e a perda de três moléculas de água (ANTAL et al., 1991).

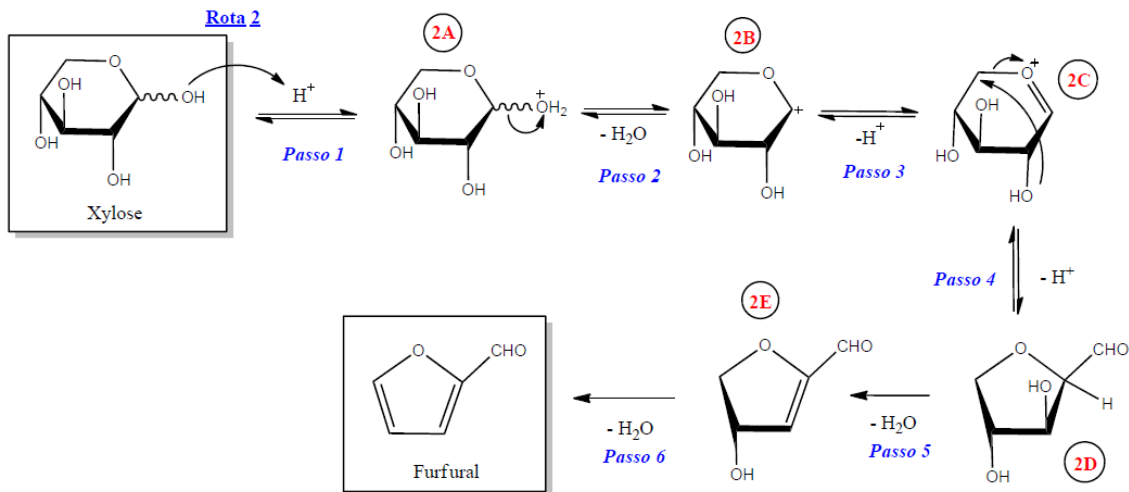
Figura 11. Mecanismo de reação acíclico a partir da protonação O-pirano, denominado rota 1.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN, 2014).

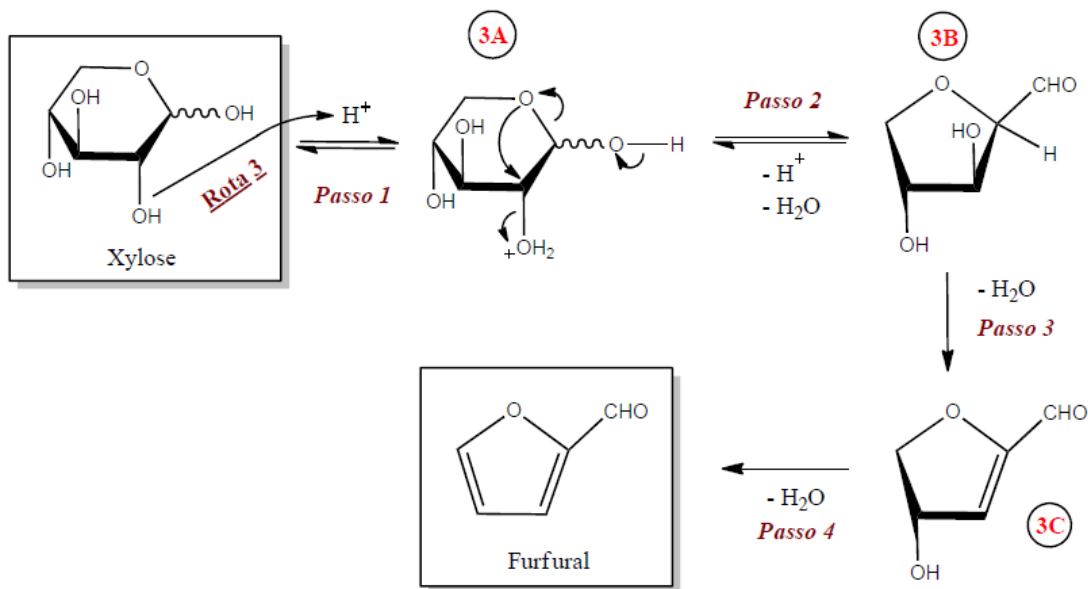
As rotas 2 e 3, ilustradas na figura 12 e 13, respectivamente, ocorreriam sem a quebra da cadeia carbônica da xilose. A reação aconteceria mediante a perda de três moléculas de água até a formação do furfural. (ANTAL et al., 1991).

Figura 12. Mecanismo de reação cíclico a partir da protonação 1-OH, denominados rota 2.



Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN,2014).

Figura 13. Mecanismo de reação cíclico a partir da protonação 2-OH, denominado rota 3.



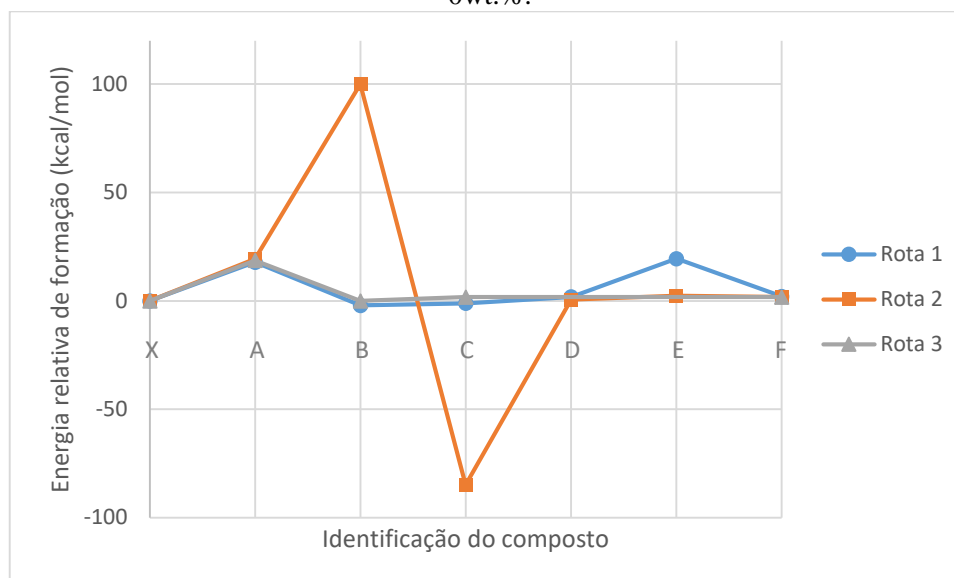
Fonte: Adaptado de (RASMUSSEN,2014)

### 3.2.4 Análise Termodinâmica

Os reagentes, intermediários e produto da reação de desidratação de xilose a furfural foram otimizados respeitando-se as posições preferenciais, encontradas na seção 3.2.2, para as respectivas rotas reacionais descritas. A figura 14 mostra os resultados relativos da análise termodinâmica do mecanismo de reação na presença do catalisador Nb wt.0%.



Figura 14. Valores relativos de energia entre os passos da reação utilizando o catalisador Nb 0wt.%.



Legenda: X equivale a xilose, A-E aos intermediários de reação, F é a formação de furfural.

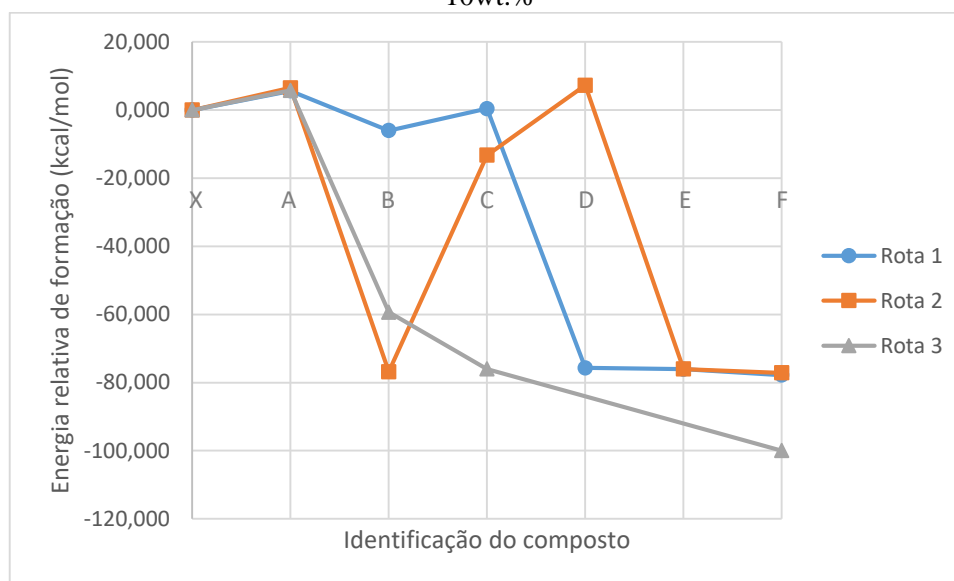
Os resultados não indicam o favorecimento da formação de furfural utilizando-se o catalisador puro, estando de acordo com os resultados experimentais obtidos.

Para todas as rotas, é necessário uma energia média em torno de 18,60 kcal/mol para protonar a xilose. Considerando o mecanismo de reação, para todas as rotas, é possível observar que apenas na formação do intermediário 2C há uma diminuição expressiva de energia do sistema, equivalente a  $\Delta E = -84,88$  kcal/mol, mas logo em seguida tem-se a absorção de energia nos demais passos reacionais.

Analisando-se a formação de furfural, equivalente ao último passo de reação de cada rota, é possível observar que não há uma diferença energética expressiva frente aos outros passos, indicando que a formação do produto é pouco provável.

Entretanto, os resultados utilizando-se o catalisador  $\delta$ -FeOOH-Nb 10%, exibidos na figura 15, mostram o favorecimento da produção de furfural, em especial a rota 3.

Figura 15. Valores relativos de energia entre os passos da reação utilizando o catalisador Nb 10wt.%

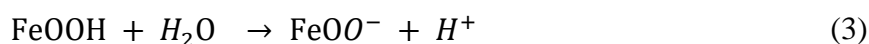


Legenda: X equivale a xilose, A-E aos intermediários de reação, F é a formação de furfural.

Para todas as rotas, é preciso uma diferença de energia próximo a 6 kcal/mol para a xilose ser protonada. Considerando-se a formação de B, todas as rotas correspondem a uma reação exotérmica, para a rota 1  $\Delta E = -6,01$  kcal/mol, enquanto que para as rotas 2 e 3 obtiveram-se valores mais expressivos, sendo  $\Delta E = -76,83$  kcal/mol e  $\Delta E = -59,35$  kcal/mol respectivamente.

As rotas 1 e 2 apresentam  $\Delta E$  para a produção de furfural por volta de -77,15 kcal/mol, contudo a rota 2 é pouco provável de acontecer, visto que, entre os intermediários B e D há um patamar de 84,11 kcal/mol. A rota 3, em termos energéticos, é a rota mais favorável em termodinâmica para a reação ocorrer, após a protonação da xilose, toda a reação percorre um caminho exotérmico, atingindo um mínimo de energia, sendo favorável com uma liberação de 100 kcal/mol.

É importante se ter em mente que os oxihidróxidos de ferro existem em equilíbrio com sua base conjugada (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004), como mostra a equação 3, entretanto o baixo caráter ácido dos compostos de ferro limita seu uso para a reação de desidratação (PIRES et al., 2017).

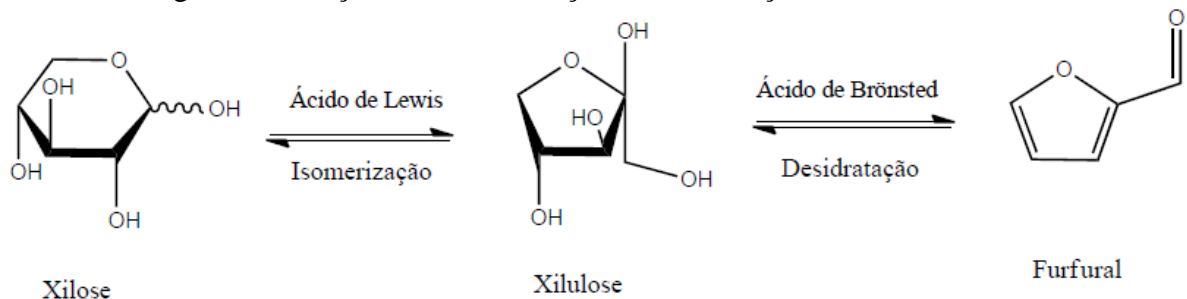


A modificação de óxidos de ferro com nióbio podem melhorar a atividade catalítica e a estabilidade de catalisadores, como demonstrado por Oliveira e colaboradores (2009) por meio de estudos computacionais e experimentais da fase  $\alpha$  dos óxidos de ferro.

Estudos de Lacerda (2020) mostram que a distância de ligação entre hidrogênio e oxigênio da superfície da ferroxita, para sistemas puro e dopado com nióbio, são ligeiramente distintos. Para o catalisador puro a distância é de 0,97 Å, já para o dopado 0,98 Å o que facilita a saída de protons  $H^+$ , consequentemente aumentando a acidez de Brønsted.

De acordo com Pholjaroen (2013), há evidências de que a reação de desidratação de xilose a furfural catalisada heterogeneamente seja favorecida por mais de um sítio ativo, em especial as rotas cíclicas. Os sítios ácidos de Lewis favorecem a primeira etapa de conversão de xilose em xilulose, por meio da isomerização, enquanto que, os sítios ácidos de Brønsted favorecem as etapas seguintes de desidratação (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013). Um esquema pode ser observado na figura 16.

Figura 16. Reações de Isomerização e Desidratação de xilose a furfural



Fonte: Adaptado de (AGIRREZABAL-TELLERIA et al, 2013).

O nióbio e seus óxidos apresentam acidez de Brønsted e Lewis (GABRIEL et al., 2020; LIMA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2015), o que fundamenta a maior taxa de conversão de xilose em furfural para os resultados obtidos experimentalmente, e, uma maior estabilidade termodinâmica para os resultados teóricos.

#### 4 CONCLUSÃO

A síntese e caracterização de nanopartículas de  $\delta$ -FeOOH puro (Nb 0wt.%) e dopado (Nb 10 wt.%) se mostraram satisfatórias, o teor de dopagem chegou bem próximo do valor teórico estipulado (9,5% Nb m/m) e as áreas superficiais obtidas estão dentro da faixa descrita em literatura.

Com relação aos testes catalíticos, a dopagem do material com nióbio aumentou os resultados de conversão de xilose a furfural de forma muito expressiva, quando comparado ao catalisador puro, em 290%.

Complementar à isso, os estudos computacionais indicaram um favorecimento termodinâmico do uso do catalisador dopado com nióbio, em relação ao catalisador puro, aplicados à reação de desidratação de xilose a furfural. Sendo a rota de reação mais provável a rota 3.

A incorporação de átomos de Nb à  $\delta$ -FeOOH tem a capacidade de aumentar a acidez de Bronsted dos grupos -OOH, pois facilita a saída de prótons  $H^+$ , e também de formar sítios ácidos de Lewis. Sendo assim, o uso de materiais a base de  $\delta$ -FeOOH modificados com nióbio podem ser promissores na área de catálise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

- AGIRREZABAL-TELLERIA, I. et al. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brønsted acid catalyst and N<sub>2</sub> stripping. **Chinese Journal of Catalysis**, n. 34, p. 1402-1406, 2013.
- ANTAL, M. J. et al. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from Dxylose. **Carbohydrate Research**, v. 217, p. 71-85, 1991.
- BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Cienc. Cult.**, São Paulo, v. 60, n. 3, p. 20-29, 2008.
- CARVALHO, R. S. **Avaliação da produção de furfural a partir da xilose utilizando catalisadores de nióbio**. Viçosa: Ed. UFV, 2018.
- CHEN, P. Z. et al. Ultrathin nanosheets of feroxyhyte: a new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. **Chemical Science**, v. 5, n. 6, p. 2251-2255, 2014.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed, Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH, 2004.
- GABRIEL, J. B. et al. New Approach to Dehydration of Xylose to 2-Furfuraldehyde Using a Mesoporous Niobium-Based Catalyst. **ACS Omega**, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01547>
- GARCÍA-SANCHO, C. et al. Dehydration of d-xylose to furfural using diferente supported niobia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 1-10, 2014.
- JIAN, T. et al. Di-niobium gold clusters: Multiply-bonded Nb<sub>2</sub> dimer coordinated equatorially by Au atoms, **International Journal of Mass Spectrometry**, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.08.013>
- LACERDA, L. C. T. **Parâmetros estruturais e eletrônicos da ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) como potencial catalisador bifuncional**. Lavras: Ed. UFLA, 2020.
- LIMA, A. L. D. et al. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. **Catalysis Today**, v. 344, p. 118-123, 2020.
- LIMA, L. V. et al. Synergism between n-type WO<sub>3</sub> and p-type  $\delta$ -FeOOH semiconductors: high interfacial contacts and enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 579-588, 2015.
- MACHADO, G. et al. Literature review on furfural production from Lignocellulosic biomass. **Natural Resources**, v. 7, n. 03, p. 115, 2016.
- MARTINS, T. L. C. et al. Theoretical and experimental <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR investigation of guanylhrazones in solution. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 41, p. 983-988, 2003.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. **Applied Catalysis a-General**, v. 368, n. 1-2, p. 17-21, Oct 2009
- OLIVEIRA, H.S. et al. Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water, **Catal. Today**. v. 240, p. 176-181, 2015.
- PEREIRA, M. C. et al. Nanostructured  $\delta$ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 10280-10282, 2011.

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, 2013.

PIRES, M. D. S. et al. Iron Oxides Applied to Catalysis. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. 1 ed. Springer International Publishing. p 409-425, 2017

PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Dramatic enhancement of catalytic activity over transition metal substituted hematite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1612-1619, 2012.

RASMUSSEN, H. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, n. 385, p. 45-57, 2014.

ROY, L. E.; HAY, P. J; Martin, R. L. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, p.1029-1031, 2008.

SAHU, R.; DHEPE, P. Laxmikant. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, n. 4, p. 751-761, 2012.

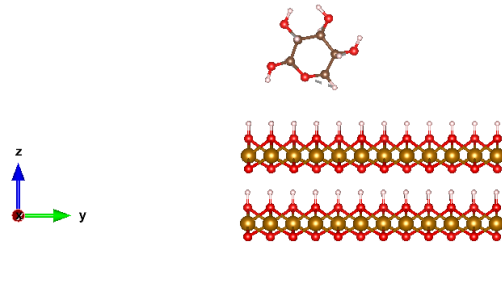
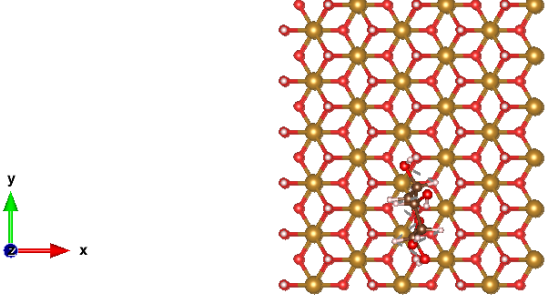
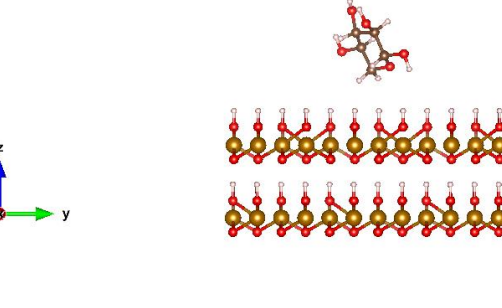
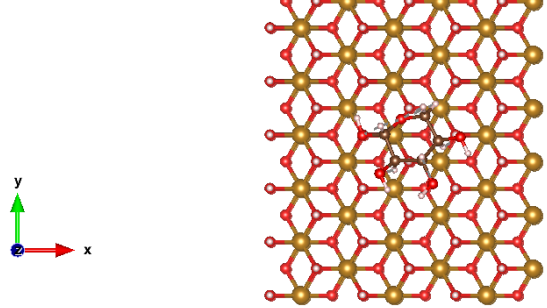
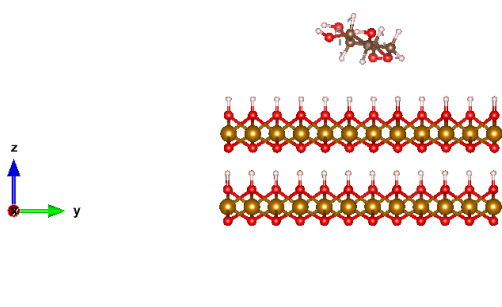
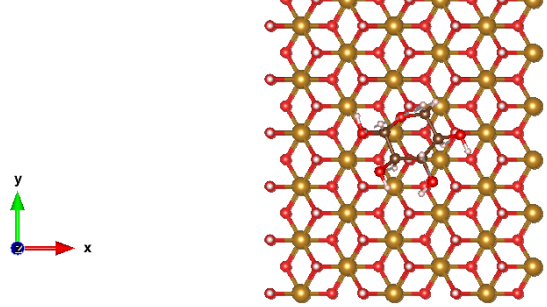
SHAH, S. **A história do petróleo**. Porto Alegre: L&PM, v. único, páginas 7-8, 2007.

VAZ JÚNIOR, S. Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis. **Embrapa**. 2010.

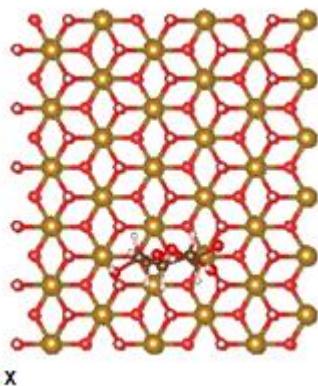
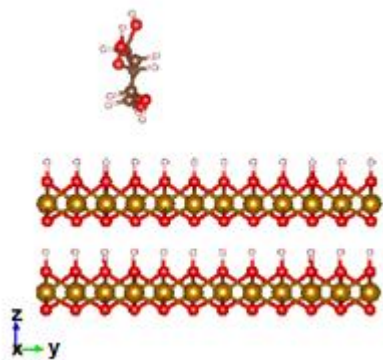
ZEITSCH, K. J. The chemistry and technology of furfural and its many byproducts. **Elsevier**, 2000.

ZHANG, Y. Z. et al. Preparation of FeOOH/Cu with High Catalytic Activity for Degradation of Organic Dyes. **Materials**, v. 12, n. 3, 338, Feb 2019.

APÊNDICE A – Posições da xilose sobre os materiais para estudo de adsorção.

Posição	Vista sob o plano X	Vista sob o plano Z	Coordenadas da xilose (VESTA)
<p><b>1</b> (Rota 1)</p>			<p>Positioning Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="7.8"/> <input type="text" value="4.5"/> <input type="text" value="12.75"/></p> <p>Orientation Align orientation of this layer with respect to layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> (h k l) <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="1"/></p> <p>Global coordinate system: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="5"/> (h k l) <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="3"/></p>
<p><b>2</b> (Rota 1)</p>			<p>Positioning Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="8"/> <input type="text" value="8.5"/> <input type="text" value="13"/></p> <p>Orientation Align orientation of this layer with respect to layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> (h k l) <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="-1"/></p> <p>Global coordinate system: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="-2"/> <input type="text" value="5"/> (h k l) <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="3"/></p>
<p><b>3</b> (Rota 1)</p>			<p>Positioning Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="8"/> <input type="text" value="8.5"/> <input type="text" value="13"/></p> <p>Orientation Align orientation of this layer with respect to layer 0 <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> (h k l) <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="1"/></p> <p>Global coordinate system: [u v w] <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="-19"/> <input type="text" value="5"/> (h k l) <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="3"/></p>

1  
(Rota 2)



Positioning

Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0

This layer: 0 0 0

Global coordinate system: 7.8 4.5 12.75

Orientation

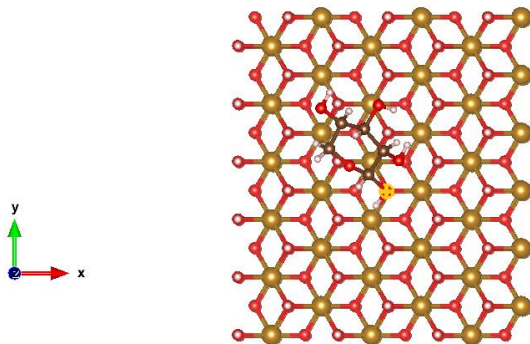
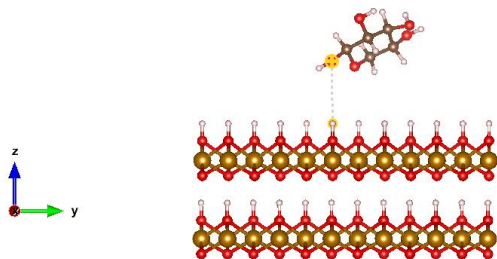
Align orientation of this layer with respect to layer 0

This layer: [u v w] 1 0 0 (h k l) 1 0 0

Global coordinate system: [u v w] 1 0 5 (h k l) 0 0 3

OK Cancel Apply

2  
(Rota 2)



Positioning

Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0

This layer: 0 0 0

Global coordinate system: 6.5 10 12.812

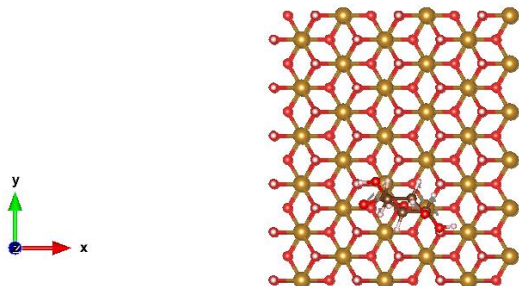
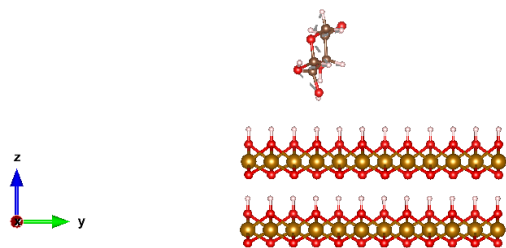
Orientation

Align orientation of this layer with respect to layer 0

This layer: [u v w] -1 2 -1 (h k l) 1 2 1

Global coordinate system: [u v w] -1 1 -1 (h k l) -1 2 2

1  
(Rota 3)



Positioning

Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer 0

This layer: 0 0 0

Global coordinate system: 8 5 14

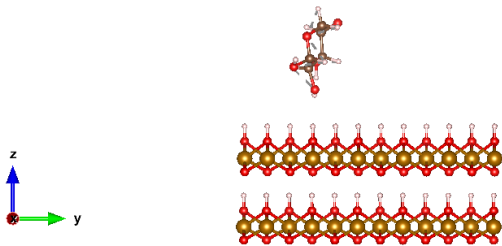
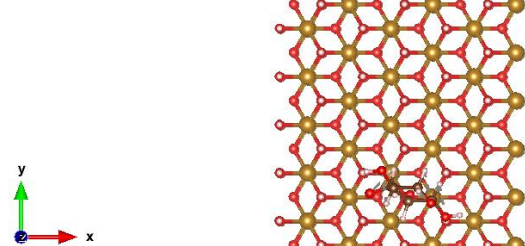
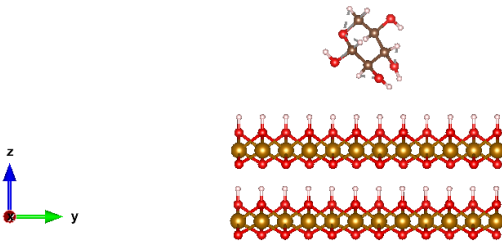
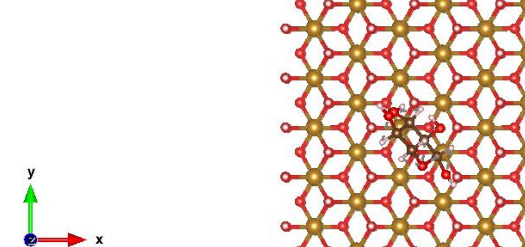
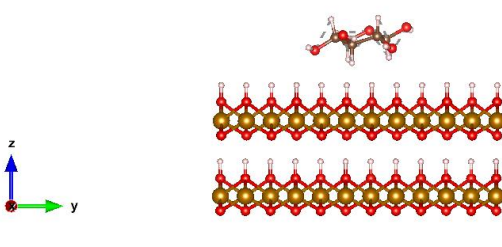
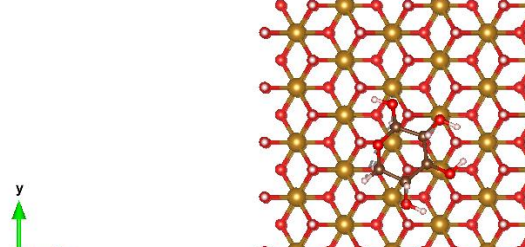
Orientation

Align orientation of this layer with respect to layer 0

This layer: [u v w] 1 0 15 (h k l) 1 -1 0

Global coordinate system: [u v w] 1 7 -2 (h k l) 0 0 1



<p><b>1</b> <b>(Rota 3)</b></p>			<p>Positioning</p> <p>Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="8"/> <input type="text" value="5"/> <input type="text" value="14"/></p> <p>Orientation</p> <p>Align orientation of this layer with respect to layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="15"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="7"/> <input type="text" value="-2"/></p> <p>(h k l): <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="-1"/> <input type="text" value="0"/>    (h k l): <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="1"/></p>
<p><b>2</b> <b>(Rota 3)</b></p>			<p>Positioning</p> <p>Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="8"/> <input type="text" value="8.5"/> <input type="text" value="13"/></p> <p>Orientation</p> <p>Align orientation of this layer with respect to layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="-7"/> <input type="text" value="10"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="50"/> <input type="text" value="20"/> <input type="text" value="-1"/></p> <p>(h k l): <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="-1"/> <input type="text" value="0"/>    (h k l): <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="1"/></p>
<p><b>3</b> <b>(Rota 3)</b></p>			<p>Positioning</p> <p>Place (x,y,z) of this layer at (x,y,z) of layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="8"/> <input type="text" value="8.5"/> <input type="text" value="13"/></p> <p>Orientation</p> <p>Align orientation of this layer with respect to layer <input type="text" value="0"/></p> <p>This layer: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>Global coordinate system: <input type="text" value="1"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/></p> <p>(h k l): <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="1"/>    (h k l): <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="0"/> <input type="text" value="-1"/></p>