



CARLOS ALBERTO SEPULVEDA LANZIANO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MISTOS DE
TITÂNIA – ZIRCÔNIA NA REAÇÃO DE
ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE A FRUTOSE E
AJUSTE DE PARÂMETROS DA CINÉTICA DE
REAÇÃO**

CAMPINAS

2014



UNIVERSIAD E ESTUADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CARLOS ALBERTO SEPULVEDA LANZIANO

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MISTOS DE TITÂNIA – ZIRCÔNIA NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE A FRUTOSE E AJUSTE DE PARÂMETROS DA CINÉTICA DE REAÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. - Reginaldo Guirardello

Co-orientador(es): Dr.(a) - Cristine B. Rodella (LNLS)

Prof. Dr. - Fábio de Ávila Rodrigues (UFV)

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO CARLOS ALBERTO SEPULVEDA LANZIANO,
E ORIENTADA PELO PROF. DR. - REGINALDO
GUIRARDELLO

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Se63a Sepulveda Lanziano, Carlos Alberto, 1987-
Avaliação de catalisadores mistos de titânia - zircônia na reação de isomerização da glicose a frutose e ajuste de parâmetros da cinética de reação / Carlos Alberto Sepúlveda Lanziano. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Reginaldo Guirardello.

Coorientadores: Cristiane Barbieri Rodella e Fábio de Avila Rodrigues.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química .

1. Glicose. 2. Frutose. 3. Catálise. 4. Titânio. 5. Zircônio. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Rodella, Cristiane Barbieri. III. Rodrigues, Fábio de Avila. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of titania - zirconia mixed catalyst into isomerization of glucose to fructose and parameters estimation of reaction kinetics

Palavras-chave em inglês:

Glucose

Fructose

Titanium

Zirconium

Catalyst

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Elizabete Jordão

Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Data de defesa: 25-06-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

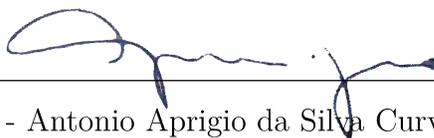
Dissertação defendida por Carlos Alberto Sepulveda Lanziano e aprovada em 25 de Junho de 2014 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr. - Reginaldo Guirardello



Prof. Dr.(a) - Elizabete Jordão (UNICAMP)



Prof. Dr. - Antonio Aprigio da Silva Curvelo (USP)

Campinas - São Paulo

Junho/2014

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar catalisadores de titânia-zircônia na reação de isomerização de glicose para frutose. Foram testados catalisadores puros de titânia e zircônia, além de mistos desses óxidos em proporções em massa de 25:75, 50:50 e 75:25.

Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio a 77 K, difração de raios X e dessorção a temperatura programada de CO₂ e NH₃. A atividade catalítica dos catalisadores foi testada em reator de batelada, a temperaturas de 393, 403, 413 e 423 K e tempos de reação de 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8h.

Os resultados mostraram que os catalisadores puros possuem estrutura cristalina, no caso da titânia fase anatásio e mistura de fase monoclinica e tetragonal no caso da zircônia. A área superficial dos catalisadores puros foi menor em comparação com os catalisadores mistos que mostraram ser materiais amorfos. Além disso, os catalisadores mistos apresentaram maior concentração de sítios ácidos e básicos. Todos os catalisadores permitiram a reação de isomerização, contudo favoreceram reações secundárias que transformaram a frutose em HMF e/ou ácido láctico. A isomerização de frutose é atribuída às características básicas, enquanto a formação de HMF às características ácidas. Já a formação de ácido láctico é considerada como a intervenção de sítios básicos e ácidos.

Finalmente, considerando esses resultados foram supostas rotas de reação sobre os catalisadores e modeladas matematicamente. Os parâmetros reacionais foram determinados ajustando os dados experimentais aos modelos matemáticos usando a metodologia de ajuste de parâmetros de equações diferenciais ordinárias.

Palavras chaves: Frutose, HMF, Glicose, catálise, Titânia, Zircônia, Modelagem, Isomerização.

Abstract

In this work, titania-zirconia catalyst were evaluated in the reaction of glucose into fructose. Pure Titania and Zirconia and mixed oxides in mass proportions 25:75, 50:50 and 75:25 were tested.

The catalysts were characterized by nitrogen adsorption at 77K, X-ray diffraction and temperature programmed desorption of CO₂ and NH₃. The catalytic activity was measured in batch reactor at temperatures of 393, 403, 413 and 423 K and reaction times of 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8 h.

The results showed that pure catalyst structure is crystalline, Titania phase was anatase and Zirconia was mixture of monoclinic and tetragonal phase. The surface area of pure catalysts was lower than the mixed catalysts, these showed properties of amorphous solids. Similarly, the mixed catalysts showed higher concentration of acidic and basic sites. The catalysts allowed the isomerization reaction, but favored side reactions that convert fructose to HMF and lactic acid. Basic sites favored the reaction of isomerization of glucose into fructose and acid sites favored the reaction of dehydration of fructose to HMF. Basic and acid site favored lactic acid formation.

Finally taking into account these results were supposed routes of reaction on the catalysts and modeled mathematically. The reaction parameters were determined by fitting the experimental data to mathematical models. The methodology used was parameter estimation for differential equations.

Keywords: Glucose, Fructose, HMF, Catalyst, Titania, Zirconia, Modeling, Isomerization.

Sumário

	Pág.
Sumário	ix
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Abreviações	xxiii
Notações e símbolos	xxv
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Objetivo do trabalho	3
1.2 Divisão do documento	4
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Reações Químicas	5
2.1.1 Reação de isomerização: formação de frutose	5
2.1.2 Reações de epimerização: formação de manose e psicose	7
2.1.3 Reações de reversão: formação de dissacarídeos e anidroglicosos	9
2.1.4 Reações de desidratação de hexoses: formação de HMF	9
2.1.5 Reação de hidratação do HMF: formação de ácido levulínico e ácido fórmico	11
2.1.6 Reações de degradação: formação de huminas	11
2.1.7 Reação retro-aldol: formação de ácido láctico	12
2.2 Produtos das reações	14
2.3 Catalisadores	15
2.3.1 Catalisadores heterogêneos com características básicas	16
2.3.2 Catalisadores heterogêneos com características ácidas	17
2.3.3 Catalisadores com características mistas	17
2.4 Modelagem matemática do mecanismo de reação	18
2.5 Solução do modelo matemático	20
2.5.1 Enfoque sequencial ou aninhado	20

2.5.1.1	Método de Runge-Kutta de 4 ^a ordem para solução de equações diferenciais ordinárias	21
2.5.1.2	Métodos para minimização de funções não lineares	22
2.5.2	Enfoque simultâneo	23
2.5.2.1	Discretização usando o método de Runge-Kutta de 4 ^a ordem	23
2.5.3	Cálculo do ajuste dos modelos	25
2.5.4	Cálculo da sensibilidade dos modelos a mudanças nos parâmetros	26
Capítulo 3	Materiais e Métodos	29
3.1	Materiais	29
3.2	Preparação de catalisadores	29
3.2.1	Preparação de óxido de titânio	29
3.2.2	Preparação de óxido de zircônio	29
3.2.3	Preparação de misturas óxido de titânio - óxido de zircônio	30
3.3	Caracterização dos catalisadores	30
3.3.1	Análise por fisissorção de nitrogênio	30
3.3.2	Análise por Difração de Raios X (DRX)	30
3.3.3	Análise por dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono e amônia	31
3.4	Testes catalíticos	31
3.5	Análise por HPLC	32
Capítulo 4	Resultados dos testes experimentais	35
4.1	Caracterização dos catalisadores	35
4.1.1	Adsorção de nitrogênio	35
4.1.2	Difração de raios X	38
4.1.3	Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono e amônia	38
4.2	Testes catalíticos	41
4.2.1	Catalisador Ti100	43
4.2.2	Catalisador Zr100	44
4.2.3	Catalisador Ti25	45
4.2.4	Catalisador Ti50	47
4.2.5	Catalisador Ti75	48
4.3	Comparação entre catalisadores	49
4.3.1	Rendimento a frutose	49
4.3.2	Rendimento a HMF	51

4.3.3	Rendimento a ácido láctico	52
Capítulo 5	Modelagem das reações com os catalisadores	55
5.1	Modelo geral	56
5.1.1	Balanços de massa das espécies em solução	56
5.1.2	Balanço de sítios ativos	57
5.1.3	Balanços de massa das espécies adsorvidas	58
5.1.4	Simplificação do modelo	60
5.1.5	Solução do problema usando o método sequencial: única temperatura	61
5.1.6	Solução do problema usando o método sequencial: várias temperaturas	62
5.2	Modelo da reações com o catalisador Ti100	64
5.2.1	Resultados do modelo do catalisador Ti100	65
5.3	Modelo das reações com os catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50	67
5.3.1	Resultados do modelo dos catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50	68
5.4	Modelo das reações com o catalisador Ti75	71
5.4.1	Resultados do modelo do catalisador Ti75	72
5.5	Análise do ajuste dos modelos	73
5.5.1	Coefficiente de regressão	73
5.5.2	Erro médio percentual	73
5.6	Análise da sensibilidade dos modelos	75
Capítulo 6	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	77
6.1	Conclusões	77
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	77
Apêndice A	Código em MATLAB para o ajuste dos parâmetros	79
Apêndice B	Dados experimentais dos testes catalíticos	87

A minha mãe

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus agradecimentos ao professor Reginaldo Guirardello pela orientação e à pesquisadora Cristiane Rodella e ao professor Fabio Rodrigues pela co-orientação.

Igualmente, a pesquisadora Sarita Rabelo e o Professor Victor Teixeira da Silva pela colaboração no fornecimento de matérias-primas e análise por HPLC e TPD e aos membros da banca examinadores, pelas sugestões e correções da tese.

Também A CNPq pelo apoio Financeiro, a UNICAMP/FEQ e o CNPEM/LNLS/CTBE pela infraestrutura.

Finalmente, a todas as pessoas que participaram de forma direta ou indireta no desenvolvimento do presente trabalho.

...Hardin continuou: - Mas vocês não são os únicos. O Dr. Pirenne ouviu a dissertação de Lorde Dorwin sobre o que pensava que fosse a pesquisa científica. Lorde Dorwin acha que a única maneira de ser um bom arqueólogo é ler todos os livros sobre a matéria - escritos por Homens que morreram há séculos. Acha ele que a única maneira de solucionar quebra-cabeças arqueológicos é avaliar duas autoridades da mesma matéria, que se opõem. Pirenne ouviu-o, e não fez qualquer objeção. Não conseguem ver o que há de errado nisso?...

(ASIMOV, 1975, p. 53)

Lista de Figuras

Figura 1.1	Derivados químicos da glicose	2
Figura 2.1	Representação esquemática da D-glicose e D-frutose.	5
Figura 2.2	Mecanismo de reação da isomerização aldose-cetose de LdV-AvE.	6
Figura 2.3	Mecanismo de isomerização por transferência de hidreto interno	7
Figura 2.4	Mecanismo de epimerização na transformação de LdV-AvE	7
Figura 2.5	Mecanismo da reação de epimerização por complexo catalisador-aldose	8
Figura 2.6	Reversão da glicose a polissacarídeos e desidratação da glicose a anidro glicose	9
Figura 2.7	Formação de HMF a partir de frutose e glicose	10
Figura 2.8	Esquema do mecanismo de hidratação do HMF	11
Figura 2.9	Esquema do mecanismo de formação de huminas a partir do HMF	12
Figura 2.10	Esquema da degradação da glicose por condensação retro-aldol	12
Figura 2.11	Formação de ácido láctico via pela intervenção de cations divalentes	13
Figura 2.12	Formação de ácido Láctico usando ácido de Lewis	14
Figura 2.13	Passos envolvidos na reação sobre um catalisador sólido	18
Figura 2.14	Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado.	21
Figura 2.15	Esquema de solução pelo enfoque simultâneo.	23
Figura 3.1	Esquema da montagem do reator utilizado para realizar os testes catalíticos.	32
Figura 4.1	Isotermas de adsorção de N ₂ dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Zr100.	36
Figura 4.2	Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Zr100.	37
Figura 4.3	Difratogramas de raios X para os catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Ti100.	39
Figura 4.4	TPD de NH ₃ e CO ₂ dos catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100	41
Figura 4.5	Variação da conversão de glicose com o tempo de reação usando os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a 120, 403, 413 e 423 K.	42
Figura 4.6	Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti100 a 393, 403, 413 e 423 K.	43

Figura 4.7	Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Zr100 a 393, 403, 413 e 423 K.	45
Figura 4.8	Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti25 a 393, 403, 413 e 423 K.	46
Figura 4.9	Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti50 a 393, 403, 413 e 423 K.	47
Figura 4.10	Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti75 a 393, 403, 413 e 423 K.	48
Figura 4.11	Rendimento a frutose usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 120, 403, 413 e 423 K.	50
Figura 4.12	Rendimento em HMF usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 393, 403, 413 e 423 K.	51
Figura 4.13	Rendimento em ácido láctico usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 393, 403, 413 e 423 K.	52
Figura 5.1	Modelo geral das reações sobre qualquer dos catalisadores estudados.	55
Figura 5.2	Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado para uma única temperatura.	61
Figura 5.3	Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado simultâneo para várias temperaturas.	63
Figura 5.4	Modelo sobre o catalisador de Ti100.	65
Figura 5.5	Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador Ti100 a temperaturas de 403, 413 e 423 K	66
Figura 5.6	Modelo de reações sobre o catalisador de Zr100, Ti25 e Ti50.	67
Figura 5.7	Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Zr100.	68
Figura 5.8	Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti25.	69
Figura 5.9	Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti50.	70
Figura 5.10	Modelo de reações sobre o catalisador de Ti75	71
Figura 5.11	Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti75.	72

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Produtos da reação de glicose com catalisadores ácidos ou básicos . .	14
Tabela 2.1	Produtos da reação de glicose com catalisadores ácidos ou básicos . .	15
Tabela 3.1	Quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos catalisadores mistos	30
Tabela 3.2	Prefixo das alíquotas segundo o catalisador e a temperatura de reação	33
Tabela 4.1	Convenção nos nomes dos catalisadores	35
Tabela 4.2	Área superficial e Volume total de poros dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Ti100 (erro $\pm 5\%$)	38
Tabela 4.3	Estimativa da concentração de sítios ácidos e básicos dos catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75, Ti100	40
Tabela 5.1	Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti100 para temperaturas de 403, 413 e 423 K.	66
Tabela 5.2	Parâmetros estimados do modelo do catalisador Zr100	69
Tabela 5.3	Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti25	70
Tabela 5.4	Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti50	71
Tabela 5.5	Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti75	73
Tabela 5.6	Coefficiente de determinação, R^2 , para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100	73
Tabela 5.7	Erro médio percentual (%) absoluto para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperaturas de 393 e 403 K	74
Tabela 5.8	Erro médio percentual (%) absoluto para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperaturas de 413 e 423 K	74
Tabela 5.9	Sensibilidade Relativa dos modelos à variação dos parâmetros em $\pm 5\%$: (a) Modelo do catalisador Zr100, (b) Modelo do catalisador Ti125, (c) Modelo do catalisador Ti50, (d) Modelo do catalisador Ti75	75
Tabela B.1	Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Zr100	87
Tabela B.2	Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti25	88

Tabela B.3	Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti50	89
Tabela B.4	Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti75	90
Tabela B.5	Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti100	91

Lista de Abreviações

AFO ácido fórmico

ALA ácido láctico

ALV ácido levulínico

CNPEM Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

CTBE Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

DFF 2,5-diformilfurano

DMF 2,5-dimetilfurano

DRX Difração de raios X

F frutose

FDA 2,5-ácido furandicarboxílico

G glicose

GAMS Sistema Geral de Modelagem Algébrico

GLA glicolaldeído

GRA gliceraldeído

HMF 5-hidroximetil-2-furaldeído

HPLC Cromatografia líquida de alta eficiência

LdB-AvE Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein

LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

RK4 Runge-Kutta de quarta ordem

SEDO sistema de equações diferenciais ordinárias

Ti100 catalisador puro de titânia

Ti25 catalisador 25% titânia e 75% zircônia

Ti50 catalisador 50% titânia e 50% zircônia

TPD termodessorção a temperatura programada

Zr100 catalisador puro de zircônia

Notações e símbolos

Subscritos

0	Inicial
<i>B</i>	Ácido de Brønsted
<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Componente <i>i</i> (ou variável <i>i</i>), ou medição <i>i</i>
<i>j</i>	Tempo
<i>L</i>	Ácido de Lewis
<i>Max</i>	Máximo(a)
<i>nv</i>	Número de componentes (ou variáveis)
<i>p</i>	Referente ao vetor de parâmetros <i>p</i>
<i>q</i>	Referente ao vetor de parâmetros <i>q</i>
<i>T</i>	Temperatura

Letras gregas

$\bar{\eta}$	Média da concentração das espécies em solução [experimental]
ϵ	Erro experimental
η	Vetor de concentrações das espécies em solução [modelo]
$\hat{\eta}$	Vetor de concentrações das espécies em solução [experimental]
θ	Vetor de parâmetros

Letras Latinas

1/ <i>c</i>	Porção de sítios ácido de Lewis no catalisador
p	Vetor de parâmetros (Constante de cinéticas)
q	Vetor de parâmetros (Constante de equilíbrio ads-dess)
<i>A</i> ₀ e <i>B</i> ₀	Fator pre-exponencial da equação de Arrhenius
<i>A</i> _{reg} e <i>B</i> _{reg}	Fator pre-exponencial da equação de Arrhenius calculada por regressão
<i>E</i>	Energia de Ativação
<i>e</i>	erro
<i>E</i> _{reg}	Energia de Ativação calculada por regressão
<i>f</i> (<i>)</i>	Representa uma função qualquer
<i>H</i>	Calor de Adsorção
<i>H</i> _{reg}	Calor de Adsorção calculado por regressão
<i>i</i>	Espécie <i>i</i>
<i>K</i>	Constante de equilíbrio adsorção - dessorção

k	Constante de velocidade de reação	
M	Massa molar	g/mol
$m()$	Representa a função objetivo	
m_{cat}	Massa de catalisador	g
ne	Número de experimentos	
ne	Número de parâmetros	
$R()$	Restrições	
R^2	Coefficiente de regressão	
S	Parâmetro de sensibilidade do modelo	
s	Coefficiente de Runge-Kutta ou em integrais representa a variável tempo	
t	Tempo de reação	s
V_{sol}	Volume de solução	L
w	Variância dos dados experimentais	
X	Conversão, ou sítio ativo do catalisador	
$\#C$	Número de carbonos	
$\%R$	Rendimento	$\%$

Sobrescritos

0	Inicial
B	ácido de Bønsted
j	Tempo
L	ácido de Lewis
T	Temperatura

Símbolos

[]	Concentração
$\frac{d}{dt}$	Derivada em relação ao tempo
$i \cdot X$	Espécie i adsorvida

1. Introdução

A produção eficiente e economicamente viável de combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa lignocelulósica em alternativa ao petróleo, tem ganhado crescente atenção nos últimos anos. Isto por ser uma fonte de energia limpa, abundante, renovável e sustentável em contrapartida aos riscos ambientais, de escassez, bem como as instabilidades sociais e econômicas nas regiões produtoras do petróleo (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; SHUTTLEWORTH et al., 2014; STÖCKER, 2008).

A biomassa lignocelulósica apresenta grande potencial de exploração e valorização, especialmente para países como o Brasil, com enormes áreas cultiváveis, economia ativa no agronegócio e com a crescente exploração do bioetanol. Todas estas atividades econômicas geram enormes quantidade de biomassa lignocelulósica residual, como casca, folhas e bagaço. Esta biomassa residual e fonte de carboidratos é utilizada em pequena escala na indústria papelreira, na construção civil ou é queimada para geração de energia ou simplesmente acumulada (CORTEZ, 2010).

No entanto, esta fonte de carboidratos podem ser transformados em riqueza para o país se transformada em biocombustível e químicos dentro do conceito de biorrefinaria da biomassa lignocelulósica (SHUTTLEWORTH et al., 2014). Os carboidratos compõem 75% da biomassa lignocelulósica das plantas e são divididos em dois tipos de polissacarídeos, a celulose e a hemicelulose. Esta última compõe 18–25% dos carboidratos e é formada por polissacarídeos contendo hexoses, pentoses, xilose e arabinose (RINALDI; SCHUTH, 2009).

A celulose é a maior porção dos carboidratos nas plantas (40–45%) e é formada por sucessivas unidades de glicose, unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas (RINALDI; SCHUTH, 2009). A glicose pode ser obtida a partir da hidrólise da celulose, sendo assim a hexose mais abundante na Terra, com a vantagem de ser obtida da biomassa residual e potencial para ser transformada em diversos intermediários químicos de grande valor agregado. A transformação da glicose pode ocorrer principalmente por três processos gerando toda uma série de derivados químicos conforme esquema mostrado na Figura 1.1.

Um dos processos é a isomerização da glicose para produzir frutose. Outro é a reação retro-aldol da glicose para glicolaldeído e eritrose. Por último, está o processo de desidratação, tanto da glicose com formação de 1,6-anidroglicose, quanto da frutose, para a obtenção

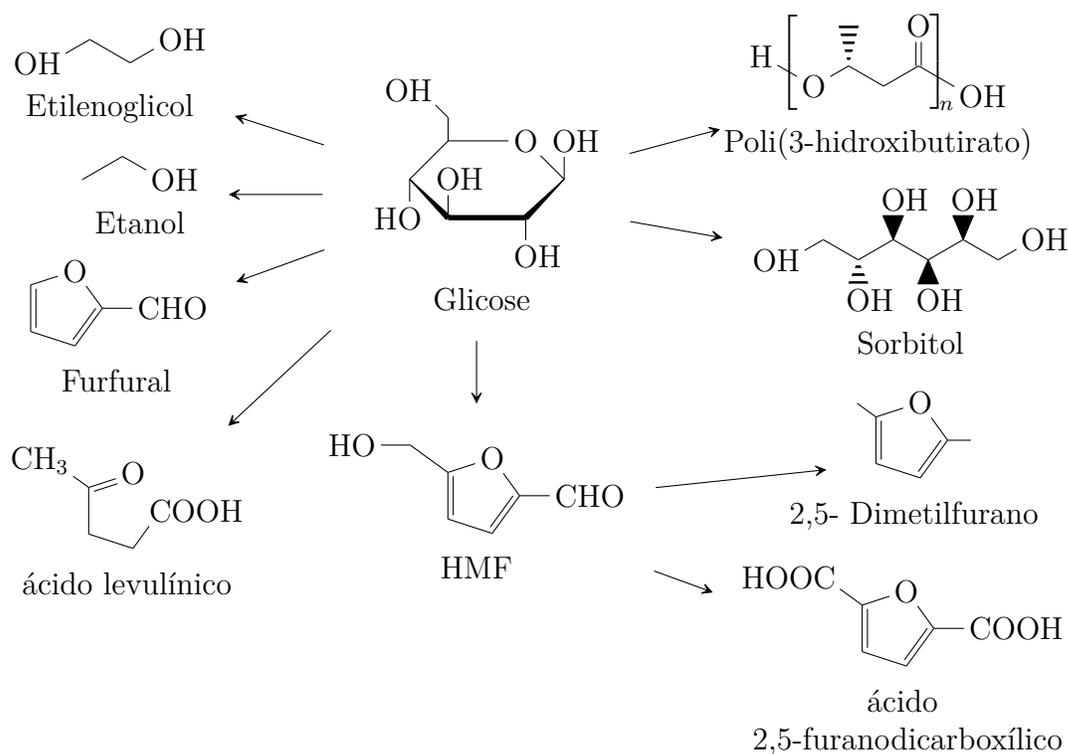


Figura 1.1: Derivados químicos da glicose. Imagem adaptada de Yabushita, Kobayashi e Fukuoka (2014).

de 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF)¹ (OTOMO et al., 2014; ROMAN-LESHKOV et al., 2010; ROSATELLA et al., 2011; WATANABE et al., 2005c). O hidroximetilfurfural é um importante bloco químico na biorrefinaria da biomassa lignocelulósica por ser uma molécula intermediária na produção de polímeros e biocombustíveis, como o 2,5-dimetilfurano (DMF), ácido levulínico, 2,5-ácido furandicarboxílico (FDA), 2,5-diformilfurano (DFP) e outros furanos também empregados na produção de biocombustíveis e compostos químicos de interesse industrial (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; ROSATELLA et al., 2011; WANG, T.; NOLTE; SHANKS, 2014).

A glicose, devido sua abundância e da forma sustentável de sua obtenção, é preferida para a produção de HMF, porém, a cinética de transformação da glicose é menor do que a frutose, bem como a seletividade ao HMF é superior partindo da frutose (CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014). A formação do HMF é favorecida a partir da frutose porque a desidratação desta leva diretamente ao intermediário do HMF (ROSATELLA et al., 2011; WATANABE et al., 2005c). Deste modo, uma estratégia eficiente de conversão da glicose ao HMF se baseia na integração da isomerização da glicose à frutose seguida pela desidratação desta ao HMF.

¹hidroximetilfurfural

Catalisadores com características básicas ou características ácidos de Lewis têm mostrado serem favoráveis para a reação de isomerização da glicose. Exemplo de catalisadores ácidos de Lewis são as zeólitas contendo estanho estudadas por Roman-Leshkov et al. (2010). No caso de catalisadores com propriedades básicas estão a titânia (TiO_2), a zircônia (ZrO_2) e algumas peneiras moleculares estudadas por Watanabe et al. (2005c) e Souza et al. (2012).

No caso específico dos catalisadores de titânia e zircônia, além dos sítios levemente básicos que favorecem a reação de isomerização da glicose, também apresentam características ácidas que leva à formação de HMF, através da desidratação tanto da glicose como da frutose (WATANABE et al., 2005c).

1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver catalisadores de titânia, zircônia e mistos destes dois óxidos, visando o estudo e a otimização das propriedades catalíticas para a reação de isomerização da glicose para frutose. Além disso, foi feito um estudo da influência de parâmetros reacionais, como tempo e temperatura, na conversão da glicose para frutose e a modelagem matemática da cinética das reações catalíticas.

Os objetivos específicos foram:

- Preparar catalisadores puros de TiO_2 e ZrO_2 e mistos em proporções de 25%, 50% e 75% em massa, entre os óxidos;
- Caracterizar os catalisadores por fisissorção de nitrogênio, Difração de raios X (DRX) e dessorção a temperatura programada de CO_2 e NH_3 ;
- Obter dados experimentais das concentrações dos principais produtos da reação de glicose sobre os catalisadores para diferentes tempos e temperaturas de reação;
- Propor um modelo matemático da reação da glicose sobre os catalisadores e estimar os parâmetros ajustando o modelo aos dados experimentais e
- Avaliar a produção da frutose tanto no âmbito experimental, quanto através do modelo matemático.

O trabalho foi desenvolvido em parceria com o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), especialmente o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e o Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE).

1.2 Divisão do documento

O presente documento foi dividido em 6 capítulos. O capítulo 1, como apresentado, corresponde à contextualização e objetivos do trabalho. Logo, no capítulo 2 é abordada a revisão bibliográfica tanto das reações da glicose como da modelagem cinética. O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para desenvolver a parte experimental. Depois, no capítulo 4 são apresentados os resultados da parte experimental e no capítulo 5 são desenvolvidos os modelos matemáticos das reações usando os catalisadores. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugeridos trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica focou-se em dois temas principais, o primeiro relacionado com a parte experimental do trabalho, que envolve: o estudo das reações que poderiam acontecer no meio reacional, os catalisadores normalmente utilizados e suas características, além dos produtos obtidos comumente. O segundo tema é a parte referente à modelagem matemática de cinéticas de reação. Ali são discutidos o tipo de problema matemático a ser resolvido e os métodos matemáticos utilizados na solução desse problema.

2.1 Reações Químicas

A glicose (G) é representada em sua forma D-glicose na Figura 2.1a, ela é a unidade funcional da celulose e portanto o monossacarídeo mais abundante na natureza. No grupo dos monossacarídeos faz parte das hexoses, que são aqueles que tem seis carbonos com fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Além disso, está na categoria das aldoses, que são monossacarídeos que contém o grupo aldeído. Na mesma categoria das hexoses encontra-se a frutose (F), que se diferencia da glicose porque não contém o grupo aldeído, senão o grupo cetona no carbono dois. Por ter o grupo cetona é classificada como uma cetose. Ela é mostrada na forma D-frutose na Figura 2.1b.



Figura 2.1: Representação esquemática da D-glicose e D-frutose.

A seguir são detalhadas as principais reações que podem ter origem na glicose em condições similares às utilizadas no presente trabalho.

2.1.1 Reação de isomerização: formação de frutose

A glicose pode isomerizar e transformar-se em frutose. Os primeiros estudos dessa reação foram realizados por Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (1895) há mais de cem anos, quando por acaso descobriram-na em suas pesquisas sobre transformações de açúcares em soluções alcalinas. Essa transformação é aplicável a todos os açúcares.

A transformação de Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein (LdB-AvE) é comumente realizada em meio básico, mas ela pode ocorrer também em meio ácido e ainda em meio neutro (ANGYAL, 2001; MILJKOVIĆ, 2009). Atualmente é amplamente aceito que a transformação de LdB-AvE ocorre por meio da intervenção de um enolato (ion do 1,2-enediol), como proposto inicialmente por Wohl e Neuberg (1900 apud ANGYAL, 2001, p. 9). O intermediário enolato é gerado pela ruptura da ligação do hidrogênio do segundo carbono, que pode ser reintegrado em outra configuração ou a outro átomo de carbono (ANGYAL, 2001), esse mecanismo é representado na Figura 2.2.

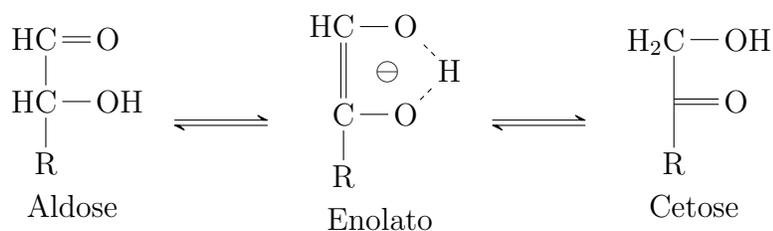


Figura 2.2: Mecanismo de reação da isomerização aldose-cetose de LdB-AvE. Imagem adaptada de Angyal (2001).

Além da transformação de LdB-AvE existe outro mecanismo pelo qual a isomerização da glicose a frutose é possível em meio ácido. Esse mecanismo foi menos explorado, mas nos últimos anos tem ganhado grande atenção (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2014; ORDOMSKY et al., 2013; OTOMO et al., 2014). Harris, D. W. e Feather (1975) foram os primeiros em sugerir a importância da transferência intramolecular de um hidreto na isomerização de aldoses a cetoses em meio ácido, especificamente da transferência do hidreto do carbono um ao carbono dois na reação cetose para aldose e do carbono dois ao carbono um na reação inversa, aldose para cetose. Estes autores sinalizaram que a função do catalisador ácido é protonar o átomo de oxigênio do grupo carbonilo dos açúcares para facilitar a transferência. Além disso indicaram que era provável que a isomerização ocorresse via uma forma acíclica dos açúcares.

Mais recentemente, Roman-Leshkov et al. (2010), para o caso específico da isomerização de glicose a frutose, afirmaram que usando catalisadores ácidos de Lewis, Sn-Beta, a isomerização ocorre através da transferência intramolecular de um hidreto, sendo provável que a acidez do centro metálico do catalisador permita a polarização do grupo carbonilo no carbono um e promova a transferência do hidreto do carbono dois ao carbono um. A Figura 2.3 mostra o esquema do mecanismo proposto por Roman-Leshkov et al. (2010).

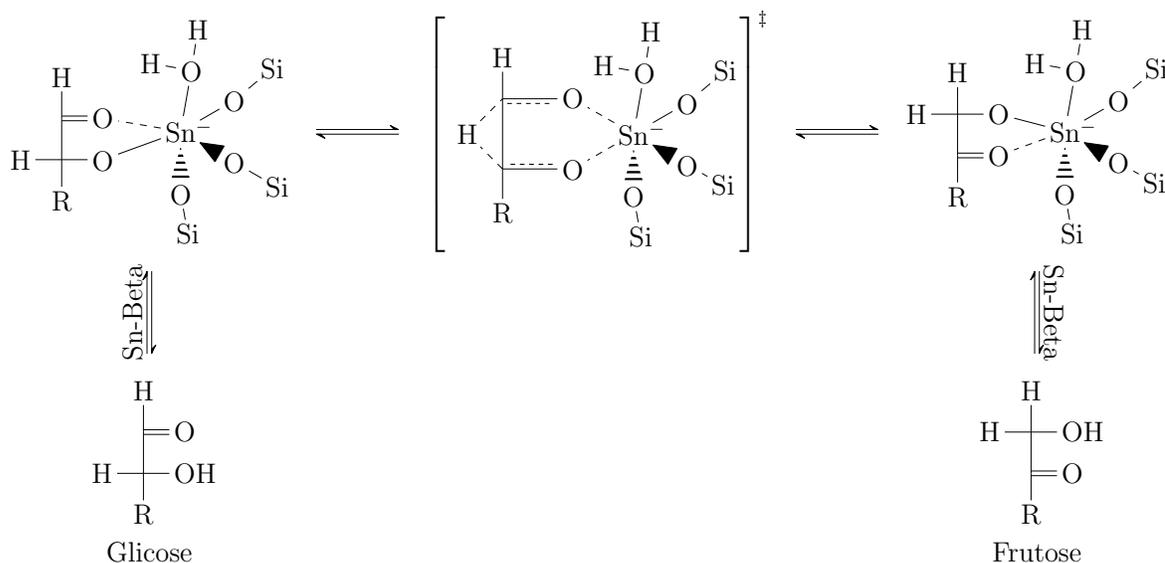


Figura 2.3: Mecanismo de isomerização por transferência de hidreto interno. Imagem adaptada de Roman-Leshkov et al. (2010).

2.1.2 Reações de epimerização: formação de manose e psicose

Um epímero é um composto que em relação a outro difere unicamente em um carbono quiral. No rearranjo de LdB-AvE, concomitantemente à reação aldose-cetose, por exemplo glicose a frutose, pode acontecer a reação de epimerização da aldose a seu epímero. No caso da glicose o epímero é a manose, que é outra aldose que difere da glicose na orientação do grupo hidroxila no carbono dois. Normalmente a velocidade de isomerização aldose-cetose é muito maior que a velocidade de epimerização (ANGYAL, 2001). A Figura 2.4 mostra o mecanismo das reações paralelas de isomerização aldose-cetose e epimerização na transformação de LdB-AvE.

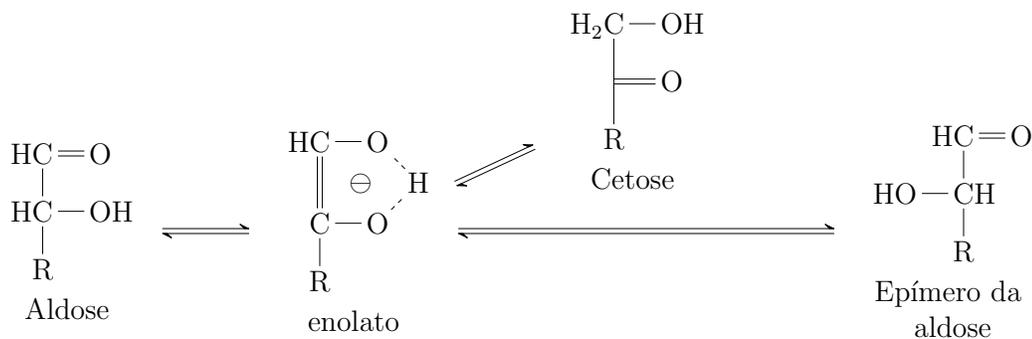


Figura 2.4: Mecanismo de epimerização na transformação de LdB-AvE. Imagem adaptada de Angyal (2001).

Embora a Figura 2.4 enfatize na reação partindo de uma aldose e por isso é ilustrado

o epímero da aldose, nada impede que a reação seja iniciada com uma cetose, levando à formação da aldose e também ao epímero da cetose (ANGYAL, 2001). No caso da frutose o epímero é a psicose.

Outro processo pelo qual acontece a epimerização de aldoses é com o uso de alguns cátions, tais como cálcio (II), estrôncio (II), lantânio (III) e neodímio (II); além do uso de ácido molibdênico, conhecida como reação de Bílik (PETRUŠ; PETRUŠOVÁ; HRICOVÍNIOVÁ, 2001). Um esquema desse mecanismo no caso da reação de Bílik é apresentado na Figura 2.5, no caso dos outros catalisadores o mecanismo é similar.

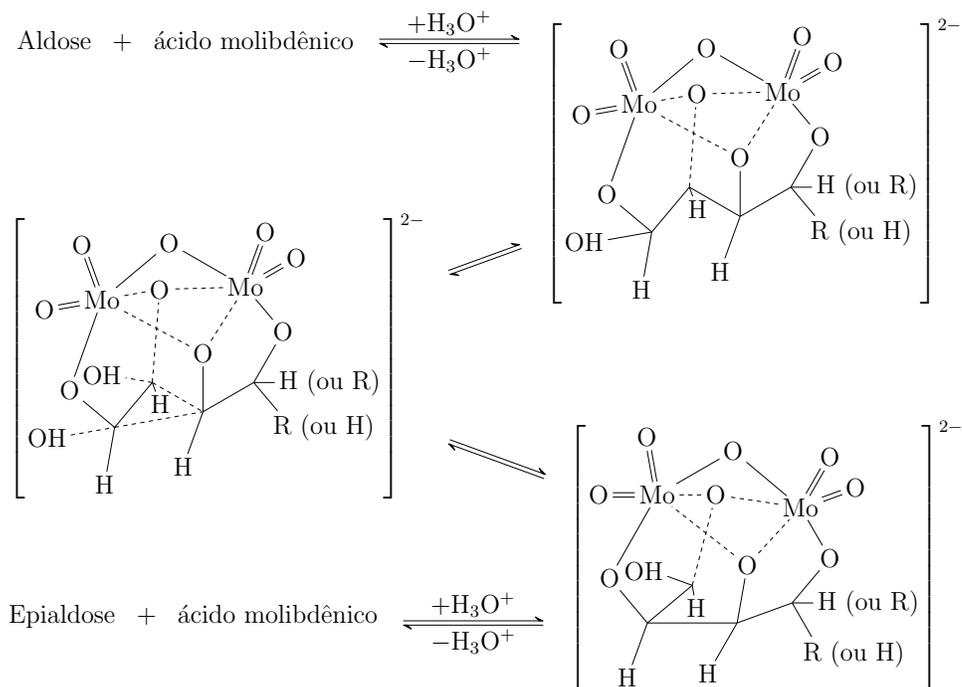


Figura 2.5: Mecanismo da reação de epimerização por complexo catalisador-aldose, caso do ácido molibdênico. Imagem adaptada de Petruš, Petrušová e Hricovíniová (2001).

O mecanismo pelo qual esses cátions catalisam a epimerização das aldoses é diferente do apresentado na transformação de LdB-AvE, que como foi dito ocorre pela intervenção de um enediol. Os catalisadores anteriormente mencionados procedem por meio da formação de um complexo, catalisador-aldose, que permite a mudança de posição dos carbonos no esqueleto da molécula. A formação do complexo catalisador-aldose debilita a ligação C2-C3 e favorece a ligação C1-C3. Essa conformação pode voltar à aldose original ou levar a formação do epímero da aldose quando a ligação C2-C3 é quebrada e formada a ligação C1-C3. Como resultado final, o carbono que se encontrava inicialmente na posição dois troca de posição com o carbono um. Uma importante característica destes tipos de catalisadores é que eles têm seletividade para o epímero, ou seja não geram cetoses.

2.1.3 Reações de reversão: formação de dissacarídeos e anidroglicosos

Em condições ácidas a glicose pode reverter formando polissacarídeos ou desidratar para anidroglicosos. Estudos dessas reações foram realizados por Pilath et al. (2010). O mecanismo para as reações de reversão envolvem a formação de um carbocátion intermediário no carbono C1 da glicose e posteriormente, o grupo hidroxilo de outra molécula de glicose pode se juntar ao carbocátion para formar um dissacarídeo. O carbocátion também pode sofrer encerramento interno do anel formando anidroglicosos. A Figura 2.6 mostra um esquema das reações de reversão da glicose e desidratação para anidroglicosos.

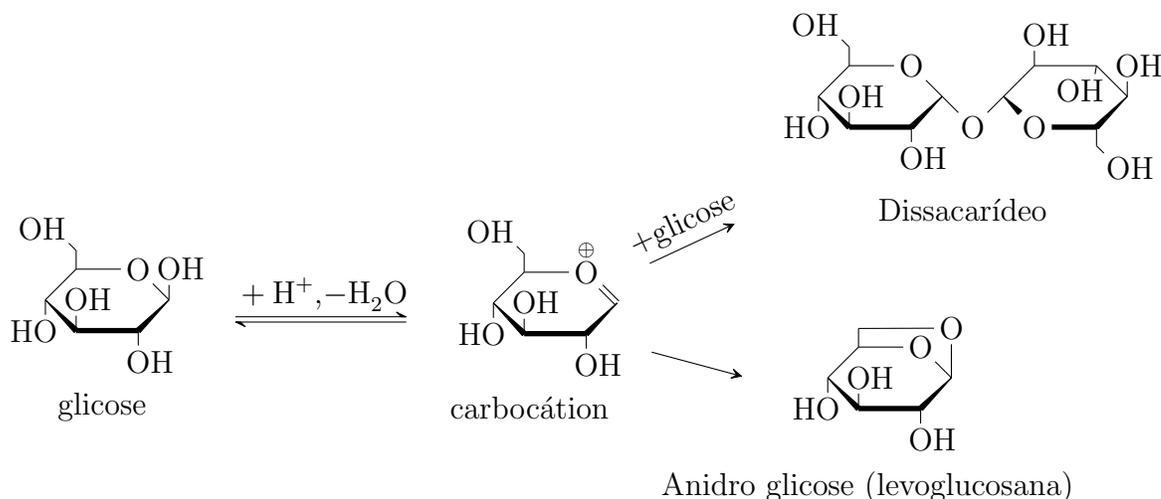


Figura 2.6: Reversão da glicose a polissacarídeos e desidratação da glicose a anidroglicose. Imagem adaptada de Pilath et al. (2010).

Pilath et al. (2010) encontraram que o uso de altas concentrações de glicose, 12%, favoreceu a reação de reversão para dissacarídeos. Por outro lado, quando usaram concentrações baixas, 1%, não foram formados dissacarídeos, mas sim levoglucosana. Os autores indicam que é possível que a reação de reversão seja de segunda ordem em relação à glicose dado que essa reação é bimolecular e portanto torna-se mais importante a maiores concentrações de glicose.

2.1.4 Reações de desidratação de hexoses: formação de HMF

Também em meio ácido pode acontecer a desidratação das hexoses. Por este processo é formado o HMF, quando a glicose ou frutose perdem três moléculas de água, Figura 2.7. Além do meio ácido a desidratação é favorecida por temperaturas elevadas.

Esta reação é considerada uma reação irreversível e ocorre mais rapidamente quando são usadas como matéria-prima as cetoses do que quando são usadas as aldoses. Portanto, a

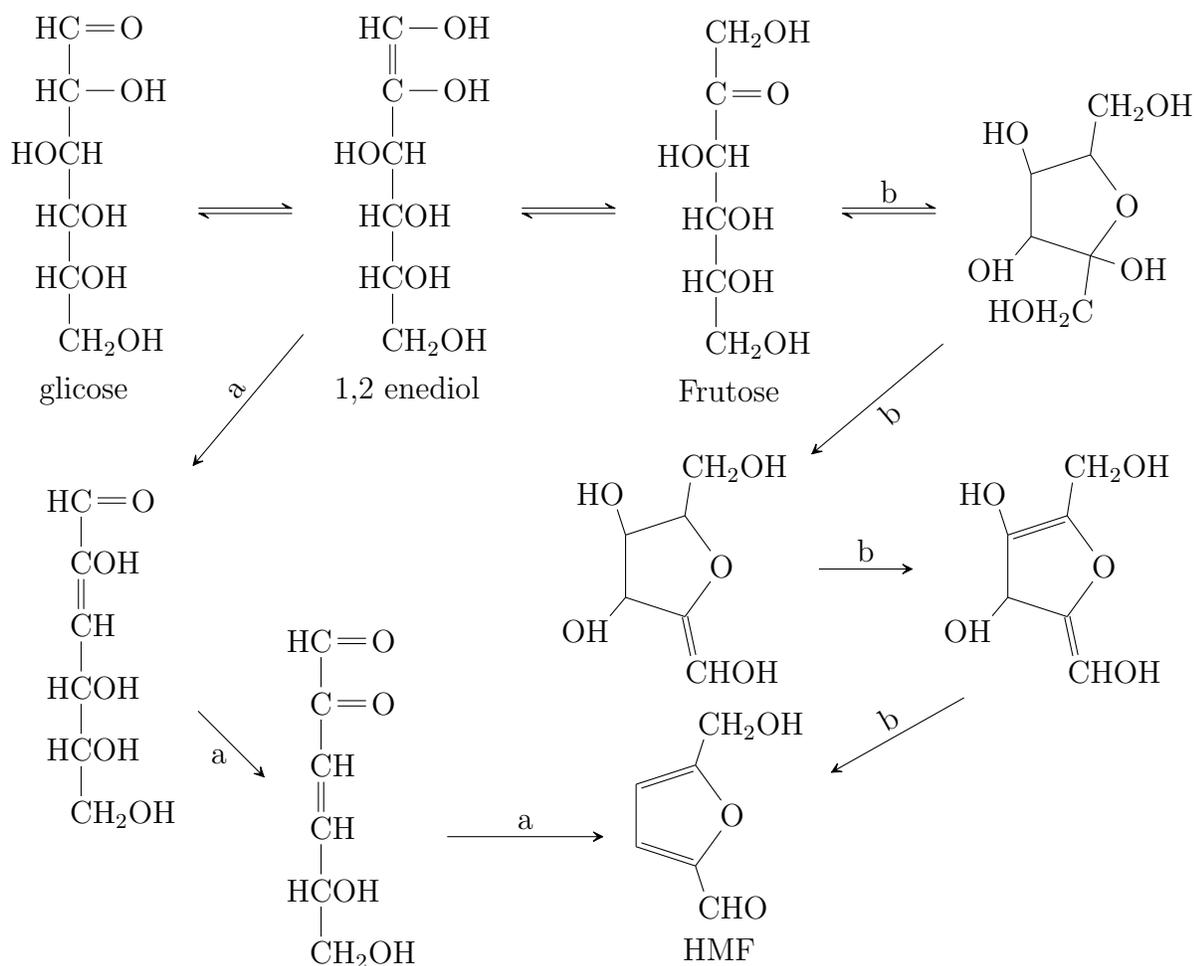


Figura 2.7: Formação de HMF a partir da frutose e glicose. Imagem adaptada de Kuster (1990).

formação de HMF é mais fácil a partir da frutose do que da glicose. Segundo Corma, Iborra e Veltty (2007) isso é devido a que uma etapa determinante na desidratação da glicose para HMF é a reação enolização da glicose e as reações de enolização de aldo-hexoses são geralmente lentas (ver Figura 2.7), devido a maior estabilidade em comparação com as ceto-hexoses.

Tem-se proposto dois mecanismos para explicar a desidratação das hexoses para HMF. O primeiro baseado em componentes acíclicos, Figura 2.7 caminho a, de acordo com Feather e Harris, J. F. (1973 apud KUSTER, 1990, p. 315) e o segundo baseado em componentes cíclicos como mostrado por Newth (1951 apud KUSTER, 1990, p. 315). Este último mecanismo é o representado pelo caminhos b na Figura 2.7 que envolve, além da enolização da glicose, uma série de intermediários cíclicos que só têm origem na frutose.

2.1.5 Reação de hidratação do HMF: formação de ácido levulínico e ácido fórmico

Simultaneamente com a reação de desidratação de hexoses para gerar HMF pode acontecer a reação de hidratação do HMF que leva à formação de ácido levulínico (ALV) e ácido fórmico (AFO). Segundo Horvat et al. (1985), a formação dos ácidos levulínico e fórmico é o resultado da adição de uma molécula de água à ligação C(4)=C(5) do anel furano, que gera uma série de intermediários que finalmente decompõem aos ácidos fórmico e levulínico. A Figura 2.8 mostra um esquema simplificado do mecanismo proposto por Horvat et al. (1985).

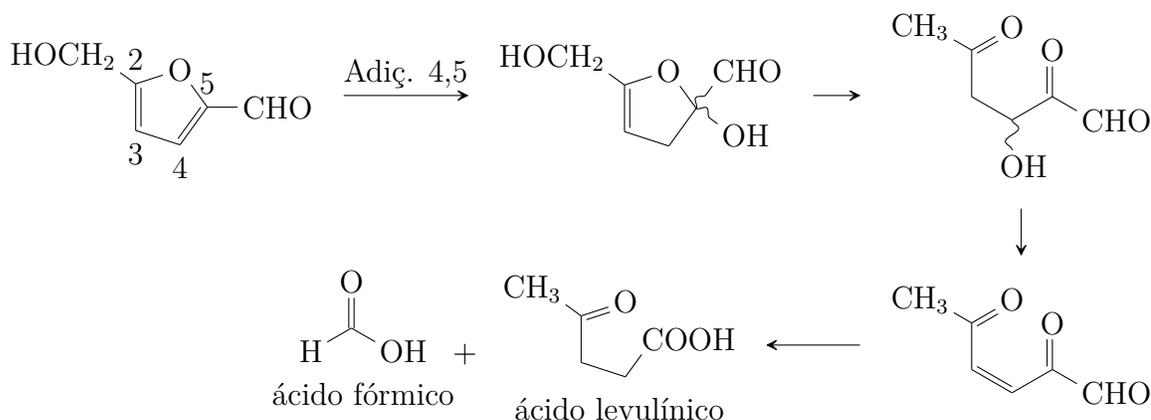


Figura 2.8: Esquema do mecanismo de reidratação do HMF. Imagem adaptada de Horvat et al. (1985, p. 2114).

Segundo a estequiometria da reação da Figura 2.8 o ácido levulínico é gerado na mesma quantidade molar que o ácido fórmico. No trabalho de Peng et al. (2010) este comportamento é seguido e citam que nas condições de reação¹ a reatividade desses ácidos é baixa. Mas, autores como Lourvanij e Rorrer (1993) e Asghari e Yoshida (2007) encontraram quantidades molares diferentes de ácido fórmico e ácido levulínico na solução final.

2.1.6 Reações de degradação: formação de huminas

Além das reações de formação de ácido levulínico e fórmico podem ocorrer reações de polimerização que geram grandes quantidades de huminas (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007). Segundo Asghari e Yoshida (2007) a formação das huminas pode-se dar tanto pela decomposição da frutose quanto do HMF, mas não através dos ácidos levulínico e fórmico que embora mostraram ter atividade não produziram huminas. Segundo Horvat et al. (1985) a formação de huminas a partir HMF é via adição de água à ligação C(2)=C(3) do anel furano que

¹Temperatura de 150 – 200°C, solução ácida 0.05 -1 M.

leva a formação de um intermediário que posteriormente polimeriza. A Figura 2.9 mostra o esquema proposto por Horvat et al. (1985).

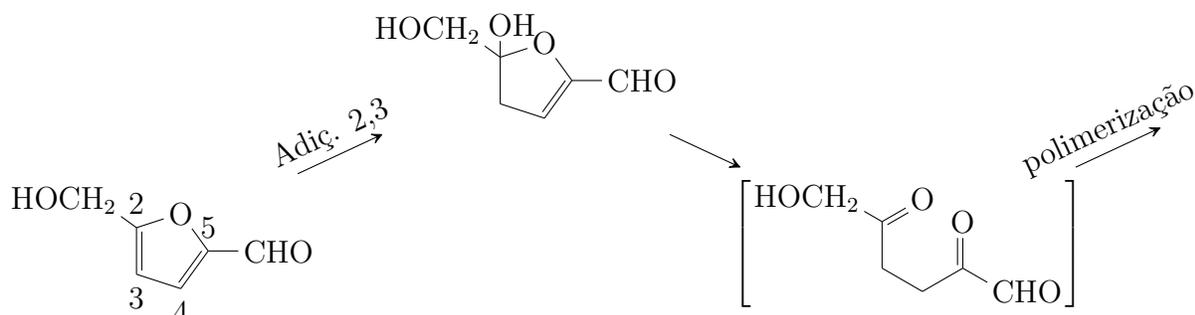


Figura 2.9: Esquema do mecanismo de formação de huminas a partir do HMF. Imagem adaptada de Horvat et al. (1985, p. 2114).

2.1.7 Reação retro-aldol: formação de ácido láctico

Em condições básicas e altas temperaturas (maior a 373 K) é favorecida a formação de enedios que gera instabilidade na estrutura das hexoses possibilitando sua degradação. Segundo Sasaki et al. (2002) no caso da glicose a reação retro-aldol leva a formação do glicolaldeído (GLA) e eritrose e no caso da frutose leva a formação de gliceraldeído (GRA) e diidroxiacetona. A Figura 2.10 mostra as reações retro-aldol para a glicose e frutose.

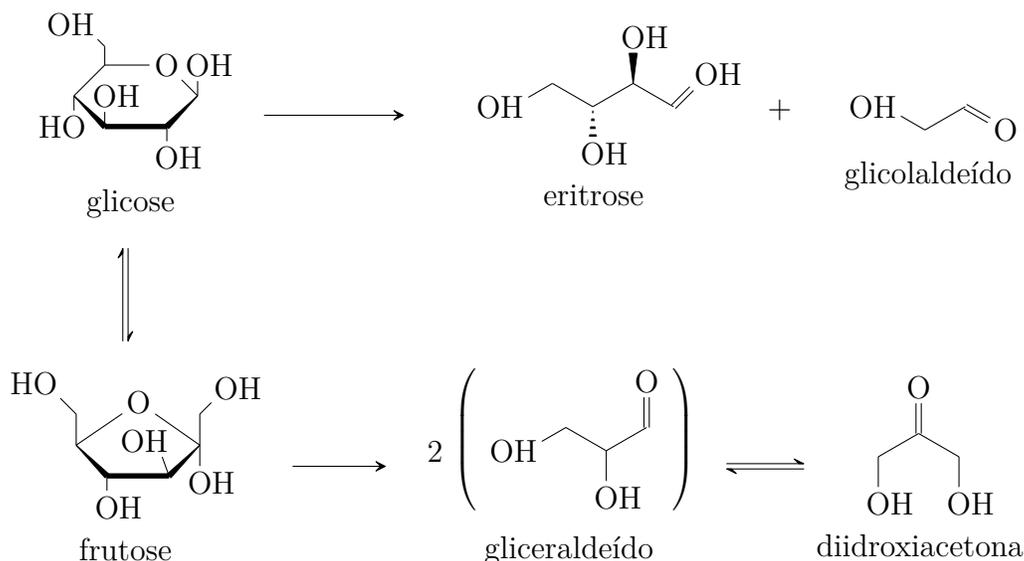


Figura 2.10: Esquema da degradação da glicose por condensação retro-aldol. Imagem adaptada de Sasaki et al. (2002); Kabyemela et al. (1999).

A maior parte da literatura concorda em que a formação de ácido láctico a partir da glicose ocorre via formação inicial de gliceraldeído e diidroxiacetona. Já o processo pelo qual estes

convertem em ácido láctico ainda não é claro. Inicialmente, a formação de ácido láctico foi atribuída unicamente à presença de meio básico (GIBBS, 1950). Já Yun Yang e Montgomery (1996) elucidaram que além do meio alcalino, o uso de cátions divalentes favorece a formação de ácido láctico. Recentemente, Esposito e Antonietti (2013) propuseram um mecanismo de reação mediante o qual o piruvaldeído, formado da dihidroxiacetona ou gliceraldeído, pode-se converter em ácido láctico usando cátions divalentes em meio alcalino (Figura 2.11).

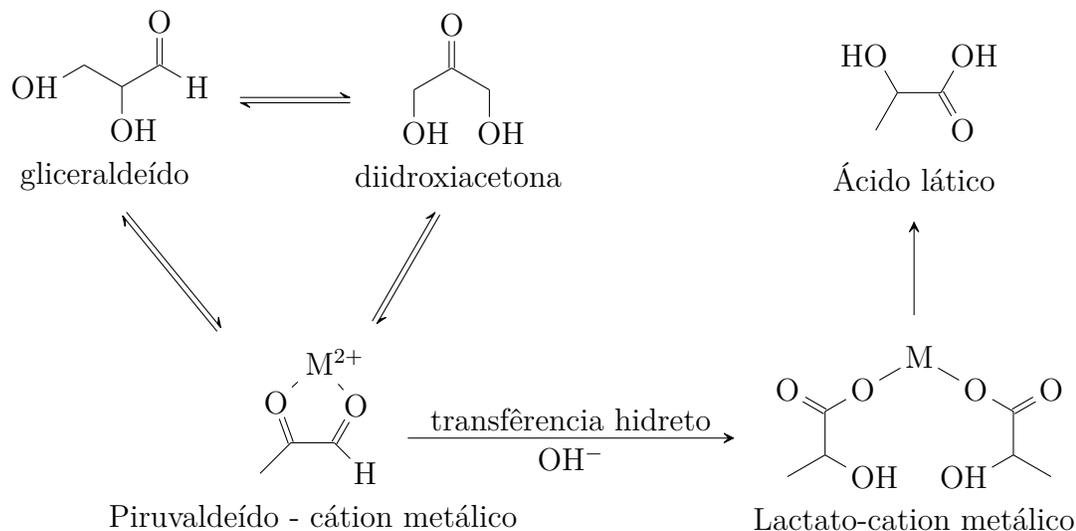


Figura 2.11: Formação de ácido láctico via intervenção de cations divalentes. Imagem adaptada de Esposito e Antonietti (2013).

Por outro lado, diversos estudos afirmam que a transformação dos intermediários dihidroxiacetona e gliceraldeído é possível usando catalisadores ácidos, tanto homogêneos (RASRENDRA et al., 2011; XU et al., 2013) como heterogêneos (DE CLIPPEL et al., 2012; WEST et al., 2010). No trabalho de Rasrendra et al. (2011), os catalisadores ácido de Brønsted HCl e H₂SO₄ geraram ácido láctico, mas com baixo rendimento. No entanto no mesmo trabalho, o uso de AlCl₃ mostrou altos rendimentos. Este último catalisador é identificado com características ácido de Lewis, ainda em meio aquoso (FRINGUELLI; PIZZO; VACCARO, 2001). De Clippel et al. (2012) propuseram um esquema de reação no qual catalisadores ácido de Lewis favorecem a formação de ácido láctico desde piruvaldeído, enquanto catalisadores ácido de Brønsted favorecem a formação de 1,1-dihidroxiacetona (Figura 2.12).

Além do dito anteriormente, Chambon et al. (2011) mostrou que catalisadores heterogêneos com propriedades ácido de Lewis e Brønsted favoreceram a formação de ácido láctico a partir da celulose, destacando o papel dos sítios ácidos de Lewis na formação do ácido de láctico a partir da glicose.

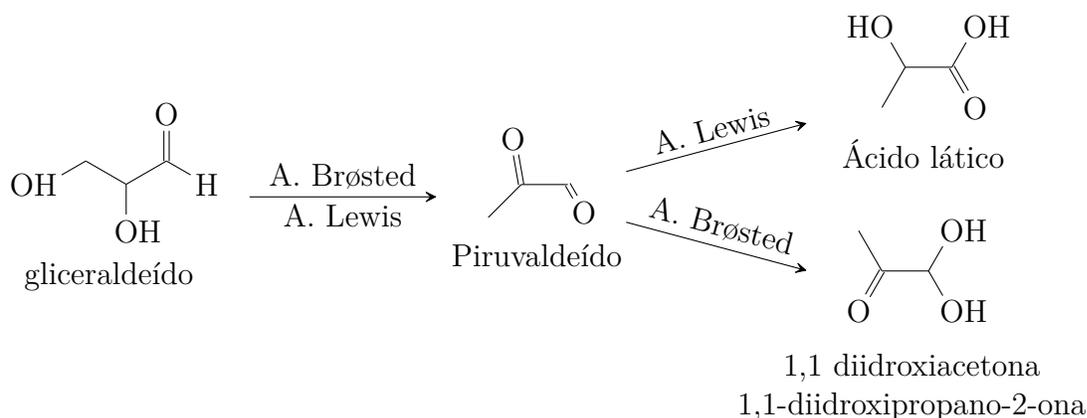


Figura 2.12: Formação de ácido láctico usando ácido de Lewis. Imagem adaptada de (DE CLIPPEL et al., 2012).

2.2 Produtos das reações

Além dos produtos mencionados na seção anterior, existem outras reações que acontecem em menores proporções e que favorecem a formação de subprodutos. Por exemplo, Yun Yang e Montgomery (1996) identificaram mais de cinquenta compostos na reação de glicose em solução de hidróxido de sódio. Os produtos mais representativos foram: ácido láctico, ácido fórmico, ácido butanoico, ácido acético, ácido propanoico e ácido etanoico.

Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo dos produtos identificados por vários autores quando reações de glicose ou frutose foram realizadas em meio ácido ou básico.

Tabela 2.1: Produtos da reação de glicose com catalisadores ácidos ou básicos

Produto	Referencia
HMF	Lourvanij e Rorrer (1993), Sasaki et al. (2002), Watanabe et al. (2005c), Asghari e Yoshida (2007), Takagaki et al. (2009), Holm, Saravanamurugan e Taarning (2010)
Ácido levulínico	Lourvanij e Rorrer (1993), Timokhin, Baransky e Eliseeva (1999), Asghari e Yoshida (2007)
Ácido fórmico	Lourvanij e Rorrer (1993), Yun Yang e Montgomery (1996), Timokhin, Baransky e Eliseeva (1999), Asghari e Yoshida (2007)
Ácido láctico	Gibbs (1950), Yun Yang e Montgomery (1996), Holm, Saravanamurugan e Taarning (2010)

Tabela 2.1: Produtos da reação de glicose com catalisadores ácidos ou básicos

Produto	Referencia
Levoglicosana	Sasaki et al. (2002), Watanabe et al. (2005c), Takagaki et al. (2009), Pilath et al. (2010)
Manose	Rendleman e Hodge (1979), Angyal (1997), Lima et al. (2008)
Psicose	Moreau et al. (2000), Lecomte, Finiels e Moreau (2002)
Furfural	Watanabe et al. (2005c), Asghari e Yoshida (2007)
Dissacarídeos	Pilath et al. (2010)
Huminas	Timokhin, Baransky e Eliseeva (1999), Asghari e Yoshida (2007)
diidroxiacetona	Kabyemela et al. (1999), Sasaki et al. (2002)
Gliceraldeído	Kabyemela et al. (1999), Sasaki et al. (2002)
Glicol aldeído	Kabyemela et al. (1999), Sasaki et al. (2002)
Eritrose	Kabyemela et al. (1999), Sasaki et al. (2002)
Ácido pirúvico	Asghari e Yoshida (2007)
Ácido acético	Yun Yang e Montgomery (1996), Asghari e Yoshida (2007)
Ácido málico	Asghari e Yoshida (2007)
Ácido butanoico	Yun Yang e Montgomery (1996)
Ácido propanoico	Yun Yang e Montgomery (1996)
Ácido etanoico	Yun Yang e Montgomery (1996)

2.3 Catalisadores

Inicialmente, após o descobrimento da reação de isomerização de glicose a frutose por Lobry De Bruyn e Alberda Van Ekenstein (1895), a maior parte das pesquisas estiveram focadas no uso de catalisadores básicos homogêneos como Ca(OH)_2 e NaOH . Em grande parte dos casos, o uso de catalisadores homogêneos apresentaram as desvantagens de produzir alta quantidades de subprodutos, dando como resultado final baixo rendimento a frutose. Contudo, algumas patentes mostraram rendimentos para frutose relativamente altos quando foram utilizados íons boratos ou aluminatos (BARKER; SOMERS; HATT, 1975; HAACK et al., 1966).

No mesmo período os trabalhos usando catalisadores homogêneos ácidos encontram-se em menor proporção na literatura. Ohno e Ward (1961) detectaram presença de frutose em estudos da epimerização de glicose a manose usando ácido sulfúrico. Posteriormente, Harris, D. W. e Feather (1975) analisaram o possível mecanismo pelo qual a glicose isomeriza a frutose em meio ácido.

Recentemente, Choudhary et al. (2013) estudaram o efeito das sais CrCl_3 e AlCl_3 em meio aquoso na reação de isomerização. Os resultados mostraram que o mecanismo de transformação usando estes catalisadores é similar ao proposto por Roman-Leshkov et al. (2010) de migração intramolecular de hidreto usando catalisadores ácido de Lewis (Zeólita contendo estanho). Além disso, destacaram a relação de bifuncionalidade ácido de Lewis/ácido de Brønsted na reação de isomerização em meio aquoso.

2.3.1 Catalisadores heterogêneos com características básicas

No caso dos catalisadores básicos heterogêneos estão os trabalhos de Rendleman e Hodge (1979) que estudaram o uso de resinas de intercâmbio aniônico e obtiveram um rendimento em frutose de 62%, em condições de reação de 297 K por 24 h. Rendimentos superiores foram conseguidos diminuindo a temperatura de reação, mas foi incrementado o tempo requerido para atingi-los. Além deste, também encontra-se o estudo de Moreau et al. (2000) que analisaram dois tipos de catalisadores básicos, zeólitas catiônicas e hidrotalcitas. A reações foram feitas a temperatura de 368 K, obtendo um rendimento máximo de frutose do 25%.

Lecomte, Finiels e Moreau (2002), continuando o trabalho de Moreau et al. (2000), estudaram a reação sobre hidrotalcitas aniônicas modificadas. A reação foi feita a temperatura de 363 K e tempo máximo de reação de 2 h. A conversão máxima de glicose foi de 35%, com rendimento a frutose do 25% e 5% de manose e psicose.

Outro estudo usando catalisadores heterogêneos básicos é o de Lima et al. (2008), que analisaram a isomerização de glicose a 373 K em presença de vários metassilicatos com características básicas. O estudo teve como objetivo avaliar diferentes catalisadores para um mesmo tempo de reação, 2 h. O melhor resultado em termos de rendimento a frutose foi de 39% com o catalisador silicato de titânio.

A partir do ano 2012 tem-se incrementado os relatos de uso de catalisadores heterogêneos básicos. Souza et al. (2012) testaram vários sólidos híbridos com características básicas ([CTA]Si-MCM-48, [CTA]Si-MCM-50 e [CTA]Si-MCM-41)². A temperatura de reação foi

²MCM: Nome dado a uma família de peneiras moleculares sintetizadas inicialmente pela companhia Mobil. CTA: Cátion de cetiltrimetilamonio.

de 373 K. O melhor desempenho foi para o catalisador [CTA]Si-MCM-48. Atingido um rendimento a frutose de 17.5%, com conversão de glicose do 22%.

Já de Yu et al. (2012) avaliaram as características básicas de hidrotalcitas de Al-Mg em meio orgânico (Dimetilformamida, DMF) e encontraram que sítios levemente básicos favorecem a reação de isomerização, enquanto os sítios fortes favorecem as reações laterais. O máximo rendimento reportado foi de 35% em reação a 353 K e 3 h, com conversão de glicose de 50%.

Recentemente Son, Nishimura e Ebitani (2014) relataram o uso de carbonato de zircônio, obtiveram um rendimento em frutose de 34%, conversão de glicose de 45% em reação a 393 K e 20 min.

2.3.2 Catalisadores heterogêneos com características ácidas

Lourvanij e Rorrer (1993) usaram uma zeólita Y com íons de sódio para analisar as reações de glicose em água. As reações foram feitas a temperaturas de 383, 393, 403 ou 433 K. A concentração da solução inicial de glicose foi do 12% p/p. O melhor resultado em termos de rendimento a frutose foram de 50% em reação de 433 K e 3 h. Para temperaturas inferiores o rendimento a frutose não passou de 30%.

No estudo de Moliner, Roman-Leshkov e Davis (2010) foi investigada a reação de isomerização de glicose sobre zeólitas de vários tamanhos de poros contendo estanho e titânio. Esses catalisadores podem atuar como sólidos ácidos em meio aquoso. As zeólitas com maior tamanho de poro, 8 nm, mostraram maior atividade e entre elas a zeólita de estanho mostrou melhor desempenho, atingindo um rendimento a frutose de 32%, manose de 9% e conversão de glicose de 45%, quando a reação foi feita a 383 K durante 30 min.

Igualmente Lew, Rajabbeigi e Tsapatsis (2012) usaram zeólitas contendo estanho em condições similares ao trabalho de Moliner, Roman-Leshkov e Davis e encontraram que após 3,5 h e temperatura de 363 K o rendimento a frutose foi de 34%, manose de 17% e conversão de glicose de 65%.

2.3.3 Catalisadores com características mistas

Grande parte da literatura recente está focada no aproveitamento das bifuncionalidade de alguns catalisadores, pois para além de isomerizar a glicose para frutose, concomitantemente desidratar a frutose para HMF. Nesta categoria encontram-se tanto os catalisadores com características básicas e ácidas como os catalisadores com características ácido de Lewis e ácido de Brønsted. Este último tipo de catalisador têm ganhado grande atenção nos últimos

anos. Como por exemplo: Hu et al. (2014), Jiménez-Morales et al. (2014), Otomo et al. (2014) e Ordonsky et al. (2013).

No caso dos catalisadores ácido-básicos estão os trabalhos de Watanabe et al. (2005a,b,c) que estudaram três catalisadores, óxido de titânio (TiO_2) na fase anatásio e rutilo e óxido de zircônio (ZrO_2). As reações foram em água sob pressão de 2.5MPa, temperatura de 473 K e tempos de reação de 1 a 5 min. Os resultados mostraram que a fase rutilo do óxido de titânio não apresentou atividade catalítica. Por outro lado, a fase anatásio foi considerado um catalisador com características mistas, com sítios tanto ácidos como básicos que catalisaram tanto a reação de isomerização como a reação de desidratação, favorecendo a formação do HMF. O óxido de zircônio foi considerado um catalisador básico, dado que inibiu a reação de desidratação e favoreceu a reação de isomerização. O estudo teve o objetivo de analisar as reações da glicose em geral, mas dos resultados apresentados o maior rendimento a frutose foi do 15%, quando foi usado como catalisador o óxido de zircônio.

2.4 Modelagem matemática do mecanismo de reação

As reações heterogêneas podem ser analisadas considerando que envolvem as seguintes sete etapas esquematizadas na Figura 2.13 (FROMENT; BISCHOFF, 1979):

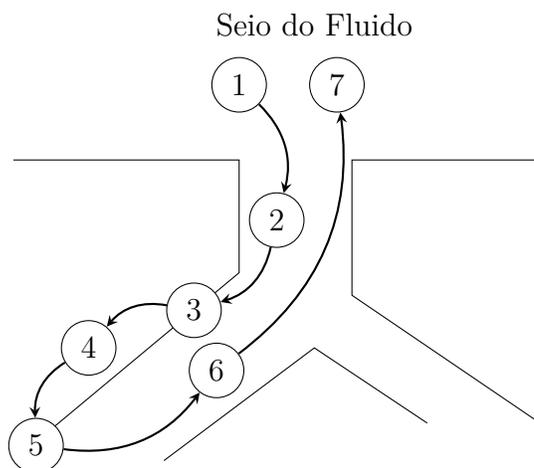


Figura 2.13: Passos envolvidos na reação sobre um catalisador sólido. Imagem adaptada de Froment e Bischoff (1979).

1. Transporte dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador;
2. Transporte dos reagentes nos poros do catalisador;
3. Adsorção dos reagentes sobre os sítios catalíticos;
4. Reação química entre os átomos adsorvidos ou moléculas;

5. Dessorção dos produtos;
6. Transporte dos produtos nos poros do catalisador até a superfície e
7. Transporte dos produtos desde a superfície do catalisador até o seio do fluido.

Geralmente para a determinação da cinética intrínseca do catalisador as condições dos testes experimentais devem garantir a ausência dos efeitos de transferência de massa, transferência de calor e quantidade de movimento. Igualmente, são feitas algumas considerações para estabelecer um modelo do mecanismo de reação:

1. As reações consideradas são etapas elementares;
2. As etapas de adsorção e dessorção encontram-se em equilíbrio, de tal forma que a etapa limitante são as reações sobre o catalisador;
3. Existe homogeneidade dos sítios ativos e
4. A interação entre os adsorvatos não é significativa.

Para cada etapa do mecanismo reacional considerado é possível estabelecer uma taxa de reação. Segundo Boudart (1968) nessa definição consideram-se válidos os seguintes enunciados:

1. A função da taxa a uma temperatura constante é geralmente decrescente como uma função monotônica do tempo;
2. A taxa de uma reação irreversível pode ser expressa genericamente como o produto entre uma constante da taxa e uma função das concentrações das espécies $r = k \times f(\eta_i)$;
3. A constante da taxa dependente da temperatura segundo proposto por Arrhenius;
4. A função $f(\eta_i)$ é independente da temperatura e
5. A taxa de uma reação reversível pode ser definida como a diferença entre duas taxas.

Os reatores em batelada trabalham em regime transiente, portanto o modelo matemático pode ser expresso segundo um sistema de equações diferenciais baseado nos balanços de massa para cada um dos componentes do sistema:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = f(\boldsymbol{\eta}, \theta) \quad (1)$$

mais um conjunto de restrições em termos das condições iniciais e dos parâmetros:

$$R(\boldsymbol{\eta}^0, \theta) = 0 \quad (2)$$

Existem duas metodologias para trabalhar com dados cinéticos, o método diferencial e o método integral. No caso diferencial os dados experimentais são derivados numericamente para obter os valores de taxa de reação e estas posteriormente são ajustadas as expressões das taxas.

No outro caso, as equações diferenciais são integradas, analítica ou numericamente, para realizar o posterior ajuste dos parâmetros. A estimativa dos parâmetros se resume em encontrar um conjunto de parâmetros, de modo que uma função escalar baseada na diferença entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo seja minimizada. Em termos de um problema de otimização a estimativa de parâmetros é expressa como:

$$\begin{aligned} &\text{minimizar } m(\theta) \\ &\text{sujeito a : } \frac{d\boldsymbol{\eta}}{dt} = f(\boldsymbol{\eta}, \theta) \\ &\quad \quad \quad 0 = R(\boldsymbol{\eta}^0, \theta) \end{aligned} \quad (3)$$

A função objetivo $m(\theta)$ pode ser expressa segundo vários enfoques, como são: a minimização do quadrados dos erros ponderados; minimização dos erros, quando as covariâncias são consideradas iguais; máxima verossimilhança; soma dos módulos dos erros ou o maior dos módulos dos erros.

2.5 Solução do modelo matemático

O problema de estimação de parâmetros de sistemas que envolvem equações diferenciais ordinárias tem sido tratado por vários autores (ČIŽŇNAR et al., 2009; TJOA; BIEGLER, 1991). Na solução deste tipo de equações apresentam-se dois enfoques: o sequencial ou aninhado e o simultâneo.

2.5.1 Enfoque sequencial ou aninhado

No enfoque sequencial ou aninhado, esquematizado na Figura 2.14, o sistema de equações diferenciais é resolvido independentemente da função objetivo. Para isso, em um laço externo a função objetivo é minimizada usando algum método de minimização sem restrições, já no laço interno o sistema de equações é integrado numericamente usando os métodos comuns.

Esse enfoque foi utilizado por Lourvanij e Rorrer (1997) para solucionar o modelo de



Figura 2.14: Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado.

desidratação de glicose a ácidos orgânicos em peneiras moleculares, usando Runge-Kutta de quarta ordem (RK4) para integrar o sistema de equações diferenciais ordinárias (SEDO) e o método de Marquardt para minimizar a função objetivo.

2.5.1.1 Método de Runge-Kutta de 4ª ordem para solução de equações diferenciais ordinárias

Considere-se o sistema de equações diferenciais ordinárias com valores iniciais da forma mostrada na Equação (4).

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_i}{dt} &= f_i(t, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\theta}) & i = 1, \dots, n_v \\ \boldsymbol{\eta}(0) &= \boldsymbol{\eta}_0 \end{aligned} \quad (4)$$

Sendo $\boldsymbol{\eta}$ um vetor de n_v variáveis dependentes, t a variável independente, $\boldsymbol{\theta}$ um vetor de

parâmetros de tamanho np e $\boldsymbol{\eta}_0$ a condição inicial.

Dividindo a variável independente, neste caso o tempo t , em nt intervalos e por tanto definindo o valor do incremento entre um ponto j e o seguinte $j + 1$, Δt . A função de Runge-Kutta de 4 ordem para encontrar o valor da variável η_i no ponto $j + 1$ é dada pela Equação (5).

$$\eta_i^{j+1} = \eta_i^j + \frac{1}{6} (s_{i,1} + 2 \cdot s_{i,2} + 2 \cdot s_{i,3} + s_{i,4}) \Delta t \quad (5)$$

Os quatro coeficientes de Runge-Kutta para cada variável i são definidos segundo as Equações (6) até (9).

$$s_{1,i} = f_i(t, \boldsymbol{\eta}^j, \boldsymbol{\theta}) \quad (6)$$

$$s_{2,i} = f_i\left(t^j + \frac{1}{2}\Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_1, \boldsymbol{\theta}\right) \quad (7)$$

$$s_{3,i} = f_i\left(t^j + \frac{1}{2}\Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_2, \boldsymbol{\theta}\right) \quad (8)$$

$$s_{4,i} = f_i(t^j + \Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \Delta t \cdot \mathbf{s}_3, \boldsymbol{\theta}) \quad (9)$$

Sendo

$$\mathbf{s}_1 = [s_{1,1}, s_{2,1}, \dots, s_{nv,1}]$$

$$\mathbf{s}_2 = [s_{1,2}, s_{2,2}, \dots, s_{nv,2}]$$

$$\mathbf{s}_3 = [s_{1,3}, s_{2,3}, \dots, s_{nv,3}]$$

$$\mathbf{s}_4 = [s_{1,4}, s_{2,4}, \dots, s_{nv,4}]$$

2.5.1.2 Métodos para minimização de funções não lineares

Os métodos para a minimização de uma função em mínimos quadrados geralmente constam do seguinte esquema:

1. Definir um conjunto de parâmetros iniciais, $\boldsymbol{\theta}_0$;
2. Determinar a direção de avanço;
3. Determinar a magnitude do avanço e o novo valor de $\boldsymbol{\theta}$ na direção determinada no passo anterior e
4. Verificar o(s) critério(s) de convergência. Se este é satisfeito, é considerado que o valor de $\boldsymbol{\theta}$ é suficientemente correto. Senão, volta-se ao passo 2.

Alguns algoritmos utilizados para resolver este tipo de problema são o método de Gauss-Newton e o Método de Levenberg-Marquardt. Uma descrição detalhada dos métodos é dada em Sun e Yuan (2006).

MATLAB O laboratório de Matrizes, MATLAB, é uma linguagem de alta performance para computação numérica, visualização e programação desenvolvida por MathWorks.

ODE45 é uma função do MATLAB que implementa um algoritmo tipo Runge-Kutta, esta função é utilizada para resolver equações diferenciais ordinárias. Outras funções de MATLAB para este tipo de problema são ODE23, ODE113, ODE15S, ODE23S. A maior parte dos problemas podem ser resolvidos usando a função ODE45 (MATHWORKS, 2013a).

LSQNONLIN é uma função do MATLAB que implementa o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a resolução de problemas de mínimos quadrados não lineares (MATHWORKS, 2013b).

2.5.2 Enfoque simultâneo

No enfoque simultâneo o sistema de equações diferenciais é discretizado, obtendo assim um conjunto de equações algébricas que são introduzidas ao problema de otimização como restrições. A minimização da função objetivo pode ser realizada usando os métodos convencionais de programação não linear com restrições. Além desses, tem sido propostos métodos de otimização para esse tipo de problemas que aproveitam a característica quadrática da função objetivo (TJOA; BIEGLER, 1991) ou métodos que procuram o mínimo global (ČIŽNIAR et al., 2009). Para a discretização do sistema de equações diferenciais ordinárias geralmente são usados: o método de colocação ortogonal sobre elementos finitos, o método de diferenças finitas ou ainda métodos baseados em Runge-Kutta.

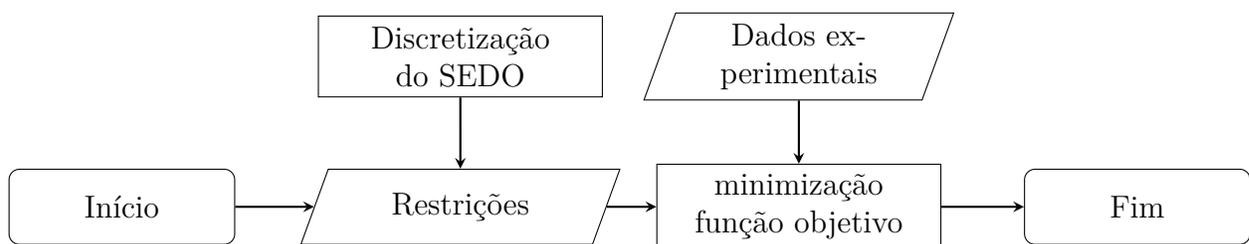


Figura 2.15: Esquema de solução pelo enfoque simultâneo.

2.5.2.1 Discretização usando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem

Para discretizar usando o método de RK4 é necessário definir o conjunto de coeficientes em cada ponto j , dessa forma os vetores dos coeficientes são dados segundo as Equações (10)

até (17).

$$s_{1,i}^j = f_i(t, \boldsymbol{\eta}^j, \boldsymbol{\theta}) \quad (10)$$

$$s_{2,i}^j = f_i\left(t^j + \frac{1}{2}\Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_1^j, \boldsymbol{\theta}\right) \quad (11)$$

$$s_{3,i}^j = f_i\left(t^j + \frac{1}{2}\Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_2^j, \boldsymbol{\theta}\right) \quad (12)$$

$$s_{4,i}^j = f_i\left(t^j + \Delta t, \boldsymbol{\eta}^j + \Delta t \cdot \mathbf{s}_3^j, \boldsymbol{\theta}\right) \quad (13)$$

$$\mathbf{s}_1^j = [s_{1,1}^j, s_{2,1}^j, \dots, s_{nv,1}^j] \quad (14)$$

$$\mathbf{s}_2^j = [s_{1,2}^j, s_{2,2}^j, \dots, s_{nv,2}^j] \quad (15)$$

$$\mathbf{s}_3^j = [s_{1,3}^j, s_{2,3}^j, \dots, s_{nv,3}^j] \quad (16)$$

$$\mathbf{s}_4^j = [s_{1,4}^j, k_{2,4}^j, \dots, s_{nv,4}^j] \quad (17)$$

Com ajuda de duas variáveis auxiliares \mathbf{z}^j e \mathbf{r}^j , definidas como mostrado nas Equações (18) e (19), as equações dos coeficientes de RK4 podem escrever-se de maneira simplificada da forma mostrada na Equação (20).

$$\mathbf{z}^j = \left[\boldsymbol{\eta}^j, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_1^j, \boldsymbol{\eta}^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot \mathbf{s}_2^j, \boldsymbol{\eta}^j + \Delta t \cdot \mathbf{s}_3^j \right] \quad (18)$$

$$\mathbf{r}^j = \left[t^j, t^j + \frac{1}{2}\Delta t, t^j + \frac{1}{2}\Delta t, t^j + \Delta t \right] \quad (19)$$

$$s_{i,l}^j = f_i(r_l^j, \mathbf{z}_l^j, \boldsymbol{\theta}) \quad (20)$$

$$\text{Superescrito } j = 1, 2, \dots, nt - 1$$

$$\text{Subscrito } i = 1, 2, \dots, nv$$

$$\text{Subscrito } l = 1, 2, 3, 4$$

Os valores das variáveis do vetor $\boldsymbol{\eta}$ no ponto $j + 1$ são definidos em termos dos valores das variáveis do vetor $\boldsymbol{\eta}$ no ponto j , dos coeficientes de RK4 e do incremento Δt segundo a Equação (21).

$$\begin{aligned} \eta_i^{j+1} &= \eta_i^j + \frac{1}{6} \left(s_{i,1}^j + 2 \cdot s_{i,2}^j + 2 \cdot s_{i,3}^j + s_{i,4}^j \right) \Delta t \\ \boldsymbol{\eta}^0 &= \boldsymbol{\eta}_0 \end{aligned} \quad (21)$$

Portanto a Equação (4) pode ser discretizada segundo as Equações (10) até (17), (20) e

(21).

GAMS O Sistema Geral de Modelagem Algébrico (GAMS) é um software de modelação de alto nível para otimização matemática. Permite modelar e solucionar grande variedade de problemas de otimização, entre eles problemas lineares, não lineares, inteiros e mistos. GAMS consiste de um compilador da linguagem de modelagem algébrica para a criação dos modelos e um conjunto de pacotes ou *solvers* que permite a sua solução. Para programação não linear o software conta de três *solvers* que podem ser utilizados MINOS, SNOPT e CONOPT.

MINOS é um *solver* escrito em FORTRAN desenvolvido pela Universidade de Stanford. Permite solucionar problemas DNLP, LP, NLP, QCP, RMINLP, RMIP e RMIQCP. No caso de funções objetivos não lineares usa o método de Gradiente Reduzido (GR) junto com um algoritmo quase Newton. No caso de problemas com restrições não lineares utiliza um algoritmo Lagrangiano aumentado.

SNOPT assim como MINOS, é escrito em FORTRAN e desenvolvido pela Universidade de Stanford. Permite solucionar problemas DNLP, LP, NLP, QCP, RMINLP, RMIP e RMIQCP. Ao contrário a MINOS para a solução de problemas não lineares na função objetivo ou nas restrições, implementa um algoritmo baseado no método de Programação Quadrática Sequencial.

CONOPT é um *solver* para otimização não linear de grande dimensões desenvolvido e mantido por ARKI Consulting & Development. Permite solucionar problemas CNS, DNLP, LP, NLP, QCP, RMINLP, RMIP e RMIQCP. No caso de funções não lineares implementa um algoritmo baseado no Gradiente Reduzido Generalizado (GRG).

2.5.3 Cálculo do ajuste dos modelos

Coefficiente de regressão

O coeficiente de regressão pode ser calculado segundo a Equação (22).

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_i (\eta_i - \hat{\eta}_i)^2}{\sum_i (\hat{\eta}_i - \bar{\eta}_i)^2} \quad (22)$$

$\bar{\eta}_i$ é a média dos dados experimentais, $\hat{\eta}_i$, calculada considerando todas as temperaturas analisadas.

$$\bar{\eta}_i = \frac{\sum_i \hat{\eta}_i}{ne} \quad (23)$$

Erro médio percentual absoluto

O erro médio porcentual absoluto é calculado segunda a equação (24), mas quando o valor experimental é zero é calculado segundo a equação (25).

$$e_i = \frac{\sum_i \frac{\text{abs}(\eta_i - \hat{\eta}_i)}{\hat{\eta}_i}}{ne} \times 100 \quad (24)$$

$$e_i = \frac{\sum_i \frac{\text{abs}(\eta_i - \hat{\eta}_i)}{\eta_i}}{ne} \times 100 \quad (25)$$

2.5.4 Cálculo da sensibilidade dos modelos a mudanças nos parâmetros

A incerteza ou desvio das variáveis de estados, concentrações, a mudança dos valores dos parâmetros está dada pela Equação (26).

$$\Delta\eta_i(t) = \int_{t_o}^t \left[\frac{d\eta_i}{dt}(s, \eta(s), \theta + \Delta\theta) - \frac{d\eta_i}{dt}(s, y(s), \theta) \right] ds \quad (26)$$

É possível calcular a média dos desvios das variáveis aplicando o teorema do valor médio, Equação (27), no intervalo $[t_o, t_f]$.

$$\bar{\Delta\eta}_i = \frac{\int_{t_o}^{t_f} \Delta\eta_i(t)}{t_f - t_o} \quad (27)$$

Por último, a desviação relativa das variáveis de estado em relação às mudanças relativas dos parâmetros é calculado segundo a Equação (28).

$$S_i = \frac{\bar{\Delta\eta}_i}{\bar{\eta}_i} \times 100 \quad (28)$$

Sendo

$$\bar{\eta}_i = \frac{\int_{t_o}^{t_f} \eta_i(t)}{t_f - t_o} = \frac{\int_{t_o}^{t_f} \eta_i(tt, y(s), \theta) dt}{t_f - t_o} \quad (29)$$

Portanto,

$$S_i = \frac{\int_{t_0}^{t_f} \Delta\eta_i(t)}{\int_{t_0}^{t_f} \eta_i(t)} \quad (30)$$

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

D-glicose e D-frutose em forma cristalina foram obtidos da Sigma-Aldrich com pureza de 95,5%, fórmula molecular da frutose e glicose $C_6H_{12}O_6$ e massa molecular de 180,16 g/mol. O isopropóxido de titânio usado como precursor do óxido de titânio foi obtido da Sigma-Aldrich com 97% de pureza, fórmula molecular $C_{12}H_{28}O_4Ti$ e massa molecular é 283,8 g/mol. O propóxido de zircônio usado como precursor do óxido de zircônio foi adquirido da Sigma-Aldrich com pureza de 70%, fórmula molecular $C_{12}H_{28}O_4Zr$ e massa molecular de 327,57 g/mol. Tanto o 2-propanol como o 1-propanol foram obtidos da Merck. A água usada foi purificada com o equipamento Purelab Option-Q (Elga).

3.2 Preparação de catalisadores

3.2.1 Preparação de óxido de titânio

O óxido de titânio foi preparado pelo método de Sol-Gel. Para tanto, foram misturados 12 mL de isopropóxido de titânio e 12 mL de 2-propanol sob agitação magnética. À solução anterior foram adicionados 6 mL de água deionizada. A agitação foi mantida durante 1 h e deixada em repouso durante 24 h para gelificação. Após esse período o material foi seco por 4 h a 353 K em estufa e calcinada a 723 K por 16 h em mufla. Por último o material foi macerado e armazenado. Este catalisador é referenciado como Ti100.

3.2.2 Preparação de óxido de zircônio

O óxido de zircônio foi preparado pelo método de Sol-Gel com procedimento semelhante ao do TiO_2 . Para tanto, foram misturados 15 mL de propóxido de zircônio e 10 mL de 1-propanol sob agitação magnética. À solução anterior foram adicionados 6 mL de água deionizada. A agitação foi mantida durante 1 h. A solução ficou em repouso até gelificação. Posteriormente o material foi seco por 4 h a 353 K em estufa e calcinada a 723 K por 16 h em mufla. Finalmente o material foi macerado e armazenado. Este catalisador é referenciado como Zr100.

3.2.3 Preparação de misturas óxido de titânio - óxido de zircônio

Os catalisadores mistos de óxido de titânio - óxido de zircônio foram preparados nas porcentagens em massa de titânio:zircônio de 75:25, 50:50 e 25:75. Para isso, foram pesadas as quantidades necessárias de solução de isopropóxido de titânio em 2-propanol e isopróxido de zircônio em 1-propanol. Em seguida essas soluções foram misturadas e adicionadas à quantidade necessária de água para cada catalisador. A solução esteve sob agitação por 1 h e depois ficou em repouso por 24 h. Uma vez geleificadas, as soluções foram secas a 353 K por 4 h em estufa e calcinadas a 723 K por 16 h em mufla. Finalmente o material obtido foi macerado e armazenado. Estes catalisadores são referenciados segundo a porcentagem de titânia, sendo Ti25, Ti50 e Ti75. Na Tabela 3.1 são listadas as quantidades de cada um dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores¹.

Tabela 3.1: Quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos catalisadores mistos

Catalisador	1-Propanol (g)	Propóxido de Zircônio (g)	2-Propanol (g)	isopropóxido de titânio (g)	Água (mL)
Ti-25	4,111	7,980	2,123	2,575	3
Ti-50	2,746	5,320	4,220	5,135	4
Ti-75	1,376	2,658	6,328	7,475	5

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Análise por fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de nitrogênio a 77 K foi realizada em um equipamento Autosorb 1C (Quantachrome). Inicialmente a amostra foi deixada em processo de desgasificação a 423 K por 13 h. A partir das isotermas de adsorção e dessorção foram calculados a área superficial, determinada pelo método de BET, o volume total de poros a pressão relativa de 0,95 e a distribuição do tamanho doporo calculada pelo método de BJH (LOWELL, 2004).

3.3.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi feita na linha XPD do LNLS com um comprimento de onda de 1,54966 Å e energia de 7996,36 eV. O difratograma de raios X foi adquirido com detector Mythen 1K com 2θ variado de 20 a 90°. Os padrões para a comparação dos difratogramas foram obtidos desde o banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas *Inorganic Crystal*

¹Os valores foram corrigidos levando em conta a pureza dos precursores dos óxidos: propóxido de zircônio a 75% e isopropóxido de titânia a 97%

Structure Database (ICSD), especificamente os difratogramas de TiO_2 publicados por Baur e Khan (1971) e Horn, SchWEBDTEFEGER e Meagher (1972); e os difratogramas de ZrO_2 obtidos por Kisi, Howard e Hill (1989), Wang, D. et al. (1999), Bondars et al. (1995) e Gualtieri et al. (1996).

3.3.3 Análise por dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono e amônia (TPD- CO_2 e TPD- NH_3)

As análises por dessorção a temperatura programada foram realizadas na UFRJ pelo professor colaborador Dr. Victor Teixeira da Silva em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro de massas *Balzers* com quadrupolo Prisma QMS 200.

Os produtos de maior interesse neste teste foram CO_2 , acompanhado pelo sinal correspondente à massa/carga (m/z) 44 e NH_3 analisado pelo sinal correspondente à massa/carga (m/z) 15.

Os experimentos de termodessorção a temperatura programada (TPD) de CO_2 foram realizados com aproximadamente 50 mg de amostra, sendo efetuado um pré-tratamento sob atmosfera de gás inerte, com vazão de He puro a 773 K, por 0,5 h. Posteriormente foi realizada a adsorção de CO_2 puro a temperatura ambiente por 0,5 h e purga com He puro para retirada das moléculas de CO_2 fracamente presas. Em seguida, a termodessorção foi feita a uma taxa de 10 K/min até 773 K, em uma vazão de gás hélio puro.

Para realização dos testes de TPD de NH_3 o sistema foi esfriado sob vazão de He puro e efetuada a adsorção de NH_3 a temperatura ambiente a partir de uma mistura com 4% NH_3 /He para balanço. A limpeza do sistema foi efetuada por He puro a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h. A dessorção foi realizada a uma taxa de aquecimento de 20 K/min até a temperatura final de 773 K em uma vazão de He puro. Em todas as etapas das análises utilizou-se a vazão de 60 mL/min dos gases envolvidos.

A quantificação da acidez e basicidade dos amostras foram determinadas comparando as áreas de dessorção de CO_2 e NH_3 com a área obtida da injeção de uma quantidade medida de gás (22,32 μmol).

3.4 Testes catalíticos

A Figura 3.1 mostra o esquema do reator que foi usado para realizar os testes catalíticos, sendo um reator em batelada de 300 mL da *Parr instruments* em liga HASTELLOY e temperatura e pressão máxima de operação são 523 K e 2000 psi, respectivamente. O reator possui medidores internos de pressão e temperatura. A agitação foi realizada mecanicamente

com velocidade máxima de 1000 rpm. O sistema de aquecimento oferece uma taxa de aquecimento máxima de 20 K/min. O controle foi realizado com o controlador Parr 4857 e o software Calgrafix (*West control solutions*).

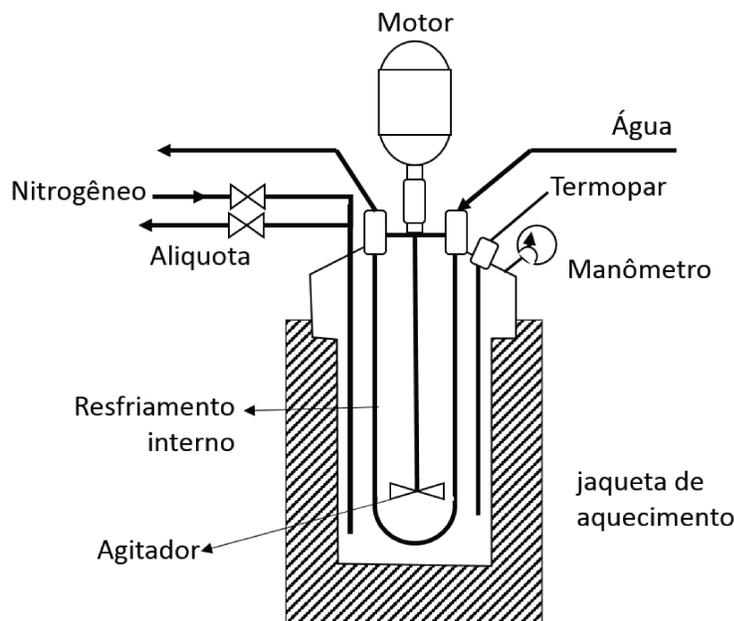


Figura 3.1: Esquema da montagem do reator utilizado para realizar os testes catalíticos.

A carga do reator em cada um dos testes foi 160 mL de solução de glicose ao 2% p/p e 2,666 g de catalisador. A velocidade de agitação foi de 500 rpm. As temperatura de reação foram de 393, 403, 413 e 423 K. A rampa de aquecimento se manteve constante em todas os testes catalíticos. O início da reação foi considerado quando a temperatura do reator atingiu à temperatura de reação pela primeira vez. Foram realizados dois testes de reação para cada combinação catalisador-temperatura. No primeiro teste de 3 h de reação foram amostradas 5 alíquotas a: 0,5, 1, 1,5, 2 e 3 h. No segundo teste de 8 h de reação foram amostradas também 5 alíquotas a: 4, 5, 6, 7 e 8 h. O volume aproximado de cada alíquota foi de 3mL. Posterior a amostragem, foi retirado o catalisador por centrifugação e a solução refrigerada para posterior análise por HPLC. A Tabela 3.2 mostra os prefixos utilizados para fazer referencia a cada combinação catalisador-temperatura. O nome dado a cada uma das alíquotas corresponde ao prefixo correspondente separado por um hífen do tempo no qual foi amostrada.

3.5 Análise por HPLC

A análise das soluções foram realizadas por Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) pelo CTBE. Foi usado o equipamento Waters 1525 com detectores de índice de refração (IR)

Tabela 3.2: Prefixo das alíquotas segundo o catalisador e a temperatura de reação

%Zircônia	%Titânia	Temperatura de reação (K)			
		393	403	413	423
0	100	R1002	R1003	R1004	R1005
25	75	R752	R753	R754	R755
50	50	R502	R503	R504	R505
75	25	R252	R253	R254	R255
100	0	R002	R003	R004	R005

e ultravioleta visível (UV). Para a análise da glicose, frutose, ácido fórmico, ácido láctico, ácido levulínico, utiliza-se o detector de IR com uma coluna de guarda Micro-Guard Cation PC H Refill Cartridges (Bio-rad) e uma coluna analítica Aminex HPX-87H (Bio-rad). Na análise da manose utiliza-se o detector IR e as colunas P/N 125-0119, PN 125-0118 e Aminex HPX87P-300 (Bio-rad). Para as análises de furfural e hidroximentilfurfural utiliza-se o detector de UV com a coluna analítica Acclaim 120, C18 (Dionex).

$$X = \frac{[G]_0 - [G]_f}{[G]_0} \times 100 \quad (31)$$

E o rendimento, $\%R_i$, a cada componente é calculado segundo a Equação (32)

$$\%R_i = \frac{M_G \#C_i [i]}{M_i \#C_G [G]_0} \times 100 \quad (32)$$

Sendo M_G a massa molecular da glicose (180,16 g/mol), M_i a massa molecular do componente i , $\#C_i$ o número de carbonos na molécula do componente i , $\#C_G$ o número de carbonos da molécula da glicose (6 carbonos), $[i]$ a concentração na solução final do composto i , $[G]_f$ a concentração na solução final da glicose e $[G]_0$ a concentração de glicose na solução inicial. A concentração das espécies é dada em g/L.

4. Resultados dos testes experimentais

4.1 Caracterização dos catalisadores

Segundo a metodologia descrita no Capítulo 3 foram preparados vários lotes de cada um dos catalisadores. A Tabela 4.1 mostra a convenção utilizada para referir-se a eles.

Tabela 4.1: Convenção nos nomes dos catalisadores

Código	Descrição
Zr100	100% zircônia
Ti25	25% titânia, 75% zircônia
Ti50	50% titânia, 50% zircônia
Ti75	75% titânia, 25% zircônia
Ti100	100% titânia

A seguir são apresentados os resultados das análises realizadas de fisissorção de nitrogênio, difração de raios X e dessorção a temperatura programada de CO₂ e NH₃.

4.1.1 Adsorção de nitrogênio

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K e as distribuições dos tamanhos dos poros dos catalisadores. Segundo a Figura 4.1 todos os catalisadores apresentaram isoterma tipo IV, a qual é típica de catalisadores mesoporosos. Além disso, mostraram histerese do tipo H2, característica de poros com morfologia irregular com forma de garrafa.

De forma geral, todas as amostras apresentaram ampla distribuição do tamanho de poros na região de mesoporos (Figura 4.2). No entanto, enquanto a titânia pura possui maior quantidade de poros com 60 Å, as demais amostras apresentam maior quantidade em torno de 35 Å, além de poros de menor tamanho.

O catalisador puro de titânia (Ti100) mostrou tanto uma maior área superficial, quanto um maior volume de poros que o catalisador puro de zircônia (Zr100). Não entanto, estes resultados foram menores que os obtidos com os materiais mistos, os quais mostraram áreas superficiais e volume de poros três vezes maiores. A área superficial dos catalisadores mistos e o volume total de poros mostraram a tendência de aumentar com o aumento do teor de TiO₂, sendo maior a diferença entre o catalisador Ti25 e Ti50 e menor entre esse último

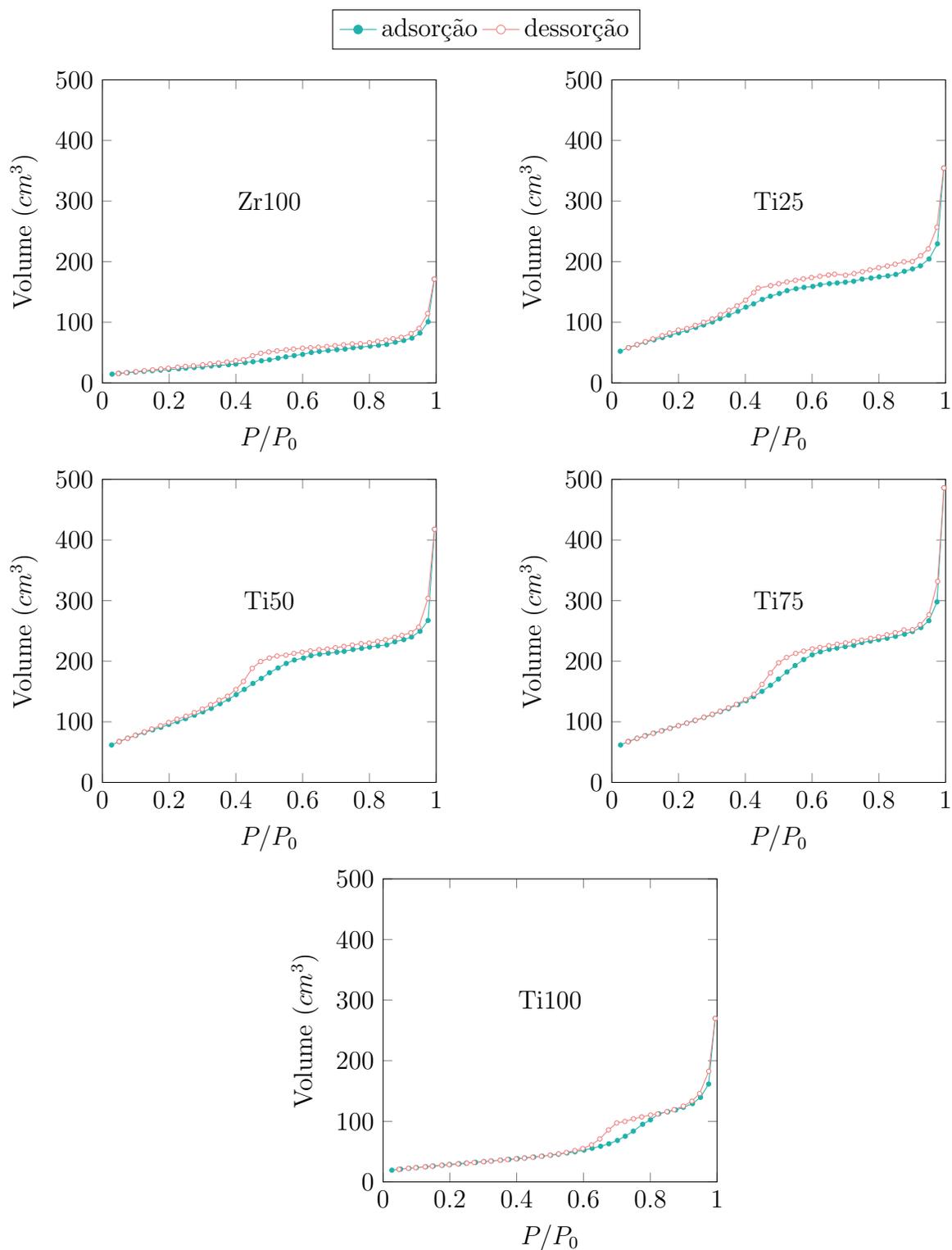


Figura 4.1: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Ti100.

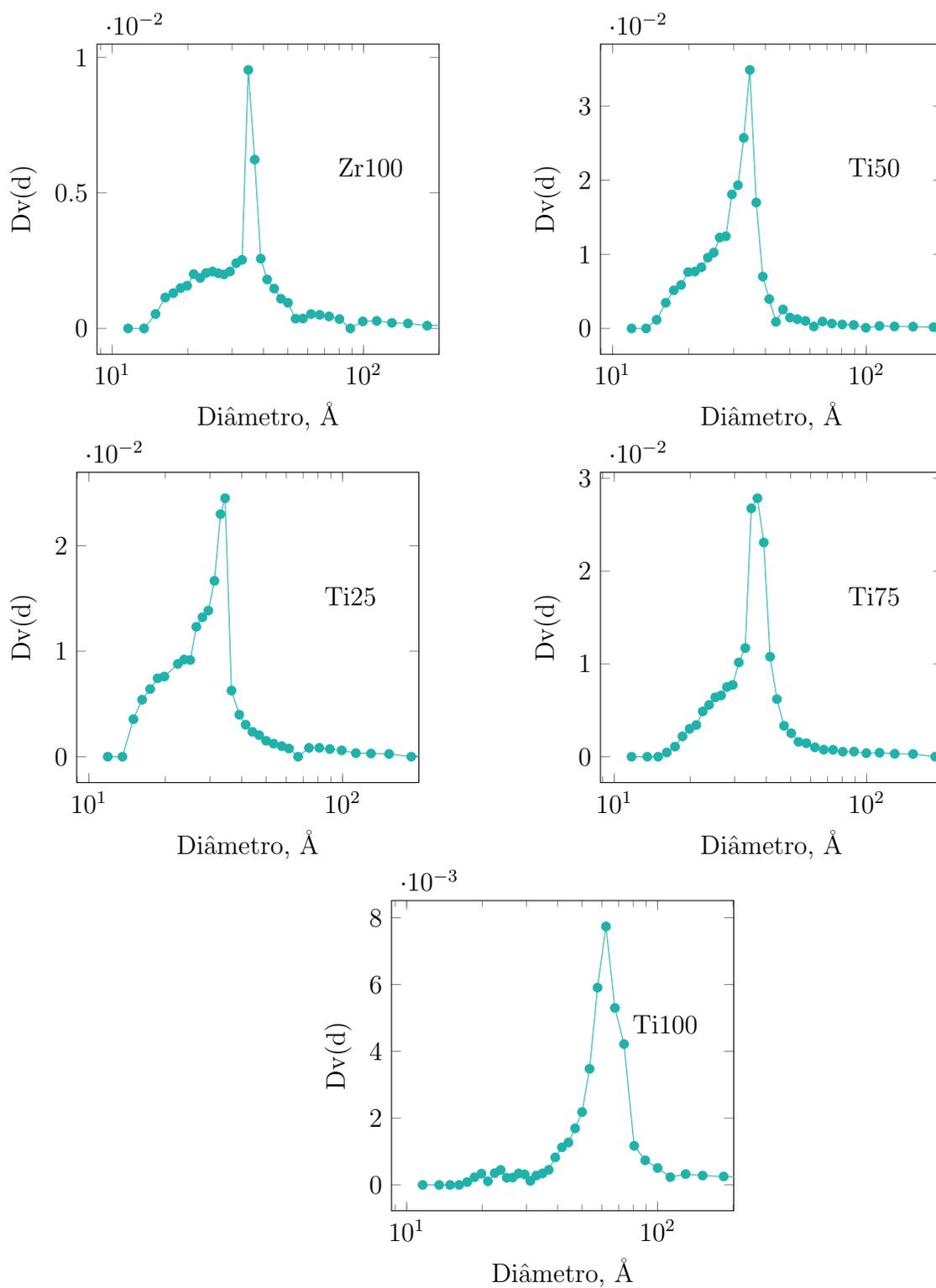


Figura 4.2: Distribuição de poros dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Zr100. (Método BJH, Lowell (2004)).

e o catalisador Ti75. Este realce na área superficial e volume de poros nos catalisadores mistos está relacionado com a maior quantidade de poros menores, intervalo entre 10-30 Å, em relação aos óxidos puros (ver Figura 4.2). Os resultados de área superficial e volume total de poros estão contidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Área superficial e Volume total de poros dos catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Ti100 (erro $\pm 5\%$)

Catalisador	Área superficial (cm ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)
Zr100	84	0,12
Ti25	320	0,31
Ti50	347	0,36
Ti75	353	0,41
Ti100	105	0,14

A partir destes resultados evidencia-se que os óxidos mistos apresentam poros de menor diâmetro e em maior quantidade que os catalisadores de titânia e zircônia puros. Isto corresponde a uma maior área superficial e volume poroso nos óxidos mistos em relação aos puros.

4.1.2 Difração de raios X

A Figura 4.3 mostra os difratogramas obtidos pela difração de raios X dos catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100.

Tanto o catalisador 100% de titânia como o catalisador 100% de zircônia mostraram possuir estrutura cristalina. No caso do catalisador Ti100 apresentou-se na fase anatásio, enquanto o catalisador Zr100 encontrou-se em uma mistura de suas fases monoclinica e tetragonal. Contrário aos resultados com os catalisadores puros as catalisadores mistos foram amorfos.

Também foram analisados por difração de raios X amostras dos catalisadores pós-reação, estes mostraram a mesma estrutura que os catalisadores antes da reação, indicando que esta não é afetada pelas condições de reação.

4.1.3 Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono e amônia (TPD-CO₂ e TPD-NH₃)

A Tabela 4.3 contém os resultados da análise de acidez e basicidade dos catalisadores obtidos a partir das análises de TPD de NH₃ e CO₂.

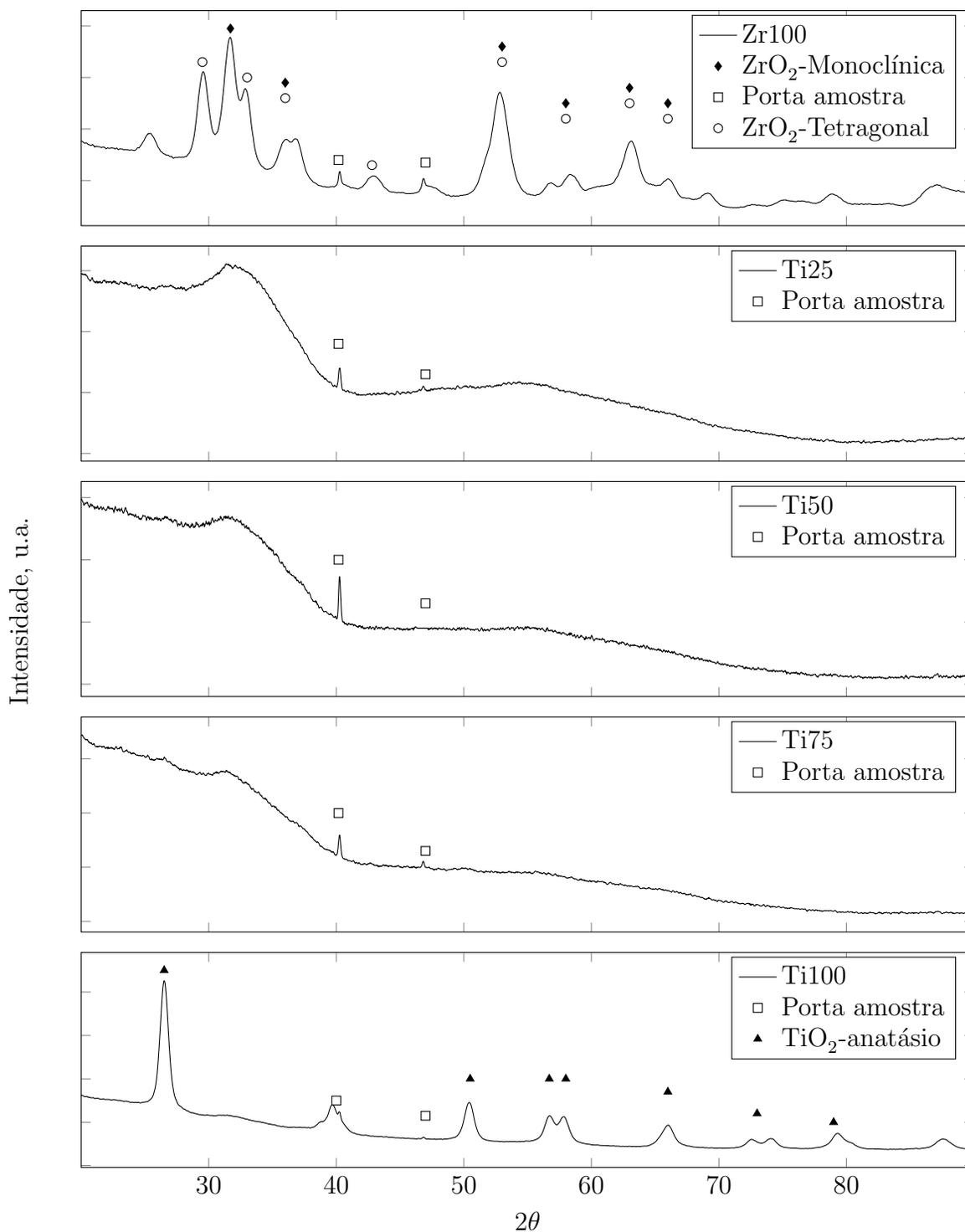


Figura 4.3: Difratogramas de raios X para os catalisadores Zr100, T25, Ti50, Ti75 e Ti100.

Tabela 4.3: Estimativa da concentração de sítios ácidos e básicos dos catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75, Ti100

Catalisador	concentração sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)	concentração sítios básicos ($\mu\text{mol/g}$)
Zr100	271	38
Ti25	1428	52
Ti50	1450	16
Ti75	1776	8
Ti100	630	15

Segundo os resultados do TPD de amônia, o catalisador puro de titânia apresentou uma maior concentração de sítios ácidos que o catalisador puro de zircônia. Contudo, os catalisadores mistos mostraram ter maior quantidade de sítios ácidos que os catalisadores puros. Entre estes, a concentração de sítios ácidos mostrou estar relacionada com a porcentagem de titânia no catalisador (ver Tabela 4.1). Sendo pequena a variação entre o catalisador Ti25 e o catalisador Ti50 e maior entre o catalisador Ti50 e o Ti75, este último apresentou a maior acidez, 1776 $\mu\text{mol/g}$. O alto valor de acidez dos catalisadores mistos pode ser devido a sua elevada área superficial, como mostrado na Tabela 4.2.

Segundo a Tabela 4.3 de forma geral a concentrações de sítios básicos dos catalisadores foram menores em comparação com os sítios ácidos. O catalisador puro de zircônia apresentou maior concentração de sítios básicos que o catalisador puro de titânia. No entanto, o catalisador misto T25, que contém a maior proporção de zircônia (25% titânia -75% zircônia), apresentou a maior concentração de sítios básicos entre todos os catalisadores preparados, 52 $\mu\text{mol/g}$. As propriedades básicas nos catalisadores mistos diminuem a medida que a proporção de zircônia diminui, Figura 4.4b. Sendo o catalisador com menor proporção de zircônia, T75, o que mostrou a menor concentração de sítios básicos entre todos os catalisadores preparados, 8 $\mu\text{mol/g}$.

A Figura 4.4 mostra as curvas de dessorção a temperatura programada de CO_2 e NH_3 dos catalisadores. A convenção de cores utilizadas para diferenciar os catalisadores foi: verde para o catalisador puro de zircônia, Zr100; azul representa o catalisador misto de 25% titânia e 75% de zircônia, Ti25; amarelo para o catalisador misto de 50% titânia e 50% zircônia, Ti50; coral representa o catalisador 75% titânia e 25% zircônia, Ti75; finalmente, marrom representa o catalisador puro de titânia, Ti100. Essa convenção é mantida em todo o documento.

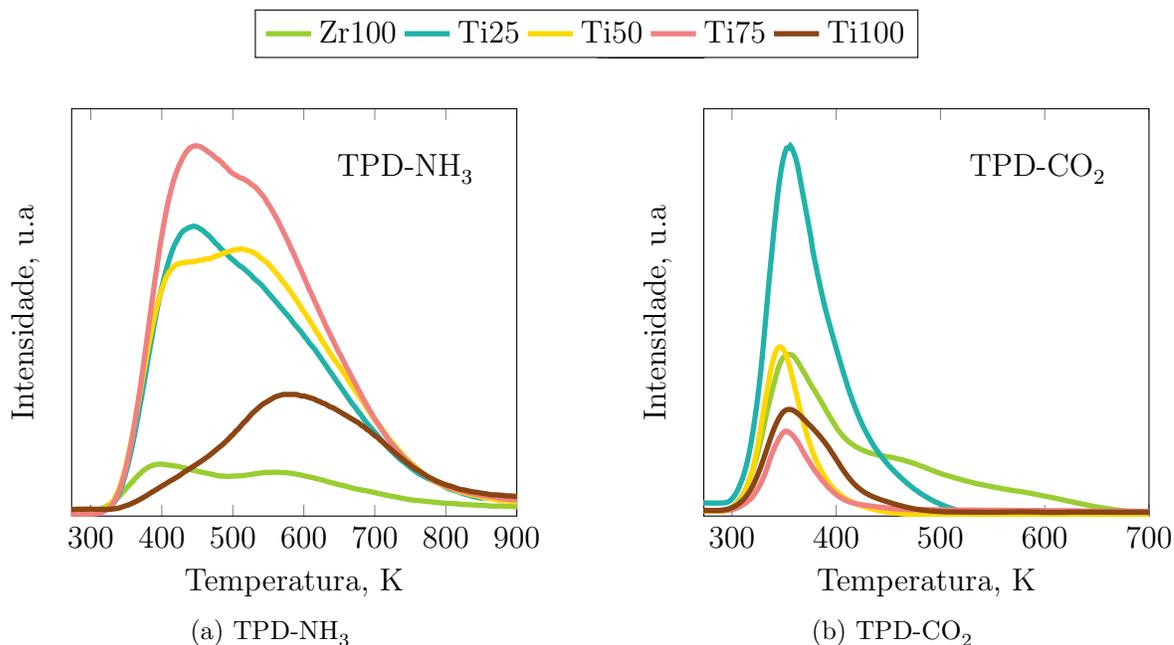


Figura 4.4: TPD de NH_3 e CO_2 dos catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100

A temperatura no qual são apresentados os picos de dessorção de CO_2 e NH_3 é um indicador qualitativo da força dos sítios ácidos e básicos, respectivamente. Quanto maior a temperatura de dessorção é possível considerar que a força dos sítios é maior, ou vice-versa.

No referente à força dos sítios ácidos, Figura 4.4a, o catalisador puro de titânia mostrou um único pico perto de 580 K, enquanto o catalisador puro de zircônia apresentou dois picos, a primeiro e maior perto de 400 K e o segundo cerca de 570 K. Já os catalisadores mistos mostraram dois tipos de picos menos definidos, estando os máximos valores em torno de 450 K para os catalisadores Ti25 e Ti75 e próximo de 550 K para o catalisador Ti50. Contudo, a faixa dos catalisadores mistos abrange tanto os picos da zircônia como o pico da titânia.

De acordo a esses resultados, os sítios ácidos da titânia são mais fortes que os sítios da zircônia, enquanto os catalisadores mistos contém sítios ácidos de força intermédia.

Por outro lado, conforme o TPD de CO_2 mostrado na Figura 4.4b todos os catalisadores apresentaram um único pico em torno de 350 K. Isto quer dizer que todos os catalisadores contém sítios básicos de força similar.

4.2 Testes catalíticos

A Figura 4.5 apresenta os resultados da variação da conversão da glicose com o tempo de reação para cada um dos catalisadores. Observa-se que para todos os catalisadores, o

aumento de temperatura de reação levou a uma maior conversão da glicose mostrando que sua estabilidade no meio reacional é menor a temperaturas maiores.

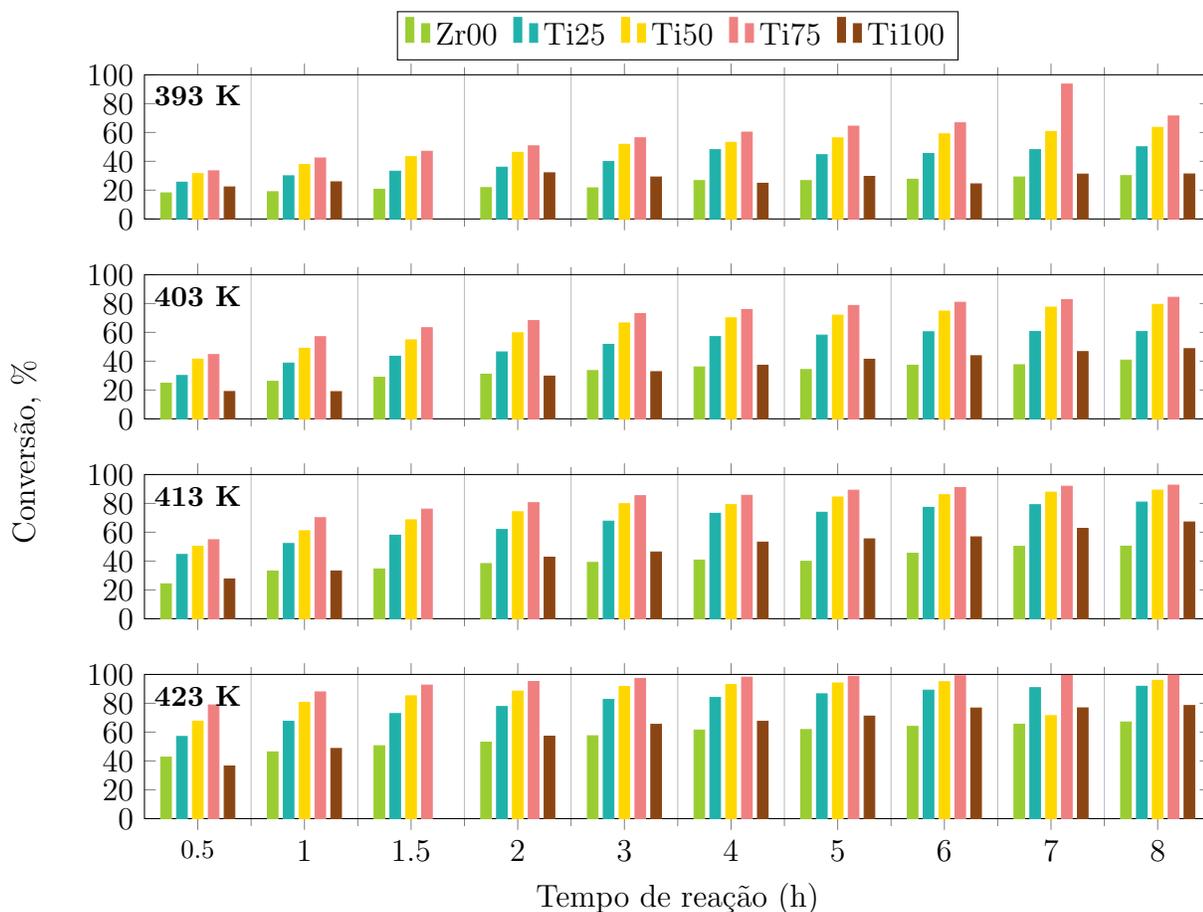


Figura 4.5: Variação da conversão de glicose com o tempo de reação usando os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a 393, 403, 413 e 423 K. (erro $\pm 5\%$).

O catalisador puro de titânia (marrom) foi levemente mais reativo que o catalisador puro de zircônia (verde), principalmente a temperaturas maiores e maiores tempos de reação. Contudo, os catalisadores puros mostraram menor atividade que qualquer dos catalisadores mistos Ti25, Ti50 e Ti75. A atividade desses catalisadores incrementou-se com o aumento da proporção de titânia/zircônia, sendo o catalisador de 25% zircônia e 75% titânia (Ti75) o que apresentou a maior conversão, 99,5%, no teste a 423 K e 8 h de reação.

Segundo esses resultados a conversão de glicose está positivamente relacionada à quantidade de sítios ácidos no catalisador, que como é mostrado na Tabela 4.3 é maior nos catalisadores mistos que nos puros, aumentando com a proporção de titânia nas misturas e tendo a titânia pura maior concentração de sítios ácidos que a zircônia pura.

A seguir são analisados os resultados dos produtos identificados quando foram usados cada um dos catalisadores.

4.2.1 Catalisador Ti100

A Figura 4.6 mostra os resultados em termos dos rendimentos aos produtos das reações usando o catalisador puro de titânia.

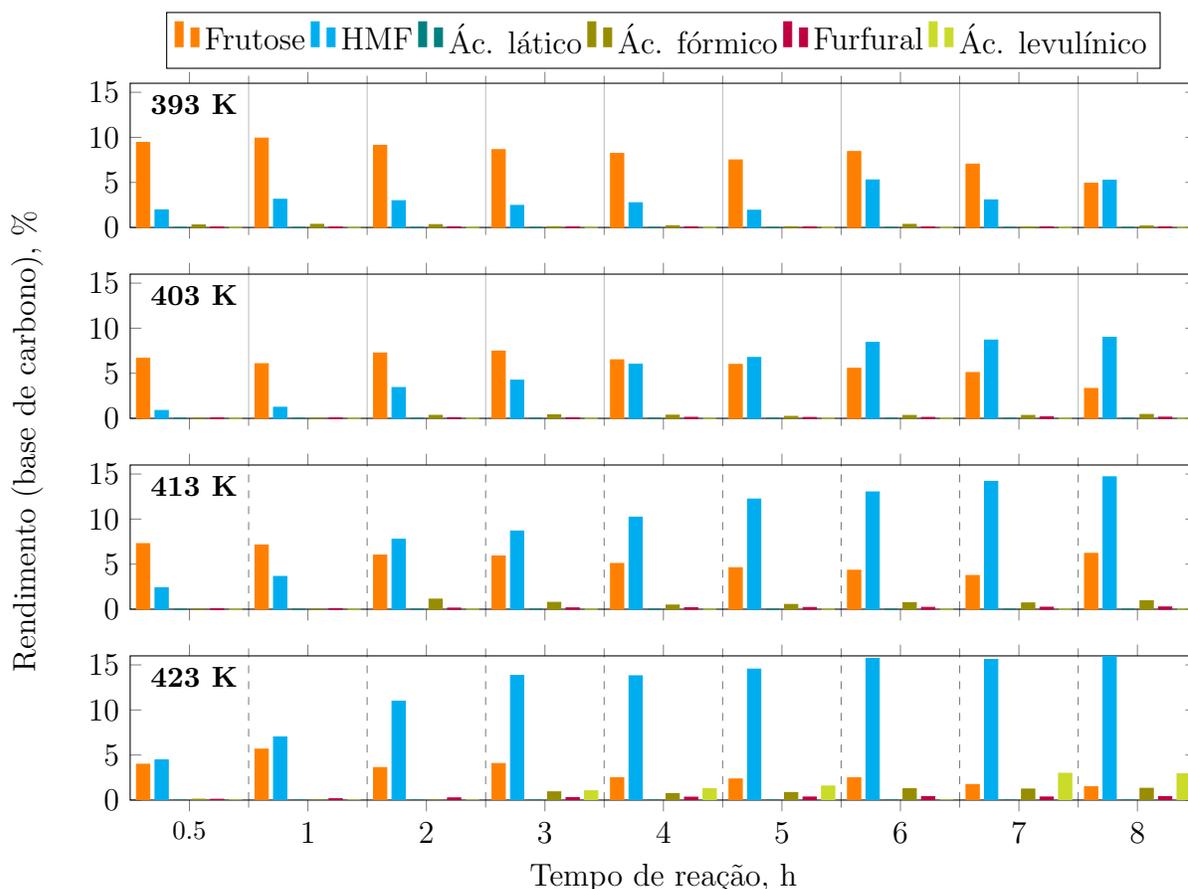


Figura 4.6: Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti100 a 393, 403, 413 e 423 K.

Os principais produtos identificados foram frutose, HMF e ácido levulínico, este último foi obtido somente na reação de 423 K com um rendimento máximo de 3%. Também foram determinados pequenas quantidades de furfural e ácido fórmico.

A estabilidade da frutose foi favorecida por menores temperaturas e menores tempos de reação, tendo o maior rendimento, 10%, a 393 K e 1 h de reação, enquanto a conversão de glicose foi de 26%. Por outro lado, a formação de HMF foi favorecida com o aumento da

temperatura e do tempo de reação. O HMF apresentou o maior rendimento, 16%, a 423 K e 8 h, com conversão de glicose de 78%.

A isomerização da glicose para frutose está associada a presença de sítios básicos (SOUZA et al., 2012) ou ácidos (HARRIS, D. W.; FEATHER, 1975; ROMAN-LESHKOV et al., 2010). Já a desidratação das hexoses em HMF é favorecida com catalisadores ácidos (LEWKOWSKI, 2001). Segundo a caracterização da acidez/basicidade, Tabela 4.3, o catalisador puro de titânia apresentou maioritariamente características ácidas, sendo a concentração de sítios básicos negligenciáveis. Assim, tanto a isomerização da glicose para frutose como a desidratação das hexoses para HMF são atribuídas as características ácidas do catalisador. Também, a acidez do TiO_2 e temperaturas maiores ajudaram a hidratação do HMF, formando ácido levulínico e ácido fórmico.

4.2.2 Catalisador Zr100

A Figura 4.7 mostra os resultados em termos de rendimentos aos produtos usando o catalisador puro de zircônia. Os produtos principais identificados foram, HMF, frutose e ácido láctico, mas também foram detectados pequenas quantidades de ácido fórmico, furfural e ácido levulínico, este último foi determinado unicamente na reação a 423 K.

A estabilidade da frutose foi levemente favorecida por baixas temperaturas de reação. Seu rendimento máximo, 8,2%, foi na reação de 393 K e 7 h. Além disso, o rendimento em frutose variou levemente com o tempo de reação e diminuiu após alcançado o máximo rendimento.

O rendimento a HMF aumentou com maiores temperaturas e tempos de reação. O maior rendimento a HMF foi de 11% no teste a 423 K e 8 h de reação com conversão de glicose de 67%. O rendimento a ácido láctico comportou-se de forma similar ao HMF, a maiores temperaturas e tempos de reação foram obtidos maiores rendimentos, sendo de 5% na reação de 423 K e 8 h. O aumento dos rendimentos de HMF e ácido láctico coincidem com a diminuição de frutose no meio reacional, indicando a transformação do açúcar em ácido láctico e HMF.

Comparado com a titânia, a zircônia não teve rendimento tão elevado ao HMF, ácido levulínico e ácido fórmico, dado que seu caráter ácido não é tão elevado quanto titânia anatásio. Um subproduto em destaque foi o ácido láctico. Geralmente a formação de ácido láctico é atribuída ao caráter básico ou a bifuncionalidade básico/ácido de Lewis do catalisador, como explicado no Capítulo 2 on page 12. Contudo, dada a baixa concentração de sítios básicos nos catalisadores, segundo a Tabela 4.3, é pouco provável que a formação de ácido láctico usando o catalisador Zr100 seja por intervenção de sítios básicos. Os resultados obtidos

sugerem que a transformação de glicose a ácido láctico é através da intervenção dos sítios ácido de Brønsted e/ou ácido de Lewis. Este tema é tratado novamente na seção 4.3.3 on page 52.

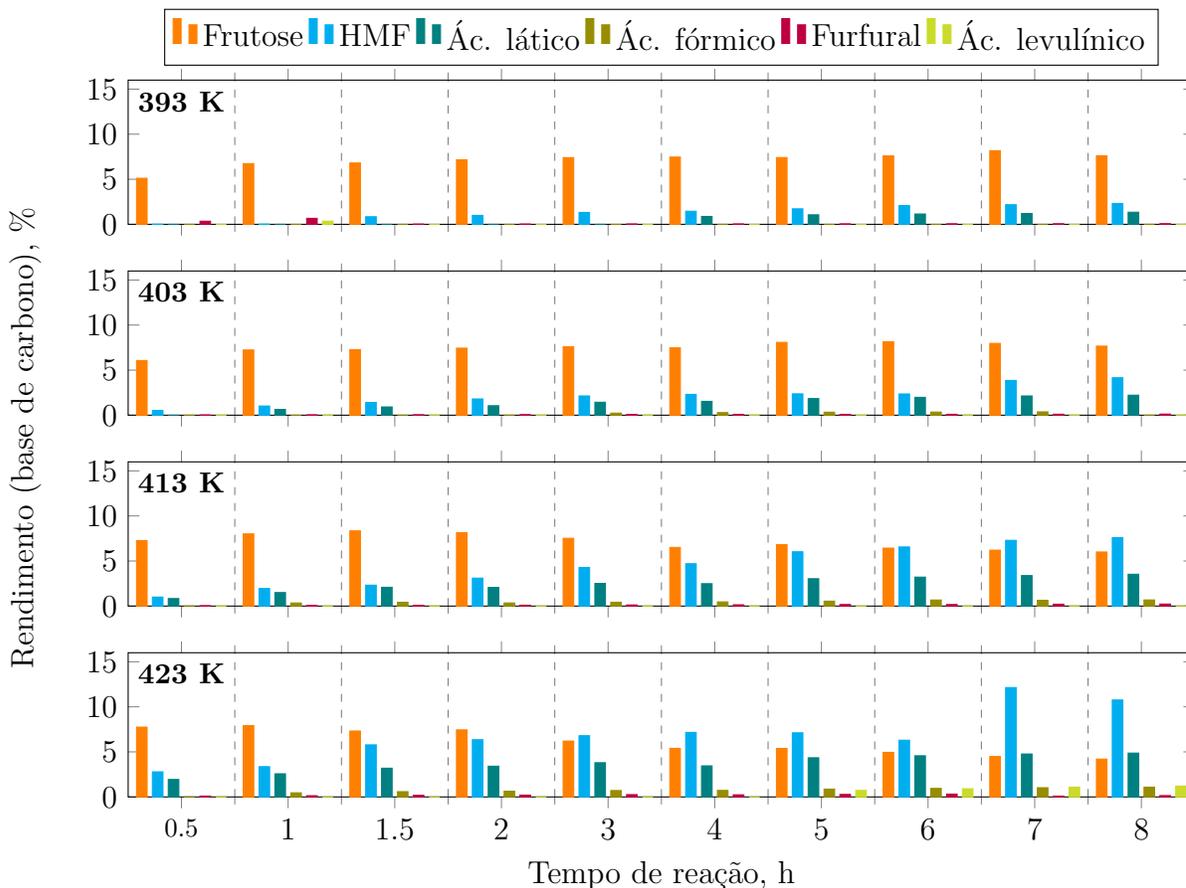


Figura 4.7: Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Zr100 a 393, 403, 413 e 423 K.

Os resultados comparativos do desempenho catalítico da titânia e zircônia na conversão da glicose mostram que o TiO_2 apresentou maior rendimento para frutose e HMF. Contudo, a temperaturas maiores e/ou maiores tempos de reação a zircônia permite uma maior estabilidade da frutose, ver Figuras 4.6 e 4.7, possivelmente devido tanto a menor concentração de sítios ácidos como a uma menor proporção de sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador.

4.2.3 Catalisador Ti25

A Figura 4.8 mostra os resultados em termos de rendimentos aos produtos usando o catalisador misto de 25% titânia e 75% zircônia.

Os principais produtos identificados foram, frutose, HMF e ácido láctico, mas também foram detectadas pequenas quantidades de furfural, ácido fórmico e ácido levulínico.

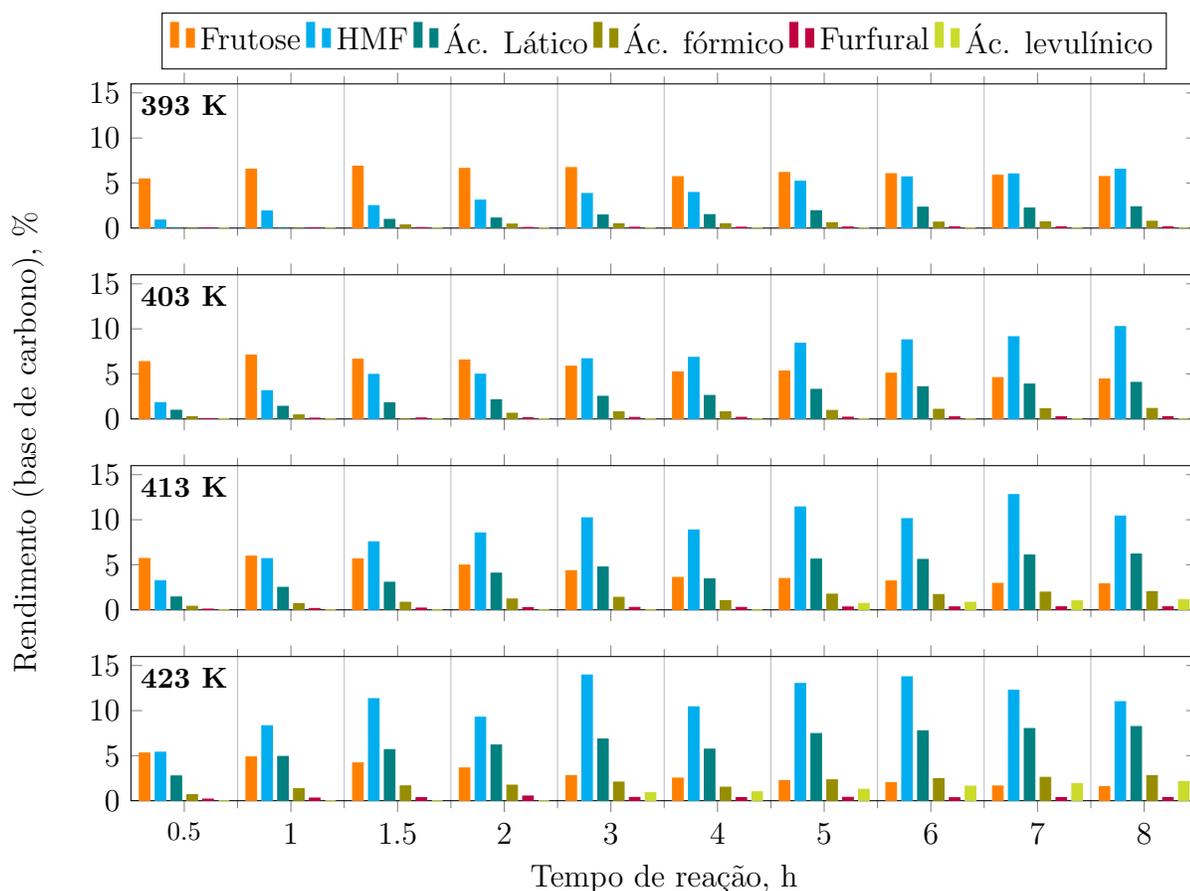


Figura 4.8: Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti25 a 393, 403, 413 e 423 K.

O aumento da temperatura e maiores tempos de reação tiveram um efeito favorável no rendimento a HMF e do ácido láctico, mas diminuiram o rendimento a frutose. Isso mostra que a frutose formada é desidratada para formar HMF, mas também é transformada em ácido láctico. Contudo nas temperaturas de 413 e 423 K o rendimento a HMF diminui depois de atingir o máximo, isto é acompanhado pelo aumento de ácido levulínico e fórmico, devido à hidratação do HMF.

De acordo com a Tabela 4.3 as propriedades ácidas na mistura 25% TiO₂ e 75% ZrO₂ são realçadas em relação aos óxidos puros. Isto leva a uma maior conversão da glicose (Figura 4.5), tanto pelo possível aumento dos sítios ativos, ácido de Lewis, que participam na reação de isomerização como pela desidratação da frutose a HMF e ácido láctico.

4.2.4 Catalisador Ti50

A Figura 4.9 mostra os resultados em termos de rendimentos aos produtos usando o catalisador misto de 50% titânia e 50% zircônia.

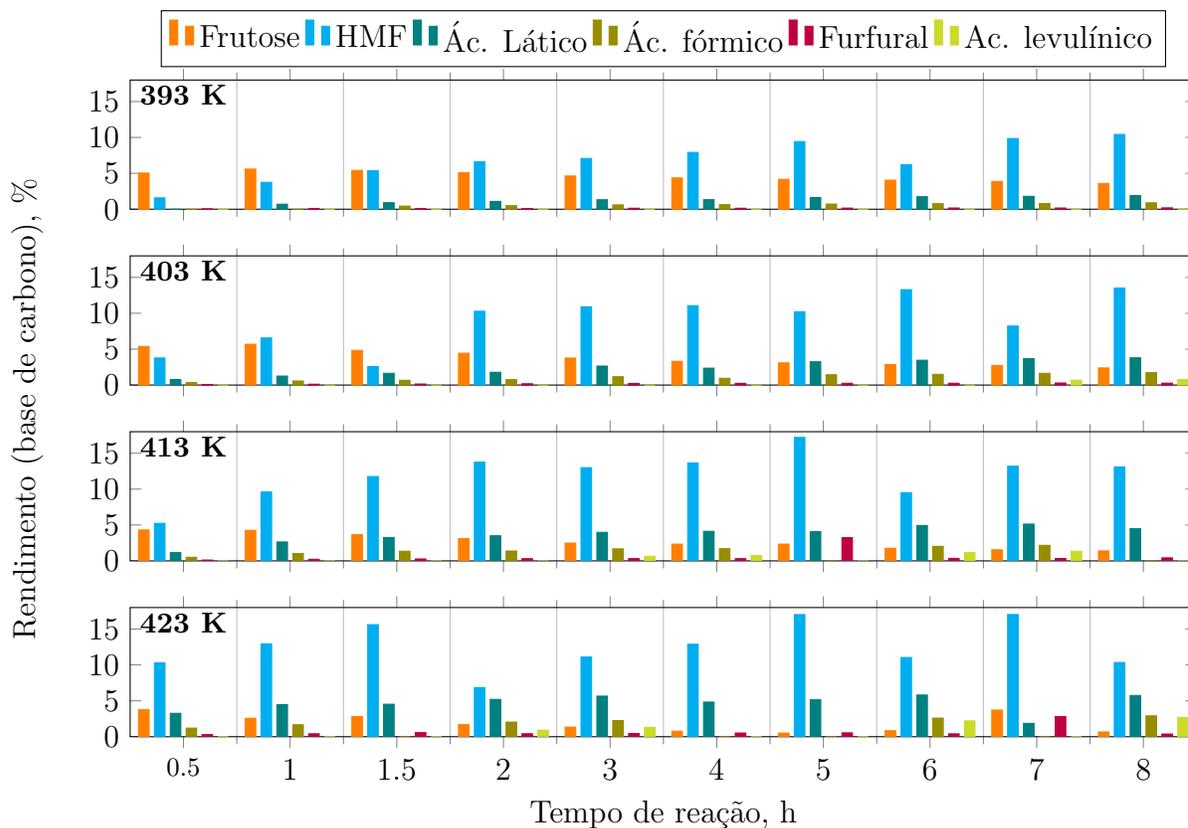


Figura 4.9: Rendimentos em frutose, HMF, ácido láctico, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti50 a 393, 403, 413 e 423 K.

Os principais produtos identificados foram, HMF, frutose e ácido láctico, mas também foram detectados em menor proporção ácido fórmico, ácido levulínico e furfural.

O comportamento dos produtos identificados foi similar ao comportamento mostrado pelo catalisador de 25% titânia e 75% zircônia, contudo o catalisador Ti50 favoreceu em maior medida a formação de HMF, diminuindo concomitantemente a formação de frutose. Isto devido à maior quantidade de sítios ácidos, Tabela 4.3. A maiores temperaturas o rendimento a HMF diminuiu ao tempo que o rendimento a ácido fórmico e ácido levulínico aumentou, mostrando que o aumento da temperatura produz que o HMF formado seja hidratado.

4.2.5 Catalisador Ti75

A Figura 4.10 mostra os resultados em termos de rendimentos aos produtos usando o catalisador misto de 75% titânia e 25% zircônia. Os principais produtos identificados foram, HMF e frutose, mas também foram detectados ácido lático e furfural. Usando este catalisador não foram detectados ácido levulínico e ácido fórmico.

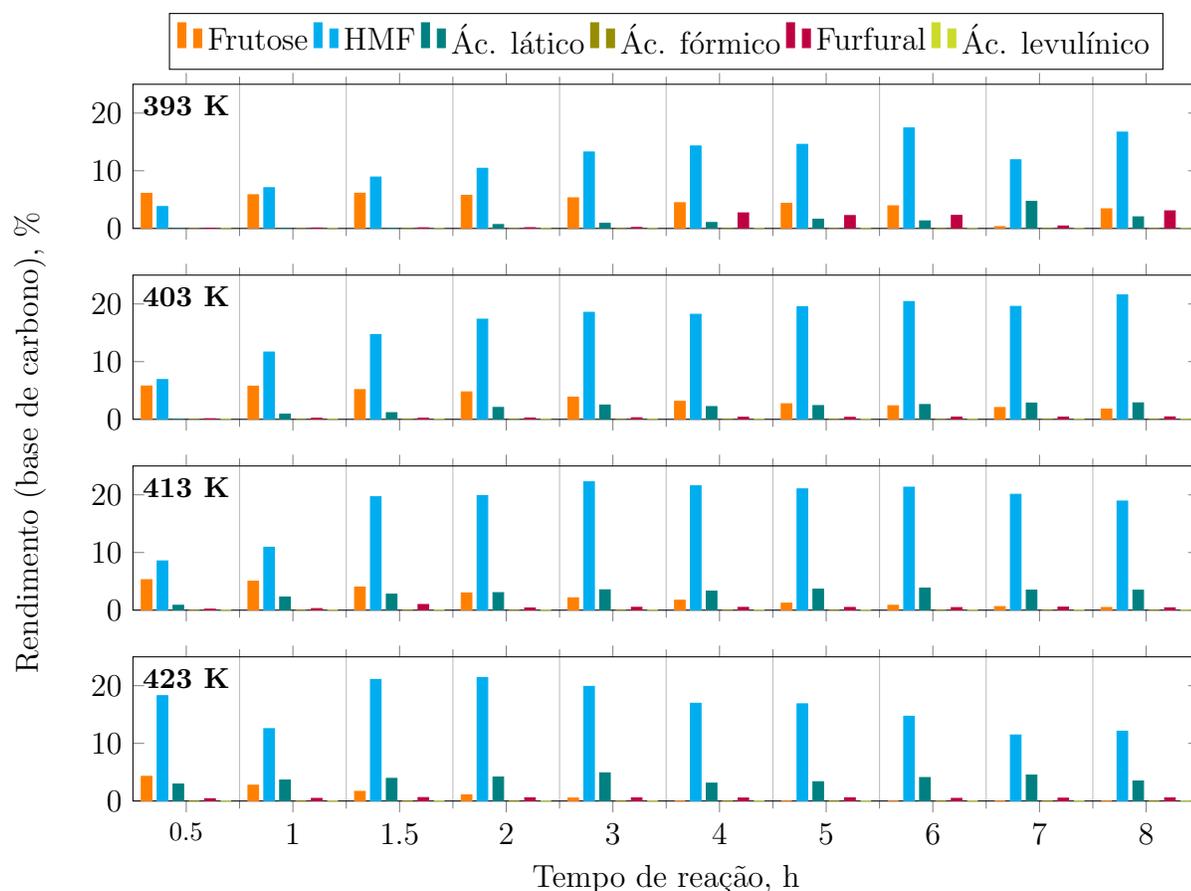


Figura 4.10: Rendimentos em frutose, HMF, ácido lático, ácido levulínico e ácido fórmico usando o catalisador Ti75 a 393, 403, 413 e 423 K.

A estabilidade da frutose foi favorecida a temperaturas menores e menores tempos de reação, o maior rendimento foi de 6% a 393 K e 0,5 h. No caso do HMF o maior rendimento, 22%, foi obtido no teste de 413 K e 3 h de reação. Geralmente, o aumento da temperatura favoreceu a desidratação da frutose aumentando a formação de HMF, mas também possibilita reações com origem no HMF, de forma que a 423 K o quantidade de HMF no meio reacional foi menor em comparação com os valores obtidos a 413 K.

A tendência do rendimento a HMF com o tempo foi aumentar inicialmente até atingir um

valor máximo para depois diminuir, essa diminuição foi mais notável a maiores temperaturas de reação. Contudo, não foram detectados ácido levulínico e ácido fórmico, isto indica que embora o HMF reagiu não foi hidratado para estes ácidos. Uma rota possível de transformação do HMF em meio altamente ácido é a geração de huminas (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007) que não foram quantificados neste trabalho.

4.3 Comparação entre catalisadores

A análise de acidez e basicidade mostrados na Tabela 4.3, permite comparar a ordem das concentrações dos sítios ácidos e básicos nos catalisadores com os resultados de rendimentos aos produtos obtidos nos testes catalíticos. Dada a grande diferença entre a quantidade de sítios ácidos e a de sítios básicos, todos os catalisadores testados podem ser considerados como catalisadores ácidos, negligenciando os sítios básicos.

4.3.1 Rendimento a frutose

A frutose é um intermediário na produção do HMF a partir da glicose (Figura 2.7) e também na obtenção de ácido láctico (Figura 2.12). Portanto, sua formação e permanência no meio reacional depende tanto de sua taxa de formação, como da taxa de transformação para HMF e ácido láctico. A isomerização de glicose a frutose e a transformação posterior da frutose para HMF são favorecidas por catalisadores básicos e/ou ácidos, segundo explicado no Capítulo 2. As características básicas estão relacionadas à reação de isomerização. Do outro lado, entre as características ácidas, os sítios ácidos de Lewis favorecem a reação de isomerização, porém os características ácido de Brønsted resultam em processos de desidratação, que realçam a formação de HMF. Desta forma, catalisadores básicos/ácidos de Lewis com baixa concentração de sítios ácidos de Brønsted seriam melhores para diminuir a formação de HMF e portanto poderia levar a maiores rendimentos a frutose.

Os resultados da caracterização dos sítios ácidos e básicos, Tabela 4.3 e Figura 4.4, de-sestima a rota por catálise básica na isomerização da glicose a frutose com os catalisadores utilizados. Portanto, os resultados sugerem que a rota de transformação da glicose, tanto para frutose como a posterior desidratação para HMF, é devida às características ácidas.

Segundo a Figura 4.11 os catalisadores puros de titânia e zircônia mostraram maiores rendimentos a frutose que os catalisadores mistos, isso é concordante com a Tabela 4.3, na qual a concentração de sítios ácidos dos catalisadores puros é menor que a dos catalisadores mistos, dado que a maior concentração de ácido favorece a desidratação da frutose formada para HMF e portanto o rendimento de frutose calculado é menor.

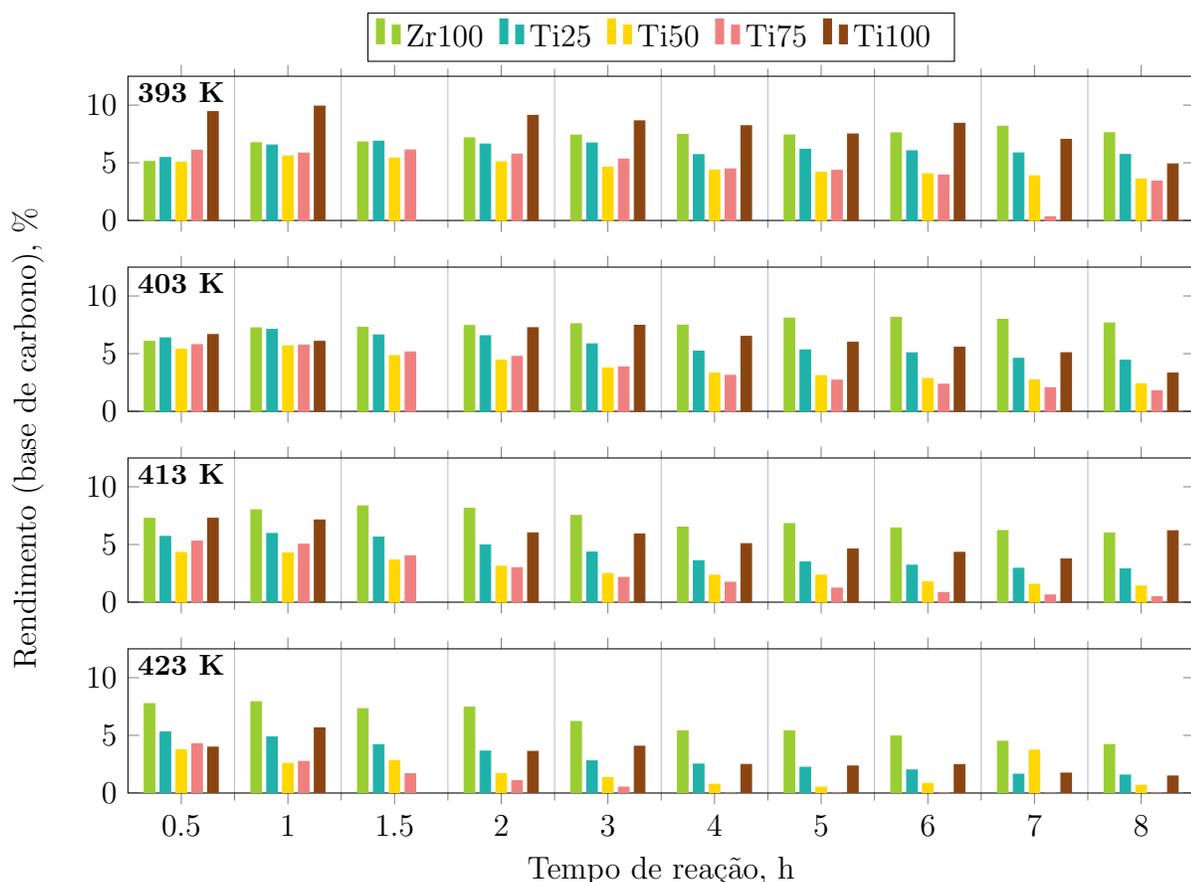


Figura 4.11: Rendimento a frutose usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 120, 403, 413 e 423 K.

Quando a temperatura de reação foi baixa e o tempo de reação curto, o catalisador puro de titânia mostrou melhores rendimentos a frutose que o catalisador puro de zircônia. Já quando a temperatura ou o tempo de reação foram maiores, o catalisador puro de zircônia apresentou maiores rendimentos que o catalisador puro de titânia, devido a que nessas condições a atividade dos sítios ácidos da titânia é incrementada. E dado que esta contém maior concentração de sítios ácidos diminui a estabilidade da frutose, levando a formação de HMF.

Embora o Figura 4.11 mostra menores rendimentos de frutose usando os catalisadores mistos, isso não quer dizer que a atividade catalítica destes catalisadores na reação de isomerização de glicose a frutose é menor, ver Figura 4.5, senão que a frutose formada é desidrata para HMF e/ou ácido lático, devido a que os catalisadores mistos apresentam maior concentração de sítios ácidos e esta aumenta à medida que é incrementada a porcentagem de titânia no catalisador.

4.3.2 Rendimento a HMF

Como dito anteriormente, o HMF é favorecido por catalisadores com maiores concentrações de sítios ácidos. Entre os catalisadores puros, a titânia contém maior quantidade de sítios ácidos que a zircônia e como mostrado na Figura 4.12 o catalisador puro de titânia mostrou maior rendimento a HMF que o catalisador puro de zircônia.

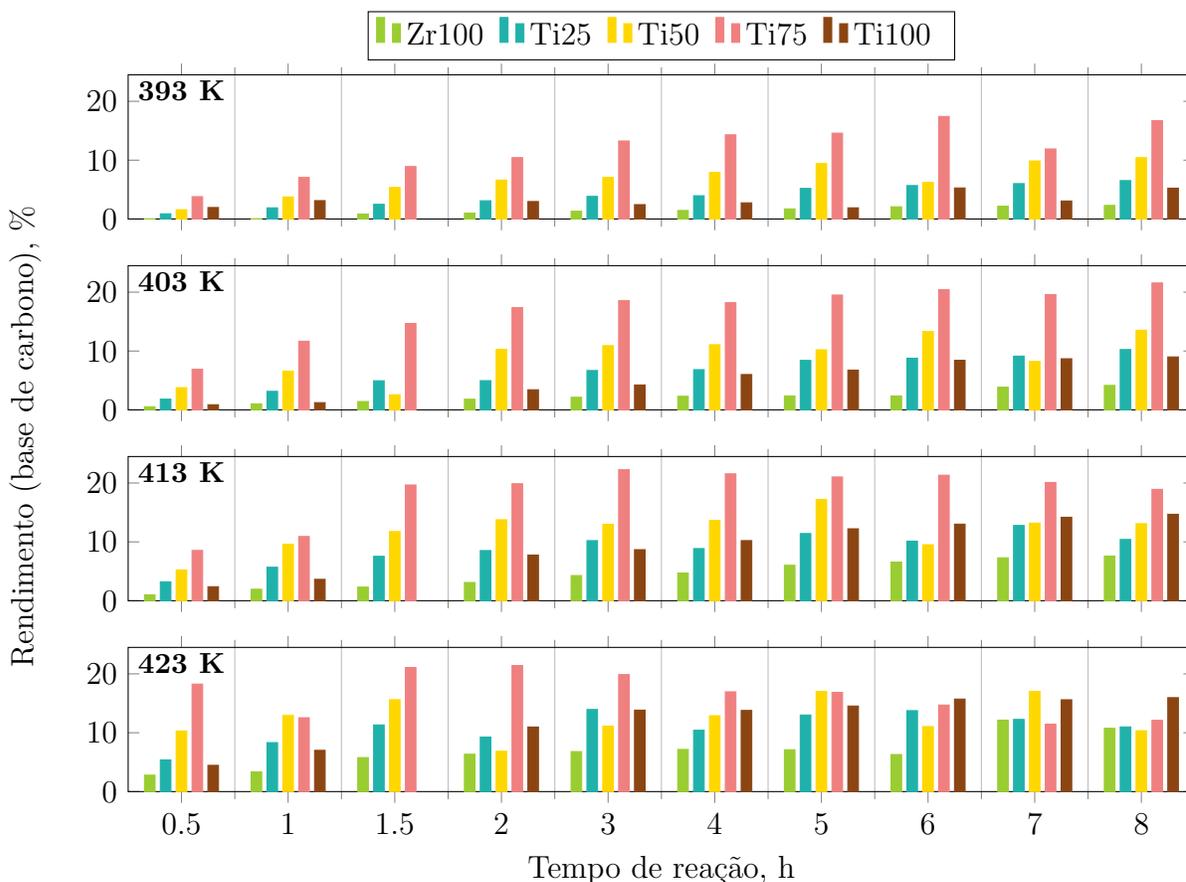


Figura 4.12: Rendimento em HMF usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 393, 403, 413 e 423 K.

No entanto, contrário ao caso da frutose, os catalisadores mistos mostraram favorecer em maior medida o rendimento a HMF que os catalisadores puros de titânia e zircônia. Os catalisadores mistos possuem maior concentração de sítios ácidos que os catalisadores puros. Além disso, quanto maior o conteúdo de titânia maior é a concentração de sítios ácidos, portanto como mostrado na Figura 4.12 os catalisadores com maior relação titânia/zircônia favoreceram mais o rendimento a HMF, sendo o catalisador Ti75 o que apresentou o maior rendimento, seguido dos catalisadores Ti50 e Ti25.

4.3.3 Rendimento a ácido láctico

A Figura 4.13 que compara os resultados em termos dos rendimentos a ácido láctico para os catalisadores testados.

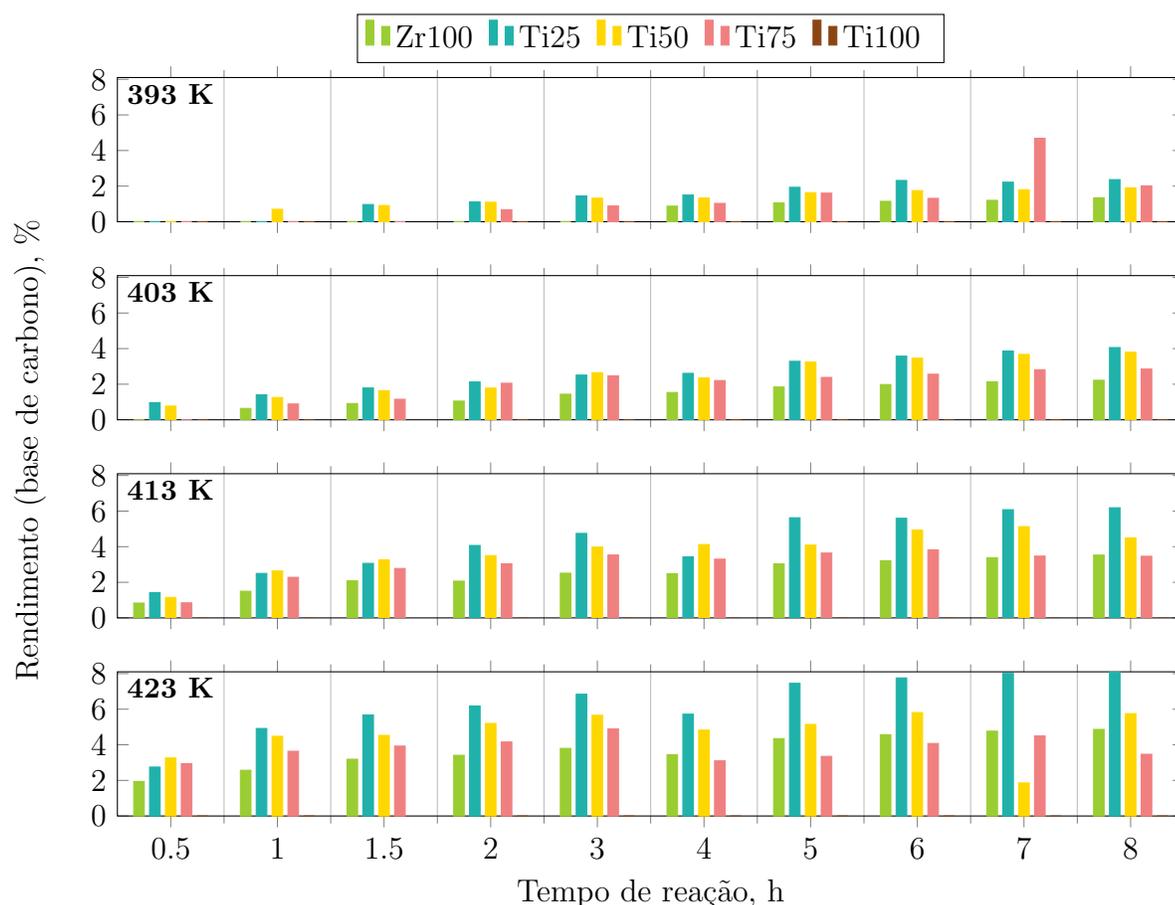


Figura 4.13: Rendimento em ácido láctico usando catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperatura de 393, 403, 413 e 423 K.

Como explicado no Capítulo 2, a maior parte da literatura sugere que no caso da catálise homogênea a reação de transformação de monossacarídeos para ácido láctico é favorecida por catalisadores básicos, através de uma rota que envolve a formação de diidroxiacetona e/ou gliceraldeído entre outros (YAN et al., 2007). Já no caso de catalisadores heterogêneos existem poucos estudos e a maioria se baseia no fato anterior, ou seja que catalisadores com propriedades básicas favorecem essa reação via a mesma rota (ONDA et al., 2008).

No entanto, alguns trabalhos afirmam que a transformação dos intermediários diidroxiacetona e gliceraldeído é possível usando catalisadores ácidos de Lewis (RASRENDRA et al., 2011; XU et al., 2013). Além disso, o trabalho de Chambon et al. (2011) mostra que catali-

sadores heterogêneos com propriedades ácidos de Lewis e Brønsted favorecem a formação de ácido láctico a partir da celulose.

Como mencionado anteriormente, a grande diferença entre a quantidade de sítios ácidos e básicos nos catalisadores, sendo os sítios básicos muito menores que os sítios ácidos, sugerem que as características básicas sejam negligenciadas e os catalisadores sejam considerados unicamente como catalisadores ácidos. Portanto, a formação de ácido láctico no presente trabalho dever estar relacionada às propriedades ácidas (Lewis/Brønsted) dos catalisadores.

A análise por TPD de NH_3 dá uma medida global da acidez do catalisador e não permite diferenciar entre sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted. Mas, os resultados de frutose e HMF sugerem que a titânia, zircônia e mistos possuem características ácidas tanto Lewis como Brønsted. Além disso, notou-se que a formação de ácido láctico está relacionada a presença de zircônia no catalisador, sendo que os catalisadores com zircônia favoreceram a formação mas não a titânia pura. Portanto infere-se que embora tanto a titânia pura como a zircônia pura possuam características ácidas, devem apresentar diferenças nas propriedades destes sítios que fazem que a zircônia favoreça a formação de ácido láctico enquanto a titânia não.

Deste modo, sugere-se que a possível rota de transformação de glicose para ácido láctico neste trabalho é a formação inicial de gliceraldeído, favorecido pelos sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted), e a transformação do gliceraldeído para ácido láctico através das propriedades ácidos de Lewis da zircônia pura e dos catalisadores mistos.

Espera-se que devido à maior área superficial, os catalisadores mistos possuam maior concentração de sítios ácidos de Lewis que o catalisador puro de zircônia e que essa concentração seja proporcional ao conteúdo de zircônia no catalisador. Este análise coincide com os resultados dos testes catalíticos mostrados na Figura 4.13. Os catalisadores mistos mostraram maiores rendimentos que o catalisador puro de zircônia. Quanto maior proporção de zircônia, maior foi o rendimento a ácido láctico, sendo o catalisador Ti25, que contém 75% zircônia e 25% de titânia, o que apresentou o maior rendimento a ácido láctico, 8% a 423 K e 8 h de reação.

5. Modelagem das reações com os catalisadores

Baseado no conjunto de reações explicadas no Capítulo 2 e considerando os resultados apresentados no Capítulo 4, sobre caracterização dos catalisadores e testes catalíticos, foram supostos vários modelos para a malha reacional que dependem dos resultados obtidos com catalisadores. Em uma primeira etapa foram desenvolvidos modelos que levavam em conta o efeito dos sítios básicos, contudo uma vez obtidos os resultados de acidez e basicidade, mostrados na Tabela 4.3, esse tipo de sítios foram negligenciados nos modelos.

Um modelo geral para as rotas de reação é apresentado na Figura 5.1 considerando unicamente dois tipos de sítios, ácido de Lewis e ácido de Brønsted. Posteriormente, este modelo é simplificado dependendo dos resultados obtidos com cada catalisador. Neste modelo, considera-se que a glicose (G) pode adsorver-se tanto nos sítios ácido de Lewis (X_L) como nos sítios ácidos de Brønsted (X_B). Se a glicose adsorver sobre um sítio ácido de Lewis pode isomerizar para frutose (F), ou dessorver para a fase líquida. Igualmente, a frutose adsorvida sobre sítios ácido de Lewis pode isomerizar para glicose, decompor irreversivelmente para ácido láctico (ALA) através de uma serie de intermediários, ou dessorver para a fase líquida. Por último, o ácido láctico dessorverá para a fase líquida.

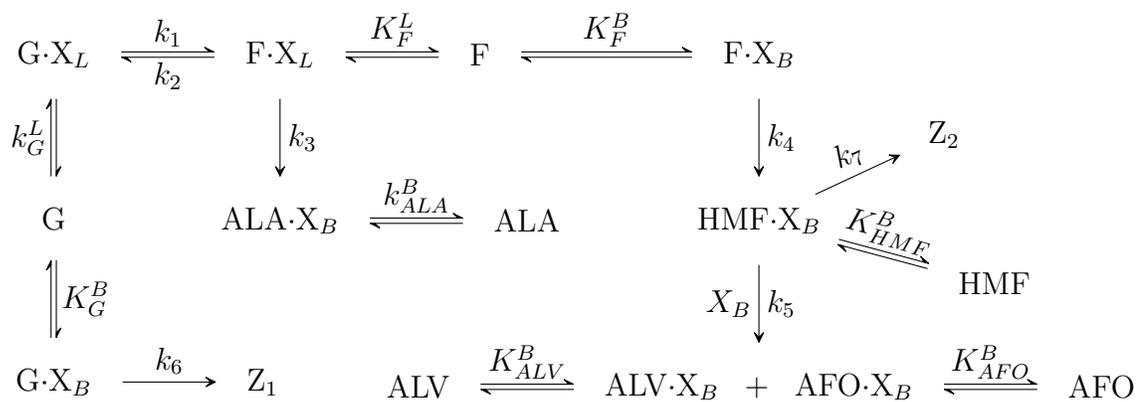


Figura 5.1: Modelo geral das reações sobre qualquer dos catalisadores estudados.

Por outro lado, se a adsorção da frutose ocorrer sobre um sítio ácido de Brønsted, pode voltar para a fase líquida ou desidratar irreversivelmente para HMF. O HMF adsorvido pode converter em polímeros solúveis (Z_2), dessorver para a fase líquida ou com a ajuda de um sítio ácido vizinho hidratar irreversivelmente para ácido levulínico (ALV) e ácido fórmico (AFO).

Por último, dado que grande parte dos produtos no meio reacional não foram determinados (Z_1 e Z_2) de forma geral é considerado que esses produtos têm origem na glicose e no HMF adsorvidos sobre sítios ácidos de Brønsted.

5.1 Modelo geral

A seguir é apresentado o desenvolvimento do modelo geral das rotas reacionais mostradas na Figura 5.1.

5.1.1 Balanços de massa das espécies em solução

Os balanços de massa das espécies em solução: frutose, glicose, ácido láctico, ácido levulínico, ácido fórmico e HMF, são dados pelas Equações (33) até (42). O balanço da frutose e glicose foi dividido em duas partes, a relativa a adsorção sobre os sítios ácidos de Lewis e a relativa a adsorção sobre sítios ácido de Brønsted.

$$\frac{d[F]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} \Big|_B + \frac{d[F]}{dt} \Big|_L \quad (33)$$

$$\frac{d[F]}{dt} \Big|_B = k_{-F}^B [F \cdot X_B] - k_F^B [F] [X_B] \quad (34)$$

$$\frac{d[F]}{dt} \Big|_L = k_{-F}^L [F \cdot X_L] - k_F^L [F] [X_L] \quad (35)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} \Big|_B + \frac{d[G]}{dt} \Big|_L \quad (36)$$

$$\frac{d[G]}{dt} \Big|_L = k_{-G}^L [G \cdot X_L] - k_G^L [G] [X_L] \quad (37)$$

$$\frac{d[G]}{dt} \Big|_B = k_{-G}^B [G \cdot X_B] - k_G^B [G] [X_B] \quad (38)$$

$$\frac{d[ALA]}{dt} = k_{-ALA}^B [ALA \cdot X_B] - k_{ALA}^B [ALA] [X_B] \quad (39)$$

$$\frac{d[ALV]}{dt} = k_{-ALV}^B [ALV \cdot X_B] - k_{ALV}^B [ALV] [X_B] \quad (40)$$

$$\frac{d[AFO]}{dt} = k_{-AFO}^B [AFO \cdot X_B] - k_{AFO}^B [AFO] [X_B] \quad (41)$$

$$\frac{d[HMF]}{dt} = k_{-HMF}^B [HMF \cdot X_B] - k_{HMF}^B [HMF] [X_B] \quad (42)$$

Partindo da hipótese de equilíbrio entre as etapas de adsorção e dessorção das espécies pode-se obter uma relação entre a concentração da espécie adsorvida e a concentração da

espécie na fase líquida, Equações (43) até (50).

$$[F \cdot X_B] = K_F^B [F] [X_B] \quad (43)$$

$$[F \cdot X_L] = K_F^L [F] [X_L] \quad (44)$$

$$[G \cdot X_B] = K_G^B [G] [X_B] \quad (45)$$

$$[G \cdot X_L] = K_G^L [G] [X_L] \quad (46)$$

$$[ALA \cdot X_B] = K_{ALA}^B [ALA] [X_B] \quad (47)$$

$$[AFO \cdot X_B] = K_{AFO}^B [AFO] [X_B] \quad (48)$$

$$[ALV \cdot X_B] = K_{ALV}^B [ALV] [X_B] \quad (49)$$

$$[HMF \cdot X_B] = K_{HMF}^B [HMF] [X_B] \quad (50)$$

5.1.2 Balanço de sítios ativos

A concentração de sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted vazios pode ser expressa como a diferença entre os sítios ácidos de Lewis ou ácidos de Brønsted disponíveis ao início da reação, $[X_B]_0$ e $[X_L]_0$, e os sítios ácidos de Lewis ou ácidos de Brønsted ocupados pelas espécies adsorvidas, Equações (51) e (52).

$$[X_B] = [X_B]_0 - \sum_i [i \cdot X_B] \quad (51)$$

$$[X_L] = [X_L]_0 - \sum_i [i \cdot X_L] \quad (52)$$

$$[X_B] = [X_B]_0 - [F \cdot X_B] - [G \cdot X_B] - [ALA \cdot X_B] \quad (53)$$

$$- [ALV \cdot X_B] - [AFO \cdot X_B] - [HMF \cdot X_B] \quad (54)$$

$$[X_L] = [X_L]_0 - [G \cdot X_L] - [F \cdot X_L] \quad (55)$$

Considerando as Equações (43) a (50), as concentrações dos sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted livres podem ser determinadas segundo as Equações (56) e (57), respectivamente.

$$[X_B] = \frac{[X_B]_0}{1 + K_F^B [F] + K_G^B [G] + K_{ALA}^B [ALA] + K_{ALV}^B [ALV] + K_{AFO}^B [AFO] + K_{HMF}^B [HMF]} \quad (56)$$

$$[X_L] = \frac{[X_L]_0}{1 + K_G^L [G] + K_F^L [F]} \quad (57)$$

Contudo, o valor medido por TPD de NH_3 é a soma dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted,

ou seja $[X]_0 = [X_L]_0 + [X_B]_0$.

$$[X]_o = \frac{m_{cat}}{V_{sol}} [X]_{TPD} \quad (58)$$

5.1.3 Balanços de massa das espécies adsorvidas

Os balanços das espécies adsorvidas são dados pelas Equações (59) à (66).

$$\frac{d}{dt}[G \cdot X_L] = k_2 [F \cdot X_L] - k_1 [G \cdot X_L] \quad (59)$$

$$\frac{d}{dt}[F \cdot X_L] = k_1 [G \cdot X_L] - k_2 [F \cdot X_L] - k_3 [F \cdot X_L] [X_B] \quad (60)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF \cdot X_B] = k_4 [F \cdot X_B] - k_5 [HMF \cdot X_B] [X_B] - k_7 [HMF \cdot X_B] \quad (61)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA \cdot X_B] = k_3 [F \cdot X_L] [X_B] \quad (62)$$

$$\frac{d}{dt}[ALV \cdot X_B] = k_5 [HMF \cdot X_B] [X_B] \quad (63)$$

$$\frac{d}{dt}[AFO \cdot X_B] = k_5 [HMF \cdot X_B] [X_B] \quad (64)$$

$$\frac{d}{dt}[F \cdot X_B] = -k_4 [F \cdot X_L] \quad (65)$$

$$\frac{d}{dt}[G \cdot X_B] = k_6 [G \cdot X_B] \quad (66)$$

Substituindo as Equações (43) a (50) nas Equações (59) à (66) são obtidos os balanços das espécies adsorvidas em termos das espécies em solução e dos sítios ativos livres.

$$\frac{d}{dt}[G \cdot X_L] = k_2 K_F^L [F] [X_L] - k_1 K_G^L [G] [X_L] \quad (67)$$

$$\frac{d}{dt}[F \cdot X_L] = k_1 K_G^L [G] [X_L] - k_2 K_F^L [F] [X_L] - k_3 K_F^L [F] [X_L] [X_B] \quad (68)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF \cdot X_B] = k_4 K_F^B [F] [X_B] - k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 - k_7 K_{HMF}^B [HMF] [X_B] \quad (69)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA \cdot X_B] = k_3 K_F^L [F] [X_L] [X_B] \quad (70)$$

$$\frac{d}{dt}[ALV \cdot X_B] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (71)$$

$$\frac{d}{dt}[AFO \cdot X_B] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (72)$$

$$\frac{d}{dt}[F \cdot X_B] = -k_4 K_F^B [F] [X_B] \quad (73)$$

$$\frac{d}{dt}[G \cdot X_B] = k_6 K_G^B [G] [X_B] \quad (74)$$

Considerando a variação da concentração da espécie na fase líquida igual à variação da concentração da espécie adsorvida, devido ao equilíbrio entre as etapas de adsorção-dessorção, tem-se $\frac{d[i]}{dt} = \frac{d[i \cdot X_L]}{dt} + \frac{d[i \cdot X_B]}{dt}$. Desta forma são obtidas as equações de variação da concentração das espécies em solução em função de suas concentrações, das concentrações dos sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted livres dadas pelas Equações (56) e (57) e dos parâmetros de reação e de adsorção.

$$\frac{d}{dt}[G] = k_2 K_F^L [F] [X_L] - k_1 K_G^L [G] [X_L] - k_6 K_G^B [G] [X_B] \quad (75)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_1 K_G^L [G] [X_L] - k_2 K_F^L [F] [X_L] - k_4 K_F^B [F] [X_B] - k_3 K_F^L [F] [X_L] [X_B] \quad (76)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k_4 K_F^B [F] [X_B] - k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 - k_7 K_{HMF}^B [HMF] [X_B] \quad (77)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA] = k_3 K_F^L [F] [X_L] [X_B] \quad (78)$$

$$\frac{d}{dt}[ALV] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (79)$$

$$\frac{d}{dt}[AFO] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (80)$$

Se considerarmos a variável $\boldsymbol{\eta}$ como um vetor conformado pelas concentrações das espécies em solução, as Equações do modelo (75) à (80) podem ser representadas da forma mostrada na Equação (81).

$$\frac{d\boldsymbol{\eta}}{dt} = f(\boldsymbol{\eta}, \mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (81)$$

$$\text{sendo } \boldsymbol{\eta} = ([G], [F], [ALA], [ALV], [AFO], [HMF]) \quad (82)$$

$$\mathbf{p} = (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7) \quad (83)$$

$$\mathbf{q} = (K_G^L, K_G^B, K_F^L, K_F^B, K_{ALA}^B, K_{ALV}^B, K_{AFO}^B, K_{HMF}^B) \quad (84)$$

Conhecendo-se um conjunto de dados experimentais de tamanho ne , $\hat{\boldsymbol{\eta}}$, é possível estimar os parâmetros \mathbf{p} e \mathbf{q} fazendo a minimização de uma função, calculada como a diferença quadrática entre os dados experimentais $\hat{\boldsymbol{\eta}}$ e os dados preditos pelo modelo para cada espécie, Equação (81). O parâmetro \mathbf{w} é utilizado para ponderar as ordens de grandeza da variável $\boldsymbol{\eta}$. Geralmente, \mathbf{w} é definido como a variância dos dados experimentais de cada espécie.

$$\begin{aligned} \text{minimizar } m(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \sum \frac{1}{\mathbf{w}} (\hat{\boldsymbol{\eta}} - \boldsymbol{\eta})^2 \\ \text{sujeito a : } \frac{d\boldsymbol{\eta}}{dt} &= f(t, \boldsymbol{\eta}, \mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ \boldsymbol{\eta}(t=0) &= \boldsymbol{\eta}_0 \end{aligned} \quad (85)$$

5.1.4 Simplificação do modelo

Devido à baixa concentração das espécies em solução¹, é possível diminuir o grau de não linearidade das equações do modelo, dado pelas Equações 75 até 80, e a quantidade de parâmetros do sistema. Se considerarmos que as constantes de equilíbrio de adsorção - dessorção da glicose e frutose são menores que a unidade, a quantidade de sítios ácidos de Brønsted pode ser considerada constante e igual ao valor médio ² no intervalo de concentrações de glicose e frutose analisadas, Equação (86). Sujeita à mesma consideração, a concentração dos sítios ácidos de Lewis pode ser aproximada segundo a Equação (87).

$$[X_L] = [\bar{X}_L] \approx 0.9 [X_L]_0 \quad (86)$$

$$[X_B] \approx \frac{[X_B]_0}{1 + K_{ALA}^B [ALA] + K_{ALV}^B [ALV] + K_{AFO}^B [AFO] + K_{HMF}^B [HMF]} \quad (87)$$

Essas considerações permitem simplificar as Equações (75) até (80) e reduzir o número de parâmetros, como mostrado nas Equações (88) até (93).

$$\frac{d}{dt}[G] = k'_2 [F] [X_L] - k'_1 [G] [X_L] - k'_6 [G] [X_B] \quad (88)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k'_1 [G] [X_L] - k'_2 [F] [X_L] - k'_4 [F] [X_B] - k'_3 [F] [X_L] [X_B] \quad (89)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k'_4 [F] [X_B] - k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 - k'_7 [HMF] [X_B] \quad (90)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA] = k'_3 [F] [X_L] [X_B] \quad (91)$$

$$\frac{d}{dt}[ALV] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (92)$$

$$\frac{d}{dt}[AFO] = k_5 K_{HMF}^B [HMF] [X_B]^2 \quad (93)$$

Sendo

$$k'_1 = k_1 K_G^L \quad k'_2 = k_2 K_F^L \quad k'_3 = k_3 K_F^L \quad k'_4 = k_4 K_F^B \quad k'_6 = k_6 K_G^B \\ k'_7 = k_7 K_{HMF}^B$$

Desta forma são reduzidos a quantidade de parâmetros do modelo.

$$\mathbf{p} = \left(k'_1, k'_2, k'_3, k'_4, k_5, k'_6, k'_7, \right) \quad (94)$$

¹2% p/p glicose equivalente a 0.1107 mol/L

² $[\bar{X}_L] = \frac{2[X_B]_0}{([G]_f - [G]_0)([F]_f - [F]_0)} \int_{[G]_0}^{[G]_f} \int_{[F]_0}^{[F]_f} \frac{[X_L]_0}{1 + K_G^L [G] + K_F^L [F]} d[F] d[G]$ Para K_F^L e $K_G^L \leq 1$

$$\mathbf{q} = \left(K_{ALA}^B, K_{ALV}^B, K_{AFO}^B, K_{HMF}^B \right) \quad (95)$$

5.1.5 Solução do problema usando o método sequencial: única temperatura

O problema (85) pode ser resolvido usando o método sequencial explicado no Capítulo 2. A Figura 5.2 mostra um esquema simplificado do algoritmo de resolução para o caso de dados experimentais a uma única temperatura.

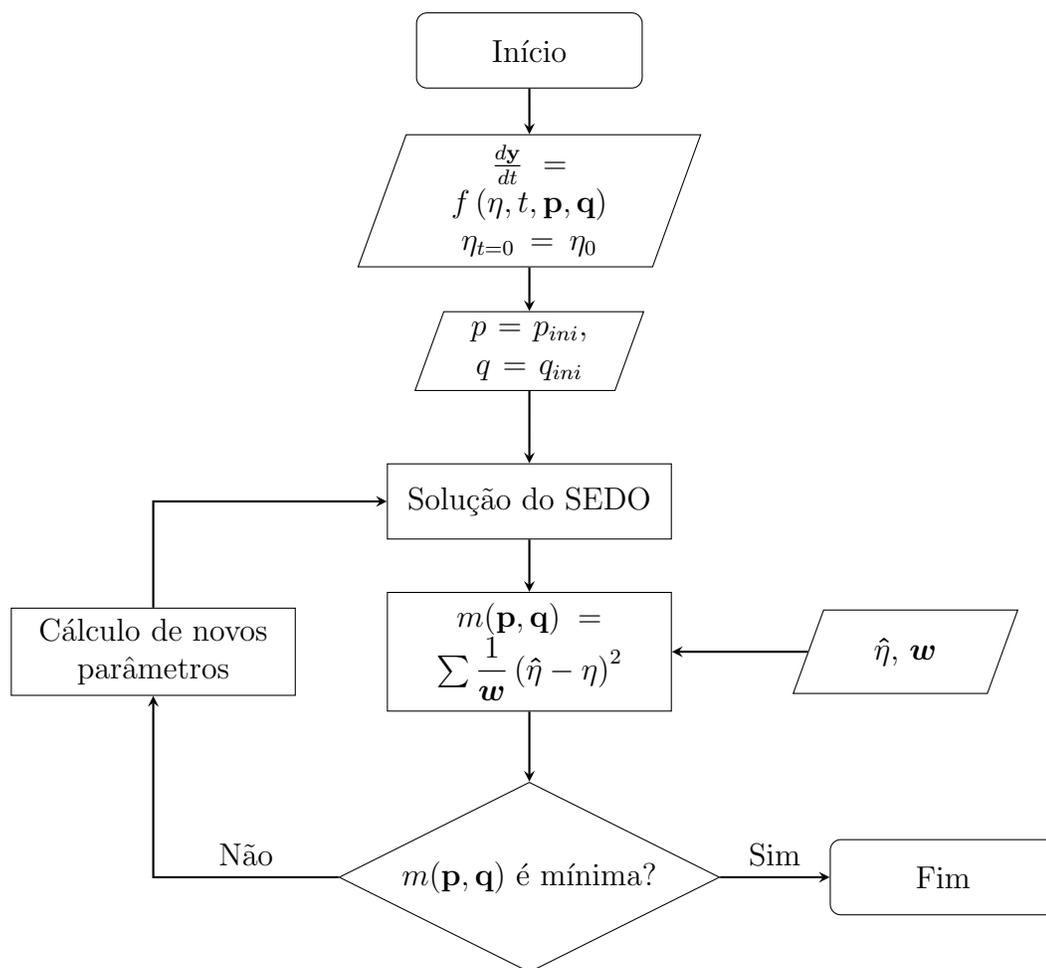


Figura 5.2: Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado para uma única temperatura.

No presente trabalho, o problema foi resolvido usando o software MATLAB. O sistema de equações diferenciais ordinárias, SEDO, foi resolvido usando o pacote ODE45. Já a minimização da função objetivo foi realizada usando o pacote LSQNONLIN. Contudo, foi utilizada uma metodologia que permitiu ajustar os dados experimentais para todas as temperaturas

simultaneamente, descrita a seguir.

5.1.6 Solução do problema usando o método sequencial: várias temperaturas

Dado que os dados experimentais foram obtidos para várias temperaturas, é possível resolver o problema representado pelas Equações (85) para todas as temperaturas e simultaneamente ajustar os parâmetros \mathbf{p} e \mathbf{q} ao comportamento proposto por Arrhenius, Equações (96) e (97).

$$\mathbf{p} = \mathbf{A}_o e^{-E/RT} \quad (96)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{B}_o e^{-H/RT} \quad (97)$$

Para isso é definido um termo adicional, Equação (100), à função objetivo. Esse termo é definido como a desvio dos parâmetros \mathbf{p} e \mathbf{q} , determinados segundo a solução do problema (85) para cada temperatura, do comportamento proposto por Arrhenius, Equações (98) e (99).

$$\mathbf{e}_p^T = \ln(\mathbf{p}^T) - \mathbf{A}_{reg} + \frac{\mathbf{E}_{reg}}{RT} \quad (98)$$

$$\mathbf{e}_q^T = \ln(\mathbf{q}^T) - \mathbf{B}_{reg} + \frac{\mathbf{H}_{reg}}{RT} \quad (99)$$

$$e_{pq} = \sum_T \left(\sum (\mathbf{e}_p^T)^2 + \sum (\mathbf{e}_q^T)^2 \right) \quad (100)$$

Sendo \mathbf{E}_{reg} e \mathbf{A}_{reg} calculados para cada parâmetro em \mathbf{p} , por meio da regressão linear do logaritmo natural dos parâmetros, $\ln(\mathbf{p})$, como função do inverso da temperatura, $1/T$. De igual forma são calculados os valores \mathbf{B}_{reg} e \mathbf{H}_{reg} . Deste modo, o problema de programação não linear é do tipo mostrado na Equação (101). A Figura 5.3 mostra o esquema simplificado do algoritmo para solucioná-lo. A regressão linear dos parâmetros \mathbf{p} e \mathbf{q} como função da temperatura foi realizada usando o pacote POLYFIT de MATLAB.

$$\begin{aligned} \text{minimizar} \quad m(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \sum_T \sum \frac{1}{\mathbf{w}} (\hat{\boldsymbol{\eta}} - \boldsymbol{\eta})^2 + \sum_T \left(\sum (\mathbf{e}_p^T)^2 + \sum (\mathbf{e}_q^T)^2 \right) \\ \text{sujeito a :} \quad \frac{d\boldsymbol{\eta}}{dt} &= f(t, \boldsymbol{\eta}, \mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ \boldsymbol{\eta}(t=0) &= \hat{\boldsymbol{\eta}}_0 \end{aligned} \quad (101)$$

Os modelos matemáticos mostrados a seguir estão baseados no modelo simplificado representados pelas Equações (86) até (93). Simplificações adicionais foram feitas dependendo dos resultados obtidos nos testes catalíticos com cada catalisador. Além disso, para obter

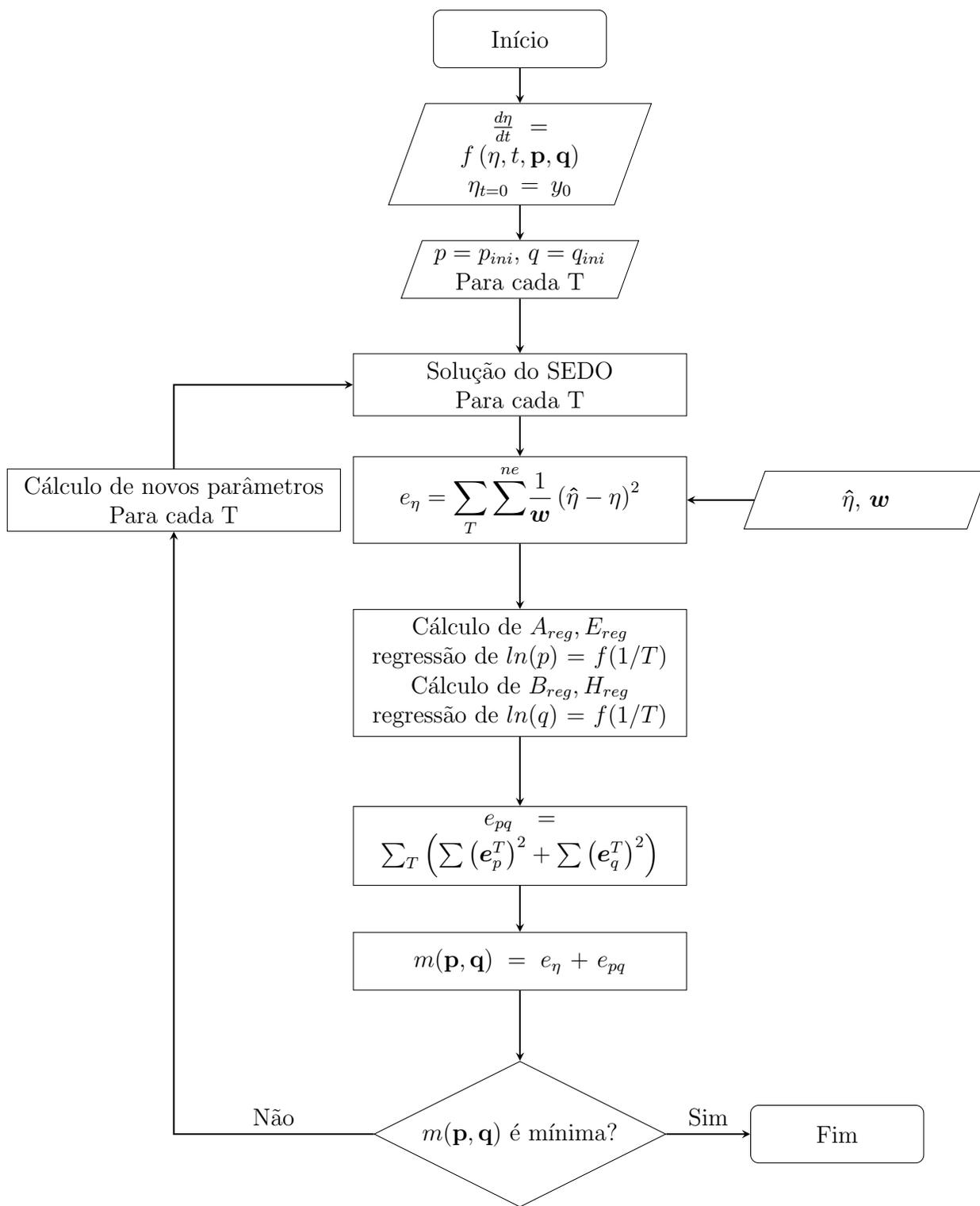


Figura 5.3: Esquema de solução pelo enfoque sequencial aninhado simultâneo para várias temperaturas.

uma solução dos modelos é necessário assumir uma proporção entre os sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted, dado que o modelo está baseado na intervenção desses dois tipos de sítios mas a análise de TPD somente determinou os sítios ácidos totais. Na resolução dos modelos de todos os catalisadores é assumido um valor de c igual a 4, ou seja considera-se que o 25% dos sítios ácidos no catalisador são ácido de Lewis e o outro 75% são ácido de Brønsted.

$$[X_B]_0 = \frac{1}{c} [X]_0 \quad (102)$$

$$[X_L]_0 = \left(\frac{c-1}{c} \right) [X]_0 \quad (103)$$

Uma vez ajustados os parâmetros com esse valor de $c = 4$, os parâmetros para uma proporção diferente de sítios ácidos de Lewis e ácidos de Brønsted podem ser calculados segundo as Equações (104) até (110), sem necessidade de realizar novamente o ajuste do modelo.

$$k'_{1,c} = \frac{c}{4} k'_{1,c=4} \quad (104)$$

$$k'_{2,c} = \frac{c}{4} k'_{2,c=4} \quad (105)$$

$$k'_{3,c} = \frac{3}{14} \frac{c}{c-1} k'_{3,c=4} \quad (106)$$

$$k'_{4,c} = \frac{3}{4} \frac{c}{c-1} k'_{4,c=4} \quad (107)$$

$$k'_{5,c} = \frac{9}{16} \frac{c^2}{(c-1)^2} k'_{5,c=4} \quad (108)$$

$$k'_{6,c} = \frac{3}{4} \frac{c}{c-1} k'_{6,c=4} \quad (109)$$

$$k'_{7,c} = \frac{3}{4} \frac{c}{c-1} k'_{7,c=4} \quad (110)$$

5.2 Modelo da reações com o catalisador Ti100

O caminho reacional do ácido láctico não é considerado no modelo do catalisador Ti100 ($k_3 = 0$), dado que não foi obtido usando este catalisador. De forma similar, também não é considerado o caminho de formação do ácido levulínico e o ácido fórmico ($k_5 = 0$), porque suas concentrações foram baixas e obtidas unicamente na reação a 423 K. Além disso, é suposto que não existe formação de produtos desconhecidos a partir do HMF ($k_7 = 0$). Portanto, somente são consideradas as reações de formação de produtos desconhecidos a

partir da glicose. As simplificações anteriores dão origem ao modelo mostrado na Figura 5.4, representado matematicamente pelas Equações (111) até (118).

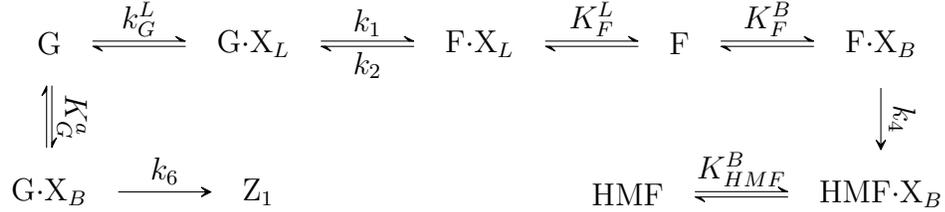


Figura 5.4: Modelo sobre o catalisador de Ti100.

$$\frac{d}{dt}[G] = k_2' [F] [X_L] - k_1' [G] [X_L] - k_6' [G] [X_B] \quad (111)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_1' [G] [X_L] - k_2' [F] [X_L] - k_4' [F] [X_B] \quad (112)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{HMF}] = k_4' [F] [X_B] \quad (113)$$

$$[X_B] = \frac{[X_B]_0}{1 + K_{HMF}^B [\text{HMF}]} \quad (114)$$

$$[X_L] = 0.9 [X_L]_0 \quad (115)$$

$$[G]_{t=0} = [G]_0 \quad (116)$$

$$[X_B]_{t=0} = [X_B]_0 \quad (117)$$

$$[X_L]_{t=0} = [X_L]_0 \quad (118)$$

5.2.1 Resultados do modelo do catalisador Ti100

O modelo representado pelas equações anteriores foi resolvido usando o software MATLAB, segundo a definição do problema (101). O código utilizado é detalhado no Anexo A. Na Tabela 5.1 estão os valores determinados dos parâmetros do modelo. No ajuste dos parâmetros não foram considerados os dados experimentais obtidos a 393 K. A Figura 5.5 mostra o ajuste do modelo aos dados de experimentais de concentração das espécies, para as temperaturas de 403, 413 e 423 K.

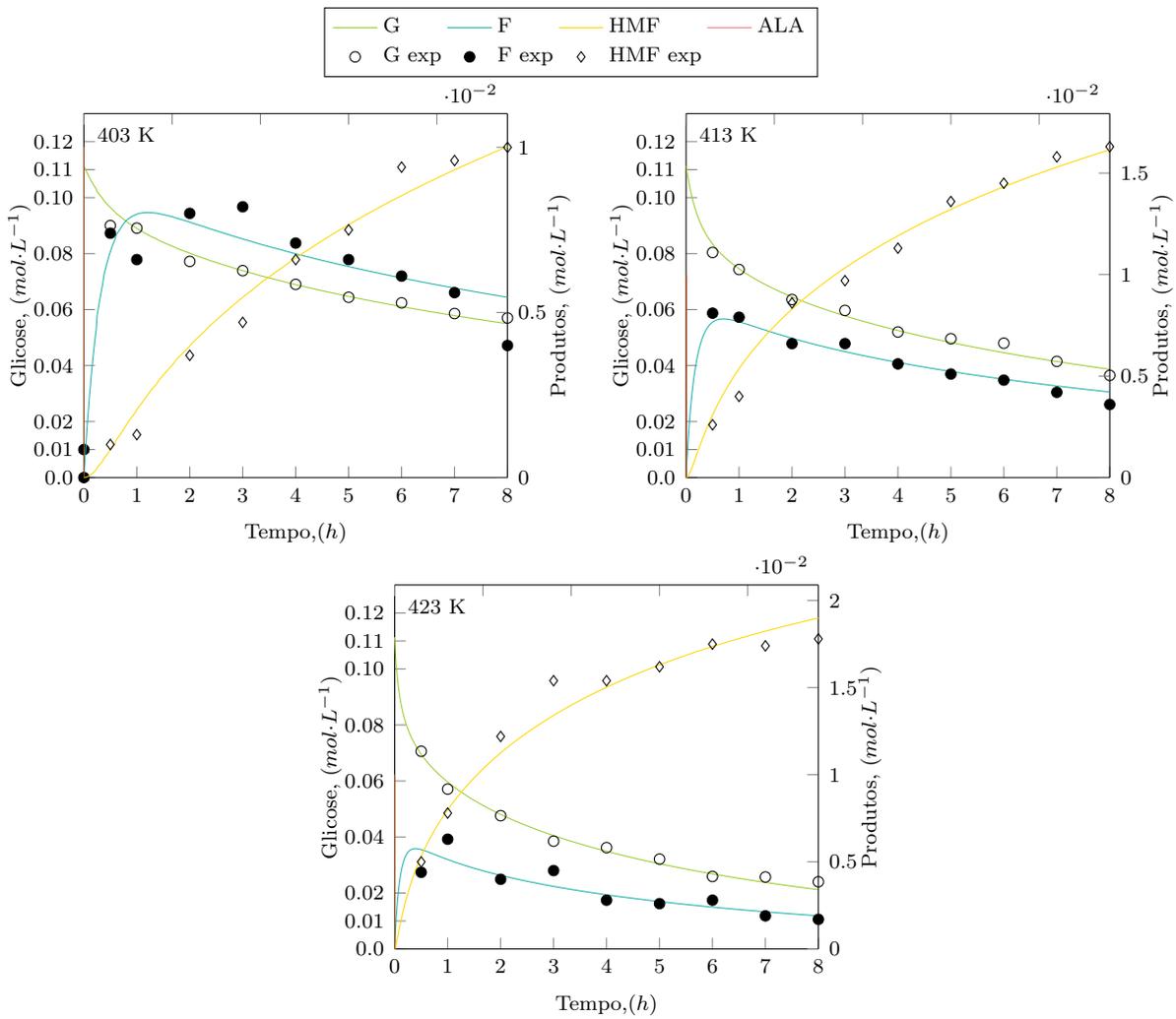


Figura 5.5: Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador Ti100 a temperaturas de 403, 413 e 423 K.

Tabela 5.1: Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti100 para temperaturas de 403, 413 e 423 K. Unidade de k'_1, k'_2, k'_4 e k'_6 é $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; unidade de K_{HMF}^a é $L \cdot mol^{-1}$

Temperatura	k'_1	k'_2	k'_4	k'_6	K_{HMF}^a
403 K	1.8	17.7	0.9	0.3	252.5
413 K	3.5	31.2	4.6	1.3	649
423 K	5.4	58.1	24.3	6	1595.2

5.3 Modelo das reações com os catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50

O modelo dos catalisadores Zr100, catalisador 25% titânia e 75% zircônia (Ti25) e catalisador 50% titânia e 50% zircônia (Ti50) é o mesmo porque estes catalisadores geraram um conjunto similar de produtos. De forma similar ao modelo do catalisador Ti100, não são considerados os caminhos de formação do ácido levulínico e o ácido fórmico ($k_5 = 0$) porque suas concentrações foram baixas e unicamente foram obtidos na reação a 423 K. Também é suposto que não existe formação de produtos desconhecidos a partir do HMF ($k_7 = 0$) e portanto somente é considerada a reação de formação deles a partir da glicose. Mas contrário ao catalisador puro de titânia estes catalisadores produziram ácido láctico, portanto sua formação é considerada no desenvolvimento do modelo. Estas simplificações dão origem ao modelo mostrado na Figura 5.4.

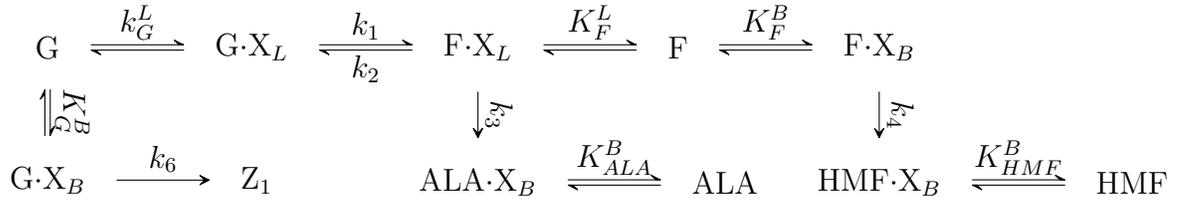


Figura 5.6: Modelo de reações sobre o catalisador de Zr100, Ti25 e Ti50.

O modelo matemático obtido para estes catalisadores é mostrado nas Equações (119) à (127).

$$\frac{d}{dt}[G] = k_2' [F] [X_L] - k_1' [G] [X_L] - k_6' [G] [X_B] \quad (119)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_1' [G] [X_L] - k_2' [F] [X_L] - k_4' [F] [X_B] - k_3' [F] [X_L] [X_B] \quad (120)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k_4' [F] [X_B] \quad (121)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA] = k_3' [F] [X_L] [X_B] \quad (122)$$

$$[X_B] \approx \frac{[X_B]_0}{1 + K_{HMF}^B [HMF] + K_{ALA}^B [ALA]} \quad (123)$$

$$[X_L] \approx 0.9 [X_L]_0 \quad (124)$$

$$[G]_{t=0} = [G]_0 \quad (125)$$

$$[X_B]_{t=0} = [X_B]_0 \quad (126)$$

$$[X_L]_{t=0} = [X_L]_0 \quad (127)$$

5.3.1 Resultados do modelo dos catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50

O modelo representado pelas equações anteriores foi resolvido usando o software MATLAB, usando a definição do problema (101). O código utilizado é detalhado no Anexo A. Nas Tabelas 5.2, 5.3, 5.4 estão os valores estimados dos parâmetros do modelo para os catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50, respectivamente. As Figuras 5.7, 5.8, 5.9 mostram o ajuste do modelo aos dados de experimentais de concentração das espécies, para as temperaturas de 393, 403, 413 e 423 K.

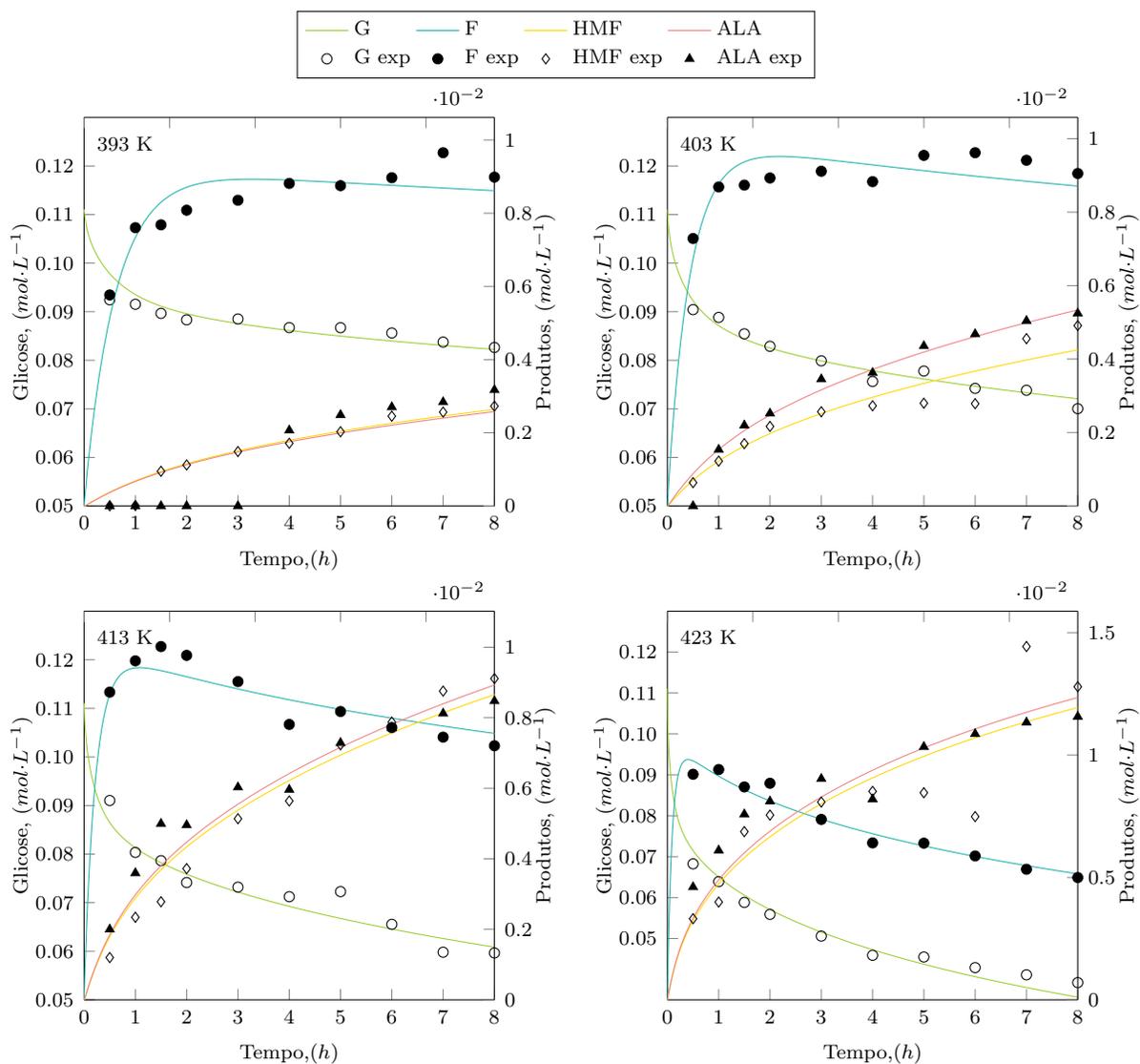


Figura 5.7: Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Zr100.

Tabela 5.2: Parâmetros estimados do modelo do catalisador Zr100. Unidade de k'_1 , k'_2 , k'_4 e k'_6 é $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; unidade de k'_3 é $L \cdot mol^{-2} \cdot min^{-2}$; unidade de K_{HMF}^B e K_{ALA}^B é $L \cdot mol^{-1}$

Temperatura	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_6	K_{HMF}^B	K_{ALA}^B
393 K	2.6	24.1	11073.9	11.5	3.6	445.1	43969.1
403 K	4.2	33.6	29300.8	23.7	7.6	1674.1	28055.5
413 K	8.6	67.4	56848.8	56.0	12.5	5364.3	14174.3
423 K	22.7	155.0	166262.0	163.3	60.5	17091.3	8457.6

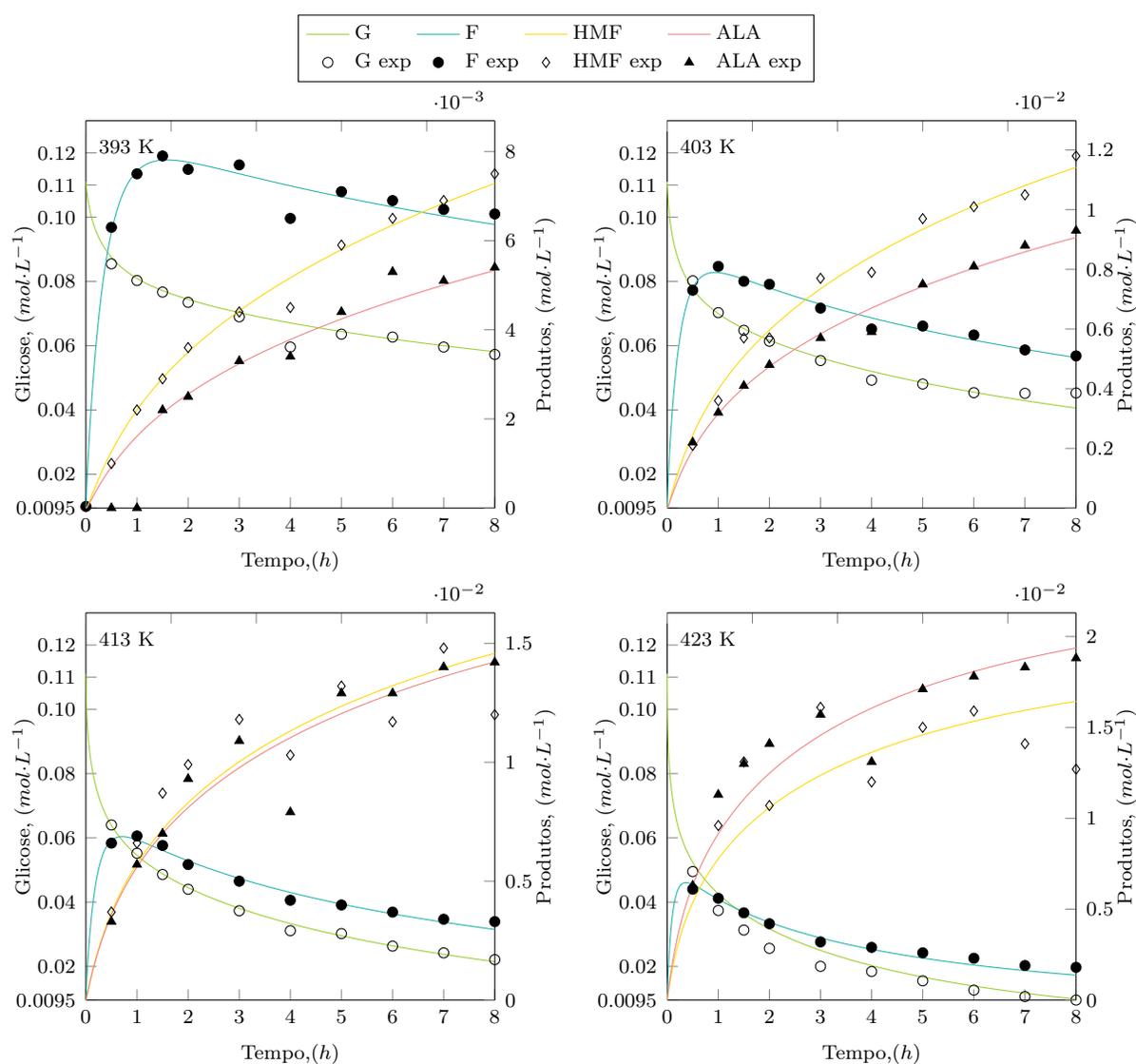


Figura 5.8: Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti25.

Tabela 5.3: Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti25. Unidade de k'_1, k'_2, k'_4 e k'_6 é $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; unidade de k'_3 é $L \cdot mol^{-2} \cdot min^{-2}$; unidade de K_{ALA}^B e K_{HMF}^B é $L \cdot mol^{-1}$

Temperatura	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_6	K_{HMF}^a	K_{ALA}^a
393 K	2.0	17.5	3121.7	10.1	3.1	1183.6	11738.9
403 K	3.4	26.5	5289.9	15.8	4.9	2597.7	3738.4
413 K	4.6	31.5	24078.6	58.3	17.1	7661.7	1873.8
423 K	9.2	62.5	100686.0	202.0	58.2	16993.1	733.5

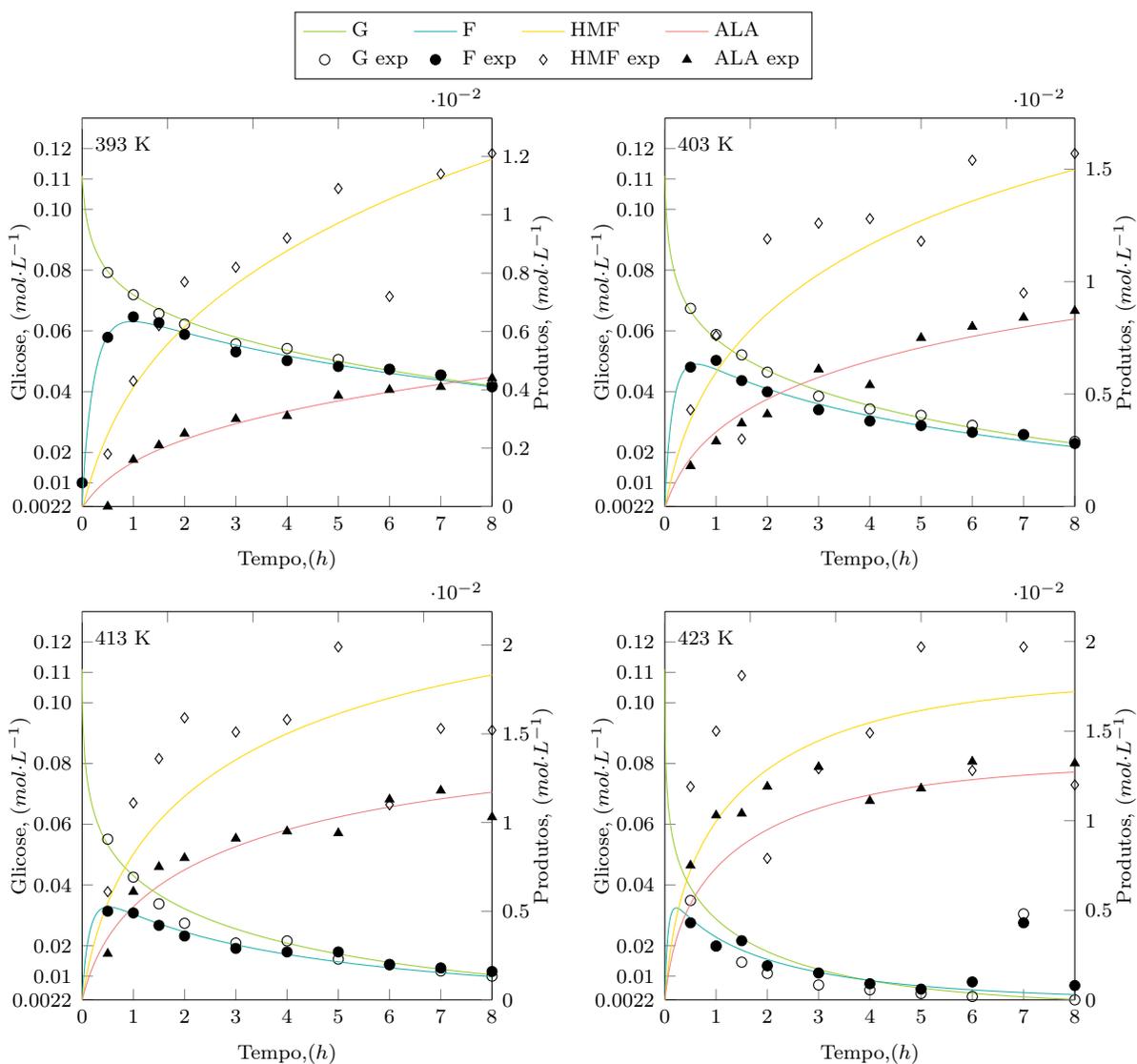


Figura 5.9: Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti50.

Tabela 5.4: Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti50. Unidade de k'_1, k'_2, k'_4 e k'_6 é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; unidade de k'_3 é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-2}$; unidade de K_{ALA}^B e K_{HMF}^B é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Temperatura	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_6	K_{HMF}^a	K_{ALA}^a
393 K	1.1	11.2	481.4	7.0	1.8	120.4	11036.9
403 K	1.9	15.8	1560.4	15.2	4.5	339.1	8016.9
413 K	2.4	17.8	8463.2	72.0	16.8	975.9	14789.4
423 K	5.5	40.1	26566.2	195.4	57.5	2621.9	20834.3

5.4 Modelo das reações com o catalisador Ti75

De forma similar ao suposto no modelo do catalisador puro de titânia, não são considerados os caminhos de formação do ácido levulínico é o ácido fórmico ($k_5 = 0$) porque não foram obtidos. A diferença dos outros catalisadores, quando foi utilizado o catalisador de 75% de titânia a concentração de HMF diminui, logo de alcançar o máximo rendimento. Portanto é considerado que foram formados produtos desconhecidos a partir do HMF ($k_7 \neq 0$). O modelo matemático obtido para este catalisador é mostrado nas Equações (128) até (136) e representado na Figura .

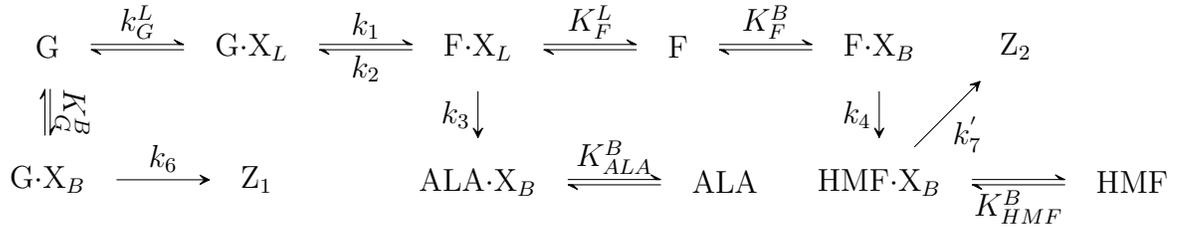


Figura 5.10: Modelo de reações sobre o catalisador de Ti75

$$\frac{d}{dt}[G] = k'_2 [F] [X_L] - k'_1 [G] [X_L] - k'_6 [G] [X_B] \quad (128)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k'_1 [G] [X_L] - k'_2 [F] [X_L] - k'_4 [F] [X_B] - k'_3 [F] [X_L] [X_B] \quad (129)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k'_4 [F] [X_B] - k'_7 [HMF] [X_B] \quad (130)$$

$$\frac{d}{dt}[ALA] = k'_3 [F] [X_L] [X_B] \quad (131)$$

$$[X_B] \approx \frac{[X_B]_0}{1 + K_{HMF}^B [HMF] + K_{ALA}^B [ALA]} \quad (132)$$

$$[X_L] \approx 0.9 [X_L]_0 \quad (133)$$

$$[G]_{t=0} = [G]_0 \quad (134)$$

$$[X_B]_{t=0} = [X_B]_0 \quad (135)$$

$$[X_L]_{t=0} = [X_L]_0 \quad (136)$$

5.4.1 Resultados do modelo do catalisador Ti75

O modelo representado pelas equações anteriores foi resolvido usando o software MATLAB, usando a definição do problema (101). O código utilizado é detalhado no Anexo A. Na Tabela 5.5 estão os valores determinados dos parâmetros do modelo. A Figura 5.11 mostra o ajuste do modelo aos dados de experimentais de concentração das espécies, para as temperaturas de 393, 403, 413 e 423 K.

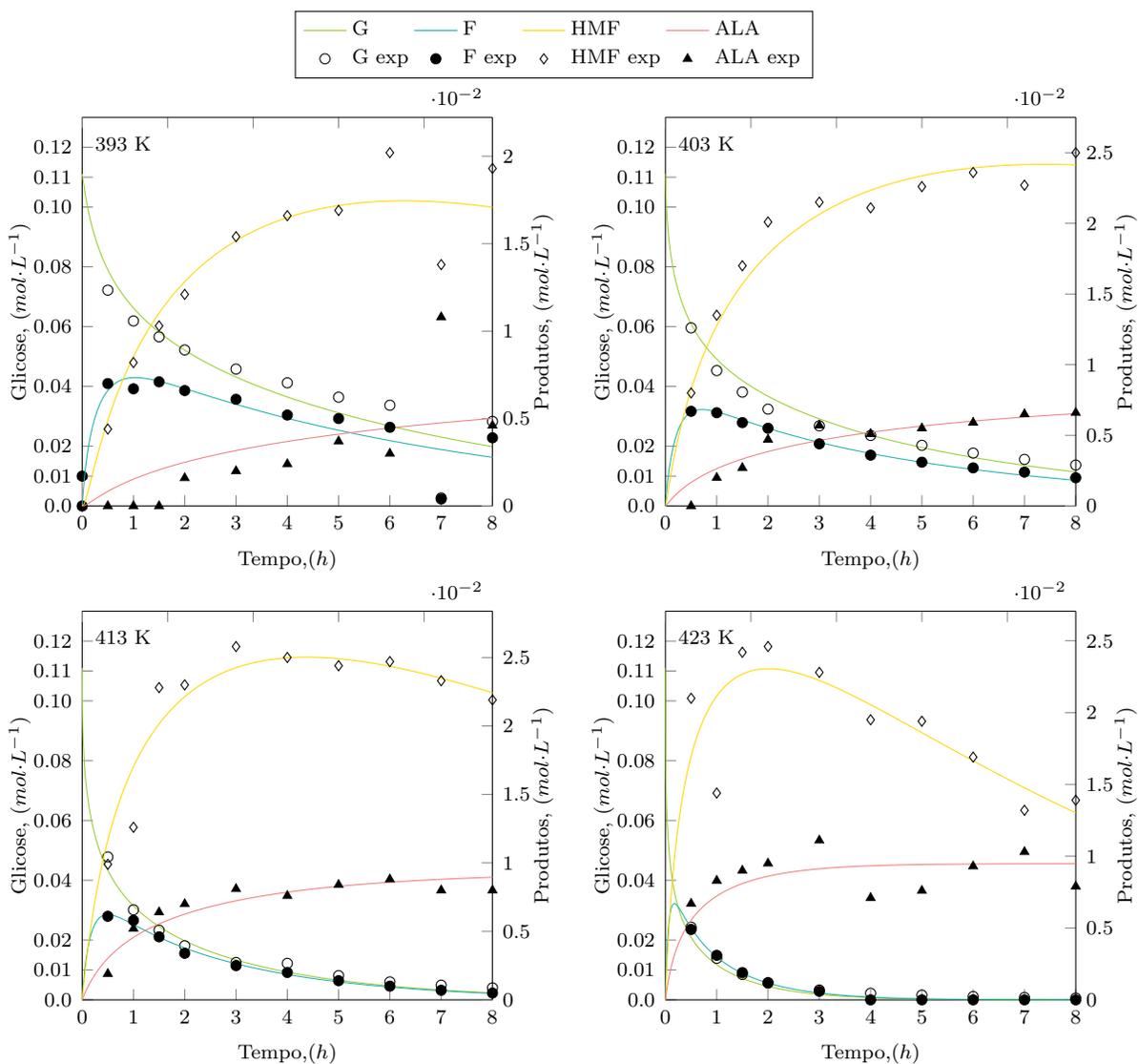


Figura 5.11: Comparação do ajuste do modelo aos dados experimentais, catalisador Ti75.

Tabela 5.5: Parâmetros estimados do modelo do catalisador Ti75. Unidade de k'_1, k'_2, k'_4, k'_6 e k'_7 é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; unidade de k'_3 é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-2}$; unidade de K_{ALA}^B e K_{HMF}^B é $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Temperatura	k'_1	k'_2	k'_3	k'_4	k'_6	k'_7	K_{HMF}^a	K_{ALA}^a
393 K	1.0	5.9	84.1	3.6	0.5	0.7	350.8	357.2
403 K	1.8	9.6	901.2	31.9	4.2	2.7	1872.4	3228.2
413 K	2.8	11.4	8048.4	223.8	26.7	14.6	5724.1	14627.8
423 K	8.8	28.6	65300.2	1440.9	250.3	72.8	15711.0	57567.2

5.5 Análise do ajuste dos modelos

5.5.1 Coeficiente de regressão

A Tabela 5.6 contém os valores do coeficiente de regressão para os modelos das reações nos catalisadores. O coeficiente de regressão foi calculado segundo a Equação (22).

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_i (\eta_i - \hat{\eta}_i)^2}{\sum_i (\hat{\eta}_i - \bar{\eta}_i)^2} \quad (22)$$

Tabela 5.6: Coeficiente de determinação, R^2 , para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100

	Glicose	Frutose	HMF	Ácido láctico
Zr100	0.969	0.876	0.934	0.953
Ti25	0.986	0.985	0.890	0.963
Ti50	0.938	0.844	0.535	0.807
Ti75	0.948	0.948	0.881	0.796
Ti100	0.986	0.897	0.983	-

O modelo das reações no catalisador Ti50 mostrou o menor grau de ajuste para todas as espécies, especialmente para o HMF. Contudo, o baixo grau de determinação do modelo é devido ao alto erro experimental dos dados, como é visto na Figura 5.9. A concentração de glicose é a variável melhor predita por todos os modelos.

5.5.2 Erro médio percentual

As Tabelas 5.7 e 5.8 contém os valores calculados dos erros médios percentuais absolutos para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 para todas as temperaturas analisadas, calculados segundo as Equações (24) e (25).

$$e_i = \frac{\sum_i \frac{\text{abs}(\eta_i - \hat{\eta}_i)}{\hat{\eta}_i}}{ne} \times 100 \quad (24)$$

$$e_i = \frac{\sum_i \frac{\text{abs}(\eta_i - \hat{\eta}_i)}{\eta_i}}{ne} \times 100 \quad (25)$$

As variáveis melhor preditas foram a concentrações de glicose e frutose por todos os catalisadores, embora apresentem altos valores em alguns casos, como por exemplo a glicose com o catalisador Ti75 a 423 K. O catalisador Ti50 apresentou os maiores valores de erro a 423 K para todas as variáveis, devido principalmente a alto erro experimental como visto na Figura 5.9 nas variáveis: concentração de HMF e concentração de ácido levulínico.

Os maiores valores de erro da glicose a temperaturas maiores está associado as equações pelas quais esses valores são calculados. Dado que o divisor da Equação 24 é o valor medido da variável as equações de erro são mais sensíveis quando o valores medidos são menores. Para a glicose, no caso do catalisador Ti75 o conversão da glicose a 473 K foi entorno do 99% é por isso que os erros médios percentuais são elevados nessas condições.

Tabela 5.7: Erro médio percentual (%) absoluto para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperaturas de 393 e 403 K

	393 K				403 K			
	Glicose	Frutose	HMF	Ácido láctico	Glicose	Frutose	HMF	Ácido láctico
Zr100	1.8	5.85	2.6	8.4	1.5	5.3	11.1	2.5
Ti25	2.4	2.7	5.1	3.5	2.9	2.2	6.4	3.7
Ti50	1.5	1.8	14.8	4.3	2.4	3.7	31.2	11.0
Ti75	10.2	8.6	5.7	24.0	8.4	3.2	5.2	10.3
Ti100	-	-	-	-	2.1	9.9	11.3	-

Tabela 5.8: Erro médio percentual (%) absoluto para os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 a temperaturas de 413 e 423 K

	413 K				423 K			
	Glicose	Frutose	HMF	Ácido láctico	Glicose	Frutose	HMF	Ácido láctico
Zr100	2.9	4.0	15.6	8.5	4.3	3.2	14.4	11.8
Ti25	1.9	3.7	12.0	8.6	12.6	8.0	14.7	8.3
Ti50	8.3	9.4	21.5	10.6	47.8	30.4	29.2	32.2
Ti75	17.5	6.2	8.1	13.3	53.6	3.3	11.1	15.2
Ti100	2.8	5.2	8.3	-	4.8	14.2	5.1	-

5.6 Análise da sensibilidade dos modelos

A sensibilidade dos modelos a variações nos parâmetros foram calculadas segundo a Equação (30). Foram consideradas variações nos parâmetros dos modelos de $\pm 5\%$. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5.9a até 5.9e.

Tabela 5.9: Sensibilidade Relativa dos modelos à variação dos parâmetros em $\pm 5\%$: (a) Modelo do catalisador Zr100, (b) Modelo do catalisador Ti125, (c) Modelo do catalisador Ti50, (d) Modelo do catalisador Ti75

(a)					(b)				
Variação da Concentração (%)					Variação da Concentração (%)				
	[G]	[F]	[HMF]	[ALA]		[G]	[F]	[HMF]	[ALA]
k'_1	0.2	4.9	2.5	2.5	k'_1	0.2	5.4	2.8	2.8
k'_2	0.5	4.3	1.9	1.9	k'_2	0.4	4.4	2.1	2.1
k'_3	0.3	0.3	2.3	2.8	k'_3	1.0	1.1	2.1	3.0
k'_4	0.1	0.3	4.8	0.2	k'_4	0.5	0.8	4.6	0.4
k'_6	0.9	0.9	0.4	0.4	k'_6	2.3	2.3	0.9	0.9
K_{HMF}	0.0	0.0	0.1	0.1	K_{HMF}	0.0	0.0	0.0	0.0
K_{ALA}	0.5	0.7	2.1	2.1	K_{ALA}	1.5	1.8	1.8	1.8

(c)					(d)				
Variação da Concentração (%)					Variação da Concentração (%)				
	[G]	[F]	[HMF]	[ALA]		[G]	[F]	[HMF]	[ALA]
k'_1	0.9	6.2	3.1	3.1	k'_1	0.4	6.1	3.7	3.0
k'_2	0.1	4.7	2.2	2.2	k'_2	0.7	3.6	2.0	1.6
k_3	1.7	1.9	1.6	3.5	k'_3	0.4	0.4	0.3	4.5
k'_4	0.9	1.3	4.3	0.7	k'_4	0.1	0.8	3.2	2.3
k'_6	3.9	4.1	1.6	1.6	k'_6	4.1	4.7	2.2	1.8
K_{HMF}	0.2	0.2	0.1	0.1	k'_7	0.3	0.4	1.1	0.1
K_{ALA}	2.3	2.7	1.2	1.2	K_{HMF}	2.4	3.3	0.2	0.6
					K_{ALA}	0.9	1.2	0.0	0.2

(e)			
Variação da Concentração (%)			
	[G]	[F]	[HMF]
k'_1	0.3	5.4	3.0
k'_2	0.1	4.8	2.5
k'_4	0.5	0.3	2.9
k'_6	2.4	2.4	1.0
K_{HMF}	1.3	1.5	1.7

Os resultados da análise de sensibilidade dos modelos mostram que no caso dos catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50, apresentados nas Tabelas 5.9a, 5.9b e 5.9c respectivamente, o modelo apresenta pouca sensibilidade a variações do parâmetro da constante de equilíbrio adsorção-dessorção do HMF, K_{HMF} . No caso dos outros parâmetros os modelos mostraram uma sensibilidade adequada, dado que uma pequena variação nos parâmetros levam a modificações das variáveis, contudo esta modificação não é elevada em comparação com o valor calculado com os parâmetros originais.

6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

6.1 Conclusões

No presente trabalho foram preparados, caracterizados e avaliados na reação de isomerização de glicose a frutose catalisadores de titânia, zircônia e mistos destes óxidos. Em vista dos resultados apresentados conclui-se que:

As características ácidas dos catalisadores de titânia, zircônia e mistos desenvolvem um papel fundamental na formação e estabilidade da frutose no meio reacional. Provavelmente o caráter ácido de Lewis dos catalisadores leva a isomerização de glicose a frutose. Contudo, sua permanência no meio reacional está inversamente relacionada com as características ácidas de Brønsted dos catalisadores. É assim que o rendimento da frutose seria favorecido por catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos de Lewis em relação à quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Igualmente, baixas temperaturas de reação favorecem o rendimento da frutose, dado que aumentam a estabilidade tanto da glicose como da frutose, diminuindo a formação de subprodutos.

O HMF, considerado um subproduto no presente trabalho embora de grande interesse, ao contrario da glicose, é favorecido por catalisadores com maiores características ácidas e maiores temperaturas. Contudo, temperaturas elevadas levam à diminuição de seu rendimento, dado que são favorecidas a reação de hidratação para ácido levulínico e reações de formação de huminas.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se como continuidade do presente trabalho as atividades a seguir:

- É recomendável realizar a análise das características ácido de Lewis/ácido de Brønsted dos catalisadores avaliados. Uma possível metodologia é a adsorção de piridina na região do infravermelho que permite identificar e quantificar a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis;
- Igualmente, sugere-se realizar a análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para determinar a natureza das espécies na superfície dos catalisadores;

- Também, realizar a análise do equilíbrio de adsorção e dessorção das espécies principais nos catalisadores, para fazer a estimativa do valor da constante de adsorção. E desta forma avaliar a simplificação da modelagem das reações nos catalisadores e/ou melhorar a robustez;
- Finalmente, sugere-se resolver o problema de ajuste de parâmetros de equações diferenciais ordinárias usando o enfoque simultâneo.

A. Código em MATLAB para o ajuste dos parâmetros

Os algoritmos em MATLAB para a resolução do problema de ajuste de parâmetros dos modelos das reações sobre os catalisadores Ti100, Ti25, Ti50, Ti75 e Zr100 constam de quatro arquivos: `minimizar.m`, `funcao_objetivo.m`, `prim_termo.m` e `Resolver_SEDO.m`.

O primeiro arquivo contém a definição dos dados experimentais e condições do sistema. Como são: definição das temperaturas nas quais foram realizados os testes catalíticos (T), a quantidade de catalisador (Cat), volume e concentração da solução utilizada (Vol), as dados de acidez e basicidade dos catalisadores ($XaTPD$ e $XbTPD$), as massas moleculares das espécies consideradas (Mm) e os tempos no quais foram amostradas as alíquotas (te). Por isso, este arquivo é diferente para cada catalisador. Este arquivo chama a função do MATLAB que minimiza a função objetivo (`lsqnonlin`), definida no segundo arquivo: `funcao_objetivo.m`.

O segundo arquivo é igual para cada um dos modelos. Este, segundo o conjunto de parâmetros (P) calcula o valor da função objetivo. A função objetivo é dividida em dois termos. O primeiro considera o erro entre os dados de concentração experimentais e os preditos pelo modelo para o conjunto de parâmetros P ; o segundo, calcula o desvio das parâmetros do modelo do comportamento linear entre $\ln(\theta)$ vs $1/T$. O cálculo do primeiro termo é realizado com ajuda do terceiro arquivo, `prim_termo.m`.

O terceiro arquivo é igual para cada um dos modelos. Segundo um conjunto de parâmetros para cada uma das temperaturas, invoca a função `Resolver_SEDO` que resolve o sistema de equações diferenciais que conformam o modelo, desta forma calcula a diferença entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo, ponderados segundo o desvio padrão dos dados experimentais de cada espécie considerada.

Por último, o quarto arquivo é diferente para cada um dos modelos. Foram considerados três modelos, um para o catalisador Ti100, outro para o catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50 e o terceiro para o catalisador Ti75. Este algoritmo resolve o sistema de equações diferenciais, utilizando a função `ode45` do MATLAB. Também contém a definição do modelo do catalisador.

Código A.1: Conteúdo do arquivo `prim_termo.m`, utilizado para todos os modelos dos catalisador

```

function y=prim_termo(P,j) %
global Co Ce te desvio; %
nte=length(te); %
ne=length(Co); %
CCe=zeros(ne,nte); %
CCe(1:4,1:10)=Ce(j, :, :); %
CCe=CCe'; %
[tt Ct]=Resolver_SEDO(P); %
Cte=zeros(length(te),length(Co)); %
for i=1:length(Co) %
for l=1:length(te)-1 %
[xm j]=min((tt-te(l)).^2); %
Cprova=Ct(j-2:j+2,i); %
tprova=tt(j-2:j+2); %
Cte(l,i)=interp1(tprova,Cprova,te(l),'pchip'); %
end %
Cte(length(te),i)=Ct(length(tt),i); %
end %
for i=1:length(Co) %
PT(:,i)=(Cte(:,i)-CCe(:,i))/desvio(i); %
end %
y=PT;

```

Código A.2: Conteúdo do arquivo `funcao_objetivo.m`, utilizado para todos os modelos dos catalisador

```

function y=funcao_objetivo(P)
%Definição da função objetivo.
global T Co te;
nte =length(te); %Número de pontos experimentais por temperatura
ne =length(Co); %Número de espécies consideradas
nT =length(T); %Número de temperaturas
erCt=zeros(nte,ne+1,nT);
%Calculo do primerio termo. O erro entre os dados de concentração
%preditos pelo modelo e os dados experimentais. (ponderados pelo
%desvio)
for i=1:nT %Procedimento realizado para cada temperatura
erCt(:,1:ne,i)=prim_termo(P(i,:),i);
end

```

```

xx=1./T;          %inverso da temperatura
np=size(P);
%Calculo do segundo termo. O desvio dos parâmetros do modelo do
%comportamento linear entre log(p) vs 1/T.
yresid=zeros(nT,np(2));
for i=1:np(2)     %Procedimento realizado a cada parâmetro.
yy=log(P(1:nT,i))';
p = polyfit(xx,yy,1);
yfit = polyval(p,xx);
yresid(1:nT,i) = (yy - yfit).^2;
end
erCt(1,ne+1,1:nT)=sum(yresid,2);
y=erCt;

```

Código A.3: Conteúdo do arquivo `minimizar.m`, utilizado no modelo do catalisador Zr100

```

1 % Pi          % Ponto inicial dos parâmetros
2 % Ce          Concentração experimental
3 % te          Tempo experimental
4 % tspan       Intervalo de tempo (usado em ode45)
5 % XbTPD       Sítios básicos por TPD
6 % XaTPD       Sítios ácidos por TPD
7 % Xb0         Sítios básicos iniciais
8 % XaO         Sítios ácidos iniciais
9 % Vol         Volume da solução
10 % Cat        Massa de catalisador
11 % Ce120      Concentração experimental a 393 K
12 % Ce130      Concentração experimental a 403 K
13 % Ce140      Concentração experimental a 413 K
14 % Ce150      Concentração experimental a 423 K
15 % T          %Temperatura dos dados experimentais
16 % Definições globais para usar em funções internas.
17 clear all
18 global Co Ce te tspan Xa0 Xb0 desvio T;
19 Co = [20.057;0;0;0] ;          %[g/L]
20 Mm=[180.6;180.6;126.11;90.8]; %[g/mol]
21 T=[393 403 413 423];          %[K]
22 nT=length(T);
23 Pi=0.1*ones(nT,7);           %Parâmetros iniciais (chute incial)
24 c=4;
25 %Ínicio código diferente segundo o catalisador
26 Xtotal=271;
27 %Dados Experimentais
28 Ce120=[16.656 16.491 16.153 15.913 15.945 15.625 15.622 15.426 15.089 14.888;
29         1.0390 1.3700 1.3840 1.4560 1.5050 1.5880 1.5770 1.6160 1.7390 1.6190;
30         0.0007 0.0016 0.1197 0.1414 0.1877 0.2162 0.2559 0.3095 0.3236 0.3441;
31         0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.1862 0.2242 0.2435 0.2558 0.2857;];
32 Ce130=[16.2921 16.004 15.393 14.931 14.392 13.626 14.013 13.370 13.300 12.617;
33         1.3120 1.5650 1.5740 1.6090 1.6420 1.5910 1.7200 1.7330 1.6960 1.6310;
34         0.0802 0.1542 0.2141 0.2732 0.3236 0.3441 0.3530 0.3513 0.5746 0.6194;

```

```

35         0.0000 0.1383 0.1978 0.2271 0.3110 0.3266 0.3924 0.4218 0.4542 0.4726;];
36 Ce140=[16.401 14.4764 14.169 13.358 13.187 12.833 13.021 11.808 10.775 10.746;
37         1.5720 1.7320 1.8050 1.7600 1.6260 1.4070 1.4730 1.3910 1.3420 1.2980;
38         0.1512 0.2952 0.3508 0.4693 0.6477 0.7112 0.9121 0.9933 1.1042 1.1489;
39         0.1800 0.3239 0.4500 0.4465 0.5431 0.5370 0.6564 0.6945 0.7316 0.7633];];
40 Ce150=[12.295 11.511 10.595 10.069 9.1128 8.2674 8.1933 7.7252 7.4079 7.0655;
41         1.6600 1.6950 1.5670 1.5940 1.3280 1.1550 1.1530 1.0590 0.9610 0.9000;
42         0.4179 0.5038 0.8665 0.9519 1.0189 1.0741 1.0669 0.9440 1.8201 1.6130;
43         0.4151 0.5501 0.6830 0.7305 0.8135 0.7384 0.9311 0.9786 1.0208 1.0422];];
44 %Fim código diferente segundo o catalisador
45 XbTPD= (1/c)*Xtotal;           %[umol/g]
46 XaTPD= ((c-1)/c)*Xtotal;      %[umol/g]
47 Co = Co./Mm;                  %[mol/L]
48 Cat=2.666;                    %[g]
49 Vol=0.160;                    %[L]
50 Xa0=XaTPD*Cat/Vol/1000000;    %[mol/L]
51 Xb0=XbTPD*Cat/Vol/1000000;    %[mol/L]
52 te=[30,60,90,120,180,240,300,360,420,480]; % Tempos dos dados experimentais
53 ne=length(Co);
54 nte=length(te);
55 nP=size(Pi);
56 np=nP(2);
57 Ce=zeros(nT,ne,nte);          %Todos os dados experimentais em uma unica matriz
58 Ce(1, :, :) = Ce120;
59 Ce(2, :, :) = Ce130;
60 Ce(3, :, :) = Ce140;
61 Ce(4, :, :) = Ce150;
62 for i=1:length(T)             %Conversao de g/L a mol/L dos dados experimentais
63     Ce(i,1,:) = Ce(i,1, :)/Mm(1);           %[mol/L]
64     Ce(i,2,:) = Ce(i,2, :)/Mm(2);           %[mol/L]
65     Ce(i,3,:) = Ce(i,3, :)/Mm(3);           %[mol/L]
66     Ce(i,4,:) = Ce(i,4, :)/Mm(4);           %[mol/L]
67 end
68 desvio=sqrt(var(Ce)); %Desvio padrão dos dados experimentais para cada especie
69 tspan = [0,480];          %Intervalo de tempo analisado
70 up=[];                    % Sem limite superior
71 lo=zeros(ne,np);          % Somente valores positivos
72 options = optimset('MaxFunEvals', 50000, 'TolX', 1e-10, 'TolFun', 1e-8, 'MaxIter', 10000);
73 %p      Valor dos parâmetros ajustados
74 %fob    Valor da função objetivo
75 [p, fobj]=lsqnonlin('funcao_objetivo', Pi, lo, up, options);

```

O código do arquivo `minimizar.m` para os catalisadores Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100 pode ser obtido substituindo as linhas 25 até 44 do código mostrado para o catalisador Zr100 pelos códigos mostrados a seguir, segundo o catalisador.

Código A.4: Conteúdo do arquivo `minimizar.m`, utilizado no modelo do catalisador Ti25

```

%Ínicio código diferente segundo o catalisador
Xtotal=1428;
%Dados Experimentais
Ce120=[15.44 14.51 13.86 13.28 12.47 10.77 11.48 11.32 10.76 10.35;
        1.13 1.36 1.42 1.37 1.39 1.18 1.28 1.25 1.21 1.19;
        0.13 0.28 0.36 0.45 0.56 0.57 0.75 0.82 0.87 0.95;

```

```

    0.00 0.00 0.20 0.23 0.30 0.31 0.40 0.48 0.46 0.49;];
Ce130=[14.476 12.696 11.708 11.089 10.007 8.897 8.679 8.201 8.163 8.174;
    1.318 1.469 1.371 1.356 1.211 1.08 1.102 1.050 0.950 0.916;
    0.263 0.456 0.717 0.719 0.969 0.99 1.218 1.272 1.323 1.485;
    0.200 0.290 0.370 0.440 0.520 0.54 0.680 0.740 0.800 0.840;];
Ce140=[11.556 9.975 8.771 7.943 6.740 5.608 5.454 4.751 4.362 3.984;
    1.188 1.241 1.176 1.034 0.905 0.750 0.725 0.667 0.612 0.600;
    0.469 0.830 1.101 1.244 1.490 1.293 1.666 1.477 1.866 1.519;
    0.297 0.521 0.638 0.848 0.990 0.715 1.173 1.167 1.267 1.290;];
Ce150=[8.946 6.758 5.645 4.629 3.614 3.329 2.796 2.270 1.909 1.711;
    1.099 1.010 0.871 0.755 0.579 0.521 0.464 0.415 0.339 0.323;
    0.783 1.211 1.648 1.348 2.030 1.516 1.893 2.001 1.784 1.599;
    0.571 1.022 1.179 1.284 1.422 1.189 1.549 1.612 1.665 1.711;];
%Fim código diferente segundo o catalisador

```

Código A.5: Conteúdo do arquivo `minimizar.m`, utilizado no modelo do catalisador Ti50

```

%Início código diferente segundo o catalisador
Xtotal=1450;
%Dados Experimentais
Ce120=[14.306 12.992 11.857 11.234 10.065 9.784 9.136 8.553 8.214 7.612;
    1.051 1.167 1.130 1.061 0.966 0.911 0.870 0.844 0.808 0.749;
    0.231 0.547 0.782 0.965 1.033 1.156 1.377 0.908 1.440 1.523;
    0.000 0.146 0.190 0.228 0.275 0.277 0.341 0.364 0.375 0.397;];
Ce130=[12.175 10.612 9.401 8.381 6.962 6.196 5.818 5.223 4.653 4.257;
    1.118 1.180 1.004 0.921 0.781 0.689 0.645 0.594 0.569 0.498;
    0.548 0.956 0.374 1.496 1.587 1.617 1.491 1.942 1.201 1.976;
    0.160 0.260 0.340 0.370 0.550 0.491 0.677 0.722 0.766 0.793;];
Ce140=[9.944 7.691 6.110 4.943 3.777 3.908 2.812 2.474 2.105 1.815;
    0.899 0.889 0.761 0.649 0.517 0.487 0.488 0.368 0.323 0.291;
    0.764 1.404 1.717 2.010 1.898 1.992 2.513 1.390 1.927 1.912;
    0.240 0.550 0.680 0.730 0.830 0.860 0.853 1.030 1.070 0.938 ];
Ce150=[6.304 3.587 2.631 1.960 1.285 0.996 0.775 0.595 5.502 0.390;
    0.784 0.536 0.588 0.350 0.279 0.158 0.106 0.174 0.775 0.140;
    1.505 1.889 2.281 1.000 1.623 1.882 2.487 1.613 2.488 1.511;
    0.680 0.934 0.945 1.085 1.180 1.007 1.074 1.212 0.387 1.200 ];
%Fim código diferente segundo o catalisador

```

Código A.6: Conteúdo do arquivo `minimizar.m`, utilizado no modelo do catalisador Ti75

```

%Início código diferente segundo o catalisador
Xtotal=1776;
%Dados Experimentais
Ce120=[13.04 11.184 10.214 9.426 8.263 7.443 6.580 6.092 0.491 5.106;
    1.270 1.219 1.274 1.200 1.109 0.932 0.906 0.820 0.067 0.711;
    0.555 1.032 1.302 1.524 1.937 2.089 2.130 2.545 1.739 2.440;
    0.000 0.000 0.000 0.141 0.184 0.215 0.335 0.274 0.978 0.420;];
Ce130=[10.771 8.182 6.882 5.856 4.835 4.259 3.668 3.201 2.810 2.481;
    1.206 1.199 1.074 0.993 0.803 0.650 0.563 0.489 0.426 0.370;
    1.007 1.704 2.145 2.537 2.710 2.660 2.850 2.982 2.861 3.150;
    0.000 0.185 0.241 0.429 0.516 0.460 0.497 0.534 0.587 0.595;];
Ce140=[8.632 5.445 4.204 3.270 2.260 2.202 1.466 1.081 0.891 0.731;
    1.104 1.048 0.837 0.623 0.447 0.360 0.254 0.175 0.129 0.098;
    1.248 1.594 2.873 2.903 3.251 3.150 3.072 3.116 2.935 2.764;

```

Apêndice A. Código em MATLAB para o ajuste dos parâmetros

```
0.176 0.475 0.579 0.635 0.737 0.689 0.760 0.797 0.724 0.723;];
Ce150=[4.383 2.513 1.532 1.019 0.589 0.398 0.280 0.199 0.152 0.104;
0.885 0.567 0.346 0.221 0.106 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000;
2.647 1.818 3.054 3.104 2.880 2.456 2.442 2.130 1.659 1.755;
0.609 0.753 0.813 0.861 1.012 0.641 0.693 0.843 0.931 0.718;];
%Fim código diferente segundo o catalisador
```

Código A.7: Conteúdo do arquivo `minimizar.m`, utilizado no modelo do catalisador Ti100

```
%Início código diferente segundo o catalisador
XTotal=630;
%Dados Experimentais
Ce120=[15.88 15.15 13.88 14.47 14.92 14.39 15.00 14.06 13.64;
1.93 2.020 1.860 1.760 1.630 1.530 1.670 1.430 0.970;
0.28 0.450 0.420 0.350 0.380 0.270 0.730 0.440 0.730;];
Ce130=[16.25 16.09 13.95 13.34 12.46 11.63 11.27 10.58 10.29;
1.33 1.200 1.440 1.480 1.290 1.190 1.110 1.010 0.730;
0.12 0.170 0.470 0.590 0.830 0.940 1.180 1.210 1.260;];
Ce140=[14.52 13.42 11.49 10.78 9.400 8.950 8.670 7.490 6.600;
1.46 1.430 1.200 1.190 1.020 0.920 0.870 0.750 0.650;
0.33 0.510 1.090 1.220 1.430 1.720 1.830 1.990 2.060;];
Ce150=[12.75 10.31 8.600 6.950 6.530 5.800 4.670 4.650 4.330;
0.80 1.130 0.720 0.810 0.500 0.470 0.500 0.350 0.300;
0.63 0.980 1.540 1.940 1.940 2.040 2.210 2.190 2.240;];
te=[30,60,120,180,240,300,360,420,480]; % Tempos dos dados experimentais
%Fim código diferente segundo o catalisador
```

Código A.8: Conteúdo do arquivo `Resolver_SEDO.m`, utilizado nos modelos dos catalisadores Zr100, Ti25 e Ti50

```
function [t C]=Resolver_SEDO(P)
%Resolve o sistema de equações diferenciais segundo os parâmetros P.
global tspan Xa0 Xb0 Co;
options=odeset('RelTol',1e-6,'Stats','on');
[t C]=ode45(@modelo, tspan, Co, options);
function [dC_dt]=modelo(t,C)
%O MODELO Catalisador Zr100, T25 e T50:
% Sistema de equações diferenciais ordinarias
% C(1)=glicose, C(2)=frutose, C(3)=hmf, C(4)=ácido láctico
% P(1)=k1*KGL, P(2)=k2*KFL, P(3)=k3*KFL, P(4)=k4*KFB;
% P(5)=k6*KGB, P(6)=KHMF, P(7)=KALA.
Xa=Xa0/(1+P(6)*C(3)+P(7)*C(4)); %Sítios ácidos de Bronsted livres
Xb=0.9*Xb0; %Sítios ácidos de Lewis livres
dC_dt(1) = P(2)*C(2)*Xb-P(1)*C(1)*Xb-P(5)*C(1)*Xa;
dC_dt(2) = P(1)*C(1)*Xb-P(2)*C(2)*Xb-P(3)*C(2)*Xb*Xa-P(4)*C(2)*Xa;
dC_dt(3) = P(4)*C(2)*Xa;
dC_dt(4) = P(3)*C(2)*Xb*Xa;
```

```
dC_dt = dC_dt';
end
end
```

Código A.9: Conteúdo do arquivo Resolver_SEDO.m, utilizado nos modelos dos catalisadores Ti75

```
function [t C]=Resolver_SEDO(P)
%Resolve o sistema de equações diferenciais segundo os parâmetros P.
global tspan Xa0 Xb0 Co;
options=odeset('RelTol',1e-6,'Stats','on');
[t C]=ode45(@modelo, tspan, Co, options);
function [dC_dt]=modelo(t,C)
%O MODELO Catalisador Ti75:
%sistema de equações diferenciais ordinarias
% C(1)=glicose, C(2)=frutose, C(3)=hmf, C(4)=ácido láctico
% P(1)=k1*KGb, P(2)=k2*KFL, P(3)=k4*KFL, P(4)=k3*KFL; P(5)=k6*KGB,
% P(6)=k6*KHMFB, P(7)=KHMF, P(8)=KALA.
Xa=Xa0/(1+P(7)*C(3)+P(8)*C(4)); %Sítios ácidos de Bronsted livres
Xb=0.9*Xb0; %Sítios ácido de Lewis livres
dC_dt(1) = P(2)*C(2)*Xb-P(1)*C(1)*Xb-P(5)*C(1)*Xa;
dC_dt(2) = P(1)*C(1)*Xb-P(2)*C(2)*Xb-P(4)*C(2)*Xa-P(3)*C(2)*Xb*Xa;
dC_dt(3) = P(4)*C(2)*Xa-P(6)*C(3)*Xa;
dC_dt(4) = P(3)*C(2)*Xb*Xa;
dC_dt = dC_dt';
end
end
```

Código A.10: Conteúdo do arquivo Resolver_SEDO.m, utilizado nos modelos dos catalisadores Ti100

```
function [t C]=Resolver\_SEDO(P)
\%Resolve o sistema de equações diferenciais segundo os parâmetros P.
global tspan Xa0 Xb0 Co;
options=odeset('RelTol',1e-6,'Stats','on');
[t C]=ode45(@modelo, tspan, Co, options);
function [dC\_dt]=modelo(t,C)
\%O MODELO Catalisador Ti100:
\%sistema de equações diferenciais ordinarias
\% C(1)=glicose, C(2)=frutose, C(3)=hmf
```

```
\% P(1)=k1*KGL, P(2)=k2*KFL, P(3)=k3*KFL, P(5)=KHMF.  
Xa=Xa0/(1+P(5)*C(3)); \%Sítios ácidos Bronsted livres  
Xb=0.9*Xb0;           \%Sítios ácidos Lewis livres  
dC\_dt(1) = P(2)*C(2)*Xb-P(1)*C(1)*Xb-P(4)*C(1)*Xa;  
dC\_dt(2) = P(1)*C(1)*Xb-P(2)*C(2)*Xb-P(3)*C(2)*Xa;  
dC\_dt(3) = P(3)*C(2)*Xa;  
dC\_dt = dC\_dt';  
end
```

B. Dados experimentais dos testes catalíticos

As Tabelas B.1 à B.5 contém os resultados da análise por HPLC das alíquotas amostradas das reações usando os catalisadores Zr100, Ti25, Ti50, Ti75 e Ti100, respectivamente.

Tabela B.1: Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Zr100

Temperatura	393 K									
Tempo (h)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
Código	R002-0.5	R002-1	R002-1.5	R002-2	R002-3	R002-4	R002-5	R002-6	R002-7	R002-8
Glicose	16.656	16.491	16.153	15.913	15.945	15.63	15.62	15.43	15.09	14.89
Frutose	1.039	1.370	1.384	1.456	1.505	1.59	1.58	1.62	1.74	1.619
HMF	0.0007	0.0016	0.1197	0.1414	0.1877	0.2162	0.2559	0.3095	0.3236	0.3441
Furfural	0.0448	0.0863	0.0023	0.0028	0.0039	0.0048	0.0058	0.0066	0.0072	0.0081
Ác. lévulínico	0.000	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.19	0.22	0.24	0.26	0.29
	403 K									
Código	R003-0.5	R003-1	R003-1.5	R003-2	R003-3	R003-4	R003-5	R003-6	R003-7	R003-8
Glicose	16.292	16.004	15.393	14.931	14.392	13.626	14.013	13.370	13.300	12.6172
Frutose	1.312	1.565	1.574	1.609	1.642	1.591	1.720	1.733	1.696	1.6310
HMF	0.080	0.154	0.214	0.273	0.324	0.344	0.353	0.351	0.575	0.6194
Furfural	0.002	0.004	0.005	0.007	0.009	0.011	0.013	0.013	0.015	0.0167
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.076	0.094	0.109	0.114	0.121	0.0000
Ác. láctico	0.000	0.138	0.198	0.227	0.311	0.327	0.392	0.422	0.454	0.4726
	413 K									
Código	R004-0.5	R004-1	R004-1.5	R004-2	R004-3	R004-4	R004-5	R004-6	R004-7	R004-8
Glicose	16.401	14.476	14.169	13.358	13.187	12.833	13.021	11.808	10.775	10.746
Frutose	1.572	1.732	1.805	1.760	1.626	1.407	1.473	1.391	1.342	1.298
HMF	0.151	0.295	0.351	0.469	0.648	0.711	0.912	0.993	1.104	1.149
Furfural	0.003	0.007	0.010	0.013	0.017	0.020	0.024	0.024	0.029	0.031
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.113	0.140	0.115	0.140	0.153	0.181	0.223	0.212	0.225
Ác. láctico	0.180	0.324	0.450	0.447	0.543	0.537	0.656	0.694	0.732	0.763
	423 K									
Código	R005-0.5	R005-1	R005-1.5	R005-2	R005-3	R005-4	R005-5	R005-6	R005-7	R005-8
Glicose	12.295	11.511	10.595	10.069	9.113	8.267	8.193	7.725	7.408	7.066
Frutose	1.660	1.695	1.567	1.594	1.328	1.155	1.153	1.059	0.961	0.900
HMF	0.418	0.504	0.867	0.952	1.019	1.074	1.067	0.944	1.820	1.613
Furfural	0.013	0.019	0.025	0.028	0.035	0.032	0.038	0.043	0.012	0.021
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.120	0.150	0.180	0.200
Ác. fórmico	0.000	0.150	0.192	0.209	0.233	0.237	0.285	0.310	0.336	0.357
Ác. láctico	0.415	0.550	0.683	0.730	0.814	0.738	0.931	0.979	1.021	1.042

Tabela B.2: Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti25

Temperatura	393 K									
Tempo (h)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
Código	R252-0.5	R252-1	R252-1.5	R252-2	R252-3	R252-4	R252-5	R252-6	R252-7	R252-8
Glicose	15.44	14.51	13.86	13.28	12.47	10.77	11.48	11.32	10.76	10.35
Frutose	1.13	1.36	1.42	1.37	1.39	1.18	1.28	1.25	1.21	1.185
HMF	0.1279	0.2753	0.3617	0.4493	0.5568	0.5733	0.7539	0.8239	0.8717	0.9462
Furfural	0.0024	0.0056	0.0076	0.0095	0.0121	0.0127	0.0157	0.0174	0.0180	0.0184
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.11	0.14	0.15	0.15	0.19	0.21	0.22	0.24
Ác. láctico	0.000	0.000	0.2	0.23	0.3	0.31	0.4	0.48	0.46	0.49
	403 K									
Código	R253-0.5	R253-1	R253-1.5	R253-2	R253-3	R253-4	R253-5	R253-6	R253-7	R253-8
Glicose	14.48	12.70	11.71	11.09	10.01	8.90	8.68	8.20	8.16	8.174
Frutose	1.32	1.47	1.37	1.36	1.21	1.08	1.10	1.05	0.95	0.916
HMF	0.2633	0.4555	0.7165	0.7192	0.9686	0.9898	1.2181	1.2720	1.3225	1.485
Furfural	0.0059	0.0116	0.0143	0.0189	0.0230	0.0238	0.0262	0.0306	0.0313	0.033
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.08	0.14	0.000	0.2	0.25	0.25	0.3	0.34	0.36	0.370
Ác. láctico	0.2	0.29	0.37	0.44	0.52	0.54	0.68	0.74	0.8	0.840
	413 K									
Código	R254-0.5	R254-1	R254-1.5	R254-2	R254-3	R254-4	R254-5	R254-6	R254-7	R254-8
Glicose	11.56	9.98	8.77	7.94	6.74	5.61	5.45	4.75	4.36	3.98
Frutose	1.19	1.24	1.18	1.03	0.91	0.75	0.73	0.67	0.61	0.60
HMF	0.469	0.83	1.101	1.244	1.49	1.293	1.666	1.477	1.866	1.52
Furfural	0.011	0.02	0.026	0.032	0.036	0.036	0.042	0.043	0.044	0.04
Ác. lévulínico	0	0	0	0	0	0	0.11	0.14	0.16	0.18
Ác. fórmico	0.13	0.22	0.27	0.38	0.44	0.33	0.56	0.54	0.63	0.64
Ác. láctico	0.30	0.52	0.64	0.85	0.99	0.71	1.17	1.17	1.27	1.29
	423 K									
Código	R255-0.5	R255-1	R255-1.5	R255-2	R255-3	R255-4	R255-5	R255-6	R255-7	R255-8
Glicose	8.95	6.76	5.65	4.63	3.61	3.33	2.80	2.27	1.91	1.71
Frutose	1.10	1.01	0.87	0.76	0.58	0.52	0.46	0.42	0.34	0.32
HMF	0.783	1.211	1.648	1.348	2.03	1.516	1.893	2.001	1.784	1.599
Furfural	0.024	0.039	0.045	0.069	0.049	0.046	0.05	0.044	0.047	0.047
Ác. lévulínico	0	0	0	0	0.14	0.16	0.20	0.26	0.30	0.34
Ác. fórmico	0.21	0.42	0.52	0.55	0.66	0.48	0.74	0.78	0.83	0.88
Ác. láctico	0.57	1.02	1.18	1.28	1.42	1.19	1.55	1.61	1.66	1.71

Tabela B.3: Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti50

Temperatura	393 K									
Tempo (h)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
Código	R502-0.5	R502-1	R502-1.5	R502-2	R502-3	R502-4	R502-5	R502-6	R502-7	R502-8
Glicose	14.31	12.99	11.86	11.23	10.07	9.78	9.14	8.55	8.21	7.612
Frutose	1.05	1.17	1.13	1.06	0.97	0.91	0.87	0.84	0.81	0.749
HMF	0.23	0.55	0.78	0.97	1.03	1.16	1.38	0.91	1.44	1.523
Furfural	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.025
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.140	0.159	0.194	0.203	0.231	0.247	0.251	0.285
Ác. láctico	0.000	0.146	0.190	0.228	0.275	0.277	0.341	0.364	0.375	0.397
	403 K									
Código	R503-0.5	R503-1	R503-1.5	R503-2	R503-3	R503-4	R503-5	R503-6	R503-7	R503-8
Glicose	12.175	10.612	9.401	8.381	6.962	6.196	5.818	5.223	4.653	4.257
Frutose	1.118	1.180	1.004	0.921	0.781	0.689	0.645	0.594	0.569	0.498
HMF	0.548	0.956	0.374	1.496	1.587	1.617	1.491	1.942	1.201	1.976
Furfural	0.009	0.016	0.019	0.024	0.030	0.032	0.033	0.034	0.038	0.035
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.109	0.122
Ác. fórmico	0.110	0.180	0.210	0.240	0.370	0.302	0.459	0.477	0.522	0.552
Ác. láctico	0.160	0.260	0.340	0.370	0.550	0.491	0.677	0.722	0.766	0.793
	413 K									
Código	R504-0.5	R504-1	R504-1.5	R504-2	R504-3	R504-4	R504-5	R504-6	R504-7	R504-8
Glicose	9.944	7.691	6.110	4.943	3.777	3.908	2.812	2.474	2.105	1.815
Frutose	0.899	0.889	0.761	0.649	0.517	0.487	0.488	0.368	0.323	0.291
HMF	0.764	1.404	1.717	2.010	1.898	1.992	2.513	1.390	1.927	1.912
Furfural	0.016	0.030	0.036	0.041	0.043	0.041	0.433	0.046	0.044	0.057
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.104	0.118	0.000	0.190	0.218	0.000
Ác. fórmico	0.160	0.330	0.430	0.440	0.536	0.544	0.000	0.649	0.693	0.000
Ác. láctico	0.240	0.550	0.680	0.730	0.830	0.860	0.853	1.030	1.070	0.938
	423 K									
Código	R505-0.5	R505-1	R505-1.5	R505-2	R505-3	R505-4	R505-5	R505-6	R505-7	(1)R505-8
Glicose	6.304	3.587	2.631	1.960	1.285	0.996	0.775	0.595	5.502	0.390
Frutose	0.784	0.536	0.588	0.350	0.279	0.158	0.106	0.174	0.775	0.140
HMF	1.5049	1.8893	2.2811	0.9997	1.6226	1.8819	2.4866	1.6129	2.4878	1.5106
Furfural	0.0395	0.0543	0.0763	0.0554	0.0595	0.0691	0.0719	0.0536	0.3743	0.0504
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.147	0.211	0.000	0.000	0.355	0.000	0.430
Ác. fórmico	0.384	0.532	0.000	0.651	0.719	0.000	0.000	0.830	0.000	0.930
Ác. láctico	0.680	0.934	0.945	1.085	1.180	1.007	1.074	1.212	0.387	1.200

Tabela B.4: Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti75

Temperatura	393 K									
Tempo (h)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6	7	8
Código	R752-0.5	R752-1	R752-1.5	R752-2	R752-3	R752-4	R752-5	R752-6	R752-7	R752-8
Glicose	13.040	11.184	10.214	9.426	8.263	7.443	6.580	6.092	0.491	5.106
Frutose	1.270	1.219	1.274	1.200	1.109	0.932	0.906	0.820	0.067	0.711
HMF	0.555	1.032	1.302	1.524	1.937	2.089	2.130	2.545	1.739	2.440
Furfural	0.006	0.011	0.015	0.018	0.022	0.361	0.299	0.302	0.057	0.408
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.141	0.184	0.215	0.335	0.274	0.978	0.420
	403 K									
Código	R753-0.5	R753-1	R753-1.5	R753-2	R753-3	R753-4	R753-5	R753-6	R753-7	R753-8
Glicose	10.771	8.182	6.882	5.856	4.835	4.259	3.668	3.201	2.810	2.481
Frutose	1.206	1.199	1.074	0.993	0.803	0.650	0.563	0.489	0.426	0.370
HMF	1.007	1.704	2.145	2.537	2.710	2.660	2.850	2.982	2.861	3.150
Furfural	0.013	0.024	0.025	0.031	0.036	0.047	0.045	0.050	0.050	0.056
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. láctico	0.000	0.185	0.241	0.429	0.516	0.460	0.497	0.534	0.587	0.595
	413 K									
Código	R754-0.5	R754-1	R754-1.5	R754-2	R754-3	R754-4	R754-5	R754-6	R754-7	R754-8
Glicose	8.632	5.445	4.204	3.270	2.260	2.202	1.466	1.081	0.891	0.731
Frutose	1.104	1.048	0.837	0.623	0.447	0.360	0.254	0.175	0.129	0.098
HMF	1.248	1.594	2.873	2.903	3.251	3.150	3.072	3.116	2.935	2.764
Furfural	0.023	0.036	0.131	0.051	0.066	0.064	0.064	0.060	0.069	0.055
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. láctico	0.176	0.475	0.579	0.635	0.737	0.689	0.760	0.797	0.724	0.723
	423 K									
Código	R755-0.5	R755-1	R755-1.5	R755-2	R755-3	R755-4	R755-5	R755-6	R755-7	R755-8
Glicose	4.383	2.513	1.532	1.019	0.589	0.398	0.280	0.199	0.152	0.104
Frutose	0.885	0.567	0.346	0.221	0.106	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HMF	2.647	1.818	3.054	3.104	2.880	2.456	2.442	2.130	1.659	1.755
Furfural	0.053	0.061	0.080	0.074	0.072	0.068	0.073	0.061	0.065	0.071
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. láctico	0.609	0.753	0.813	0.861	1.012	0.641	0.693	0.843	0.931	0.718

Tabela B.5: Variação da concentração das espécies ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com o tempo e temperatura usando o catalisador Ti100

Temperatura	393 K								
Tempo (h)	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
Código	R1002-0.5	R1002-1	R1002-2	R1002-3	R1002-4	R1002-5	R1002-6	R1002-7	R1002-8
Glicose	15.877	15.154	13.877	14.470	14.919	14.389	15.002	14.059	13.639
Frutose	1.925	2.023	1.859	1.762	1.628	1.530	1.670	1.434	0.972
HMF	0.279	0.446	0.424	0.349	0.381	0.272	0.732	0.437	0.727
Furfural	0.004	0.005	0.009	0.008	0.008	0.005	0.007	0.009	0.008
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.086	0.107	0.098	0.026	0.058	0.025	0.103	0.015	0.047
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	403 K								
Código	R1003-0.5	R1003-1	R1003-2	R1003-3	R1003-4	R1003-5	R1003-6	R1003-7	R1003-8
Glicose	16.252	16.089	13.951	13.344	12.457	11.634	11.273	10.583	10.293
Frutose	1.334	1.202	1.437	1.479	1.288	1.186	1.113	1.007	0.664
HMF	0.122	0.170	0.474	0.587	0.833	0.937	1.182	1.205	1.262
Furfural	0.002	0.003	0.009	0.007	0.014	0.012	0.013	0.020	0.016
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.100	0.116	0.105	0.065	0.098	0.097	0.131
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	413 K								
Código	R1004-0.5	R1004-1	R1004-2	R1004-3	R1004-4	R1004-5	R1004-6	R1004-7	R1004-8
Glicose	14.521	13.415	11.494	10.775	9.401	8.947	8.672	7.491	6.595
Frutose	1.458	1.429	1.204	1.185	1.017	0.923	0.866	0.750	1.241
HMF	0.334	0.510	1.089	1.218	1.433	1.715	1.827	1.990	2.061
Furfural	0.005	0.008	0.015	0.018	0.020	0.024	0.026	0.028	0.031
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ác. fórmico	0.000	0.000	0.342	0.233	0.140	0.162	0.225	0.212	0.285
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	423 K								
Código	R1005-0.5	R1005-1	R1005-2	R1005-3	R1005-4	R1005-5	R1005-6	R1005-7	R1005-8
Glicose	12.748	10.305	8.598	6.948	6.526	5.798	4.674	4.654	4.329
Frutose	0.797	1.133	0.724	0.813	0.497	0.469	0.495	0.346	0.295
HMF	0.626	0.984	1.541	1.943	1.936	2.041	2.207	2.190	2.241
Furfural	0.011	0.019	0.031	0.034	0.041	0.043	0.048	0.043	0.049
Ác. lévulínico	0.000	0.000	0.000	0.159	0.195	0.241	0.000	0.461	0.451
Ác. fórmico	0.028	0.000	0.000	0.279	0.218	0.257	0.386	0.375	0.401
Ác. láctico	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Referências Bibliográficas

- ANGYAL, Stephen J. The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Transformation and Related Reactions. English. In: STÜTZ, Arnold E. (ed.). **Glycoscience**. Berlin: Springer, 2001. vol. 215, p. 1–14. DOI: 10.10073-540-44422-X-1. (Sér. Topics in Current Chemistry). ISBN 978-3-540-41383-7.
- _____. A short note on the epimerization of aldoses. **Carbohydrate Research**, vol. 300, n. 3, p. 279–281, 1997. ISSN 0008-6215. DOI: 10.1016/S0008-6215(97)00058-X.
- ASIMOV, Isaac. Fundação. In: _____. **Fundação: trilogia: fundação – fundação e imperio – segunda fundação**. Trad. do inglês por Eduardo Nunez Fonseca. [S.I.]: HEMUS, 1975. 557 p. ISBN 9788528900934. Versão original publicada em 1951.
- ASGHARI, Feridoun Salak; YOSHIDA, Hiroyuki. Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical: Water Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 46, n. 23, p. 7703–7710, 2007. DOI: 10.1021/ie061673e.
- BAUR, Werner H; KHAN, Aijar A. Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, vol. 27, n. 11, p. 2133–2139, 1971. Disponível em: <<http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 13 de abr. de 2013. ICSD: 9161.
- BONDARS, B.; HEIDEMANE, G.; GRABIS, J.; LASCHKE, K.; BOYSEN, H.; SCHNEIDER, J.; FREY, F. Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia. **Journal of Materials Science**, vol. 30, n. 6, p. 1621–1625, 1995. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/BF00375275.
- BOUDART, M. **Kinetics of chemical processes**. [S.I.]: Prentice-Hall, 1968. (sér. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- BARKER, Sidney Alan; SOMERS, Peter John; HATT, Brian William. **Process For The Preparation Of Fructose**. US. n. 3875140. 1975. Patente.
- CLIMENT, Maria J.; CORMA, Avelino; IBORRA, Sara. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chem.**, vol. 16, p. 516–547, 2014. DOI: 10.1039/C3GC41492B.
- CHAMBON, Flora; RATABOUL, Franck; PINEL, Catherine; CABIAC, Amandine; GUILLO, Emmanuelle; ESSAYEM, Nadine. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to

- produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 105, n. 1-2, p. 171–181, 2011. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.04.009.
- CHOUDHARY, Vinit; PINAR, Ana B.; LOBO, Raul F.; VLACHOS, Dionisios G.; SANDLER, Stanley I. Comparison of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Glucose-to-Fructose Isomerization in Aqueous Media. **ChemSusChem**, vol. 6, n. 12, p. 2369–2376, 2013. ISSN 1864-564X. DOI: 10.1002/cssc.201300328.
- CORMA, Avelino; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, vol. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007. DOI: 10.1021/cr050989d.
- ČIŽNIAR, Michal; PODMAJERSKÝ, Marián; HIRMAJER, Tomáš; FIKAR, Miroslav; LATIFI, Abderrazak M. Global optimization for parameter estimation of differential - algebraic systems. English. **Chemical Papers**, vol. 63, n. 3, p. 274–283, 2009. ISSN 0366-6352. DOI: 10.2478/s11696-009-0017-7.
- CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; FAPESP (ed.). **Bioetanol: de Cana-de-Açúcar**. [S.I.]: Blucher, 2010. 992 p.
- DE CLIPPEL, F.; DUSSELIER, M.; VAN ROMPAEY, R.; VANELDEREN, P.; DIJKMANS, J.; MAKSHINA, E.; GIEBELER, L.; OSWALD, S.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.; PESCARMONA, P.P.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 134, n. 24, p. 10089–10101, 2012. DOI: 10.1021/ja301678w. cited By (since 1996)40.
- ESPOSITO, D.; ANTONIETTI, M. Chemical conversion of sugars to lactic acid by alkaline hydrothermal processes. **ChemSusChem**, vol. 6, n. 6, p. 989–992, 2013. DOI: 10.1002/cssc.201300092. cited By (since 1996)5.
- FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B. **Chemical reactor analysis and design**. [S.I.]: Wiley, 1979. ISBN 9780471024477.
- FEATHER, Milton S.; HARRIS, John F. Dehydration Reactions of Carbohydrates. In: TIPSON, R. Stuart; HORTON, Derek (eds.). [S.I.]: Academic Press, 1973. vol. 28, p. 161–224. DOI: 10.1016/S0065-2318(08)60383-2. (Sér. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry).
- FRINGUELLI, Francesco; PIZZO, Ferdinando; VACCARO, Luigi. Lewis-Acid Catalyzed Organic Reactions in Water. The Case of AlCl₃, TiCl₄, and SnCl₄ Believed To Be Unusable in Aqueous Medium. **The Journal of Organic Chemistry**, vol. 66, n. 13, p. 4719–4722, 2001. DOI: 10.1021/jo010373y. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo010373y>. PMID: 11421799.

- GIBBS, M. On the mechanism of the chemical formation of lactic acid from glucose studied with C14 labeled glucose. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 72, n. 9, p. 3964–3965, 1950. DOI: 10.1021/ja01165a036.
- GUALTIERI, A.; NORBY, P.; HANSON, J.; HRILJAC, J. Rietveld Refinement using Synchrotron X-ray Powder Diffraction Data Collected in Transmission Geometry using an Imaging-Plate Detector: Application to Standard *m*-ZrO₂. **Journal of Applied Crystallography**, vol. 29, n. 6, p. 707–713, dez. de 1996. DOI: 10.1107/S0021889896008199. ICSD: 82543.
- HAACK, Erich; HEIDELBERG; BRAUN, Franz; KOHLER, Karlfried; WALDHOF, Mannheim. **Process for the manufacture of d-fructose**. US. n. 3256270. 1966. Patente.
- HARRIS, Donald W.; FEATHER, Milton S. Mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 97, n. 1, p. 178–181, 1975. DOI: 10.1021/ja00834a031.
- HORVAT, Jaroslav; KLAÍĆ, Branimir; METELKO, Biserka; ŠUNJIĆ, Vitomir. Mechanism of levulinic acid formation. **Tetrahedron Letters**, vol. 26, n. 17, p. 2111–2114, 1985. ISSN 0040-4039. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)94793-2.
- HORN, M; SCHWEBDTFEGGER, CF; MEAGHER, EP. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, vol. 136, n. 1-6, p. 273–281, 1972. Disponível em: <<http://icsd.fiz-karlsruhe.de/w31001.dotlib.com.br/>>. Acesso em: 18 de abr. de 2013. ICSD: 9852.
- HOLM, Martin Spangsberg; SARAVANAMURUGAN, Shunmugavel; TAARNING, Esben. Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts. **Science**, vol. 328, n. 5978, p. 602–605, 2010. DOI: 10.1126/science.1183990.
- HU, Lei; WU, Zhen; XU, Jiaying; SUN, Yong; LIN, Lu; LIU, Shijie. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, vol. 244, p. 137–144, 2014. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.057.
- JIMÉNEZ-MORALES, I.; MORENO-RECIO, M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 154-155, p. 190–196, 2014. ISSN 0926-3373. DOI: j.apcatb.2014.02.024.
- KABYEMELA, Bernard M.; ADSCHIRI, Tadafumi; MALALUAN, Roberto M.; ARAI, Kunio. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical: Water Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 38, n. 8, p. 2888–2895, 1999. DOI: 10.1021/ie9806390. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9806390>.

- KISI, Erich H.; HOWARD, Christopher J.; HILL, Roderick J. Crystal Structure of Orthorhombic Zirconia in Partially Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 72, n. 9, p. 1757–1760, 1989. ISSN 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06322.x. ICSD: 67004.
- KUSTER, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): A Review Focussing on its Manufacture. **Starch - Stärke**, vol. 42, n. 8, p. 314–321, 1990. ISSN 1521-379X. DOI: 10.1002/star.19900420808.
- LOBRY DE BRUYN, C. A.; ALBERDA VAN EKENSTEIN, W. Action des alcalis sur les sucres. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas Journal of the Royal Netherlands Chemical Society**, vol. 14, n. 7, p. 203–216, 1895. DOI: 10.1002/recl.18950140703.
- LEWKOWSKI, Jarosław. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. **Arkivoc**, vol. 2001, n. 1, p. 17–54, 2001. DOI: 10.1002/chin.200302269.
- LECOMTE, Jérôme; FINIELS, Annie; MOREAU, Claude. Kinetic Study of the Isomerization of Glucose into Fructose in the Presence of Anion-modified Hydrotalcites. **Starch-Stärke**, vol. 54, n. 2, p. 75–79, 2002. ISSN 1521-379X. DOI: 1521-379X(200202)54:2<75::AID-STAR75>3.0.CO;2-F.
- LIMA, Sérgio; DIAS, Ana S.; LIN, Zhi; BRANDÃO, Paula; FERREIRA, Paula; PILLINGER, Martyn; ROCHA, João; CALVINO-CASILDA, Vanesa; VALENTE, Anabela A. Isomerization of d-glucose to d-fructose over metallosilicate solid bases. **Applied Catalysis A: General**, vol. 339, n. 1, p. 21–27, 2008. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.030.
- LOWELL, S. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, 2004. (sér. Particle Technology Series). ISBN 9781402023026.
- LOURVANIJ, Khavinet; RORRER, Gregory L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid-acid Y-zeolite catalyst at 110-160 °C. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 32, n. 1, p. 11–19, 1993. DOI: 10.1021/ie00013a002. cited By (since 1996)52.
- _____. Reaction Rates for the Partial Dehydration of Glucose to Organic Acids in Solid-Acid, Molecular-Sieving Catalyst Powders. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, vol. 69, n. 1, p. 35–44, 1997. ISSN 1097-4660. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69:1<35::AID-JCTB685>3.0.CO;2-9.

- LEW, Christopher M.; RAJABBEIGI, Nafiseh; TSAPATSIS, Michael. Tin-containing zeolite for the isomerization of cellulosic sugars. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 153, p. 55–58, 2012. ISSN 1387-1811. DOI: [j.micromeso.2011.12.020](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.020).
- MATHWORKS. **Lsqnonlin**: Solve nonlinear least-squares (nonlinear data-fitting) problems. 2013. Disponível em: <http://www.mathworks.com/help/optim/ug/lsqnonlin.html>. Acesso em: 2013-10-11.
- _____. **Ode45**: Solve nonstiff differential equation. 2013. Disponível em: <http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html>.
- MILJKOVIĆ, Momcilo. Isomerization of Sugars. English. In: _____. **Carbohydrates**. New York: Springer, 2009. p. 95–111. DOI: [10.1007/978-0-387-92265-2_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-92265-2_4). ISBN 978-0-387-92264-5.
- MOREAU, Claude; DURAND, Robert; ROUX, Alain; TICHIT, Didier. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, vol. 193, n. 102, p. 257–264, 2000. ISSN 0926-860X. DOI: [10.1016/S0926-860X\(99\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00435-4).
- MOLINER, M.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, vol. 107, n. 14, p. 6164–6168, 2010. DOI: [10.1073/pnas.1002358107](https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107). cited By (since 1996) 44.
- NEWTH, Fh. the Formation Of Furan Compounds From Hexoses. English. **ADVANCES IN CARBOHYDRATE CHEMISTRY: SAN DIEGO**, vol. 6, p. 83–106, 1951.
- ONDA, A.; OCHI, T.; KAJIYOSHI, K.; YANAGISAWA, K. A new chemical process for catalytic conversion of d-glucose into lactic acid and gluconic acid. **Applied Catalysis A: General**, vol. 343, n. 1-2, p. 49–54, 2008. DOI: [10.1016/j.apcata.2008.03.017](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.017). cited By (since 1996)32.
- ORDOMSKY, V.V.; SUSHKEVICH, V.L.; SCHOUTEN, J.C.; SCHAAF, J. van der; NIJHUIS, T.A. Glucose dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 300, p. 37–46, 2013. ISSN 0021-9517. DOI: [10.1016/j.jcat.2012.12.028](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.028).
- OTOMO, Ryoichi; YOKOI, Toshiyuki; KONDO, Junko N.; TATSUMI, Takashi. Dealuminated Beta zeolite as effective bifunctional catalyst for direct transformation of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. **Applied Catalysis A: General**, vol. 470, p. 318–326, 2014. ISSN 0926-860X. DOI: [j.apcata.2013.11.012](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.012).
- OHNO, Yasuo; WARD, Kyle. Acid Epimerization of D-Glucose. **The Journal of Organic Chemistry**, vol. 26, n. 10, p. 3928–3931, 1961. DOI: [10.1021/jo01068a070](https://doi.org/10.1021/jo01068a070). ACS: [10.1021/jo01068a070](https://doi.org/10.1021/jo01068a070).

- PENG, Lincai; LIN, Lu; ZHANG, Junhua; ZHUANG, Junping; ZHANG, Beixiao; GONG, Yan. Catalytic Conversion of Cellulose to Levulinic Acid by Metal Chlorides. **Molecules**, vol. 15, n. 8, p. 5258–5272, 2010. ISSN 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules15085258.
- PILATH, Heidi M.; NIMLOS, Mark R.; MITTAL, Ashutosh; HIMMEL, Michael E.; JOHNSON, David K. Glucose Reversion Reaction Kinetics. **J. Agric. Food Chem.**, vol. 58, n. 10, p. 6131–6140, 2010. DOI: 10.1021/jf903598w. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf903598w>. PMID: 20429509.
- PETRUŠ, Ladislav; PETRUŠOVÁ, Mária; HRICOVÍNIOVÁ, Zuzana. The Bílik Reaction. English. In: STÜTZ, Arnold E. (ed.). **Glycoscience**. Berlin: Springer, 2001. vol. 215, p. 15–41. (Sér. Topics in Current Chemistry). ISBN 978-3-540-41383-7.
- RASRENDRA, Carolus B.; FACHRI, Boy A.; MAKERTIHARTHA, I. Gusti B. N.; ADISASMITO, Sanggono; HEERES, Hero J. Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Lactic Acid Using Metal Salts in Water. **ChemSusChem**, vol. 4, n. 6, p. 768–777, 2011. ISSN 1864-564X. DOI: 10.1002/cssc.201000457.
- RENDLEMAN, Jacob A. Jr.; HODGE, John E. Complexes of carbohydrates with aluminate ion. Aldose-ketose interconversion on anion-exchange resin (aluminate and hydroxide forms). **Carbohydrate Research**, vol. 75, p. 83–99, 1979. ISSN 0008-6215. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)84629-7.
- ROMAN-LESHKOV, Y.; MOLINER, M.; LABINGER, J.A.; DAVIS, M.E. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 49, n. 47, p. 8954–8957, 2010. DOI: anie.201004689.
- ROSATELLA, Andreia A.; SIMEONOV, Svilen P.; FRADE, Raquel F. M.; AFONSO, Carlos A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chem.**, vol. 13, p. 754–793, 2011. DOI: 10.1039/C0GC00401D.
- RINALDI, Roberto; SCHUTH, Ferdi. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy Environ. Sci.**, vol. 2, p. 610–626, 2009. DOI: 10.1039/B902668A.
- SASAKI, Mitsuru; GOTO, Kohtaro; TAJIMA, Kiyohiko; ADSCHIRI, Tadafumi; ARAI, Kunio. Rapid and selective retro-aldol condensation of glucose to glycolaldehyde in supercritical water. **Green Chem.**, vol. 4, p. 285–287, 2002. DOI: 10.1039/B203968K.
- SHUTTLEWORTH, P. S.; DE BRUYN, M.; PARKER, H. L.; HUNT, A. J.; BUDARIN, V. L.; MATHARU, A. S.; CLARK, J. H. Applications of nanoparticles in biomass conversion to chemicals and fuels. **Green Chem.**, vol. 16, p. 573–584, 2014. DOI: 10.1039/C3GC41555D.
- SON, PhamAnh; NISHIMURA, Shun; EBITANI, Kohki. Preparation of zirconium carbonate as water-tolerant solid base catalyst for glucose isomerization and one-pot synthesis of

- levulinic acid with solid acid catalyst. English. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, vol. 111, n. 1, p. 183–197, 2014. ISSN 1878-5190. DOI: 10.1007/s11144-013-0642-6.
- SOUZA, Rodrigo O.L.; FABIANO, Demian Patrick; FECHE, Cyril; RATABOUL, Franck; CARDOSO, Dilson; ESSAYEM, Nadine. Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. **Catalysis Today**, 2012. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.05.046.
- STÖCKER, Michael. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 47, n. 48, p. 9200–9211, 2008. ISSN 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.200801476.
- SUN, W.; YUAN, Y.X. **Optimization Theory and Methods: Nonlinear Programming**. [S.I.]: Springer, 2006. (sér. Springer Optimization and Its Applications). ISBN 9780387249766.
- TAKAGAKI, Atsushi; OHARA, Mika; NISHIMURA, Shun; EBITANI, Kohki. A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-Hydroxymethylfurfural from saccharides. **Chem. Commun.**, p. 6276–6278, 2009. DOI: 10.1039/B914087E.
- TJOA, Iauw Bhieng; BIEGLER, Lorenz T. Simultaneous solution and optimization strategies for parameter estimation of differential-algebraic equation systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 30, n. 2, p. 376–385, 1991. DOI: 10.1021/ie00050a015.
- TIMOKHIN, Boris V; BARANSKY, V A; ELISEEVA, G D. Levulinic acid in organic synthesis. **Russian Chemical Reviews**, vol. 68, n. 1, p. 73, 1999. DOI: RC1999v068n01ABEH000381.
- WANG, Daning; GUO, Yongquan; LIANG, Kaiming; TAO, Kun. Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. **Science in China Series A: Mathematics**, vol. 42, n. 1, p. 80–86, 1999. ISSN 1006-9283. DOI: 10.1007/BF02872053. ICSD: 89429.
- WATANABE, Masaru; AIZAWA, Yuichi; IIDA, Toru; AIDA, Taku M.; LEVY, Caroline; SUE, Kiwamu; INOMATA, Hiroshi. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. **Carbohydrate Research**, vol. 340, n. 12, p. 1925–1930, 2005. ISSN 0008-6215. DOI: 10.1016/j.carres.2005.06.017.
- WATANABE, Masaru; AIZAWA, Yuichi; IIDA, Toru; LEVY, Caroline; AIDA, Taku M.; INOMATA, Hiroshi. Glucose reactions within the heating period and the effect of heating rate on the reactions in hot compressed water. **Carbohydrate Research**, vol. 340, n. 12, p. 1931–1939, 2005. ISSN 0008-6215. DOI: 10.1016/j.carres.2005.05.019.
- WATANABE, Masaru; AIZAWA, Yuichi; IIDA, Toru; NISHIMURA, Ryo; INOMATA, Hiroshi. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473

- K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement. **Applied Catalysis A: General**, vol. 295, n. 2, p. 150–156, 2005. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- WEST, Ryan M.; HOLM, Martin Spangsberg; SARAVANAMURUGAN, Shunmugavel; XI-ONG, Jianmin; BEVERSDORF, Zachary; TAARNING, Esben; CHRISTENSEN, Claus Hviid. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars. **Journal of Catalysis**, vol. 269, n. 1, p. 122–130, 2010. ISSN 0021-9517. DOI: j.jcat.2009.10.023.
- WOHL, A.; NEUBERG, C. Zur Kenntniss des Glycerinaldehyds. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, vol. 33, n. 3, p. 3095–3110, 1900. ISSN 1099-0682. DOI: 10.1002/cber.19000330361.
- WANG, Tianfu; NOLTE, Michael W.; SHANKS, Brent H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chem.**, vol. 16, p. 548–572, 2014. DOI: 10.1039/C3GC41365A.
- XU, Jilei; ZHANG, Hongye; ZHAO, Yanfei; YU, Bo; CHEN, Sha; LI, Yanbin; HAO, Leiduan; LIU, Zhimin. Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO₂ catalyst. **Green Chem.**, vol. 15, p. 1520–1525, 2013. DOI: 10.1039/C3GC40314A.
- YAN, Xiuyi; JIN, Fangming; TOHJI, Kazuyuki; MORIYA, Takehiko; ENOMOTO, Heiji. Production of lactic acid from glucose by alkaline hydrothermal reaction. English. **Journal of Materials Science**, vol. 42, n. 24, p. 9995–9999, 2007. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-007-2012-0.
- YABUSHITA, Mizuho; KOBAYASHI, Hirokazu; FUKUOKA, Atsushi. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 145, p. 1–9, 2014. ISSN 0926-3373. DOI: j.apcatb.2013.01.052. Advances in Catalysis for Biomass Valorization.
- YUN YANG, B.; MONTGOMERY, R. Alkaline degradation of glucose: Effect of initial concentration of reactants. **Carbohydrate Research**, vol. 280, n. 1, p. 27–45, 1996. DOI: 10.1016/0008-6215(95)00294-4. cited By (since 1996)42.
- YU, Sungdong; KIM, Eudem; PARK, Sunyoung; SONG, In Kyu; JUNG, Ji Chul. Isomerization of glucose into fructose over Mg-Al hydrotalcite catalysts. **Catalysis Communications**, vol. 29, p. 63–67, 2012. ISSN 1566-7367. DOI: j.catcom.2012.09.015.