

MAURINO MAGNO DE JESUS JUNIOR

**ESTUDO CINÉTICO DA CONVERSÃO DE GLICOSE A
5-HIDROXIMETILFURFURAL EM PRESENÇA DE CATALISADORES DE
NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientado: Fábio de Ávila Rodrigues

Coorientadores: Emílio Borges

Sergio Antonio Fernandes

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2020**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

J58e
2020 Jesus Junior, Maurino Magno de, 1985-
Estudo cinético da conversão de glicose a
5-hidroximetilfurfural em presença de catalizadores de nióbio /
Maurino Magno de Jesus Junior. – Viçosa, MG, 2020.
99 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 86-99.

1. Cinética química. 2. Glicose. 3. 5-hidroximetilfurfural.
4. Catalisadores de nióbio. 5. Catálise. 6. Modelos matemáticos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 541.394

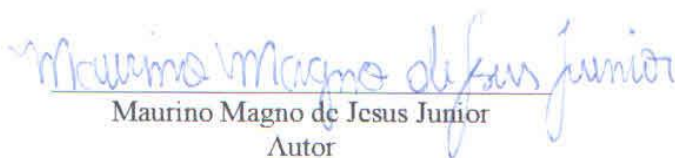
MAURINO MAGNO DE JESUS JUNIOR

**ESTUDO CINÉTICO DA CONVERSÃO DE GLICOSE A
5-HIDROXIMETILFURFURAL EM PRESENÇA DE CATALISADORES DE
NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de fevereiro de 2020.

Assentimento:


Maurino Magno de Jesus Junior
Autor


Fábio de Ávila Rodrigues
Orientador

Dedico essa dissertação primeiramente à Deus, que sempre iluminou meus caminhos. Às minhas queridas mãe, irmã e noiva M^a Iliana, Mauriany e Naihara, por todo amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a DEUS, que sempre me conduziu com as devidas lições de amor, fraternidade e compaixão.

À minha mãe Maria Iliana, que desde a sua infância não teve acesso aos estudos, em função da dura vida no interior. Que aos 30 anos conheceu a tristeza, solidão e dificuldade. Nunca desistiu, ergueu-se quantas vezes foi necessário. Por seus filhos deixou de lado todo luxo e com fé em DEUS e trabalho conseguiu vencer na vida. Meus eternos agradecimentos, pelo amor cedido e por se fazer presente em todos os momentos da minha vida.

À minha irmã Mauriany, obrigado pela amizade, carinho, incentivo e confiança no meu progresso que serviram de alicerce para minhas realizações.

À minha querida noiva Naihara, que sempre esteve ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória, uma grande companheira e parceira de todas as horas. A saudade diária é nossa companhia, abdicando de momentos de lazer, me ouvindo nos momentos ruins, se alegrando nos momentos de alegria. Obrigado por fazer parte da minha vida, pelo teu sorriso e por saber me fazer feliz.

Aos meus grandes amigos Kleiton, Laila e Webert, obrigado pelo acolhimento e os bons momentos nesses dois anos de estudo.

Ao meu orientador Prof. Fábio, que acreditou no meu potencial, ouvindo pacientemente as minhas considerações, partilhando comigo suas ideias, conhecimentos e experiências. Motivando-me nos momentos de problemas e me direcionando nos momentos de euforia. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela sua competência profissional e minha gratidão pela orientação e amizade.

Aos meus coorientadores Prof. Emílio e Prof Sergio, obrigado pela disponibilidade, incentivo e apoio na elaboração desde trabalho.

Aos professores Bruno Eduardo Lôbo Baêta e Robson José de Cássia Franco, pela disponibilidade dos laboratórios e apoio com as análises de Cromatografia líquida de alta eficiência.

Ao professor Marcio José da Silva, pelo apoio com as análises de determinação de área superficial específica.

Ao professor Sukarmo Olavo Ferreira, pelo apoio com as análises de Difração de Raio-X.

Ao professor Fabrício de Ávila Rodrigues, pelo apoio durante a realização desse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Simulação, Projetos e Catálise (LaSIP), agradeço pela amizade e pela constante troca de conhecimentos.

Aos técnicos de laboratório Ananda Lima (UFOP), Aloirta, José Luiz (Zezé Machão), Marcio e Ricardo (UFV) agradeço pela paciência, pelos ensinamentos e pela grande colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

RESUMO

JESUS JUNIOR, Maurino Magno, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Estudo cinético da conversão de glicose a 5-hidroxiacetilfurfural em presença de catalisadores de nióbio.** Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues. Coorientadores: Emílio Borges e Sergio Antonio Fernandes.

O 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) é um composto obtido a partir da reação de desidratação de hexoses. Seu potencial está na possibilidade de atuar como molécula base para a produção de diversos compostos químicos que hoje são produzidos a partir de fontes não renováveis e serem adquiridos industrialmente a partir de diferentes fontes de biomassa em biorrefinarias. Porém, as dificuldades durante as etapas de síntese e separação mostram-se como empasses para sua produção em escala industrial. Com intuito de contribuir com o avanço da pesquisa para a produção de HMF, o presente trabalho busca determinar os valores das constantes cinéticas para a reação de desidratação de glicose a HMF. Para isto, a atividade catalítica dos catalisadores ácido de nióbio (HNb) e do fosfato de nióbio (PNb) foram verificadas em uma mistura reacional constituída por solução aquosa 2 % (m/m) de substrato, uma relação entre substrato e catalisador de 3:1, nas temperaturas 125 °C, 135 °C e 145 °C, com um tempo reacional total de 180 min, com retirada de amostras a cada 15 min. Os catalisadores foram caracterizados antes e após os testes catalíticos por fisissorção de nitrogênio a 77 K, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Além disso, foram avaliados a lixiviação e reuso dos catalisadores. Os resultados mostraram que durante os testes catalíticos o catalisador PNb apresenta menor conversão e rendimento com maior seletividade para o HMF, quando comparado com o HNb, que apresentou maior conversão e rendimento com menor seletividade para HMF. O PNb apresenta uma maior estabilidade durante os testes catalíticos, visto que, não foi observada variação significativa de suas características superficiais e morfológicas. Já o HNb apresentou uma menor estabilidade, possivelmente em função de uma maior formação de compostos húmicos, o que teria alterado as características superficiais. A partir dos testes de reuso, é possível afirmar que ambos os catalisadores são desativados logo após a primeira reação. Considerando os produtos obtidos nos testes catalíticos, foi proposto e modelada matematicamente uma malha reacional para os catalisadores. Os

valores das constantes de velocidade para cada etapa da reação foram determinados pelo ajustamento dos dados experimentais ao modelo matemático e validada pelo erro médio. A malha reacional proposta para a reação utilizando PNb foi validada, apresentando um erro médio inferior a 5 %. Os resultados obtidos mostraram que, dentre as etapas consideradas, a etapa de isomerização é a mais lenta da reação, em função da menor constante de velocidade obtida. Além disso, a formação dos ácidos se mostrou mais favorecida a níveis de temperaturas maiores, visto que, as energias de ativação obtidas foram superiores a 160 kJ/mol. A malha reacional proposta para o catalisador ácido de nióbio não foi validada por apresentar um erro médio superior a 10 % para a conversão de glicose e produção de manose, frutose e HMF. A falta de ajuste indica que há necessidade de um melhor conjunto de valores iniciais para as constantes de velocidade ou propor uma nova malha reacional.

Palavras-chave: Glicose. HMF. Catálise. Catalisadores de nióbio. Cinética. Modelagem matemática.

ABSTRACT

JESUS JUNIOR, Maurino Magno Junior, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Kinetic study of the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in the presence of niobium catalysts.** Adviser: Fábio de Ávila Rodrigues. Co-advisers: Emílio Borges and Sergio Antonio Fernandes.

By the dehydration reaction of hexoses it is possible to obtain 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a compound with a broad application potential, employed as base molecule for the production of many derived chemical compounds that are currently obtained from non-renewable sources. Additionally, HMF can be industrially obtained from different biomass sources in biorefineries. However, the synthesis and separation stages show up as bottlenecks for its production on an industrial scale. In order to contribute to the advancement of research for the HMF production, we have determined the values of kinetic constants for the reaction of glucose dehydration to HMF. For this purpose, the catalytic activities of niobium acid (HNb) and niobium phosphate (PNb) were tested by employing a reaction mixture consisting of 2 % (m/m) aqueous solution of substrate, a substrate and catalyst ratio of 3:1, at temperatures of 125 °C, 135 °C and 145 °C, during a reaction time of 180 min, with samples taken every 15 min. The catalysts were characterized before and after the catalytic tests in relation to specific surface area and pores volume (nitrogen adsorption at 77 K), X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In addition, the leaching and reuse of catalysts were evaluated. The results showed that during the catalytic tests the PNb catalyst developed lower glucose conversion and yield for HMF with higher selectivity for HMF when compared to HNb, which showed higher glucose conversion and yield for HMF with lower selectivity for HMF. PNb presents greater stability during the catalytic tests, since no significant variation of its superficial and morphological characteristics was observed. The HNb seems to have lower stability, possibly due to a higher formation of humic compounds, which would have altered the superficial characteristics. From the reuse tests, it is possible to infer that both catalysts are deactivated soon after the first reaction. Considering the products obtained in the catalytic tests, a chemical reaction network for the catalysts was proposed and mathematically modeled. The speed constant values for each reaction step were determined by fitting the

experimental data to the mathematical models and validated by the analyzing the mean squared error. The proposed chemical reaction network using PNB was validated, since it have presented a mean square error of less than 5%. The result obtained showed that the isomerization step is the limiting one for the global reaction. The acids formation is facilitated at higher temperature levels, due to the low values for the velocity constant linked to activation energies higher than 160 kJ/mol. The proposed chemical reaction network for niobium acid catalyst has not been validated, as it presented an mean square error of more than 10% for glucose conversion and production of mannose, fructose and HMF. The lack of fitting indicates that there is a need for a better initial set of values for the speed constants or the application of a more appropriate reaction chemical reaction network.

Keywords: Glucose. HMF. Catalysis. Niobium catalysts. Kinetic. Data modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Compostos petroquímicos e seus possíveis substituintes furâmicos.....	20
Figura 2: Estrutura da biomassa lignocelulósica.	21
Figura 3: Mecanismos cíclicos e acíclicos para a produção de HMF.....	27
Figura 4: Mecanismo de isomerização aldose-cetose de LdB-AvE.	28
Figura 5: Mecanismos de troca de hidreto intramolecular na isomerização de aldoses a cetoses.	28
Figura 6: Mecanismo de transformação LdV-AvE para epimerização.	29
Figura 7: Reversão da glicose a dissacarídeo e desidratação da glicose a anidro glicose.	29
Figura 8: A) Formação de DHH pela reidratação do HMF. B) Condensação entre HMF e DHH. C) Formação da estrutural dos compostos Húmicos por reação de condensação aldólica entre HMF e DHH.	30
Figura 9: Mecanismo Proposto para conversão de frutose em gliceraldeído e di-hidroxiacetona pela reação retro-aldol em catalisador de ZrO ₂	31
Figura 10: Mecanismo de reidratação do HMF para formação de ácido levulínico e ácido fórmico.	32
Figura 11: Mecanismo de reidratação do HMF para formação de ácido levulínico e ácido fórmico.	32
Figura 12: Causas para a desativação do catalisador.	40
Figura 13: Esquema da estrutura do ácido de nióbio.	41
Figura 14: Regiões contendo sítio de ácido de Lewis e de Brønsted no fosfato de nióbio.	42
Figura 15: Malha reacional proposta para a reação de desidratação da glicose para a formação de 5-Hidroximetilfurfural. Em que: G= Glicose; F= Frutose; M= Manose; H= Compostos Húmicos; AL= Ácido Lático; HMF= 5-Hidroximetilfurfural; AF= Ácido Fórmico; LA= Ácido Levulínico.	52
Figura 16: Detector Índice de Refração - Cromatograma da amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador PNb a 145 °C, com tempo reacional de 180 min.	53

Figura 17: Deterctor UV-Vis - Cromatograma da amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador PNB a 145 °C, com tempo reacional de 180 min.	54
Figura 18: Variação da concentração da glicose, frutose e HMF em função do tempo e temperatura.....	54
Figura 19: Variação da conversão da glicose a em função do tempo e da temperatura.	55
Figura 20: Rendimento e seletividade para Frutose durante a reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.	55
Figura 21: Rendimento e seletividade para HMF durante a reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.	55
Figura 22: Registro visual dos catalisadores utilizados no decorrer do experimento.	56
Figura 23: Amostras dos catalisadores antes (A) e depois (B) da calcinação em mufla.	57
Figura 24: Difatogramas de Raio-X do catalisador PNB fresco e dos utilizados no meio reacional a 125 °C, 135 °C e 145 °C.....	58
Figura 25: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNB Puro.....	59
Figura 26: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNB 125 °C.....	59
Figura 27: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNB 135 °C.....	60
Figura 28: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNB 145 °C.....	60
Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador PNB fresco ampliado 3.000X (A1) e 10.000X (A2), catalisador PNB 145 °C ampliado 2.500X (B1) e 10.000X (B2).	61
Figura 30: Resultado da análise de heterogeneidade.	63
Figura 31: Malha reacional proposta para PNB. G= Glicose; F= Frutose; AL= Ácido Lático, AF=Ácido Fórmico, LA= Ácido Levulínico, H= Compostos Húmicos.	64
Figura 32: Validação das constantes cinéticas pelo ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador PNB a temperatura de 125 °C, 135 °C e 145 °C.....	65
Figura 33: Detector Índice de Refração - Cromatograma obtido para a amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador HNB a 145 °C, com tempo reacional de 180 min. Picos não identificados (*).	68
Figura 34: Detector Uv-Vis - Cromatograma obtido para a amostra da reação de desidratação de glicose utilizando catalisador HNB a 145 °C e com tempo reacional de 180 min. Picos não identificados (*).	68

Figura 35: Variação da concentração de glicose e manose com o tempo.....	68
Figura 36: Variação da concentração de frutose e ácido láctico com o tempo.....	69
Figura 37: Variação da concentração de ácido fórmico e ácido levulínico com o tempo.	69
Figura 38: Variação da concentração de HMF com o tempo.	69
Figura 39: Variação da conversão da glicose a 125 °C, 135 °C e 145 °C com tempo. .	70
Figura 40: Rendimento e seletividade para a manose na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.	70
Figura 41: Rendimento e seletividade para a frutose na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.	71
Figura 42: Rendimento e seletividade para o ácido láctico na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.....	71
Figura 43: Rendimento e seletividade para o ácido levulínico na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.	71
Figura 44: Rendimento e seletividade para o ácido fórmico na reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.	72
Figura 45: Rendimento e seletividade para o HMF na reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.....	72
Figura 46: Registro visual dos catalisadores utilizados no decorrer do experimento....	74
Figura 47: Quantificação dos compostos húmicos insolúveis formados durante a reação de desidratação de glicose a HMF utilizando ácido de nióbio como catalisador: (A) amostras do catalisador fresco e após a realização das reações a 125 °C, 135 °C e 145 °C; (B) catalisadores após o tratamento térmico.	74
Figura 48: Difatogramas de Raio-X do catalisador HNb fresco e dos utilizados no meio reacional a 125 °C, 135 °C e 145 °C.....	74
Figura 49: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb Puro.	75
Figura 50: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 125 °C.	75
Figura 51: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 135 °C.	76

Figura 52: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 145 °C.	76
Figura 53: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) catalisador HNb fresco ampliado 2.000X (A1) e 10.000X (A2).	77
Figura 54: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) catalisador HNb 145 °C, 180 min ampliado 2.500X (B1), 10.000X (B2) e 22.000X (B3).	78
Figura 55: Resultado da análise de heterogeneidade para o catalisador HNb.	79
Figura 56: Cromatogramas do teste de heterogeneidade para o catalisador HNb. RC= Reação na presença do catalisador e RSC= reação sem a presença do catalisador.	80
Figura 57: Modelo proposto para a reação de desidratação da glicose para a formação de 5-Hidroximetilfurfural. Em que: G= Glicose; F= Frutose; M= Manose; H= Compostos Húmicos; AL= Ácido Lático; HMF= 5-Hidroximetilfurfural; AF= Ácido Fórmico; LA= Ácido Levulínico.	82
Figura 58: Validação das constantes cinética pelo ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador HNb a temperatura de 125 °C, 135 °C e 145 °C.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção de HMF a partir de biomassa.	24
Tabela 2: Produção de HMF a partir de biomassa.	25
Tabela 3: Produção de HMF a partir de glicose em Solventes Orgânicos.....	33
Tabela 4: Desidratação de Glicose em Líquidos Iônicos.....	34
Tabela 5: Produção de HMF a partir de glicose em meio aquoso.	35
Tabela 6: Produção de HMF em catalise homogênea.....	37
Tabela 7: Produção de HMF a partir de glicose em catálise heterogênea.	39
Tabela 8: Visão geral dos estudos cinéticos sobre a desidratação de carboidratos para a formação de HMF.	45
Tabela 9: Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros.....	60
Tabela 10: Resultados de espectroscopia de raio-x por dispersão de energia para o catalisador PNb	62
Tabela 11: Caracterização do catalisador no teste de reúso do catalisador.....	63
Tabela 12: Erro médio para o ajuste do modelo matemático.....	66
Tabela 13: Constantes cinéticas para reação de desidratação da glicose a HMF utilizando PNb como catalisador.	66
Tabela 14: Análise da área superficial específica, volume e tamanho de poros.....	77
Tabela 15: Resultados de Espectroscopia de Raio x por Dispersão de em energia para o catalisador HNb (fresco) e o catalisador HNb após as reações a 125 °C, 135 °C e 145 °C.	79
Tabela 16: Caracterização do catalisador no teste de reúso do catalisador.....	81
Tabela 17: Erro médio para o ajuste do modelo matemático.....	83
Tabela 18: Constantes cinéticas obtidas para os dados preditos descritos na Figura 58 para reação de desidratação da glicose a HMF utilizando HNb como catalisador.	84

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	APLICAÇÕES DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL: PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS	19
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE HMF	21
3.3	REAÇÕES QUÍMICAS NA PRODUÇÃO DE HMF	27
3.4	MEIO REACIONAL PARA PRODUÇÃO DE HMF	32
3.4.1	Solventes orgânicos.....	32
3.4.2	Líquidos iônicos	34
3.4.3	Sistema aquoso.....	35
3.5	CATALISADORES: PRODUÇÃO DE HMF	36
3.5.1	Catalisadores homogêneos	36
3.5.2	Catalisadores heterogêneos	38
3.5.3	Desativação de catalisadores.....	40
3.5.4	Catalisadores de nióbio	40
3.6	ESTUDOS CINÉTICOS DA CONVERSÃO DE GLICOSE A HMF	42
4.	MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1	TESTES CATALÍTICOS.....	47
4.2	ANÁLISE CLAE	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	48
4.3.1	Difração de raio-x	49
4.3.2	Análise de fisissorção de nitrogênio	49
4.3.3	Morfologia e mapeamento dos elementos químicos.....	49
4.3.4	Monitoramento do aspecto visual do catalisador durante toda a reação ...	49
4.4	TESTE DE REÚSO DO CATALISADOR.....	49
4.4.1	Reúso do catalisador	49

4.5	AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DO CATALISADOR DURANTE A REAÇÃO	50
4.6	FORMAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS INSOLÚVEL	50
4.7	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	51
5.	Resultados e discussão	53
5.1	CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO.....	53
5.1.1	Identificação dos compostos no meio reacional.....	53
5.1.2	Testes catalíticos	54
5.1.3	Caracterização do catalisador antes e após os testes catalíticos.....	56
5.1.4	Reúso do catalisador	63
5.1.5	Modelagem cinética	64
5.2	CATALISADOR ÁCIDO DE NIÓBIO	67
5.2.1	Identificação dos compostos no meio reacional.....	67
5.2.2	Testes catalíticos	68
5.2.3	Caracterização no catalisador antes e após os testes catalíticos.....	73
5.2.4	Reúso do catalisador	80
5.2.5	Modelagem cinética	81
6.	Conclusões	84
7.	Sugestões para trabalhos futuros.....	85
8.	Referências.....	86

1. INTRODUÇÃO

Como consequência do desenvolvimento econômico dos países, é crescente a demanda por recursos naturais não renováveis. A utilização desses recursos é responsável pela maior parte da produção de energia e produtos químicos no mundo. No entanto, em função da limitação destes recursos na natureza e o impacto ambiental gerado pelo aumento progressivo no consumo, foram iniciadas diversas pesquisas para o desenvolvimento de novos produtos e processos, com intuito de diminuir a dependência de fontes não renováveis (VAN PUTTEN et al., 2013; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018).

Dentre as iniciativas, a energia solar, a energia eólica e a utilização de biomassa capaz de gerar produtos químicos, biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos são exemplos de tecnologias utilizadas para reduzir o volume de emissão de carbono e minimizar a dependência de recursos não renováveis (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; MALLADI, 2018).

Os diferentes tipos de biomassas, são constituídos basicamente por carboidratos, ácidos graxos, lignina, lipídios, proteínas entre outros. As ricas em carboidratos merecem destaque, por serem fontes naturais abundantes em carbono (VAN PUTTEN et al., 2013) A estrutura molecular destes compostos apresentam grande quantidade de átomos de carbono e oxigênio, o que permite produzir, a partir deles, produtos de alto valor agregado, como os compostos furanos e ácido levulínico (VAN PUTTEN et al., 2013; MOULIJN; MAKKEE; VAN DIEPEN, 2013; REBOREDO; RIVERA-CASTRO; UGOLINI, 2017).

Contudo os carboidratos contidos na biomassa não estão prontamente disponíveis para síntese química de novos produtos. Assim, é necessário realizar uma etapa de pré-tratamento para separar e hidrolizar a fração de carboidratos (celulose e hemicelulose). A etapa de pré-tratamento, usada para decompor a complexa estrutura da biomassa lignocelulósica, pode ser categorizada por métodos mecânicos, térmicos, químicos ou biológicos (KOUPAIE et al., 2018).

Dos possíveis produtos obtidos pela transformação de biomassa, destaca-se o 5-hidroximetilfurfural (HMF), pois este pode ser utilizado para produzir uma grande variedade de biopolímeros, biocombustíveis, compostos químicos, produtos farmacêuticos, entre outros. Sua obtenção ocorre pela reação de catálise ácida de

carboidratos com seis carbonos (C6), como, por exemplo, os monossacarídeos (glicose e frutose), dissacarídeos (sacarose) e polissacarídeos (celulose, amido e inulina) (WU et al., 2017).

Na literatura é possível encontrar estudos sobre diferentes sistemas catalíticos para produção de HMF. A reação vem sendo investigada com a utilização de diversas fontes de carboidratos, catalisadores (homogêneos e heterogêneos), diferentes solventes orgânicos e líquidos iônicos (CHHEDA; ROMÁN-LESHKV; DUMESIC, 2007; MARIANOU et al., 2018). Estes trabalhos almejam maior conversão, melhor seletividade e melhores condições operacionais para facilitar o isolamento do HMF produzido (TEONG; YI; ZHANG, 2014).

No que tange a utilização de catalisadores, os heterogêneos apresentam vantagens quando comparada à catálise homogênea. Estes, requerem etapas adicionais de separação e recuperação do catalisador, tornando o processo mais oneroso. Por outro lado, catalisadores heterogêneos são mais fáceis de serem separados e reutilizados. Dos catalisadores heterogêneos que estão sendo investigados para a produção de HMF, destacam-se os catalisadores de nióbio, sendo eles, o ácido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e o fosfato de nióbio (NbOPO_4) (ZHANG et al., 2015; CATRINK et al., 2017).

Pode-se notar que a produção de HMF a partir de uma fonte renovável é uma opção promissora para o desenvolvimento sustentável das indústrias de insumos químicos. Porém, uma de suas problemáticas é a necessidade de ser obtido de maneira eficiente a partir de biomassa rica em carboidratos e em escala industrial. Para isso, torna-se necessária a realização de pesquisas iniciais sobre a cinética para a obtenção de HMF utilizando matérias-primas que possuam estruturas moleculares simples e regulares (sacarose, glicose e frutose), levando em consideração a formação de coprodutos, o que possibilitará identificar as limitações de cada etapa reacional (NGUYEN et al., 2016).

Esses estudos, em escala industrial, se torna primordial para adequação de processos e projetos de reatores para a obtenção de HMF, permitindo estabelecer melhores condições de operação, buscando maximizar os rendimentos e taxas de produção volumétrica (TAN-SOETEDJO et al., 2017).

Diante do exposto, o objetivo com esse trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da reação de desidratação da glicose a HMF e a formação de coprodutos, utilizando catalisadores de nióbio.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo de caráter experimental e cinético da reação de desidratação da glicose, a partir dos catalisadores fosfato de nióbio (PNb) e ácido de nióbio (HNb) para a produção de 5-hidroximetilfurfural e os coprodutos formados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações dos componentes predominantes formados na reação de desidratação heterogênea da glicose, para a produção de 5-hidroximetilfurfural em diferentes tempos de reação e temperatura;
- Quantificar a produção de huminas insolúveis e avaliar o efeito destas na reação de desidratação da glicose a HMF;
- Propor modelo matemático para a conversão da glicose a 5-Hidroximetilfurfural, levando em consideração a formação dos coprodutos;
- Estimar os valores dos parâmetros cinéticos com base nos dados experimentais obtidos e o modelo proposto para a produção de 5-hidroximetilfurfural, utilizando o programa computacional MATLAB®;
- Validar os valores dos parâmetros cinéticos a partir do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aqui apresentada, irá abordar as principais aplicações de HMF, as matérias-primas utilizadas para a produção de HMF, as dificuldades e os desafios da sua conversão direta da biomassa e a necessidade de realizar estudos a partir de monossacarídeos. Além disso, são abordadas também as possíveis reações durante a desidratação de carboidratos para produção de HMF apresentadas na literatura, considerando as diferentes condições reacionais, diferentes solventes orgânicos, líquidos iônicos, sistemas aquoso, catalisadores homogêneos e heterogêneos. E por fim, um levantamento dos estudos cinéticos e malhas reacionais.

3.1 APLICAÇÕES DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL: PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS

O composto 5-hidroximetil-2-furaldeído também conhecido como 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto muito versátil, pois é utilizado como material de partida para a produção de muitos insumos químicos. Os possíveis produtos obtidos a

partir dele podem ser divididos em compostos furânicos e não-furânicos. Os furânicos são utilizados como molécula base para obtenção de combustíveis e polímeros, sendo eles: o ácido 2,5-furanodicarboxílico, o bishidroximetilfurano, o ácido 5-hidroximetilfuroico, o alcóximetilfurfural, o 2,5-dimetilfurano, e o dieter de HMF. Enquanto que, os não-furânicos, são produtos químicos geralmente obtidos a partir de derivados do petróleo, como, por exemplo, o ácido levulínico, ácido fórmico, ácido adípico, 1,6-hexanodiol, caprolactama e caprolactona (TONG; MA; LI, 2010; VAN PUTTEN et al., 2013).

Os compostos furânicos podem ser utilizados industrialmente para substituir alguns produtos petroquímicos na produção de polímeros (TANG et al., 2017). Alguns exemplos desses compostos e seus análogos petroquímicos para a produção de polímeros estão descritos na Figura 1.

O polietileno furanoato (PEF), obtido da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etileno glicol, apresenta propriedades químicas, físicas e mecânicas análogas ao poli (tereftalato de etileno) (PET), obtido de fontes não renováveis (DE JONG et al., 2012). Esta descoberta ajudará no desenvolvimento sustentável das indústrias de polímero, visto que, estima-se que a produção mundial de PET seja superior a 60×10^6 t/ano (SHELDON, 2014; WANG et al., 2018).

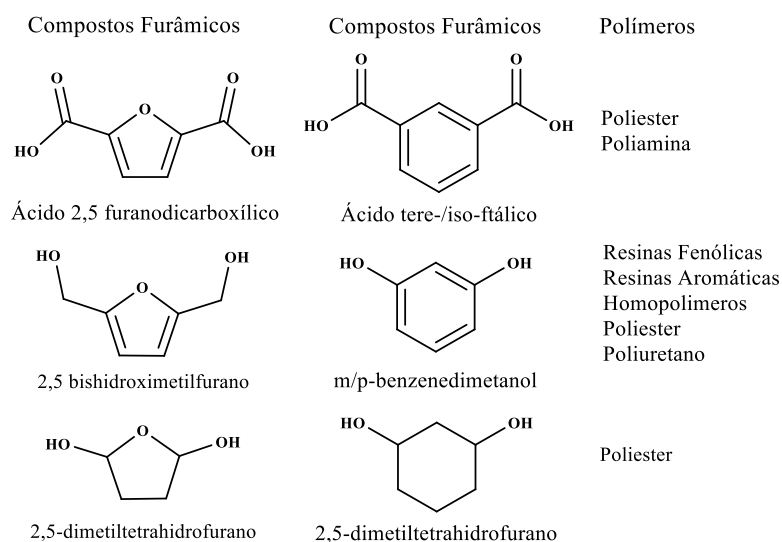


Figura 1: Compostos petroquímicos e seus possíveis substituintes furânicos.

O ácido levulínico possui diversas aplicações industriais, dentre elas, pode-se citar: a sua utilização na síntese de solventes, polímeros, equipamentos eletrônicos, pesticidas, produtos farmacêuticos e combustíveis (BOZELL et al., 2000). O ácido

fórmico também possui muitas aplicações industriais, que vão desde a limpeza e desinfecção até a conservação de alimentos e ração animal em silos.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE HMF

A produção de HMF ocorre pela reação de desidratação de hexoses, carboidratos com seis carbonos, por exemplo, a frutose e a glicose. Estudos revelam que a eficiência e seletividade da reação é melhorada quando a matéria-prima utilizada é a frutose. Isso é justificado em função da glicose possuir um menor poder de enolização, quando comparada com a frutose (NEWTH, 1951; FEATHER; HARRIS, 1973; CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; VAN PUTTEN et al., 2013). No entanto, a utilização da glicose é mais interessante para a indústria, em função da possibilidade de se utilizar a biomassa.

A biomassa mais indicada para a produção de HMF é a lignocelulósica, constituída por aproximadamente 75 % de carboidratos (celulose e hemicelulose) e 25 % de compostos não carboidratos (lignina) (RINALDI; SCHÜTH, 2009). Sua formação ocorre pelo processo fotossintético, tendo como os principais produtos, pentoses e hexoses. As principais pentoses, são a xilose e arabinose, enquanto que as principais hexoses, são manose, glicose e galactose (MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018)

A glicose presente na biomassa encontra-se polimerizada em cadeias de 200 a 5000 moléculas, formando a celulose (Figura 2), (RINALDE; SCHÜTH, 2009; SÁCHEZ et al., 2019). As pentoses e as hexoses também podem ser encontradas polimerizadas em cadeias altamente ramificadas, formando a hemicelulose (Figura 2), (RINALDI; SCHÜTH, 2009). Já a lignina (Figura 2), é um polímero altamente reticulado que forma uma rede tridimensional, (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007). A união desses compostos (celulose, hemicelulose e lignina) concede à planta rigidez, resistência e flexibilidade necessária para crescer.

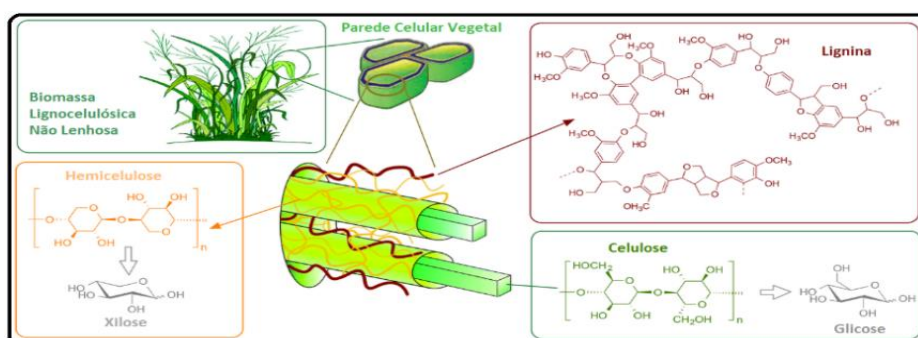


Figura 2: Estrutura da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Möller e Schröder (2013) e Van Putten et al. (2013).

Alguns trabalhos que estudam a conversão direta da biomassa lignocelulósica a HMF podem ser encontrados na literatura. Dentre eles, Zhang e Zhao (2010), apresentam a produção de HMF e furfural, catalisado por cloreto de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilizando colmo de milho, palha de arroz e madeira de pinheiro como biomassa, líquido iônico como solvente ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$), em um reator a micro-ondas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e 3 min de tempo reacional. Os rendimentos obtidos para a produção de HMF e furfural foram, respectivamente: colmo de milho 45 % e 23 %, da palha de arroz 47 % e 25 % e da madeira de pinho 52 % e 31 %.

Alguns autores defendem que um pré-tratamento da biomassa, seguido da conversão catalítica aumentaria o rendimento de HMF. Foi o que Nguyen et al. (2016) apresentaram em seu trabalho, no qual a produção de HMF ocorreu a partir de cavacos de madeira e palha de arroz, sem e com pré-tratamento (24 h) com uma solução de H_2SO_4 , HCl ou NaOH (1 e 3 %), a temperatura ambiente (RT) e $60\text{ }^\circ\text{C}$, seguido da conversão a HMF utilizando o líquido iônico ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$) como solvente, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como catalisador com tempo reacional de 2 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Os melhores resultados obtidos pelos autores para os pré-tratamento para ambas matérias-primas foram utilizando as soluções de NaOH (3 %) e H_2SO_4 (3 %), obtendo um rendimento de HMF de 41 % para os cavacos de madeira sem pré-tratamento, 79 % e 73 % com pré-tratamento, enquanto que para a palha de arroz, foi obtido 35 %, sem pré-tratamento, 76 % e 68 %, com pré-tratamento respectivamente (Tabela 1).

Binder e Raines (2009) propõe que a formação do HMF a partir da celulose da biomassa (palha de milho e serragem de pino) utilizando como solvente a mistura de N,N-dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMA-LiCl) ocorra pela hidrólise da celulose catalisada por ácido de Brønsted, seguido de isomerização dos monômeros de glicose a frutose, por fim, pela desidratação da frutose a HMF. Para o estudo, os autores utilizaram a mistura reacional formada em duas etapas. A primeira etapa foi a formação de uma suspensão viscosa da biomassa, mantendo em repouso por 24 h a $75\text{ }^\circ\text{C}$ uma mistura contendo 10 % em massa de biomassa, LiCl (26 mg), $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (159 mg) e DMA (252 mg). Na segunda etapa, foi adicionada a solução contendo a biomassa, HCl concentrado (1 μL) e CrCl_2 (4 mg) em $[\text{EMIM}]\text{Cl}$. Logo após, a mistura foi aquecida a $140\text{ }^\circ\text{C}$ com agitação vigorosa durante 5 h com retirada de alíquotas a cada 1 h. Os melhores resultados de rendimento foram obtidos com a palha de arroz, utilizando $[\text{EMIM}]\text{Cl}$, 60 e

[EMIM]Cl, 80, por 2 h alcançando 47 % e 48 % de rendimento respectivamente. Os demais resultados apresentados pelos autores estão descritos na Tabela 1.

Com intuito de avaliar a produção de HMF a partir da biomassa Li et al. (2016) avaliaram a formação de HMF a partir da hemicelulose extraída da palha de milho, catalisada com uma solução tampão de ácido fórmico/formato de sódio em diferentes pHs. A etapa de obtenção da hemicelulose foi otimizada avaliando-se a temperatura, tempo de extração, precipitante (etanol, metanol, acetona e tetra-hidrofurano), razão sólido/líquido e concentração de NaOH buscando obter o máximo de hemicelulose. A condição ótima apresentada pelos autores para obtenção da hemicelulose foram atingidas em 4 h de reação, utilizando etanol como líquido extrator, uma relação sólido/líquido de 1:10, temperatura de extração de 55 °C e concentração de hidróxido de sódio de 1,5 mol/L conseguindo uma extração de 34,16 % de hemicelulose. As condições otimizadas para degradação e desidratação dos carboidratos para a formação de HMF foram: pH da solução tampão de 0,8 e 190 minutos a 190 °C obtendo ao término da reação 82 % de rendimentos (Tabela 1).

Outros estudos para o aprimoramento da conversão de biomassa lignocelulósica a HMF, avaliando diferentes sistemas reacionais, por exemplo, a conversão direta da biomassa, etapas de pré-tratamento, diferentes solventes e catalisadores podem ser observados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Produção de HMF a partir de biomassa.

Matéria Prima	Pré-tratamento		Condições reacionais			Rendimento (HMF)		Referência
	Agente (%)	Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo	RT	60 °C	
Cavacos de Madeira	H ₂ SO ₄ (1)					55	66	
	H ₂ SO ₄ (3)					56	73	
	HCl (1)	CrCl ₃ ·6H ₂ O	[BMIM] Cl	120	2 h	48	63	
	HCl (3)					52	68	
	NaOH (1)					48	68	
	NaOH (3)					51	79	
Palha de Arroz	N					35		(NGUYEN et al., 2016)
	H ₂ SO ₄ (1)					41	63	
	H ₂ SO ₄ (3)					50	68	
	HCl (1)	CrCl ₃ ·6H ₂ O	[BMIM] Cl	120	2 h	48	67	
	HCl (3)					48	67	
	NaOH (1)					48	70	
	NaOH (3)					48	76	

RT- Temperatura Ambiente

Tabela 2: Produção de HMF a partir de biomassa.

Matéria Prima	Pré-tratamento		Condições reacionais			Rendimento	Referência
	Agente	Catalisador	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo	HMF (%)	
Serragem de Pino			[EMIM]Cl, 15%		2 h	19	
			[EMIM]Cl 20%			23	
			[EMIM]Cl 40%			24	
Palha de Milho	DMA-LiCl	CrCl ₂ /HCl	[EMIM]Cl 60%	140	3 h	36	(BINDER; RAINES, 2009)
			[EMIM]Cl 80%			31	
			[EMIM]Cl 20%			26	
			[EMIM]Cl 40%		1 h	39	
			[EMIM]Cl 60%		2 h	48	
			[EMIM]Cl 80%		2 h	47	
Casca de Maçã	Ultrassom	Resina iônica	[Bmim] Cl	160	30 min	35	(JI et al., 2020)
Casca de Laranja	[Bmim]Cl	D001-cc			25 min	39	
Bagaço de Cana	NaOH/H ₂ SO ₄	TiO ₂ -fosfatado	Água-MeTHF/ NMP	180	80 min	70	(ARANDA et al., 2016)
Palha De Arroz					25 min	65	

Continua

Bagaço de Cana	-	Zr(O)Cl ₂ /CrCl ₃	DMA LiCl/[BMIM]Cl	120	5 min	42	(DUTTA et al., 2012)
Bagaço de Cana	-	-	Água supercrítica	270	10 min	3,1	(IRYANI et al., 2013)
Casca de Pão	-	SnCl ₄	DMSO/ Água	140	20 min	9,5	(YU et al., 2016)
Madeira de Bordo	-	FeCl ₃	THF/ Água	170	60 min	51	(CAI et al., 2014)
Palha de Milho	-	FeCl ₃	THF/ Água	170	80 min	45	
Palha de Trigo	-	HCl	Água	146	30 min	3,4	(YEMIS; MAZZA, 2012)
Madeira de Pino	-	AlCl ₃ _6H ₂ O	Água / NaCl/THF	180	30 min	35	(YANG et al., 2012)
Álamo	-					26	
Relva	-					23	

Vários trabalhos apresentados na literatura para conversão da biomassa para obtenção de HMF utilizam matrizes reacionais complexas com solventes de elevado custo e catalisadores homogêneos com uma elevada toxicidade e difícil recuperação. Outros estudos estão voltados para o uso de matérias-primas de estruturas moleculares simples e regulares, como, por exemplo, monossacarídeos (frutose e glicose), dissacarídeos, polissacarídeos, além de mecanismos catalíticos mais simples. O objetivo destes estudos é estabelecer um sistema catalítico menos tóxico para a produção de HMF, tendo como matéria-prima de partida a biomassa (POPA; VOLF, 2018).

3.3 REAÇÕES QUÍMICAS NA PRODUÇÃO DE HMF

O mecanismo para a produção de HMF ainda não está estabelecido. Na literatura, há grupos de pesquisadores que supõem que a reação ocorra via intermediários acíclicos e há outros que assumem intermediários cíclicos (Figura 3) (KUSTER, 1990; CORMA, IBORRA; VELTY, 2007; VAN PUTTEN et al., 2013).

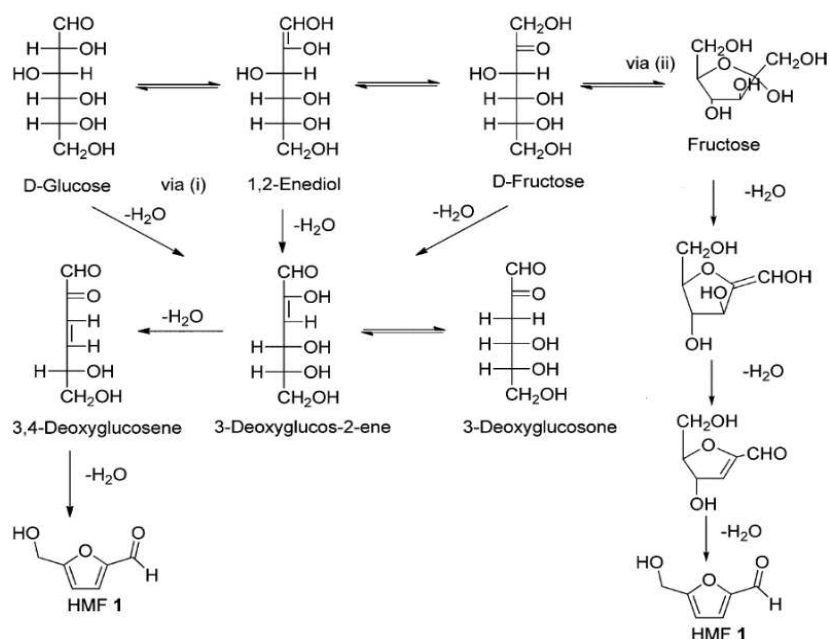


Figura 3: Mecanismos cíclicos e acíclicos para a produção de HMF.

Fonte: Corma; Iborra e Veltly (2007).

Na rota acíclica, via (i), Figura 3, o mecanismo tem como etapa limitante a formação do intermediário 1,2-enediol. Em seguida, ocorrem três β -desidratações, sendo que, durante a terceira desidratação ocorre o fechamento do anel e a eliminação de uma molécula de água, levando a formação do HMF (NEWTH, 1951; FEATHER; HARRIS, 1973; VAN PUTTEN et al., 2013). A rota cíclica, via (ii), Figura 3, propõe inicialmente

a isomerização da glicose a frutose. Em seguida, ocorrem três β -desidratação, levando a formação do HMF.

Corma, Iborra e Veltly (2007) ressaltam ainda o quão complexa é a formação do HMF, visto que, além das reações de desidratação, ainda ocorre uma série de reações paralelas, como a isomerização e a polimerização cruzada formando compostos húmicos solúveis e insolúveis que influenciam o rendimento final do processo.

Dos mecanismos apresentados na literatura para a isomerização da glicose a frutose estão o mecanismo de isomerização aldose-cetose de Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein (LdB-AvE), que ocorre tanto em meio reacional básico como ácido, na qual, a isomerização ocorre a partir da formação de um intermediário enolato pela ruptura da ligação do hidrogênio do carbono 2 da aldose, possibilitando a reintegração em outra configuração ou em outro carbono, Figura 4, (ANGYAL, 2001). Outros mecanismos envolvem a troca de hidreto intramolecular na isomerização de aldoses a cetoses, apresentado e comprovado por Román-Leshkov e Davis (2011), utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear em glicose isotopicamente marcada e catalisadores heterogêneos com acidez de Lewis (Zeolito Sn-Beta) em meio aquoso (Figura 5), o mecanismo de isomerização ocorre inicialmente com a coordenação da glicose a um sítio ativo, em seguida ocorre a transferência intermolecular do hidreto e a dessorção da frutose.

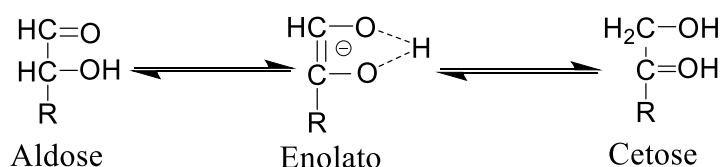


Figura 4: Mecanismo de isomerização aldose-cetose de LdB-AvE.

Fonte: Angyal (2001).

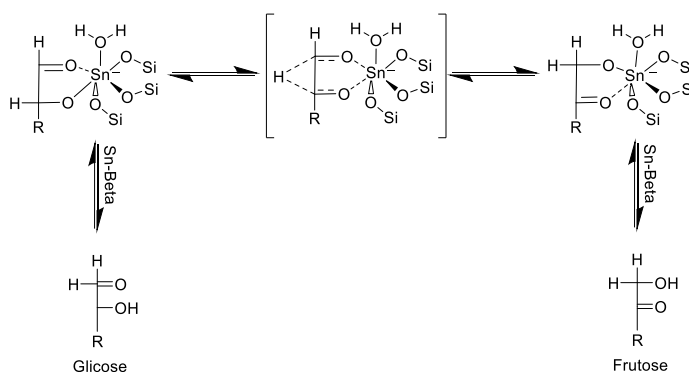


Figura 5: Mecanismos de troca de hidreto intramolecular na isomerização de aldoses a cetoses.

Fonte: Román-Leshkov e Davis (2011).

Durante a isomerização pelo mecanismo LdB-AvE, podem ocorrer reações de epimerização da aldose a seu epímero (Figura 6). No caso da glicose, seu epímero é a manose e para a frutose é a psicose.

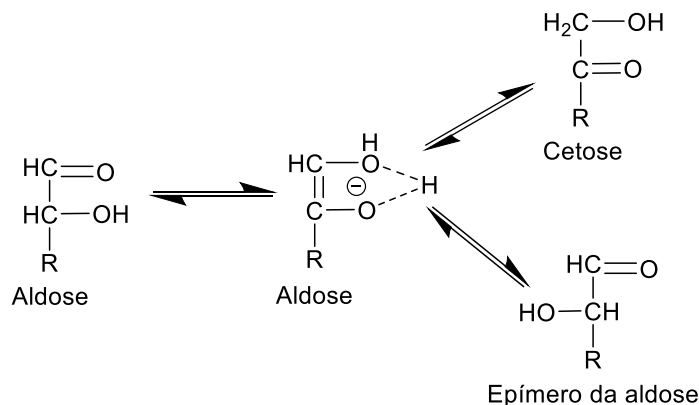


Figura 6: Mecanismo de transformação LdB-AvE para epimerização.
Fonte: Angyal (2001).

Segundo Pilath et al. (2010), a glicose em condições reacionais ácidas pode sofrer reação de reversão formando dissacarídeos ou sofrer desidratação formando anidro glicose (levoglucosana). Os autores ainda afirmam que esses produtos são favorecidos quando há elevada concentração de glicose, 12 %, ou baixas concentrações, 1 %. O mecanismo (Figura 7) envolve a formação de um carbocátion intermediário no carbono C1 de uma molécula de glicose que, em seguida, pode reagir com o grupo hidroxila de outra molécula de glicose formando um dissacarídeo ou se reorganizar internamente formando um anidro glicose.

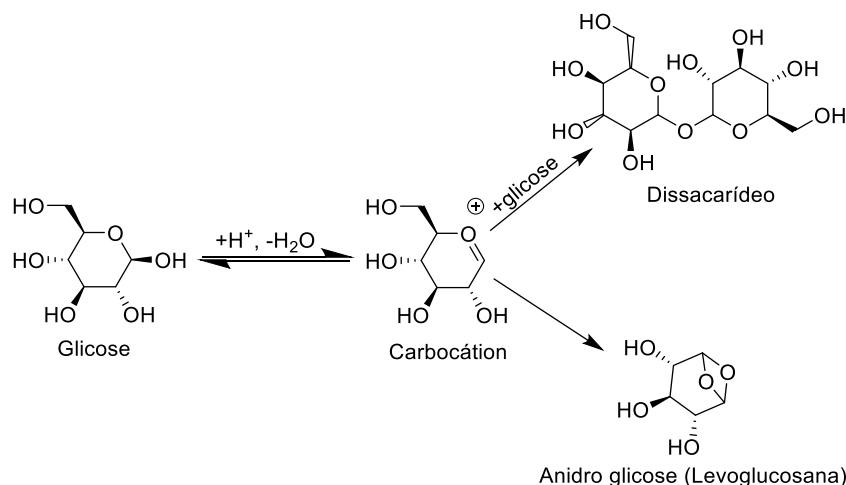


Figura 7: Reversão da glicose a dissacarídeo e desidratação da glicose a anidro glicose.
Fonte: Pilath et al. (2010).

A formação dos compostos húmicos durante a reação de desidratação da glicose ou frutose para a formação de HMF é relatada por vários autores na literatura. Summerskii; Krutov; Zarubin, (2010) propuseram que esses compostos são constituídos por redes contendo 60 % de anéis furano, ligados a 20 % de éteres ou ligantes alifáticos de acetal formados via policondesação. Após um extenso estudo com compostos húmicos obtidos a partir da glicose, frutose, celobiose e HMF Patil, Heltzel e Lund (2012) concluíram que a formação direta de compostos húmicos a partir da glicose, frutose e celobiose não parece ser significativa. Em vez disso, as matérias primas devem ser primeiramente convertidas a HMF seguido da formação de 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal (DHH), pela reidratação do HMF no carbono C4 e C5. A estrutura dos compostos húmicos se formará por adição/condensação de aldol com aldeídos ou cetonas adicionadas no DHH. Inicialmente prevalecendo a presença de aldeídos e cetonas, em função da maior concentração dos carboidratos, e com o progresso da reação e a maior concentração de HMF a adição de anéis furânicos ao DHH é predominante, Figura 8. Van Zandvoort et al. (2013) obteve resultados parecidos com Patil, Heltzel e Lund (2012), chegando à conclusão que a composição elementar das amostras dos compostos húmicos são obtidos pelas etapas consecutivas de desidratação dos carboidratos, implicando a formação via condensação entre açúcares, HMF e intermediários formados durante a reação. Os autores ainda citam a formação de oligômeros solúveis com pesos moleculares de 300 a 500 g/mol como sendo os precursores da formação dos compostos húmicos insolúveis e que as reações de condensação entre moléculas de HMF ocorrem principalmente através de ligações na posição α ou através de substituição na posição β do HMF por ataque nucleofílico.

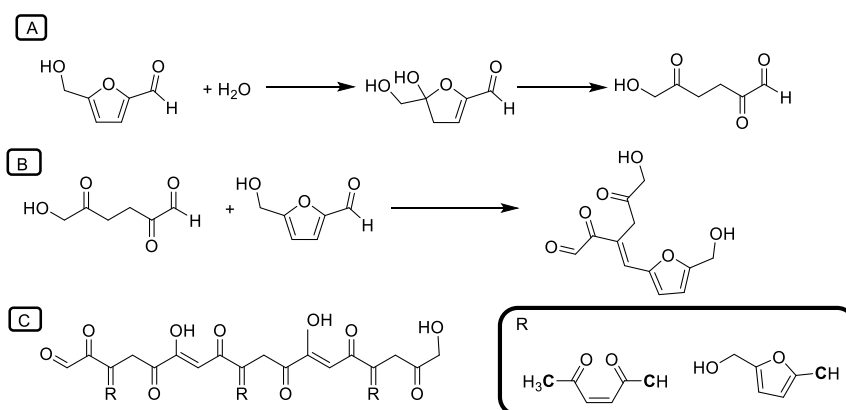


Figura 8: A) Formação de DHH pela reidratação do HMF. B) Condensação entre HMF e DHH. C) Formação da estrutura dos compostos Húmicos por reação de condensação aldólica entre HMF e DHH.

Fonte: Patil, Heltzel e Lund (2012).

Durante as etapas de produção de HMF, a frutose presente no meio reacional pode sofrer reação retro-aldol para a formação de ácido láctico. Vários autores propõem que para a obtenção de ácido láctico a partir da glicose é necessário que ocorra a isomerização da glicose a frutose, seguida da conversão de frutose em gliceraldeído e di-hidroxiacetona por uma reação retro-aldol (JIN et al., 2004; ROMÁN-LESHKOV; DAVIS, 2011; DE CLIPPEL et al., 2012). Essas reações, utilizando catalisadores heterogêneos (óxido de zircônio), foram estudadas por Yamaguchi et al. (2017), Wattanapaphawong, Reubroycharoen, Yamaguchi (2017) e Doungsri, Rattanaphanee e Wongkoblap (2019). O mecanismo proposto pelos autores (Figura 9) consiste na adsorção simultânea do grupo carbonila da frutose nos sítios ácidos de Lewis (Zr) e o grupo OH do carbono C4 no sítio básico (Zr-OH) levando a formação do gliceraldeído e di-hidroxiacetona, que em seguida, sofre desidratação formando piruvaldeído. Após a formação do piruvaldeído, o mesmo reage com álcool (metanol) e é convertido a ácido láctico nos sítios ácidos de Lewis do catalisador.

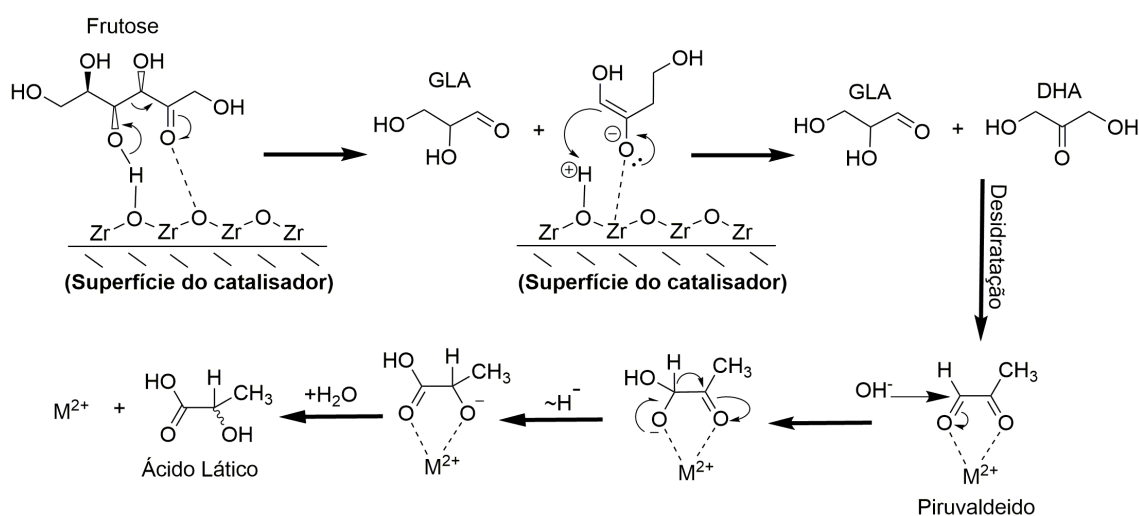


Figura 9: Mecanismo Proposto para conversão de frutose em gliceraldeído e di-hidroxiacetona pela reação retro-aldol em catalisador de ZrO₂.

Fonte: Adaptado de Lanziano (2014).

Outros produtos descritos na literatura obtidos a partir de HMF, são os ácidos levulínico e fórmico. Segundo Horvat et al. (1985), a presença desses compostos pode ser explicada pela reação de hidratação do HMF, com a adição de uma molécula de água a ligação C4=C5 do anel furâmico, obtendo uma série de intermediários até a formação do DHH que finalmente sofreria decomposição formando os ácidos, Figura 10. Entretanto, pesquisas mais recentes supõem que a formação dos ácidos aconteceria com a hidratação

nos carbonos C2 e C3 do HMF sem a formação do intermediário DHH. Caso houvesse a hidratação nos carbonos C4=C5 formaria o DHH, precursor da formação dos compostos húmicos, Figura 11 (PATIL; HELTZEL; LUND, 2012).

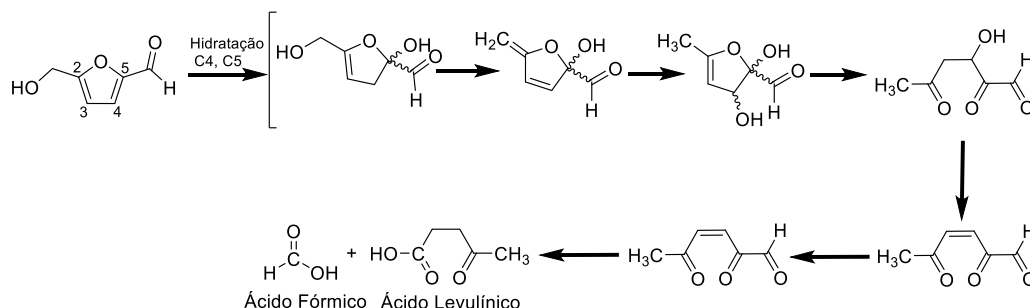


Figura 10: Mecanismo de reidratação do HMF para formação de ácido levulínico e ácido fórmico.
Fonte: Adaptada de HORVAT et al. (1985).

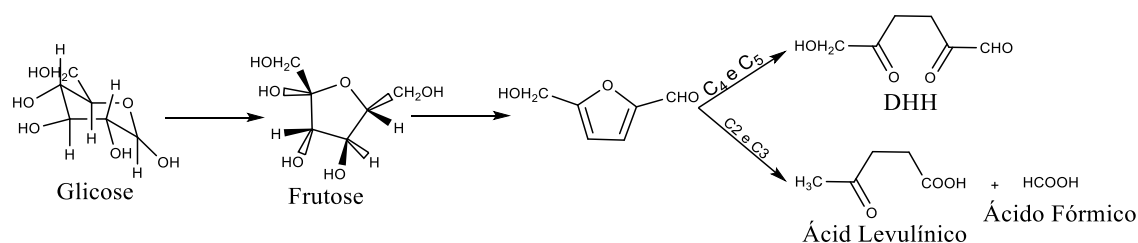


Figura 11: Mecanismo de reidratação do HMF para formação de ácido levulínico e ácido fórmico.
Fonte: Imagem adaptada de Patil, Heltzel e Lund (2012).

3.4 MEIO REACIONAL PARA PRODUÇÃO DE HMF

3.4.1 Solventes orgânicos

Os testes com solventes orgânicos para a produção de HMF se iniciaram após alguns trabalhos sugerirem que a redução no teor de água favorece o rendimento de HMF, além de reduzir a sua decomposição (MEDNICK, 1962). Um dos solventes orgânicos mais estudados é o dimetilsulfóxido (DMSO) (Tabela 2). Pesquisas apontam que o rendimento pode chegar a 47,6 % para a produção de HMF. Sua desvantagem está na baixa solubilidade em hexoses, problemas na etapa de separação, além da possibilidade de formar produtos tóxicos contendo enxofre. Mais trabalhos utilizando solventes orgânicos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 3: Produção de HMF a partir de glicose em Solventes Orgânicos.

Solvente	Catalisador (%)	Concentração de Glicose (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)	Referências
DMSO	7 Mol (CrCl ₃)	9 Mol	100	3	27,5	(WEI et al., 2011)
DMSO	10 Mol (GeCl ₄)	5 Mol	100	1,25	35	(ZHANG et al., 2011)
DMF	80 Mol (H ₃ BO ₃)	9 Mol	120	3	7	(STÅHLBERG et al., 2011)
DMSO					13	
DMA					14	
DMF					41	
DMSO	hydrotalcite/ Amberlyst 15 (m/m)	3,3 (m/v)	100	3	12	(OHARA et al., 2010)
MeCN					10	
H ₂ O					0	
DMF+H ₂ O					29	
	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Zr/Al = 9:1)(m/m)				27,3	
DMSO	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Zr/Al = 7:3)(m/m)	7,6 (m/m)	130	4	41,5	(YAN et al., 2009)
	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Zr/Al = 1:1)(m/m)				47,6	
	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (Zr/Al = 3:7)(m/m)				43,1	

3.4.2 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos ([BMIM]Cl, [C₄MIM] Cl e [EMIM]Cl), para a produção direta a partir da biomassa alcançam rendimentos que podem chegar a 97 %. Por exemplo, Chidambaram e Bell (2010), obtiveram 97 % de rendimento para o HMF a partir da reação de desidratação da glicose (Tabela 3) catalisada por Ácido 12-molibdofosfórico a 120 °C, usando acetonitrila como co-solvente em diferentes líquidos iônicos. Porém, a utilização de líquidos iônicos no âmbito industrial deve ser bem estudada, devido ao seu alto custo, dificuldade de isolamento do HMF e a necessidade de implementação de etapas para reciclagem do mesmo em função da quantidade de impurezas inorgânicas e orgânicas contida na biomassa não tratada, o que pode inviabilizar a sua utilização (VAN PUTTEN et al., 2013; POLPA; VOLF, 2018). A Tabela 3 contém alguns resultados de trabalhos publicados que utilizam líquidos iônicos para desidratação de glicose a HMF.

Tabela 4: Desidratação de Glicose em Líquidos Iônicos

Solvente	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)	Referência
[BMIM]Cl	CF ₃ COOH	120	3	43	(CHIDAMBARAM; BELL, 2010)
	CF ₃ SO ₃ H			40	
	H ₂ SO ₄			61	
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀			63	
	HNO ₃			56	
	*			97	
[EMIM]Cl	*			97	
[BMIm]Cl	CrCl ₃	90	1	43	(QI et al., 2010)
[BMIm]Cl	CrCl ₃	100	1	69	
[BMIm]Cl	GeCl ₄	120	0,5	48	(ZHANG et al., 2011)
[BMIm]Cl	H ₃ BO ₃	120	3	20	(STÅHLBERG et al., 2011)
[EMIm]BF ₄	SnCl ₄	100	3	53	(HU et al., 2009)
[BMIm]Cl	Yb(OTf) ₃	140	6	24	(STÅHLBERG; SØRENSEN; RIISAGER, 2010)
[BMIm]Cl	CrCl ₃	130	0,67	63	(AYLAK; AKMAZ; KOC, 2017)
[BMIm]Cl	CrCl ₃	130	1,5	36.5	

*=Ácido 12-molibdofosfórico

Continua

[BMIm]Cl	H–Y zeolite	130	0,67	11	(AYLAK; AKMAZ; KOC, 2017)
[BMIm]Cl	H–Y zeolite	130	1,5	10	
[BMIm]Cl	Cr–Y zeolite	130	0,67	9	

3.4.3 Sistema aquoso

Em função de ser um solvente universal, de baixo custo, com capacidade de solubilizar carboidratos e por ser atóxico, a água foi o primeiro solvente a ser testado para a produção de HMF. Porém, as reações apresentaram conversão de 50 % para a frutose e valores menores de 40 % para a glicose (RANOUX et al., 2013; WU et al., 2013). Estudos indicam que sistemas aquoso favorecem a reidratação do HMF, formando ácido levulínico e ácido fórmico e as reações de polimerização e formação de huminas (KUSTER, 1990). Na Tabela 4 são apresentados alguns resultados obtidos da reação de produção de HMF em meio aquoso.

Tabela 5: Produção de HMF a partir de glicose em meio aquoso.

Cat.	Temp. (°C)	Tempo (min)	Conv (%)	Sel. (%)	Referências
HNb	155	150	42,0	34,0	(WU et al., 2013)
TIPO	135	200	>5	65	(ORDOMSKY et al., 2013)
AlPO	135	200	>5	38	
NbPO	135	200	30	35	
ZrPO	135	200	35	30	
HCl	170	45	20,0	11,0	**
NbPO	140	60	68,1	49,3	(ZHANG et al.,
Nb ₂ O ₅	140	60	50,9	35,6	2015)(ZHANG et al., 2015)
H ₂ SO ₄	80-180	360			*(TAN-SOETEDJO et al., 2017)
HNb	135	120	95,8	30,3	(CATRINCK et al., 2017)
PNb	145	180	12,8	95,9	
HPNb	145	180	49,5	59,5	
ZrPO	125	180	22	36,4	(VILLANUEVA; MARZIALETTI, 2018)

(*)= Obtido a partir da glicose; **=(CHHEDA; ROMAN-LESHKOV; DUMESIC, 2007).

3.5 CATALISADORES: PRODUÇÃO DE HMF

3.5.1 Catalisadores homogêneos

Na classe de catalisadores homogêneos estão os ácidos de Brønsted, por exemplo, o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido fosfórico (H₂PO₄), os ácidos de Lewis, por exemplo o cloreto de alumínio (AlCl₃), cloreto de crômio III (CrCl₃), cloreto de cobre II (CuCl₂) (PORTILLO; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). Em alguns casos a utilização dos catalisadores homogêneos para produção de HMF pode atingir rendimentos entre 40 % - 60 % com uma conversão de frutose de 70 % - 90% (PORTILLO; MUKHERJEE; DUMONT, 2019; QI et al., 2008). Huang; Fu (2013) ressaltam que a utilização de catalisadores homogêneos ácidos apresentam como desvantagem uma maior dificuldade na etapa de separação, tratamentos dos resíduos, reciclo do catalisador e um maior desgaste do equipamento. Watanabe et al., 2005 realizaram a reação de desidratação da glicose a HMF em catalise homogênea utilizando como catalisador H₂SO₄, atingindo um rendimento de 5 %. Valores parecidos de rendimento para HMF (~5 %) foram obtidos pelos autores Daorattanachai et al., 2012 e Watanabe et al., 2005 utilizando como catalisador o H₃PO₄ e NaOH, respectivamente (Tabela 5).

A utilização de catalisadores de CrCl₂ e CrCl₃ apresentaram rendimentos que podem chegar a 20 % para o HMF obtido a partir da biomassa sem tratamentos em líquidos iônicos. Além disso, a toxicidade do cromo limita as aplicações em escala industrial, uma vez que, será necessário adicionar ao processo etapas de tratamento de resíduos (POPA; VOLF, 2018). Valores parecidos são obtidos por Choudhary et al. (2013) e Zhou et al. (2017). A Tabela 5, apresenta mais trabalhos que utilizam catalisadores homogêneos para a produção de HMF.

Tabela 6: Produção de HMF em catalise homogênea.

Catalisador	Concentração (Glicose)	Temperatura (°C)	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Referências
H ₂ SO ₄ (1 mol/L)	9,1 % (m/m)	200	5 min	35	5	(WATANABE et al., 2005)
H ₂ SO ₄ (33 % m/m)	2 % (m/m)			10,6	2,4	(QI, X. et al., 2008)
H ₃ PO ₄ (pH = 2)	9,1 % (m/m)			42	4,1	(DAORATTANACHAI et al., 2012)
NaOH (33 % m/m)	9,1 % (m/m)			46,6	4,9	(WATANABE et al., 2005)
AlCl ₃ (50% mol)	5 % (m/m)	120	10 min	-	39	(DE; DUTTA; SAHA, 2011)
			20 min	-	40	
			40 min	50	10	
CrCl ₃ (0,04 mol/L)	1 % (m/m)	170	80 min	75	16	(CHOUDHARY et al., 2013)
			120 min	80	17	
CrCl ₃ (1 %)			120 min	-	13	
AlCl ₃ (1 %)	10 %	130	300 min	-	11	(ZHOU et al., 2017)
FeCl ₃ (1 %)			360 min	-	1,7	

3.5.2 Catalisadores heterogêneos

Sistemas catalíticos heterogêneos são caracterizados por sistemas que utilizam geralmente catalisadores sólidos insolúveis no meio reacional. Sua vantagem em frente aos catalisadores homogêneos está na maior facilidade de recuperação, reciclagem, possibilidade de trabalhar em temperaturas elevadas e modificar a superfície do catalisador (TONG; MA; LI, 2010; PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2018). Em contrapartida, sua desvantagem está na possibilidade de ocorrer lixiviação, incrustações sobre o catalisador, problemas de transferência de massa dos reagentes e produtos tanto na interface como no interior dos poros (PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2018).

A produção de HMF, utilizando a catálise ácida heterogênea, tem como possibilidade o uso de catalisadores que apresentam regiões com natureza ácida, classificadas como sítios ácidos de Brønsted (doadores de prótons) ou como sítios ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons). Outra possibilidade são catalisadores que apresentam bi-funcionalidade, dois sítos ácidos, como, por exemplo, os catalisadores de nióbio. Estes vêm se destacando nos últimos anos pela possibilidade da obtenção de seletividades mais elevadas, quando comparadas com outros catalisadores monofuncionais.

Catrinck et al. (2017) relataram o uso dos catalisadores de nióbio para desidratação direta de glicose. O intuito do trabalho foi determinar ótimas condições para a conversão de glicose e a seletividade de HMF utilizando ácido e fosfato de nióbio de forma independente e as misturas dos catalisadores. Para o ácido de nióbio as condições ótimas encontradas foram de 221 min para o tempo reacional, 118,18 °C e uma relação de catalisador substrato de 0,32 obtendo uma conversão de 75 % e uma seletividade de 34,3 %, Tabela 6. Para o fosfato de nióbio, as condições ótimas encontradas foram de 170,45 min para o tempo reacional, 151,82 °C e uma relação de catalisador substrato de 1,2 obtendo uma conversão de 30,8 % e uma seletividade de 51,1 %. Já para as misturas dos catalisadores as condições ótimas encontradas foram de 120 min para o tempo reacional, 151,82 °C e uma relação de catalisador substrato de 1,2 obtendo uma conversão de 54,8 % e uma seletividade de 55,8 %, Tabela 6. Demais trabalhos realizados em catálise heterogêneas são apresentados na Tabela 6

Tabela 7: Produção de HMF a partir de glicose em catálise heterogênea.

Catalisador	Concentração (Glicose)	Temperatura (°C)	Tempo	Conversão (%)	Rendimento (%)	Referências
Zeólita-HY (33 g/L)	15 % (m/m)	150	5 h	75	13,3	(LOURVANIJ; RORRER, 1993)
Zeólita-HY (10g)		160	3 h	-	9	
TiO ₂ (0,1 g/mL)		200	5 min	70	22	
ZrO ₂ (0,1 g/mL)	400	58		14		
	200	68		13		
MCM-20 (0,033 g/mL)	15 % (m/m)	150	23 h	60	18,6	(LOURVANIJ; RORRER, 1993)
MCM-41 (0,033 g/mL)			24 h	87,5	15	
ZrO ₂ (0,017 g/mL)	2 % (m/m)	120	8 h	30	2	(LANZIANO, 2014)
ZrO ₂ (0,017 g/mL)		150		60	11	
TiO ₂ (0,017 g/mL)		120		30	5	
TiO ₂ (0,017 g/mL)		150		80	15	
ZrPO (0,03 g/mL)	7 % (m/m)	135	200 min	35	30	(ORDOMSKY et al., 2013)
AlPO (0,03 g/mL)				6	38	
NbP (0,03 g/mL)				30	10,5	
ZrPO (1 % m/m)	1,8 % (m/m)	125	3 h	22	8	(VILLANUEVA; MARZIALETTI, 2018)
NbP (2 % m/m)	2 % (m/m)	152	170 min	30,8	51,1	(CATRINCK et al., 2017)
NbO (2 % m/m)	2 % (m/m)	119	221 min	75	34,3	
NbP (5 % m/m)	5 % m/m	140	60 min	68,1	33,6	(ZHANG, Y. et al., 2015)
NbO (5 % m/m)	5 % m/m	140	60 min	50,9	18,2	(NAKAJIMA et al., 2011)
NbO (0,1 % m/m)	1 % (m/m)	180	180 min	100	12	
NbO (5 % m/m)	10 % (m/m)	155	150 min	90	30	(WU et al., 2013)

3.5.3 Desativação de catalisadores

Chorkendorff et al., (2003) apresentam a importância do tempo de vida útil dos catalisadores e o reflexo disso sobre o fator econômico da indústria. Vários fatores físico-químicos podem ser responsáveis pela redução da atividade do catalisador, dentre eles pode-se citar o bloqueio ou perda de sítios catalíticos ativos devido a processos químicos, térmicos ou mecânicos. Chorkendorff et al., (2003) ainda descrevem as quatro causas mais comuns de desativação do catalisador, Figura 12.

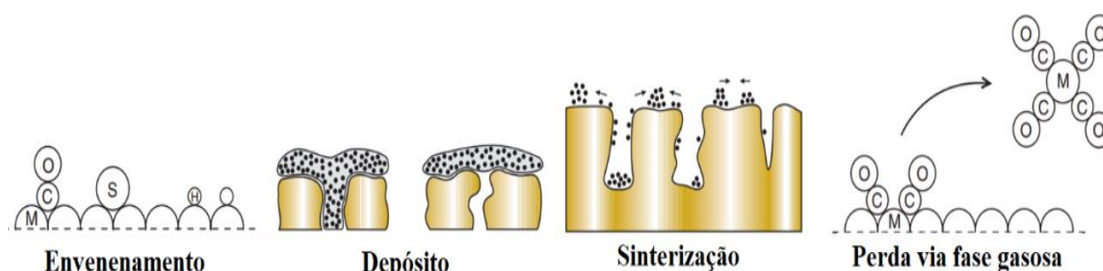


Figura 12: Causas para a desativação do catalisador.

Fonte: Chorkendorff et al. (2003).

O “envenenamento” do catalisador é um efeito químico, em que materiais estranhos adsorvem fortemente sobre os sítios ativos bloqueando-os. Outro cenário possível é a formação de inibidores, produtos de reação que se difundem lentamente sobre a superfície do catalisador. Os depósitos na superfície do catalisador ocorrem pelo bloqueio dos sítios ativos por componentes poliméricos. Se estes forem depositados perto dos sítios ativos, a atividade e a seletividade podem ser influenciadas. Processos térmicos e de sinterização estão ligados a alteração da estrutura e composição do catalisador pela adesão de materiais estranhos ao catalisador, mesmo sem atingir o ponto de fusão. Perdas do catalisador através da fase de gás ocorrem devido as altas temperaturas, acarretando a perda de componentes ativos por evaporação.

3.5.4 Catalisadores de nióbio

Segundo os dados atuais apresentados por Padilla (2019), o Brasil é o principal produtor mundial de nióbio, como 88 % da produção. Entre os anos de 2014 a 2017 o Brasil foi o país que mais exportou derivados de nióbio, sendo, 35 % de minério de nióbio, 44 % de óxido de nióbio e 76 % de ferroníbio metálico. O nióbio é aplicado na manufatura de superligas, implantes médicos, ligas de titânio e alumínio, ligas de cobre, supercondutores entre outros (ALVES; DOS REIS COUTINHO, 2015). Além desses segmentos, Tanabe (2003) apresenta as possíveis aplicações catalíticas dos compostos a

características de ácido de Lewis (0,3 mmol/g) atribuídas ao tetraedro NbO_4 , Figura 14 (PHOLJAROEN et al., 2013; ZIOLEK, 2003).

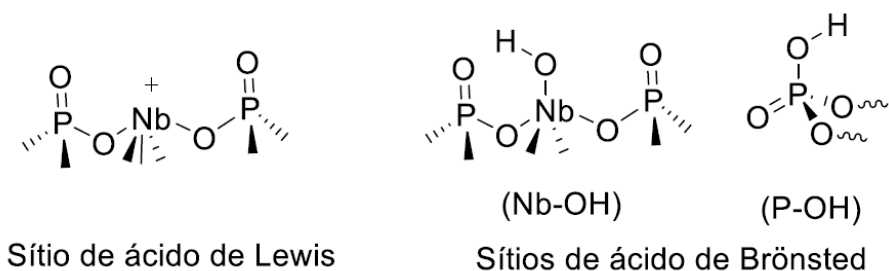


Figura 14: Regiões contendo sítio de ácido de Lewis e de Brønsted no fosfato de nióbio.

Fonte: Pholjaroen et al. (2013).

Catrinck et al. (2017) estabelece que o ácido de nióbio, assim como o fosfato de nióbio, possuem quantidades semelhantes de sítios ácidos de Lewis (0,214 e 0,251 $\mu\text{mol mg}^{-1}$). Em contrapartida, o fosfato de nióbio possui aproximadamente quatro vezes mais sítios ácidos de Brønsted do que o ácido de nióbio (0,655 e 0,185 $\mu\text{mol mg}^{-1}$). Além disso, os autores realizaram a otimização da reação a partir da mistura de ambos catalisadores em diferentes proporções, obtendo a relação ótima de 1:1 levando em consideração a conversão e seletividade. Outra característica importante desses catalisadores é a capacidade de preservar suas propriedades ácidas em solução aquosa e a alta resistência térmica (CARLINI et al., 1999; NAKAJIMA et al., 2011).

3.6 ESTUDOS CINÉTICOS DA CONVERSÃO DE GLICOSE A HMF

Vários estudos discorrem sobre a cinética de conversão de glicose a HMF em sistemas homogêneos (VAN PUTTEN et al., 2013). Chang; Ma e Cen (2006) fizeram o estudo cinético da desidratação da glicose a HMF e das reações secundárias para formação de compostos húmicos e ácido levulínico, utilizando como catalisador homogêneo H_2SO_4 . A malha reacional proposta pelos autores, Tabela 7, considera a reação de primeira ordem irreversível e pseudo-homogêneo. Além disso, os autores observaram que a reação de degradação da glicose a compostos húmicos é a mais favorável em função da menor energia de ativação (56,95 kJ/mol), seguido da reação de desidratação da glicose a HMF (86,33 kJ/mol) e hidratação do HMF para formação de ácido levulínico (209,5 kJ/mol).

Chang; Ma e Cen (2009) estudaram a cinética da reação de produção de HMF a partir da palha de trigo como fonte de carboidratos entre 190 °C e 230 °C, utilizando como catalisador H_2SO_4 . Os autores propõem uma malha reacional (Tabela 7) de primeira

ordem e pseudo-homogênea que avalia a hidrólise da biomassa, a formação de glicose, HMF, compostos húmicos e ácido láctico. Com base nos resultados apresentados de energia de ativação é possível observar que a etapa limitante da reação foi a hidrólise da biomassa para obtenção dos açúcares, etapa com maior energia de ativação (78,66 kJ/mol). Quando comparada à decomposição dos açúcares em compostos húmicos e HMF, com a decomposição do HMF em compostos húmicos e ácido levulínico, foi observado que estes possuem energia de ativação semelhantes 61,06 kJ/mol e 51,37 kJ/mol respectivamente.

Há poucos estudos sobre a cinética de formação de HMF a partir de carboidratos utilizando catalisadores heterogêneos. Dentre eles, pode-se citar Ramli e Amin (2016), no qual, os autores estudaram a reação de desidratação da glicose para a formação de HMF e os produtos obtidos por reações secundárias, por exemplo: compostos húmicos, ácido fórmico e ácido levulínico, (Tabela 7). Os autores avaliaram a cinética entre as temperaturas de 120 °C e 180 °C utilizando zeólita de Fe/HY como catalisador. Os dados apresentados para energia de ativação pelos autores indicam que a reação possui baixa seletividade para a produção de HMF, em virtude de todas as etapas de formação dos compostos possuïrem energia de ativação semelhantes, sendo 76 kJ/mol e 70 kJ/mol para formação de compostos húmicos a partir de glicose e HMF, respectivamente, 64 kJ/mol para desidratação da glicose a HMF e 61 kJ/mol para etapa de hidratação do HMF para produção de ácido fórmico e levulínico. Outras malhas reacionais propostas para a cinética de desidratação de carboidratos para produção de HMF e coprodutos estão descritos na Tabela 7.

Dallas et al. (2015) propuseram uma malha reacional mais robusta com a presença de novas etapas e a presença de novos carboidratos (manose e frutose), trabalhando com os catalisadores homogêneos CrCl_3 e HCl . Para os cálculos, o ácido de Lewis/Brønsted (CrCl_3) foi utilizado para estimar as constantes cinéticas para isomerização dos carboidratos e formação de compostos húmicos, enquanto o ácido de Brønsted (HCl) foi utilizado para a desidratação dos carboidratos para a formação de HMF, formação de compostos húmicos, ácido láctico e a hidratação do HMF para formação de ácido levulínico e fórmico.

Nas etapas de isomerização dos carboidratos utilizando CrCl_3 , a energia de ativação obtida pelos autores indicam que a isomerização entre os carboidratos são

semelhantes (80 kJ/mol, 91 kJ/mol e 100 kJ/mol). Os resultados para a formação de compostos húmicos, utilizando o catalisador CrCl_3 , indicam que a formação a partir do HMF, manose e glicose são mais favorecidas pela menor energia de ativação (56 kJ/mol, 68 kJ/mol e 71 kJ/mol) quando comparada à frutose (114 kJ/mol).

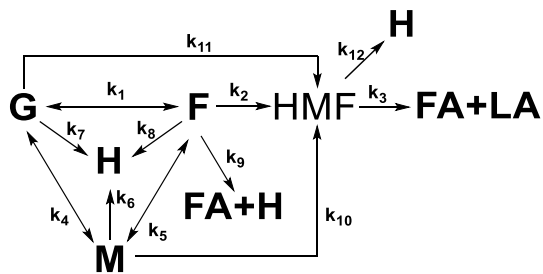
Para as etapas de desidratação dos carboidratos para formação de HMF, utilizando o catalisador HCl, os resultados obtidos pelos autores, mostram energias de ativação superiores a 100 kJ/mol, sendo 127 kJ/mol a partir da frutose, 160 kJ/mol e 175 kJ/mol a partir da manose e glicose. Já para a formação de compostos húmicos, as energias de ativação requeridas a partir da glicose, manose e frutose são de 58 kJ/mol, 51 kJ/mol e 133 kJ/mol.

Tan-Soetedjo et al., (2017) propuseram duas malhas reacionais robustas, considerando todas as etapas de primeira ordem. As malhas reacionais propostas abordam a conversão de sacarose para ácido láctico e HMF, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo, avaliando a formação de glicose, frutose, HMF, dímeros de glicose, ácido levulínico e compostos húmicos oriundos da glicose, frutose e HMF. A diferença da malha reacional 1, apresentado na Tabela 7, para a malha reacional proposta 2 é a adição da etapa de isomerização entre a glicose e frutose. Segundo os autores a constante de equilíbrio obtida pela malha foi 10 vezes menor que todas as outras constantes, refletindo em uma taxa da reação de isomerização relativamente lenta em comparação com a escala de todas as outras reações. Os resultados das constantes cinéticas obtidos pelos autores, indicam que a etapa mais rápida é a etapa de inversão da sacarose ($730 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$) seguido da reação em equilíbrio da dimerização ($1,427 \text{ Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$). Além disso a constante cinética para reação de desidratação da glicose a HMF é 40 vezes menor que a reação de frutose para HMF. Assim, todas energias de ativação dos produtos desejados (HMF e ácido levulínico) são menores do que as energias de ativação para formação dos compostos húmicos.

Tabela 8: Visão geral dos estudos cinéticos sobre a desidratação de carboidratos para a formação de HMF.

Malha reacional Proposta	Cond. Reacionais	Expressão para Constante Cinética		Referências
$\begin{array}{c} \text{G} \xrightarrow{k_1} \text{HMF} \xrightarrow{k_3} \text{AF} + \text{LA} \\ \downarrow k_2 \\ \text{H} \end{array}$	170-210°C H ₂ SO ₄	$k_1 = 4,597 \times 10^9 C^{0,43} \exp\left(-\frac{86,33 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_3 = 1,20 \times 10^{23} C^{0,119} \exp\left(-\frac{56,95 \times 10^3}{RT}\right)$	$k_2 = 4,318 \times 10^7 C^{0,97} \exp\left(-\frac{56,95 \times 10^3}{RT}\right)$	(CHANG; MA; CEN, 2006)
$\begin{array}{c} \text{G} \xrightarrow{k_1} \text{HMF} \xrightarrow{k_3} \text{AF} + \text{LA} \\ \downarrow k_2 \quad \downarrow k_4 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	140-180 °C HCl	$k_1 = 2,75 \times 10^{18} ((\text{H}^+)^{1,29}) \exp\left(-\frac{160,16 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_3 = 3,16 \times 10^{11} (\text{H}^+)^{1,18} \exp\left(-\frac{94,72 \times 10^3}{RT}\right)$	$k_2 = 7,24 \times 10^3 ((\text{H}^+)^{2,76+0,29}) \exp\left(-\frac{50,68 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_4 = 6,76 \times 10^{16} (\text{H}^+)^{0,97} \exp\left(-\frac{141,94 \times 10^3}{RT}\right)$	(WEINGARTEN et al., 2012)
$\begin{array}{c} \text{G} \xrightarrow{k_1} \text{HMF} \xrightarrow{k_3} \text{AF} + \text{LA} \\ \downarrow k_2 \quad \downarrow k_4 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	150-180°C H ₃ PO ₄ /CrCl ₃	$k_1 = 9,16 \times 10^5 \exp\left(-\frac{65,40 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_3 = 2,88 \times 10^5 \exp\left(-\frac{60,64 \times 10^3}{RT}\right)$	$k_2 = 7,21 \times 10^7 \exp\left(-\frac{85,60 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_4 = 6,79 \times 10^7 \exp\left(-\frac{82,12 \times 10^3}{RT}\right)$	(WEIQI; SHUBIN, 2017)
$\begin{array}{c} \text{G} \xrightarrow{k_1} \text{HMF} \xrightarrow{k_3} \text{AF} + \text{LA} \\ \downarrow k_2 \quad \downarrow k_4 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	120-180°C Fe/HY Zeolita	$k_1 = 39,9 \times 10^4 \exp\left(-\frac{64 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_3 = 22,3 \times 10^4 \exp\left(-\frac{61 \times 10^3}{RT}\right)$	$k_2 = 69,3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{76 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_4 = 27,0 \times 10^5 \exp\left(-\frac{70 \times 10^3}{RT}\right)$	(RAMLI; AMIN, 2016)
$\begin{array}{c} \text{B} \xrightarrow{k_1} \text{S} \xrightarrow{k_2} \text{HMF} \xrightarrow{k_3} \text{LA} \\ \downarrow k_4 \quad \downarrow k_5 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	190-230°C H ₂ SO ₄	$k_1 = 1,488 \times 10^{10} (A)^{1,43} \exp\left(-\frac{78,66 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_5 = k_2 + k_4 = 1,430 \times 10^7 (A)^{0,68} \exp\left(-\frac{61,06 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_{5-\text{HMF}} = k_3 + k_5 = 2,425 \times 10^6 (A)^{0,62} \exp\left(-\frac{51,37 \times 10^3}{RT}\right)$	$k_2 = 1,502 \times 10^5 (A)^{0,26} \exp\left(-\frac{54,51 \times 10^3}{RT}\right)$ $k_3 = 1,425 \times 10^7 (A)^{0,80} \exp\left(-\frac{56,47 \times 10^3}{RT}\right)$	(CHANG; MA; CEN, 2009)

Continua



110 – 150°C
CrCl₃

$$k_1 = 1 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{100 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_2 = 2,51 \times 10^9 \exp\left(-\frac{91,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_3 = 2,51 \times 10^6 \exp\left(-\frac{68,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_4 = 5,01 \times 10^7 \exp\left(-\frac{80,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_5 = 3,16 \times 10^9 \exp\left(-\frac{114,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_6 = 2,51 \times 10^6 \exp\left(-\frac{71,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_7 = 2,51 \times 10^6 \exp\left(-\frac{71,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_{12} = 1,58 \times 10^4 \exp\left(-\frac{56,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_{10} = 1,06 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{175,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

(DALLAS SWIFT
et al., 2015)

110 – 150°C
HCl

$$k_6 = 3,9 \times 10^5 \exp\left(-\frac{58,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_7 = 7,94 \times 10^3 \exp\left(-\frac{51,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_8 = 2,51 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{133,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

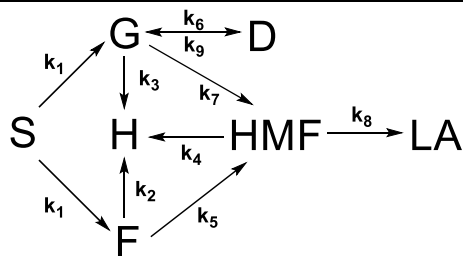
$$k_9 = 3,16 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{129,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_{12} = 3,98 \times 10^6 \exp\left(-\frac{64,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_{11} = 2,51 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{160,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1,26 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{127,0 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_3 = 7,94 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{97,0 \times 10^3}{RT}\right)$$



100-160
H₂SO₄

$$k_1 = 5,97 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{110 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_2 = 2,05 \times 10^6 \exp\left(-\frac{55 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_3 = 2,84 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{172 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_4 = 7,61 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{146 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_5 = 1,70 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{116 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_6 = 2,05 \times 10^6 \exp\left(-\frac{55 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_7 = 2,02 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{153 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_8 = 9,74 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{92 \times 10^3}{RT}\right)$$

$$k_9 = 4,74 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{99 \times 10^3}{RT}\right)$$

(TAN-SOETEDJO
et al., 2017)

B= Biomassa; G= Glucose; F= Frutose; M= Manose; H= Compostos Húmicos; HMF= 5-Hidroximetilfurfural; S= Sacarose; LA= Ácido Levulínico; FA= Ácido Fórmico; D= Dímeros, AL= Ácido Láctico

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 TESTES CATALÍTICOS

A avaliação da formação de 5-hidroximetilfurfural e dos coprodutos foram realizados em um Reator Parr 5500 Series Compact de 300 mL com controle de temperatura e agitação da fabricante Parr Instrument Company (Moline – IL, EUA). As reações foram realizadas em duplicata nas temperaturas de 125 °C, 135 °C e 145 °C, utilizando uma solução aquosa de 2 % (m/v) de D-(+)-Glicose (pureza $\geq 99,5$ %), número de CAS:50-99-7 e uma relação entre substrato e catalisador de 3:1. Os catalisadores utilizados foram o ácido de nióbio (HNb) e o fosfato de nióbio (PNb), fornecidos pela Companhia Brasileira de Metais e Metalurgia (CBMM) (Araxá-MG, Brasil). Para obtenção de um meio reacional inerte, o mesmo foi purgado por 10 min com gás nitrogênio antes do início da reação. A reação teve duração de 180 min e a agitação foi mantida em 500 rpm, com retirada de alíquotas a cada 15 min. As alíquotas tomadas foram rapidamente resfriadas por imersão em banho de gelo, para cessar a reação, e em seguida, filtradas por meio de filtro seringa de 13 mm de diâmetro, com poros de 0,22 μm e transferidas para *vials* de 1,5 mL, que foram armazenadas a 6 °C até análise. A quantificação dos produtos e reagentes foram avaliados pela técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE).

4.2 ANÁLISE CLAE

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para que fossem determinadas a concentração de glicose, frutose, manose, HMF, ácido levulínico, ácido fórmico e ácido lático. Para uma melhor representatividade do sistema reacional, a quantificação dos compostos foi determinada por curva de calibração obtida a partir da mistura dos padrões (HMF, glicose, frutose, ácido lático, ácido levulínico e ácido fórmico). O equipamento CLAE utilizado estava equipado com detector de índice de refração e UV-Vis com dois canais de leitura (210 nm e 273 nm). Todos os componentes foram separados em duas colunas em série, a Aminex Fermentation monitoring (150x7,8 mm Bio-Rad) e a Aminex HPX 87H (300x7,8 mm Bio-Rad), tendo como fase móvel uma solução aquosa de ácido sulfúrico 6 mmol/L, com um fluxo de 0,6 mL/min aquecida a 65 °C. O tempo total de separação foi de 75 min. O detector de índice de refração foi utilizado para identificar e quantificar apenas os carboidratos presentes na

amostras, enquanto que o detector UV-Vis foi utilizado para identificar os ácidos orgânicos (210 nm) e o HMF (273 nm).

A glicose e a frutose foram identificadas e quantificadas no tempo de retenção de 11,52 e 12,38 minutos. Os ácidos orgânicos foram identificados e quantificados com tempo de retenção de 16,11 minutos (ácido láctico), 17,72 minutos (ácido fórmico) e 21,21 minutos (ácido levulínico). Já o composto furâmico (HMF) foi identificado e quantificado no tempo de retenção de 39,95 minutos. Na tentativa de identificar outros carboidratos, foram injetados padrões de ramnose, galactose, manose, melibiose e maltose.

Os reagentes utilizados para a curva de calibração foram D-(+)-Glicose (pureza $\geq 99,5\%$), D-(+)-Frutose (pureza $\geq 99,0\%$), HMF (pureza $\geq 99,0\%$), ácido láctico (pureza $\geq 85\%$), ácido fórmico (pureza $\geq 88,0\%$) e ácido levulínico (pureza $\geq 97,0\%$) adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Após quantificados os reagentes e os produtos, a conversão, o rendimento e a seletividade, foram determinadas pelas equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[\text{Glicose}]_0 - [\text{Glicose}]_t}{[\text{Glicose}]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento(\%)} = \frac{[\text{Produto}_i]}{[\text{Glicose}]_0} \times \frac{C_{\text{Produto}}}{C_{\text{Glicose}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade(\%)} = \frac{\text{Rendimento(\%)}}{\text{Conversão(\%)}} \quad (3)$$

Onde $[\text{Glicose}]_0$ é a concentração inicial de glicose, $[\text{Glicose}]_t$ é a concentração de glicose no tempo reacional t , C_{Produto} é a quantidade de átomos de carbono na molécula do produto e C_{Glicose} é a quantidade de átomos de carbono contido em uma molécula de glicose. Os termos C_{Produto} e C_{Glicose} , foram utilizados como fatores de correção da estequiometria das reações, entre o reagente (glicose), e os produtos (HMF, ácido láctico, fórmico e levulínico).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

As caracterizações dos catalisadores foram realizadas em dois momentos, antes e depois da realização dos experimentos.

4.3.1 Difração de raio-x

Na tentativa de obter informações sobre a estrutura cristalográfica do catalisador foi utilizado um difratômetro Bruker, modelo D8 Discover, usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,15441$ nm) e ótica paralela (divergência de 0,2 graus). Foram feitas varreduras com variação angular de 5–80° (2θ) e uma taxa de 0,05° por segundo.

4.3.2 Análise de fisissorção de nitrogênio

A superfície do catalisador foi avaliada a partir da determinação da área superficial específica, utilizando o método de multipontos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), do diâmetro e volume do poro, pela isoterma de adsorção de nitrogênio, utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para a análise de adsorção, as amostras foram previamente degaseificadas a 353 K durante 6 h em um equipamento, Quantachrome Nova Modelo 1200E, acoplado a um sistema automático de adsorção de gás (Boynton Beach, FL, EUA).

4.3.3 Morfologia e mapeamento dos elementos químicos

A morfologia e mapeamento dos elementos químicos presentes nos catalisadores foram caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a um sistema de espectrometria de dispersão de energia (EDS) em um microscópio JOEL-6010/LA. Todas as imagens MEV e os espectros de EDS foram obtidos empregando uma distância de trabalho de 10 mm e tensão de 20 kV.

4.3.4 Monitoramento do aspecto visual do catalisador durante toda a reação

A pequena quantidade de catalisador retido no filtro seringa, durante a retirada das alíquotas, foram submetidas a seis lavagens com 5 mL de água destilada cada. Posteriormente, as amostras sólidas foram secas em estufa, a 65 °C, por três horas. Após a secagem, as amostras foram posicionadas e fotografadas.

4.4 TESTE DE REÚSO DO CATALISADOR

4.4.1 Reúso do catalisador

A avaliação da reutilização e lixiviação dos catalisadores foram realizadas em três ciclos reacionais. Cada ciclo foi mantido a 135 °C e o tempo reacional foi escolhido de maneira a atingir a melhor conversão e seletividade para cada catalisador, mantendo a retirada de amostra a cada 15 minutos. As amostras retiradas foram analisadas por CLAE, conforme a metodologia descrita no tópico 4.2. Ao término de cada reação o meio reacional foi centrifugado para recuperação do catalisador. Este, passou por duas etapas

de lavagem, a primeira com 200 mL de água destilada a 80 °C e a segunda com 100 mL de etanol P.A. 99 %. Para realizar a segunda etapa, a mistura foi novamente centrifugada previamente. Por fim, o catalisador foi filtrado em papel filtro e seco em estufa de circulação forçada a 60 °C até massa constante. Para manter as condições reacionais o volume e massa de glicose foram reajustados para manter a proporção reacional. Antes de cada ciclo do catalisador foram retiradas duas amostras sólidas, para análise da área de superfície específica, volume e diâmetro de poro do catalisador (4.3.2), morfologia e mapeamento dos elementos químicos (4.3.3).

4.5 AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DO CATALISADOR DURANTE A REAÇÃO

A avaliação da natureza heterogênea dos catalisadores HNb e PNb no meio reacional foi realizada com intuito de avaliar se a reação é totalmente heterogenea ou se a reação também ocorre em fase homogênea, a partir de possíveis compostos que possuem atividade catalítica no meio reacional (alguns produtos formados ou compostos lixiviados do catalisador). A avaliação para o HNb foi realizada utilizando as condições reacionais de 135 °C, $R_{c/s}=1:3$ e 500 rpm durante 30 min. Para o PNb, foram utilizadas as condições reacionais: 135 °C, $R_{c/s}=1:3$ e 500 rpm durante 60 min. A preparação do sistema reacional ocorreu de forma análoga ao descrito em 4.1. Após decorrido o tempo reacional para cada catalisador, o reator Parr foi desligado, o sistema foi rapidamente resfriado e posteriormente a mistura reacional foi transferida para tubos de ensaio, que foram submetidos a centrifugação para retirada do catalisador. O líquido obtido após a centrifugação, passou por uma etapa de filtragem a vácuo, utilizando papel filtro quantitativo, e em seguida o líquido retornou para o reator Parr, prosseguido a reação por igual tempo.

4.6 FORMAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS INSOLÚVEL

A análise quantitativa de huminas insolúvel foi realizada segundo as normas da ABNT NBR 13600-Determinação de teor de matéria orgânica calcinada a 440 °C. Ao término de cada reação do teste catalítico, a parte insolúvel da reação (catalisador + huminas) foi separada por centrifugação, lavada 5 vezes com água destilada (50 mL cada) e em seguida o sólido foi seco em estufa a 105 °C até atingir a massa constante. Após secagem, as amostras foram pesadas e transferidas para cadinhos de porcelana previamente pesados. As amostras foram então calcinadas para eliminação do material

orgânico utilizando um forno tipo mufla a 440 °C até apresentar constância de massa. A quantidade de compostos húmicos insolúveis formadas durante a reação foi considerada como a diferença entre a massa final e a inicial (amostra seca a 105 °C). Para reduzir o erro na quantificação da matéria orgânica nas amostras, referente a perda de massa por materiais não orgânicos, por exemplo, água de hidratação, foi realizado três ensaios de branco, um para cada catalisador. O teor de matéria orgânica foi calculado pela equação 4, em que, MO= teor de matéria orgânica (%), A= massa da amostra seca em estufa, B= massa de amostra calcinada, C= massa do ensaio do branco seca em estufa e D= massa da amostra do ensaio do branco calcinada.

$$MO = \left(\frac{((A - B) + (C - D))}{A} \right) * 100 \quad (4)$$

4.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Tendo como base os trabalhos apresentados por Tan-Soetedjo et al. (2017) e Dallas swift et al. (2015) foi possível propor uma malha reacional com os principais produtos obtidos a partir da reação de desidratação da glicose para a produção de HMF utilizando catalisadores a base de nióbio (Figura 15). A hipótese simplificadora utilizada no modelo matemático foram: as reações são consideradas como de pseudo-homogêneas de primeira ordem e irreversível.

Nesta malha reacional a glicose (G) pode ser isomerizada a frutose (F) e a manose (M) nos sítios ácido de Lewis do catalisador. Os carboidratos podem ser convertidos a compostos húmicos (H) por adição/condensação ou sofrerem desidratação nos sítios ácidos de Brønsted do catalisador formando HMF. A frutose ainda pode sofrer reação retro-aldol para a formação de ácido láctico. Além disso, o HMF formado pode ser hidratado na ligação C4=C5 do anel furâmico para formar ácido levulínico e fórmico, ou ainda nas ligações C2 e C3 para formação de compostos húmicos (PATIL; HELTZEL; LUND, 2012). A partir dos resultados obtidos para cada catalisador, a rota geral foi adaptada em função dos compostos obtidos.

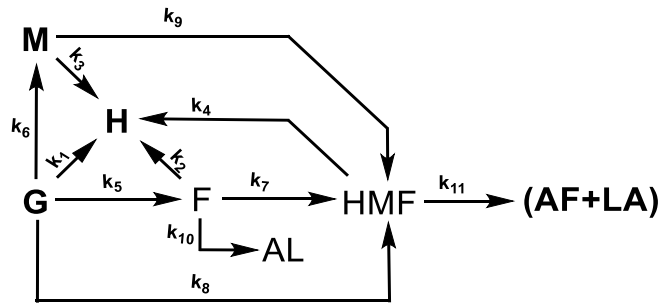


Figura 15: Malha reacional proposta para a reação de desidratação da glicose para a formação de 5-Hidroxiacetilfurfural. Em que: G= Glicose; F= Frutose; M= Manose; H= Compostos Húmicos; AL= Ácido Lático; HMF= 5-Hidroxiacetilfurfural; AF= Ácido Fórmico; LA= Ácido Levulínico.

A modelagem matemática da rota proposta, é dada pelas equações de balanços de massa descritos nas equações 5 até 12.

$$\frac{d}{dt}[G] = - (k_1 + k_5 + k_6 + k_8) * C_G \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt}[M] = k_6 * C_G - (k_3 + k_9) * C_M \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_5 * C_G - (k_2 + k_7 + k_{10}) * C_F \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = k_{10} * C_F \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k_7 * C_F + k_9 * C_M + k_8 * C_G - (k_4 + k_{11}) * C_{HMF} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}[AF] = k_{11} * C_{HMF} \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}[LA] = k_{11} * C_{HMF} \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt}[H] = k_1 * C_G + k_2 * C_F + k_3 * C_M + k_4 * C_{HMF} \quad (12)$$

Considerando φ como vetor formado pelas concentrações das espécies em solução e p como um vetor de condições iniciais para as constantes cinéticas, as equações do modelo (5 a 12) podem ser representadas como descrito na equação 13.

$$\frac{d\varphi}{dt} = f(\varphi, p) \quad 13$$

Sendo:

$$\varphi = ([G] [M] [F] [HMF] [AL] [AF] [LA] [H]) \quad 14$$

$$p = (k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6 k_7 k_8 k_9 k_{10} k_{11}) \quad 15$$

A partir dos dados experimentais, $\hat{\varphi}$, é possível estimar os parâmetros p minimizando uma função, calculada, dada pela somatória da norma quadrática da diferença entre os dados preditos pelo modelo, φ , e os experimentais, $\hat{\varphi}$, para cada espécie dividido por 2, Equação 16.

$$\text{Minimizar } m(p) = \sum \frac{|\varphi - \hat{\varphi}|^2}{2} \quad 16$$

Para determinação dos valores das constantes cinéticas foi utilizado o programa computacional Matlab[®], implementado com um algoritmo de redes neurais desenvolvido por Borges (2008) utilizando as equações 5 a 16.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No tópico 5.1 e 5.2 serão apresentados e discutidos os resultados dos testes realizados para avaliar os principais compostos envolvidos na cinética de desidratação de glicose a HMF utilizando o fosfato de nióbio e o ácido de nióbio como catalisadores. Buscando relacionar os resultados obtidos para a caracterização dos catalisadores com os resultados de conversão da glicose, rendimento e seletividade dos produtos intermediários e prioritários, bem como os parâmetros cinéticos obtidos e a malha reacional proposta.

5.1 CATALISADOR FOSFATO DE NIÓBIO

5.1.1 Identificação dos compostos no meio reacional

Nas Figuras 16 e 17, são representados os cromatogramas obtidos utilizando detector de índice de refração (IR) e UV-Vis da amostra retirada da reação a 145 °C com tempo reacional de 180 min. O tempo de corrida para cada amostra foi de 75 min em função do cromatograma obtido pelo detector UV-Vis ter apresentado um pico que não foi identificado, com tempo de retenção de aproximadamente 60 min (Figura 17). Nestes gráficos são apresentados os picos identificados e os não identificados (*).

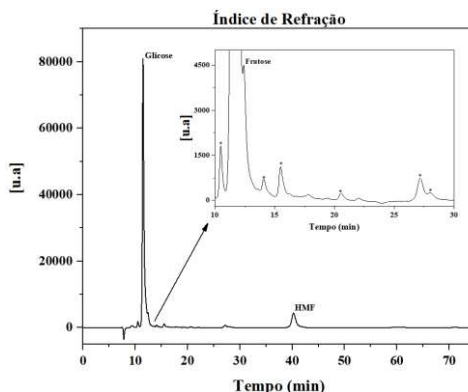


Figura 16: Detector Índice de Refração - Cromatograma da amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador PNB a 145 °C, com tempo reacional de 180 min.

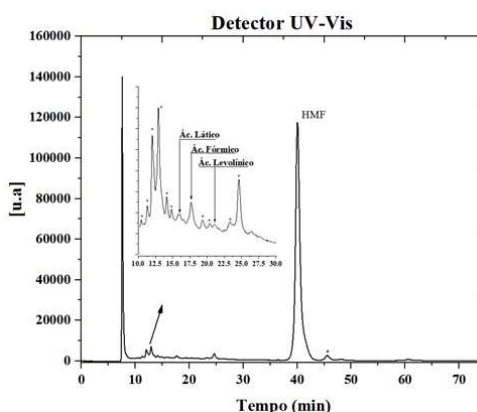


Figura 17: Deterctor UV-Vis - Cromatograma da amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador PNB a 145 °C, com tempo reacional de 180 min.

5.1.2 Testes catalíticos

Com base nos resultados obtidos para os testes catalíticos para PNB, não foi detectada a formação de ácido láctico, ácido fórmico e ácido levulínico a 125 °C. Para as temperaturas de 135 °C e 145 °C, indícios da ocorrência desses produtos começaram a surgir a partir de 120 min e 45 min respectivamente, porém, a concentração máxima quantificada foi menor que 10mg/L (traços). A concentração para os demais compostos identificados (Glicose, Frutose e HMF), em função do tempo e da temperatura é apresentada na Figura 18.

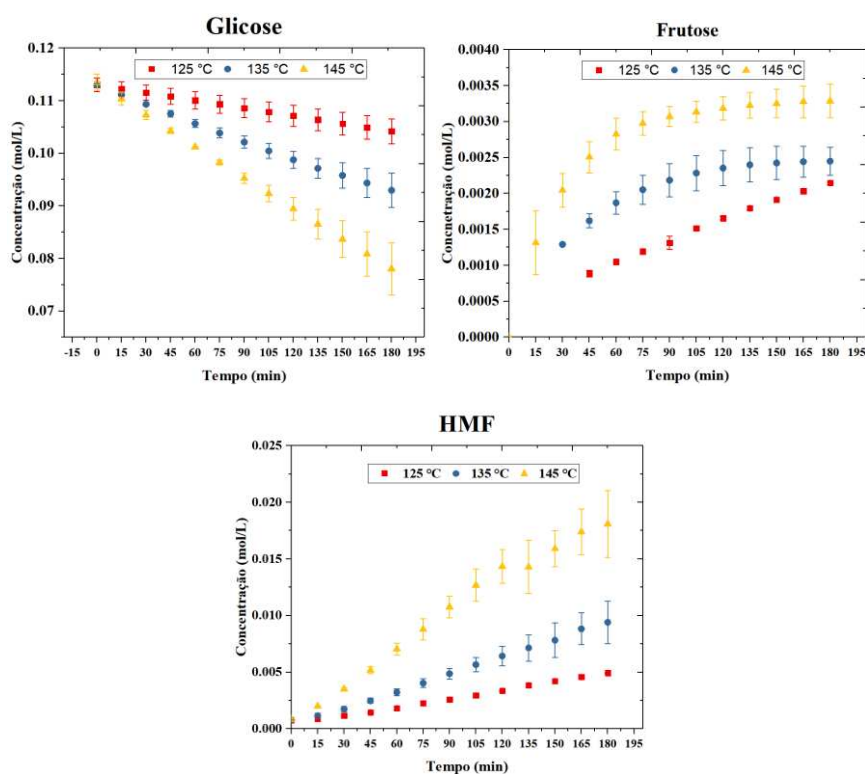


Figura 18: Variação da concentração da glicose, frutose e HMF em função do tempo e temperatura.

A conversão da glicose, rendimento e seletividade dos produtos identificados, em função do tempo e temperatura são apresentados nas Figuras 19, 20 e 21.

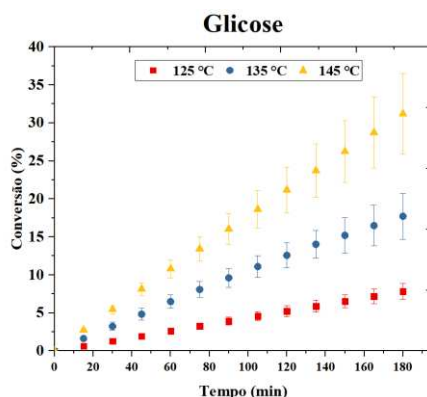


Figura 19: Variação da conversão da glicose a em função do tempo e da temperatura.

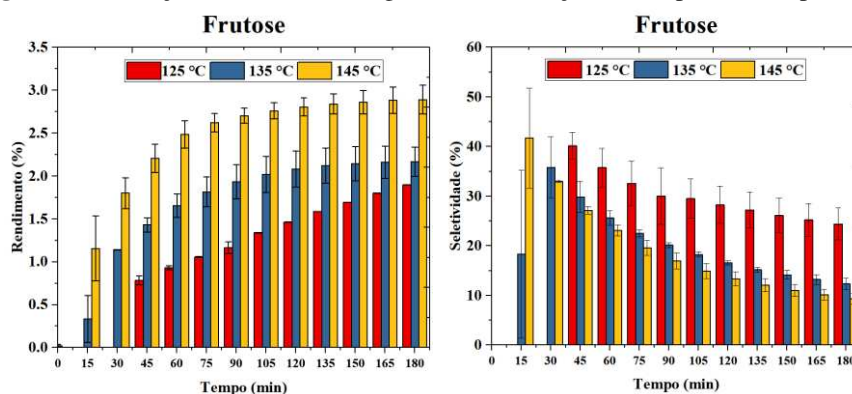


Figura 20: Rendimento e seletividade para Frutose durante a reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.

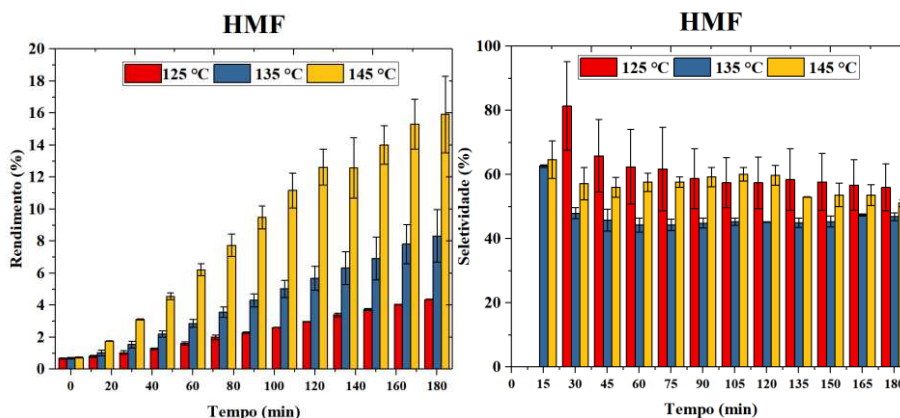


Figura 21: Rendimento e seletividade para HMF durante a reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.

O catalisador fosfato de nióbio possui a capacidade máxima de conversão em 180 min de $8 \pm 1 \%$ a $125 \text{ }^\circ\text{C}$, $17,7 \pm 3 \%$ a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e $31 \pm 5 \%$ a $145 \text{ }^\circ\text{C}$, com rendimento e seletividade em 180 minutos de $1,897 \pm 0,002 \%$ e $24 \pm 3 \%$ a $125 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,1 \pm 0,2 \%$ e $12 \pm 1 \%$ a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,9 \pm 0,2 \%$ e $9 \pm 1 \%$ a $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Já para o HMF, foram obtidos resultados

máximos de rendimento e seletividade de $4,36 \pm 0,01 \%$ e $56 \pm 7 \%$ a $125 \text{ }^\circ\text{C}$, $8 \pm 2 \%$ e $47 \pm 1 \%$ a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, $16 \pm 2 \%$ e $51 \pm 2 \%$ a $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se destacar a seletividade máxima de $80 \pm 13 \%$ em 30 min a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ para o HMF, nessas condições reacionais, este resultado obtido é maior do que apresentados em alguns trabalho da literatura, por exemplo, Catrinck et al. (2017).

Com os resultados obtidos é possível notar um maior rendimento de frutose, pela isomerização da glicose, a medida que se aumenta a temperatura. Isso pode ser explicado pela tendência de alcançar o equilíbrio entre glicose e frutose. Já a seletividade, é favorecida em um curto tempo inicial, seguido de um decaimento exponencial. Este decaimento está associado a formação de HMF e dos coprodutos formados. De maneira semelhante, a formação de HMF teve uma maior rendimento com aumento da temperatura e tempo reacional, Figura 21, enquanto que, a seletividade é favorecida a níveis mais baixos de temperatura e em tempos iniciais. A redução de seletividade pode justificado pela reação de hidratação do HMF, com o progresso da reação, formando ácido fórmico, ácido levulínico e compostos húmicos solúveis e insolúveis. Tais resultados estão de acordo com Ordonsky et al. (2013), que estudaram a formação de HMF a partir de glicose utilizando fosfatos de alumínio, nióbio, zircônio e titânio a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo uma conversão e seletividade máxima de glicose e HMF de aproximadamente 25% e 35% .

5.1.3 Caracterização do catalisador antes e após os testes catalíticos

5.1.3.1 Monitoramento visual dos catalisadores

Durante a reação de desidratação dos carboidratos a HMF, ocorre a formação de compostos húmicos solúveis e insolúveis com coloração acastanhada. O monitoramento do catalisador durante as reações permite monitorar, de forma indireta, a formação de compostos húmicos a partir da coloração do catalisador (Figura 22).

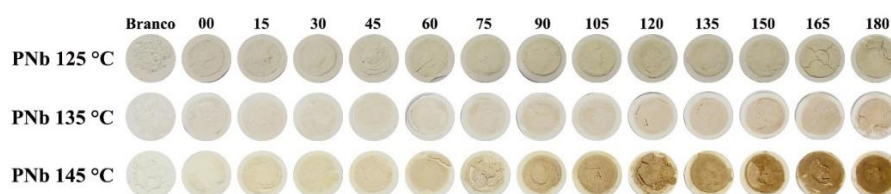


Figura 22: Registro visual dos catalisadores utilizados no decorrer do experimento.

Comparando os resultados obtidos no monitoramento da coloração dos catalisadores, Figura 22, com o rendimento e seletividade para HMF obtidos nos testes

catalíticos, Figura 21, as reações realizadas a 125 °C foram as que apresentaram maior seletividade de HMF, com os menores valores de rendimento. Esse comportamento tem como reflexo a não evolução da coloração acastanhada dos catalisadores. Indicando que não houve a formação de compostos húmicos insolúveis, no entanto, não é possível afirmar que não houve a formação de compostos húmicos solúveis. Avaliando os resultados de rendimento e seletividade para as reações realizadas a 135 °C, Figura 21, com o não surgimento da coloração acastanhada no catalisador, Figura 22, pode indicar a formação de compostos húmicos solúveis, já que houve uma redução da seletividade de HMF sem a formação de ácido fórmico e levulínico em quantidades significativas. Já para as reações realizadas a 145 °C, também ocorreu um aumento de rendimento com redução da seletividade, quando comparado com os resultados obtidos a 125 °C e 135 °C, no entanto, o resultado da coloração do catalisador indica a formação de compostos húmicos insolúvel.

A partir desses resultados, é possível propor que a formação de compostos húmicos são favorecidos com aumento da temperatura e rendimento de HMF. Com a possível formação de compostos húmicos solúveis, seguido da sua precipitação com o aumento do rendimento de HMF. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Van Zandvoort et al. (2013) e Patil; HeltZel; Lund (2012), que concluíram que a composição elementar das amostras dos compostos húmicos são obtidos pelas consecutivas etapas de desidratação dos carboidratos durante a reação. Com a formação de oligômeros solúveis com pesos moleculares de 300 a 500 g/mol como sendo os precursores da formação dos compostos húmicos insolúveis. Não foram encontrados na literatura trabalhos com essa tipo de abordagem para fim de comparação.

5.1.3.2 Quantificação de matéria orgânica insolúvel

Ao término dos testes catalíticos (180 min), a estimativa da quantidade de matéria orgânica insolúvel foi obtida por calcinação dos catalisadores, Figura 23, antes e após a reação.

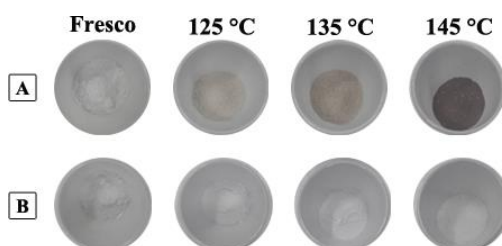


Figura 23: Amostras dos catalisadores antes (A) e depois (B) da calcinação em mufla.

A quantidade de compostos húmicos formado a 125 °C, 135 °C e 145 °C foram de 0,049 % (m/m), totalizando 0,395 mg, 0,056 % (m/m), totalizando 0,445 mg e 0,062 % (m/m), totalizando 0,464 mg, respectivamente. Considerando o fato de que não foi possível quantificar os ácidos fórmico e levulínico nos resultados obtidos nos testes catalíticos e associado a intensificação da coloração acastanhada do catalisador (Figura 23) com a elevação da temperatura, é possível supor que a formação de compostos húmicos são mais favorecidos, quando comparado a formação dos ácidos láctico, fórmico e levulínico nas condições experimentais.

5.1.3.3 Difração de raio-x (DRX)

As análises de DRX foram realizadas para avaliar as estruturas de fases. Os resultados estão descritos na Figura 24.

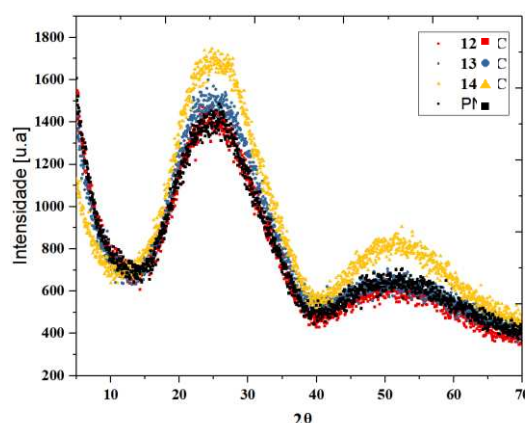


Figura 24: Difratogramas de Raio-X do catalisador PNB fresco e dos utilizados no meio reacional a 125 °C, 135 °C e 145 °C.

Os resultados obtidos, mostrados na Figura 24, indicam que as amostras do catalisador não apresentaram mudanças em suas estruturas, quando comparado as amostras do catalisador antes e após realizada as reações a 125 °C, 135 °C e 145 °C. Todas apresentaram reflexões largas na faixa de 2θ de $13^\circ - 40^\circ$ e $40^\circ - 65^\circ$ e características amorfas com estrutura atômica sem ordem a longa distância. Tais resultados estão de acordo com Sun et al. (2007), Catrinck et al. (2017) e Ma et al. (2019).

5.1.3.4 Análise de fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o catalisador fosfato de nióbio fresco e após as reações, realizadas a 125 °C, 135 °C e 145 °C, estão representadas nas Figuras 25 - 28 (A). A partir das isotermas obtidas pode-se concluir que todas as

amostras possuem isotermas do formato do tipo V característico de sólidos mesoporosos com diâmetro de poro entre 2 a 50 nm, de acordo com a classificação da IUPAC (SING, 1985). Essa informação foi confirmada pelos diâmetros médios obtidos pelo método BJH, Tabela 6. Muttakin et al.(2018) e SING (1985) que descrevem o comportamento das isotermas tipo IV, em função da sua forma em S característica, apresentando um *loop* de histerese formado pela curva de adsorção e dessorção do adsorvente nos mesoporos através da condensação capilar. Muttakin et al.(2018) ainda retrata a tendência da isoterma tipo IV que se inicia lentamente em função da adsorção na superfície de poros apolares ou fracamente polares, seguido por elevação da curva com o avanço da adsorção devido à natureza hidrofílica do adsorvente permitindo o preenchimento dos microporos.

Os gráficos de distribuição de poros, Figuras 25 - 28 (B), com os resultados obtidos pelo método BJH para o volume e diâmetro médio de poros, Tabela 6, indicam que não houve o efeito de tamponamento dos poros nas condições reacionais, quando comparado o catalisador fresco com o catalisador utilizado nos testes catalíticos, visto que, não houve redução do volume e diâmetro médio dos poros. Entretanto, pode-se notar uma pequena alteração na distribuição dos poros do catalisador à medida que se altera temperatura.

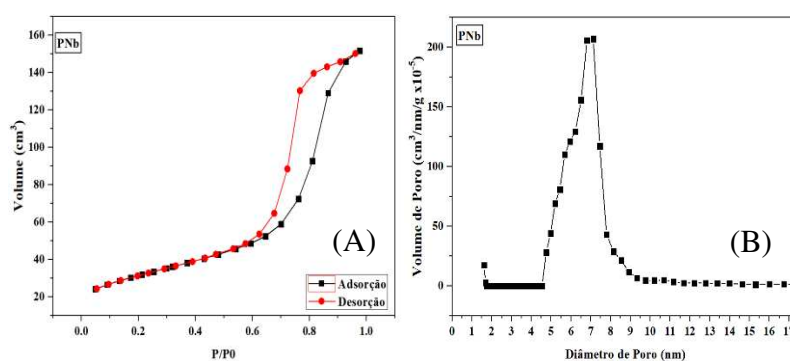


Figura 25: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNb Puro.

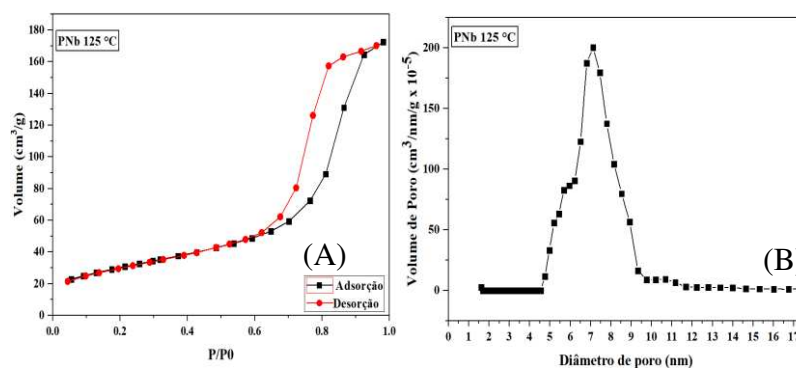


Figura 26: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNb 125 °C.

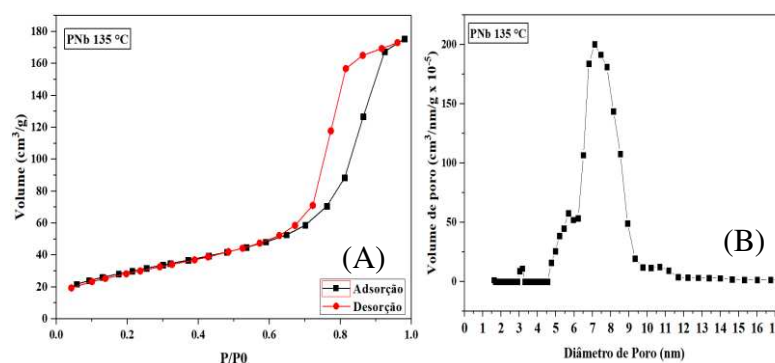


Figura 27: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNb 135 °C.

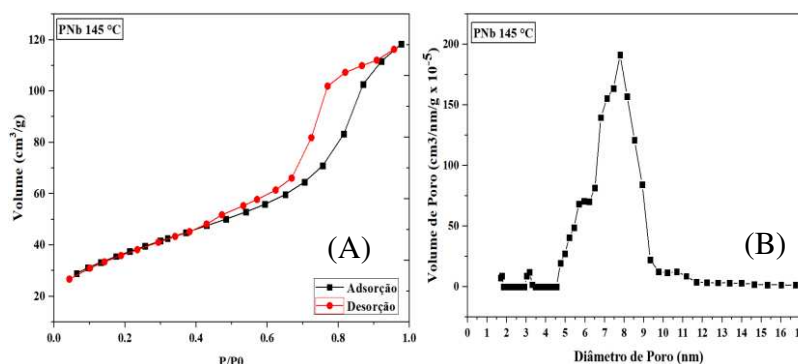


Figura 28: (A)-Isoterma de adsorção e (B)-Diâmetro de Poro para PNb 145 °C.

Comparando com resultados obtidos de área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros para o catalisador fresco com os catalisadores utilizados após os testes catalíticos, Tabela 8, é possível notar que os valores obtidos são próximos, indicando uma boa estabilidade do catalisador nas condições reacionais. Além disso, a precipitação dos compostos húmicos insolúveis, obtidos nos resultados nos itens 5.1.2.1 e 5.1.2.2, parece não alterar as características superficiais do catalisador avaliadas, ou seja, área superficial, volume e tamanho de poros. Para efeito de comparação, foram encontrados na literatura valores próximos aos obtidos neste estudo para o catalisador fresco, Tabela 8.

Tabela 9: Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros.

	PNb*	PNb _{Fresco}	PNb _{125°C}	PNb _{135°C}	PNb _{145°C}
Área Superficial (m ² /g)	140	110	108	106	107
Vol. de Poro (cm ³ /g)	0,25	0,22	0,25	0,26	0,26
Diâmetro de Poro (nm)	6	7	7	7	7

*Catrink et al. (2017)

5.1.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raio-x (EDS)

A Figura 29 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do PNB fresco (A), ampliado 3.000X e 10.000X, e após a reação a 145 °C (B) ampliado 2.500X e 10.000X. É possível observar a partir das micrografias que a morfologia do catalisador PNB fresco (A) é constituída por partículas grandes de superfície irregular, formadas por aglomerados de partículas pequenas. As micrografias do catalisador após a reação a 145 °C (B) apresentaram morfologias semelhantes ao do catalisador fresco, partículas grandes de superfície irregulares.

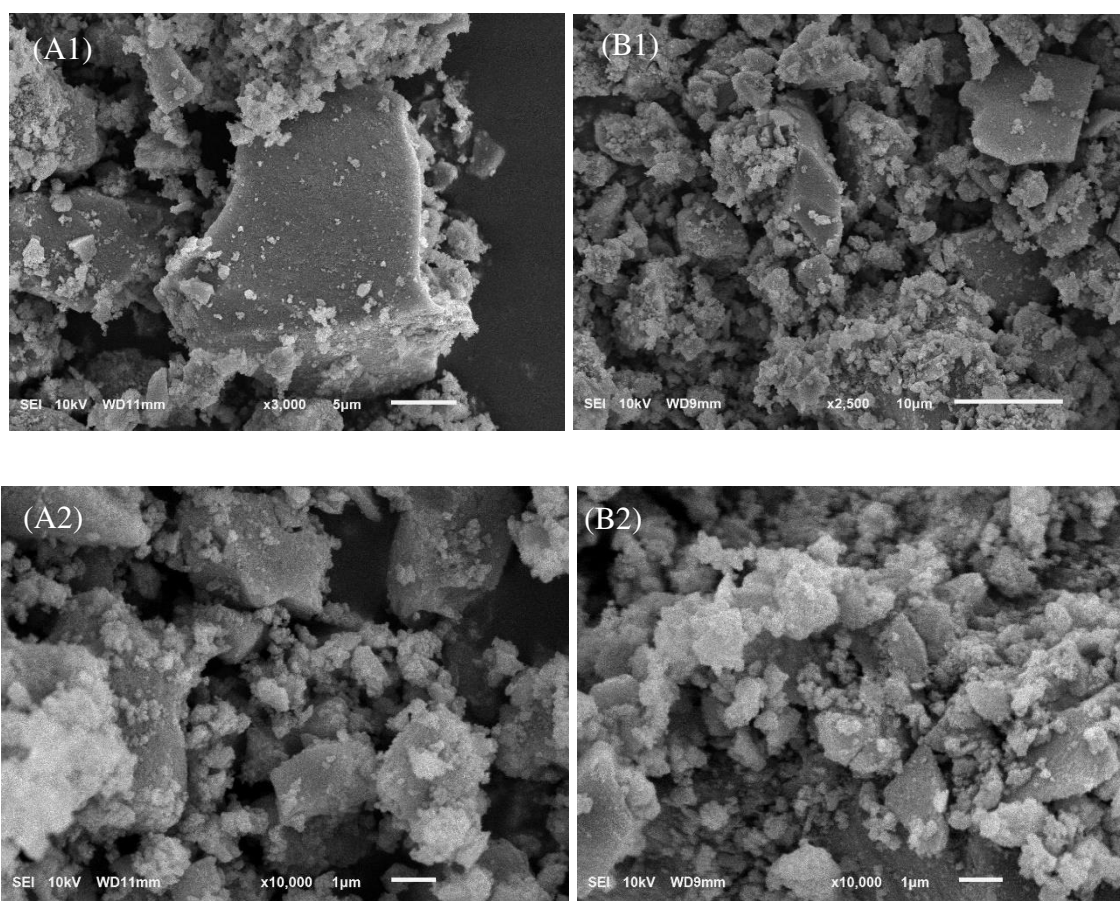


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do catalisador PNB fresco ampliado 3.000X (A1) e 10.000X (A2), catalisador PNB 145 °C ampliado 2.500X (B1) e 10.000X (B2).

Os resultados obtidos da análise dos espectros de EDS das amostras do catalisador estão descritos na Tabela 7. Para PNB, estima-se que o catalisador fresco contenha 41,5 % de nióbio, 11,7 % de fósforo e 46,8 % de oxigênio, valores estes próximos ao apresentado pelo relatório de análise realizada pela CBMM, utilizando o método de

análise ITL-AICP-17, ($\text{Nb}_2\text{O}_5= 44,7 \%$ e $\text{P}= 8,7 \%$). Ao comparar estes resultados, com os resultados das amostras do catalisador após as reações, Tabela 7, é possível notar a estabilidade do catalisador utilizado durante 180 min de reação na faixa de temperatura entre $125 \text{ }^\circ\text{C}$ e $145 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os espectros obtidos apontam que não houve perda significativa de nióbio na superfície do catalisador, ou seja, não houve alteração no número de sítios de Lewis na superfície do catalisador por lixiviação de nióbio. Em contra partida, os espectros para o íon fosfato, indicam uma perda de 3% a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e 8% a $145 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja uma redução do número de sítios de Brønsted, que possivelmente podem ter dado origem a novos sítios de Lewis. Os dados obtidos nos espectros EDS, Tabela 9, complementam os resultados anteriores, indicando que a perda de seletividade para a formação de HMF, com o aumento de temperatura ($125 \text{ }^\circ\text{C}$, $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e $145 \text{ }^\circ\text{C}$), também pode estar vinculado com a perda de íons fosfato na superfície do catalisador. Esta perda tem como reflexo a redução dos sítios de Brønsted na superfície do catalisador, reduzindo assim a atividade catalítica para a etapa de desidratação dos carboidratos presentes no meio reacional para a formação de HMF.

Tabela 10: Resultados de espectroscopia de raio-x por dispersão de energia para o catalisador PNB

Elementos (m%)	PNb	125 °C	135 °C	145 °C
O	46,8	46,4	46,6	46,7
P	11,7	11,7	11,4	10,8
Nb	41,5	41,9	42,0	42,5

5.1.3.6 Análise da heterogeneidade do catalisador

A análise de heterogeneidade do catalisador foi realizada para avaliar a atividade catalítica do íon fosfato lixiviado para o meio reacional, descrito nos resultados das análises de EDS. A Figura 30, apresenta os resultados das duas etapas dessa análise. Os pontos em azul representam as amostras da primeira etapa da análise, na qual, a reação é realizada com a presença do catalisador, e os pontos em vermelho, representa as amostras após a retirada do catalisador no meio reacional.

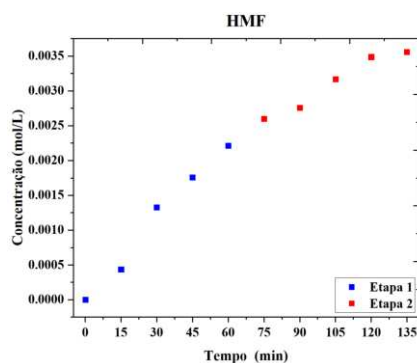


Figura 30: Resultado da análise de heterogeneidade.

A partir dos resultados apresentados na figura 30, pode-se inferir que a reação de desidratação de glicose para a formação de HMF não é totalmente heterogênea. Em função da formação continuada de HMF, após a retirada do catalisador. Esse comportamento reforça a possível lixiviação do catalisador para o meio reacional e que o lixiviado apresenta atividade catalítica para a desidratação. Uma possível justificativa para esse comportamento é a lixiviação de íons fosfato para a solução, conforme sugerido anteriormente. Trabalhos apresentados na literatura descrevem a atividade catalítica do íon fosfato para a produção de HMF em solução aquosa, por exemplo, o trabalho apresentado por Tarabanko et al. (2006), que obtiveram um rendimento de 43 % a partir da desidratação de carboidratos utilizando como catalisador o ácido fosfórico.

5.1.4 Reúso do catalisador

O teste de reúso do catalisador foi realizado com intuito de avaliar a lixiviação do fósforo (fosfato) e a inativação dos sítios ácidos do catalisador, pela deposição de compostos húmicos insolúveis em sua superfície, após a reutilização do catalisador. Os valores de conversão de glicose, rendimento e seletividade de HMF para cada reação do teste estão apresentados na Tabela 10, acompanhado da análise de área superficial (Área), volume (Vol) e diâmetro (Diâm) de poro e EDS.

Tabela 11: Caracterização do catalisador no teste de reúso do catalisador.

Exp.	Glic. (%) Conv	HMF (%)		EDS (%)				BET (m ² /g) Área	DFT (cm ³ /g) Vol.	DFT (nm) Diâm.
		Rd	Sel	C	O	P	Nb			
1*	-	-	-	9	43	12	40	109,9	0,25	6,4
2	5,9	3,2	55	9	40	11	36	96,4	0,24	3,6
3	14,6	3,5	24	10	45	9	36	100,6	0,26	3,9
4	24,3	3,4	14	10	40	9	36	93,4	0,25	3,9

*Catalisador fresco, Con= conversão, Rd= Rendimento, Sel=Seletividade, Glic=Glicose

A partir dos resultados, Tabela 10, é possível notar que após a primeira reação utilizando o catalisador PNB há um aumento da conversão de glicose, o rendimento não contém uma variação significativa e por consequência há uma redução da seletividade de HMF, indicando que o catalisador está sendo menos seletivo com o reuso. A partir dos resultados de EDS, é possível afirmar que ocorre a lixiviação de íon fosfato para o meio reacional logo após a primeira reação, refletindo em um desequilíbrio dos sítios ácidos Brönsted, o que pode justificar a redução da seletividade em função do aumento da conversão. Além disso, após a primeira reação as análises superficiais, mostraram o efeito da deposição de compostos húmicos sobre o catalisador, em função da redução da área superficial e diâmetro de poros. A lixiviação de íon fosfato logo após na primeira reação também foram descrito por Carvalho (2016) e Catrinck et al. (2017).

5.1.5 Modelagem cinética

A malha proposta para a desidratação da glicose a HMF utilizando PNB como catalisador (Figura 31) foi baseada nos resultados obtidos nos testes catalíticos. Os valores das constantes cinéticas foram determinados utilizando as equações 16 a 22, que descrevem o balanço de massa para a modelagem da malha, e o vetor de condições iniciais $p = (k_1 \ k_2 \ k_3 \ k_4 \ k_5 \ k_6 \ k_7 \ k_8)$ obtidos baseado nos trabalhos de Villanueva e Marzioletti (2018) e Tan-Soetedjo et al. (2017), sendo eles, $p_{(125\text{ }^\circ\text{C})} = (0,0126; 0,0011; 0,1026; 0,00043; 0,001; 0,4865; 0,0053; 0,0828) \text{ min}^{-1}$, $p_{(135\text{ }^\circ\text{C})} = (0,0318; 0,0025; 0,2422; 0,00089; 0,001; 1,0125; 0,0157; 0,1637) \text{ min}^{-1}$ e $p_{(145\text{ }^\circ\text{C})} = (0,0771; 0,0052; 0,5487; 0,0016; 0,001; 2,034; 0,0439; 0,3130) \text{ min}^{-1}$.

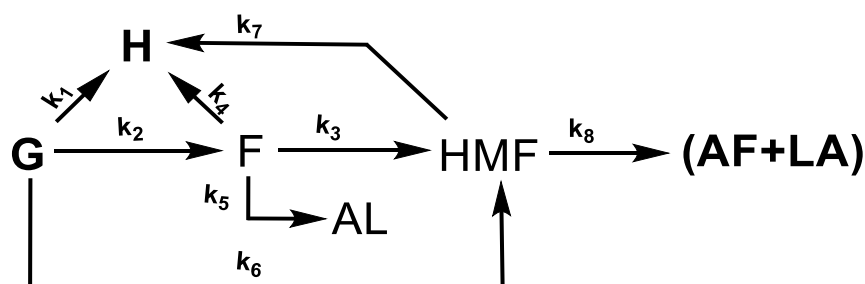


Figura 31: Malha reacional proposta para PNB. G= Glicose; F= Frutose; AL= Ácido Lático, AF=Ácido Fórmico, LA= Ácido Levulínico, H= Compostos Húmicos.

$$\frac{d}{dt}[G] = - (k_1 + k_2 + k_6) * C_G \quad 16$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_2 * C_G - (k_3 + k_4 + k_5) * C_F \quad 17$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = k_5 * C_F \quad 18$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k_3 * C_F + k_6 * C_G - (k_7 + k_8) * C_{HMF} \quad 19$$

$$\frac{d}{dt}[AF] = k_8 * C_{HMF} \quad 20$$

$$\frac{d}{dt}[LA] = k_8 * C_{HMF} \quad 21$$

$$\frac{d}{dt}[H] = k_1 * C_G + k_4 * C_F + k_7 * C_{HMF} \quad 22$$

Após a modelagem e otimização dos dados, os valores das constantes cinéticas obtidos foram validados pelo erro médio a partir do ajuste dos dados experimentais com os dados preditos pelo modelo. Na Figura 32, mostra-se o ajuste do modelo aos dados experimentais utilizando o melhor conjunto de constantes cinéticas.

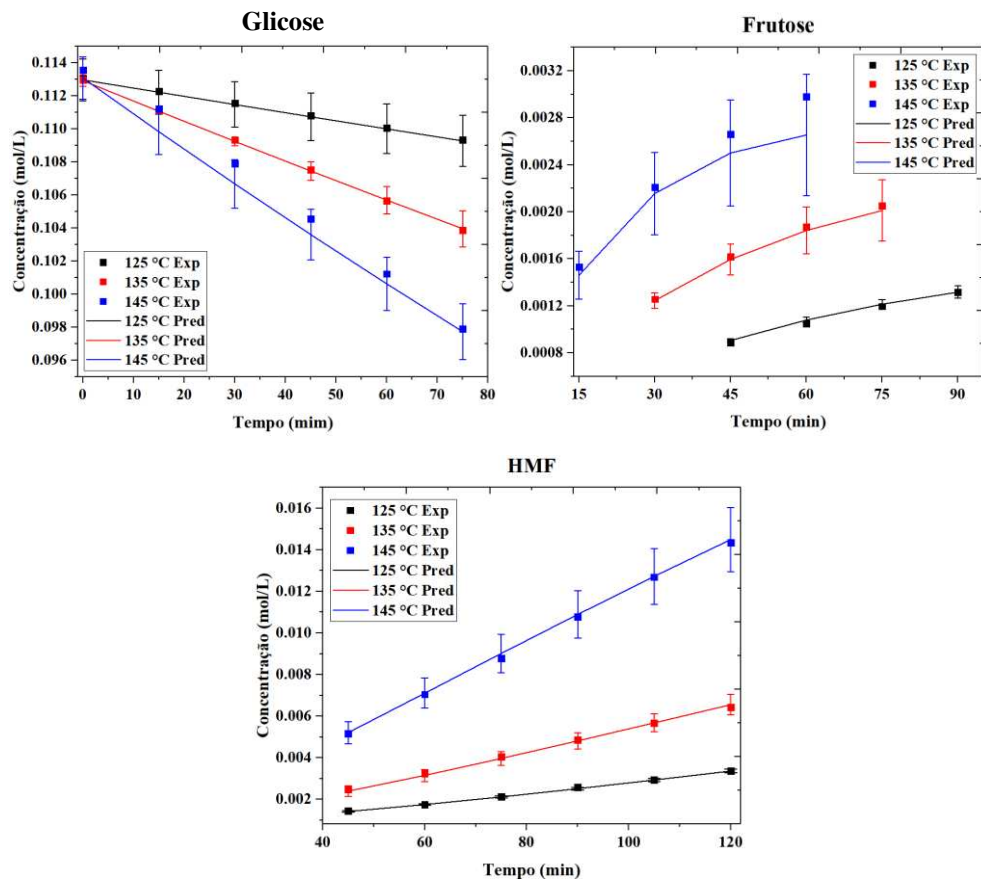


Figura 32: Validação das constantes cinéticas pelo ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador PNB a temperatura de 125 °C, 135 °C e 145 °C.

É possível notar a partir da figura 32, que os dados preditos pelo modelo apresentam uma tendência bem semelhante aos dados experimentais. Com os erros médios menores que 5 %, obtidos entre os dados experimentais (Exp) e preditos (Pred), Tabela 11, indicando um bom ajuste do modelo matemático aos dados experimentais. Os resultados obtidos para as constantes cinéticas estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Erro médio para o ajuste do modelo matemático.

	Glicose (%)	Frutose (%)	HMF (%)
125 °C	0,06	1,47	0,97
135 °C	0,06	1,75	1,82
145 °C	0,75	4,81	1,15

Tabela 13: Constantes cinéticas para reação de desidratação da glicose a HMF utilizando PNB como catalisador.

k (min ⁻¹)	125 °C	135 °C	145 °C	Ea (kJ/mol)
k1	1.4E-04 ± 5E-05	3.5E-04 ± 7E-05	6E-04 ± 2E-04	97 ± 6
k2	2.59E-04 ± 7E-07	5.3E-04 ± 5E-05	1.1E-03 ± 1E-04	100 ± 8
k3	1.6E-02 ± 1E-03	2.54E-02 ± 8E-04	3.9E-02 ± 4E-03	61 ± 4
k4	3.2E-05 ± 2E-06	7.5E-05 ± 7E-06	1.7E-04 ± 2E-05	114 ± 5
k5	1.49E-05 ± 1E-07	4.5E-05 ± 7E-06	1.5E-04 ± 1E-05	160 ± 6
k6	6E-05 ± 1E-05	1.2E-04 ± 5E-05	3E-04 ± 1E-04	125 ± 6
k7	1.8E-05 ± 3E-06	4.9E-05 ± 1E-06	1.35E-04 ± 7E-06	140 ± 8
k8	5.9E-05 ± 8E-06	2.7E-04 ± 1E-05	7E-04 ± 1E-04	170 ± 4

Avaliando os resultados obtidos para a malha reacional, Tabela 10, é possível notar que a desidratação da frutose para a formação de HMF é a etapa mais rápida da malha, com a maior constante de velocidade, seguido da etapa de isomerização da glicose a frutose. Além disso, a constante de velocidade para formação de HMF a partir da glicose é em média 200 vezes menor quando comparado com a velocidade de formação de HMF a partir da frutose. Tan-Soetedjo et al. (2017) obtiveram uma constante de velocidade para conversão direta de glicose para HMF 40 vezes menor quando comparado com a conversão de frutose para HMF em uma reação homogênea. Quando comparado as energias de ativação dessas etapas, a isomerização e a conversão direta da glicose a HMF são aproximadamente duas vezes maiores que a energia de ativação da desidratação da frutose para formação de HMF. A partir dessas informações, é possível concluir que a

etapa limitante da reação é a isomerização da glicose a frutose. Yu et al. (2017) chegaram a mesma conclusão ao avaliar a formação de HMF a partir de resíduos de alimentos.

A energia de ativação obtida para isomerização da glicose para frutose, $k_2 = 100 \pm 6$ kJ/mol, está de acordo com a literatura, que pode variar de 106 kJ/mol (estimado por Moreau et al. (2000) utilizando zeólitas), 126 kJ/mol (segundo Lecomte; Finiels e Moreau (2002) sobre hidrotalcitos modificados) ou ainda 106 kJ/mol (reportado por Villanueva e Marzialetti, (2018) utilizando catalisador heterogêneo fosfato de zircônio hidrogenado).

Com valores acima de 95 kJ/mol, as energias de ativação para as etapas de formação de compostos húmicos a partir de glicose (97 ± 6 kJ/mol), frutose (114 ± 5 kJ/mol) e HMF (140 ± 8 kJ/mol) são favorecidas por temperaturas mais elevadas. Isso pode ser visualizado nas Figuras 22 e 23, na qual, a tonalidade acastanhada do catalisador, após a reação, ficou mais intensa com o aumento da temperatura. Tan-Soetedjo et al. (2017) estudaram a reação de produção de HMF a partir de sacarose em solução aquosa utilizando ácido sulfúrico como catalisador e também obtiveram a energia de ativação para formação de compostos húmicos acima de 100 kJ/mol, sendo, a partir da glicose (172 ± 6 kJ/mol), frutose (122 ± 5 kJ/mol) e HMF (146 ± 8 kJ/mol).

O baixo valor para a constante de velocidade e a alta energia de ativação requerida para a formação do ácido láctico (160 ± 6 kJ/mol), fórmico e levulínico (170 ± 4 kJ/mol) indicam que a formação desses compostos são favorecidas em elevadas temperaturas, o que pode explicar a baixa formação desses compostos no meio reacional. A energia de ativação para a degradação de HMF para formação de ácido fórmico e levulínico estão de acordo com os disponíveis na literatura, podendo variar de 92 kJ/mol (estimado por Tan-Soetedjo et al. (2017)), 140 kJ/mol (segundo Shen e Wyman (2012)) e 205,5 kJ/mol (reportado por Chang; Ma e Cen (2006)).

5.2 CATALISADOR ÁCIDO DE NIÓBIO

5.2.1 Identificação dos compostos no meio reacional

Os cromatogramas obtidos pela análise de CLAE, utilizando detectores de índice de refração (IR) e UV-Vis (UV), para a amostra retirada da reação a 145 °C com tempo de 180 min são apresentadas nas Figuras 33 e 34. Dentre os picos identificados na Figura 33 estão: a glicose com tempo de retenção de 11,52 min, manose em 12,15 min e frutose em 12,38 minutos. Na figura 34, os ácidos foram identificados no picos apresentados

entre 15 a 22 minutos e o HMF em 40,20 minutos. Além dos compostos identificados, também foram injetados padrões de ramnose, galactose, melibiose, ácido acético e maltose, porém, os tempos de retenção dos picos não coincidiam com os obtidos da amostra experimental.

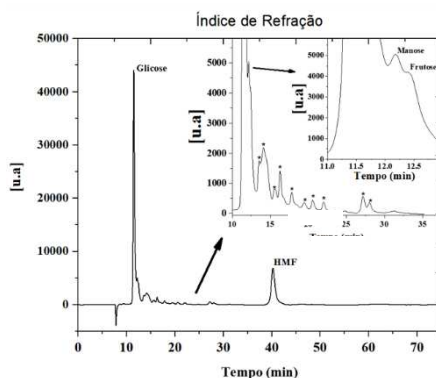


Figura 33: Detector Índice de Refração - Cromatograma obtido para a amostra da reação de desidratação da glicose utilizando catalisador HNb a 145 °C, com tempo reacional de 180 min. Picos não identificados (*).

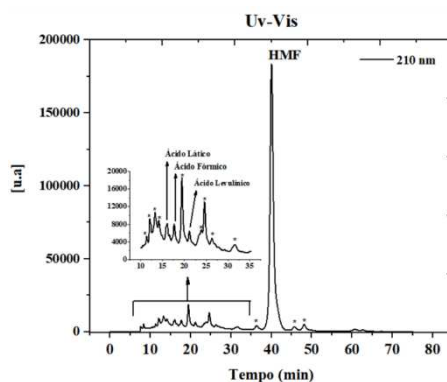


Figura 34: Detector Uv-Vis - Cromatograma obtido para a amostra da reação de desidratação de glicose utilizando catalisador HNb a 145 °C e com tempo reacional de 180 min. Picos não identificados (*).

5.2.2 Testes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos para o catalisador HNb são apresentados nas Figuras 35 a 38.

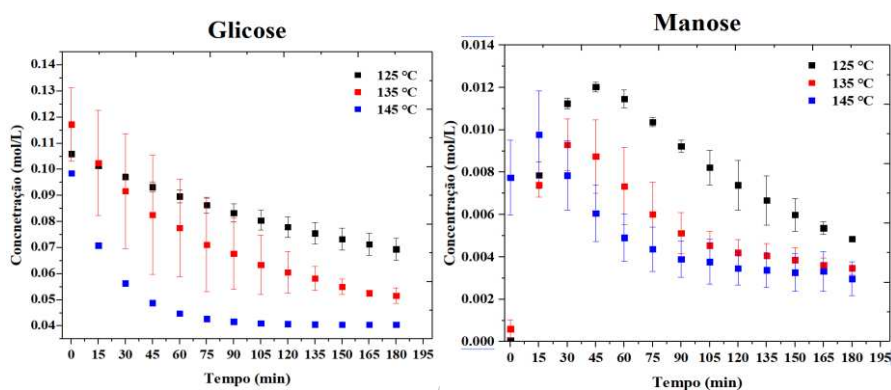


Figura 35: Variação da concentração de glicose e manose com o tempo.

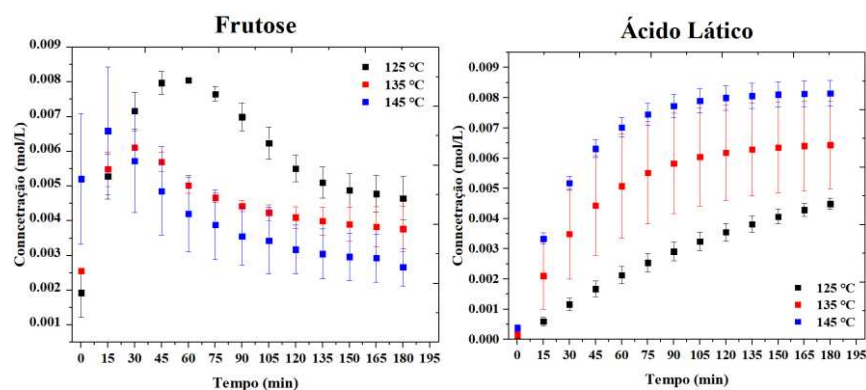


Figura 36: Variação da concentração de frutose e ácido láctico com o tempo.

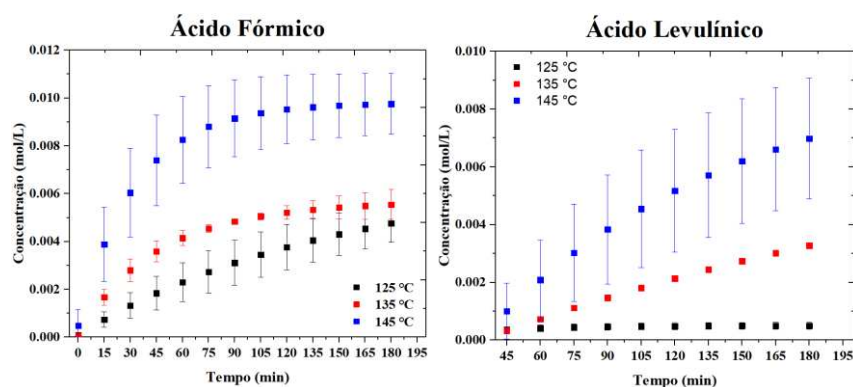


Figura 37: Variação da concentração de ácido fórmico e ácido levulínico com o tempo.

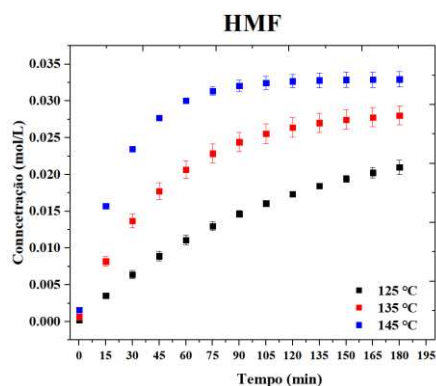


Figura 38: Variação da concentração de HMF com o tempo.

A partir da tendência dos dados experimentais apresentadas nas Figuras 35 a 38, pode-se apontar que o ácido láctico, ácido levulínico, ácido fórmico e HMF têm as características de produtos prioritários, enquanto que a frutose e manose possuem características de compostos intermediários. Resultados semelhantes são apresentados por Ramli e Amin (2016) para a reação de desidratação de glicose a formação de HMF utilizando CrCl_3 . Neste estudo os autores propõem uma reação de isomerização triangular entre a glicose, frutose e manose.

A variação da conversão da glicose em função da temperatura e tempo reacional é apresentada na Figura 39.

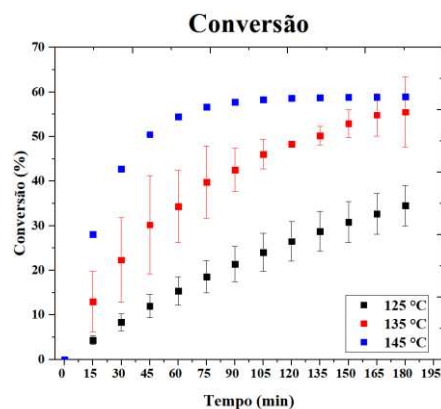


Figura 39: Variação da conversão da glicose a 125 °C, 135 °C e 145 °C com tempo.

Na Figura 39, pode-se notar que o aumento da conversão de glicose para as temperaturas de 125 °C e 135 °C depende do tempo e temperatura, atingindo um máximo de $34,5 \pm 5 \%$ a 125 °C e $55 \pm 8 \%$ a 135 °C em 180 min. Já a 145 °C, o aumento da conversão ocorre até 75 min, $56,0 \pm 0,1 \%$, em seguida, o mesmo varia pouco até o fim da reação. Zhang et al. (2015) obtiveram um valor de conversão bem parecido, chegando a 50,9 % utilizando ácido de nióbio como catalisador a 140 °C e 60 min.

Nas Figuras 40 a 45 são mostrados os resultados em termos de rendimento e seletividade aos produtos em função do tempo e temperatura utilizando o catalisador HNb.

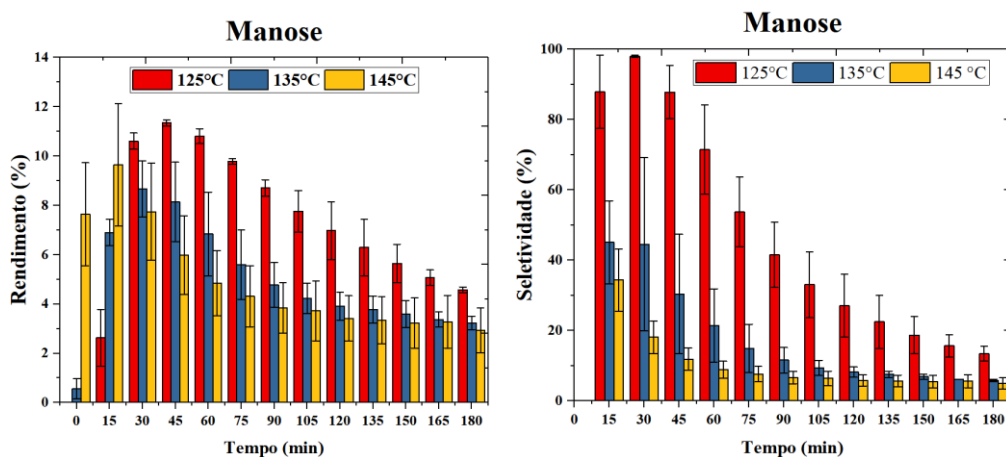


Figura 40: Rendimento e seletividade para a manose na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.

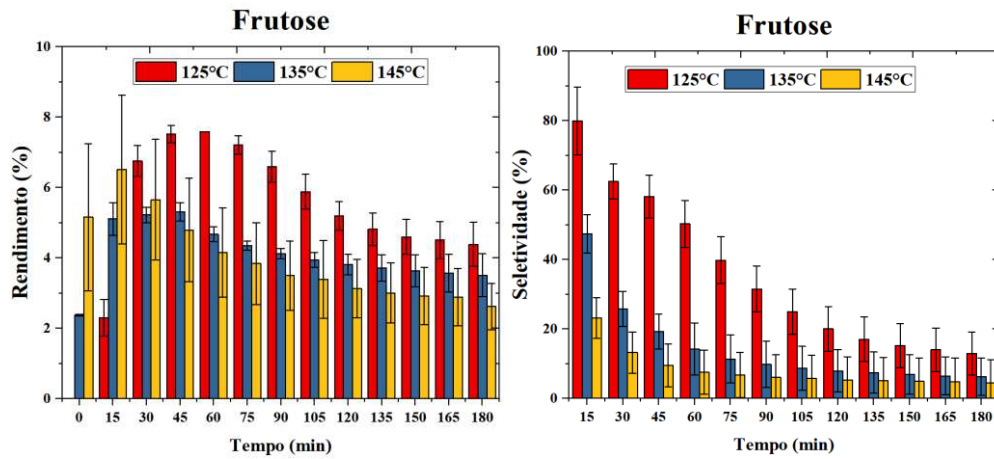


Figura 41: Rendimento e seletividade para a frutose na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.

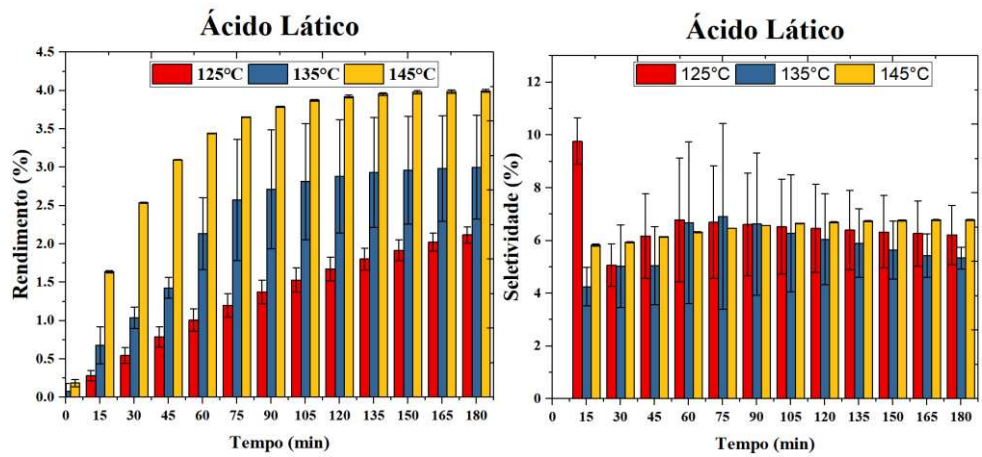


Figura 42: Rendimento e seletividade para o ácido láctico na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.

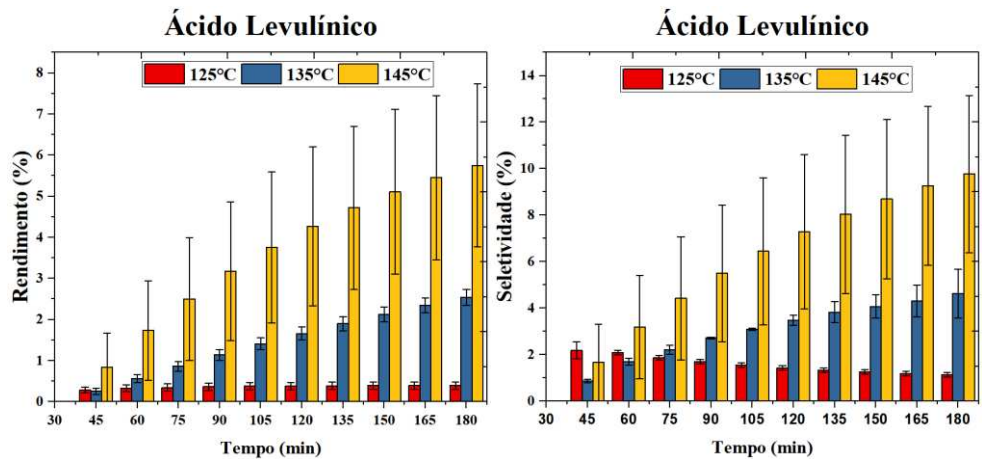


Figura 43: Rendimento e seletividade para o ácido levulínico na reação de desidratação de glicose em diferentes tempos e temperaturas.

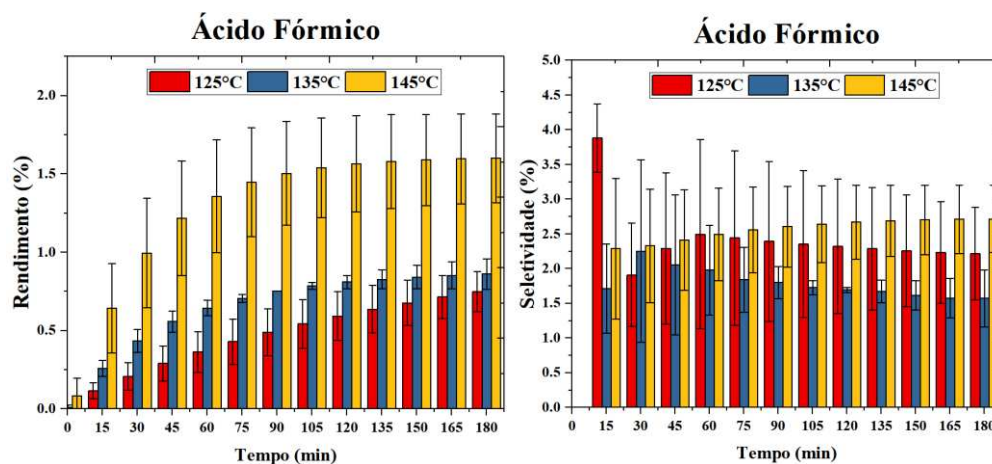


Figura 44: Rendimento e seletividade para o ácido fórmico na reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.

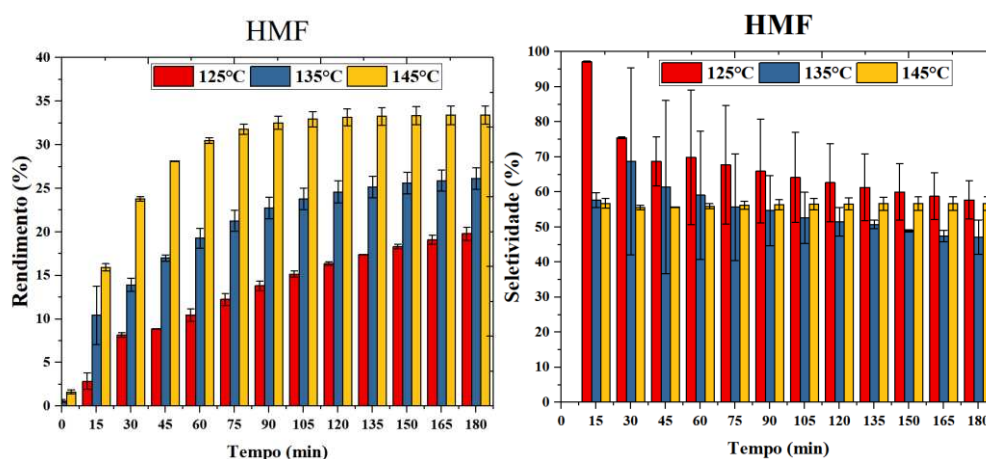


Figura 45: Rendimento e seletividade para o HMF na reação de desidratação de glicose a HMF em diferentes tempos e temperaturas.

O rendimento e a seletividade dos compostos intermediários, neste caso a frutose e a manose, Figuras 40 e 41, foram favorecidas em tempos iniciais de reação seguido de um decaimento até que um equilíbrio fosse estabelecido. Além disso, é possível observar que o somatório da seletividade dos intermediários (frutose e manose) estão acima de 100 % em tempos iniciais de reação. Isso pode ser um reflexo da dificuldade de quantificar a manose.

Entre os compostos menos favorecidos, para a faixa de tempo e temperatura utilizado nas reações, o ácido láctico e ácido fórmico, Figuras 42 e 44, apresentaram uma baixa variação de seletividade com o avanço da reação e em diferentes níveis de temperatura (6 % e 2,5 %). Além disso, é possível observar um crescente rendimento com o aumento do tempo reacional e temperatura, atingindo valores máximos de $2,1 \pm 0,1$ %

e $0,7 \pm 0,1$ % a 125 °C, $3,0 \pm 0,7$ % e $0,9 \pm 0,1$ % a 135 °C e $4,0 \pm 0,2$ % e $1,6 \pm 0,3$ % a 145 °C respectivamente.

Para o ácido levulínico, Figura 43, há um aumento de rendimento e seletividade em maiores níveis de temperatura e tempo reacional, obtendo um rendimento e seletividade máxima de $0,40 \pm 0,09$ % e $1,1 \pm 0,1$ % a 125 °C, $2,5 \pm 0,1$ % e 5 ± 1 % a 135 °C e 6 ± 2 % e 10 ± 3 % a 145 °C.

O rendimento de HMF, Figura 45, é favorecido com o aumento do tempo reacional e da temperatura, atingindo valores máximos de $19,8 \pm 0,7$ % a 125 °C, 26 ± 1 % a 135 °C e 33 ± 1 % a 145 °C. A seletividade, Figura 45, também é favorecida nos tempos iniciais a 125 °C, enquanto que, a 135 °C e 145 °C a seletividade se manteve entorno de 55 %. A redução da seletividade com aumento da temperatura e tempo reacional, 125 °C para 135 °C e 145 °C, pode ser justificada devido à possibilidade do HMF sofrer reidratação para a formação de compostos húmicos (PATIL; HELTZEL; LUND, 2012).

5.2.3 Caracterização no catalisador antes e após os testes catalíticos

5.2.3.1 Monitoramento visual do catalisador

O efeito do aumento da temperatura e do tempo da reação sobre a formação de compostos húmicos insolúveis podem ser visualizados pela deposição desses sobre o catalisador, Figura 46. Como observado, o catalisador utilizado na reação a 125 °C possui uma elevação gradual da coloração acastanhada com o tempo. Comparando as amostras do catalisador utilizado na reação a 135 °C com as amostras do catalisador a 125 °C, nota-se que a intensificação da coloração foi bem mais rápida, podendo equiparar a amostra de 180 min a 125 °C com a amostra de 90 min a 135 °C. Já quando a reação é realizada a 145 °C a intensificação da coloração do catalisador é bem mais rápida, podendo igualar-se a amostra de 180 min a 125 °C com a de 45 min a 145 °C. Considerando que os compostos húmicos insolúveis são formados principalmente com o aumento da concentração do HMF, Patil, HeltZel e Lund (2012) e Van Zandvoort et al. (2013), espera-se que a seletividade para o HMF seja maior para tempos reacionais menores ou temperaturas menores. Esses resultados estão de acordo com os resultados experimentais obtidos para a seletividade de HMF, Figura 45.

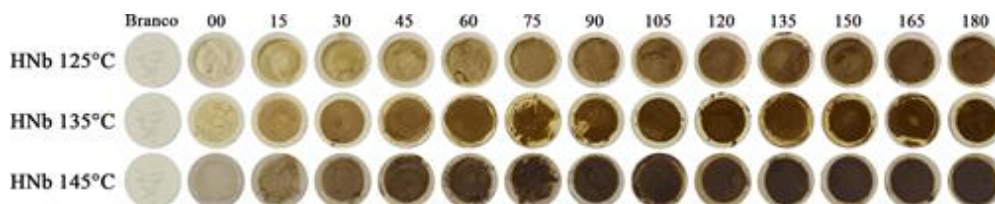


Figura 46: Registro visual dos catalisadores utilizados no decorrer do experimento.

5.2.3.2 Quantificação de matéria orgânica insolúvel

A partir da Figura 47 é possível visualizar como as amostras dos catalisadores estavam antes e após a oxidação da matéria orgânica.

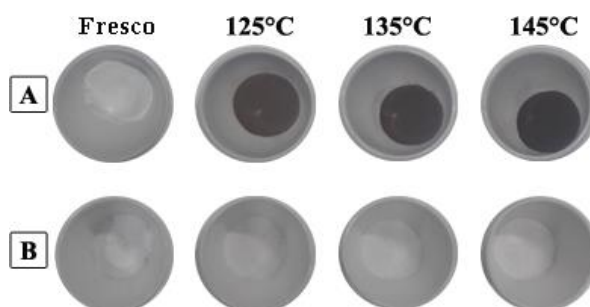


Figura 47: Quantificação dos compostos húmicos insolúveis formados durante a reação de desidratação de glicose a HMF utilizando ácido de nióbio como catalisador: (A) amostras do catalisador fresco e após a realização das reações a 125 °C, 135 °C e 145 °C; (B) catalisadores após o tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, os catalisadores utilizados a 125 °C, 135 °C e 145 °C continham 0,45 % (3,61 mg), 0,55 % (4,40 mg) e 0,91 % (7,30 mg) de compostos húmicos. Esses resultados reafirmam que a formação desses compostos são potencializados com o aumento da temperatura e do tempo reacional, quando utiliza-se o catalisador HNb.

5.2.3.3 Difração de raio-x

A análise estrutural do catalisador foi realizada por análise de DRX e os resultados estão apresentados na Figura 48.

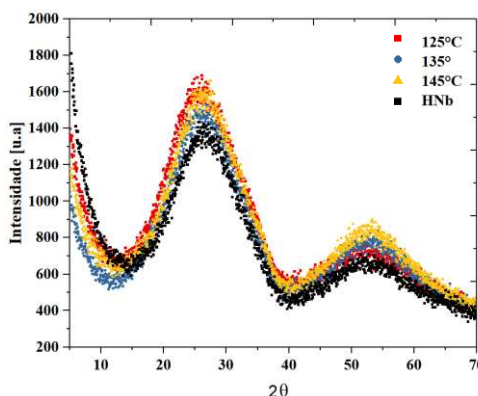


Figura 48: Difratogramas de Raio-X do catalisador HNb fresco e dos utilizados no meio reacional a 125 °C, 135 °C e 145 °C.

A partir dos resultados é possível concluir, que não há alteração estrutural do catalisador após a reação. Todos apresentam reflexões largas em 2θ de $13^\circ - 40^\circ$ e $40^\circ - 65^\circ$ e características amorfas com estrutura atômica sem ordem a longa distância. Tais resultados estão de acordo com Sun et al. (2007), Catrinck et al. (2017) e Ma et al. (2019).

5.2.3.4 Análise fisissorção de nitrogênio

As figuras 49 até 52 mostram as isotermas de adsorção-dessorção obtidas para as amostras do catalisador fresco (HNb) e dos resgatados após a reação a 125°C , 135°C e 145°C .

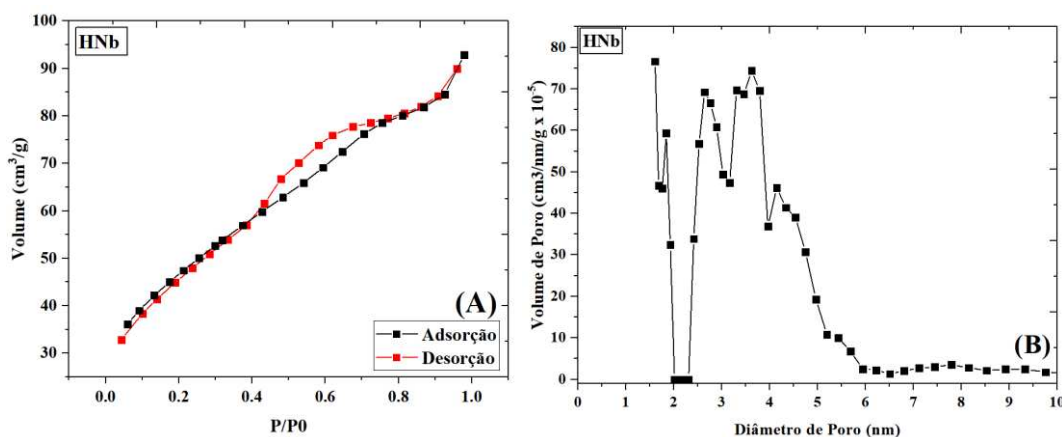


Figura 49: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb Puro.

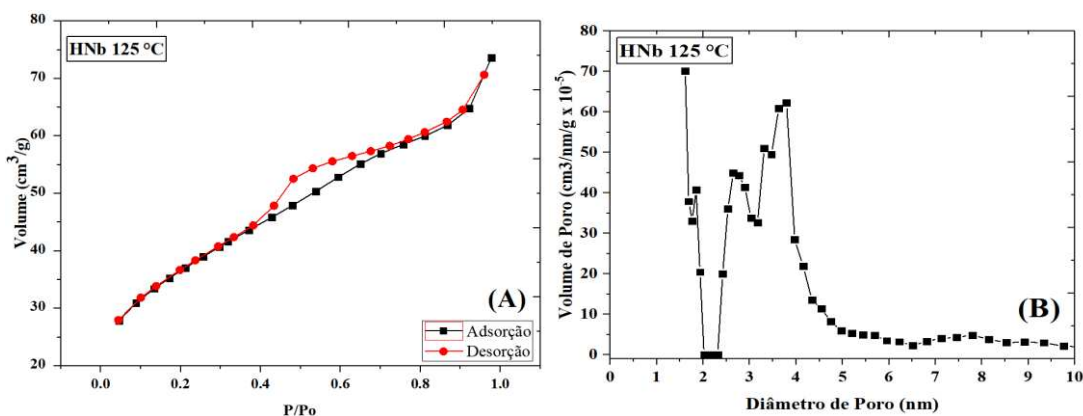


Figura 50: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 125 °C.

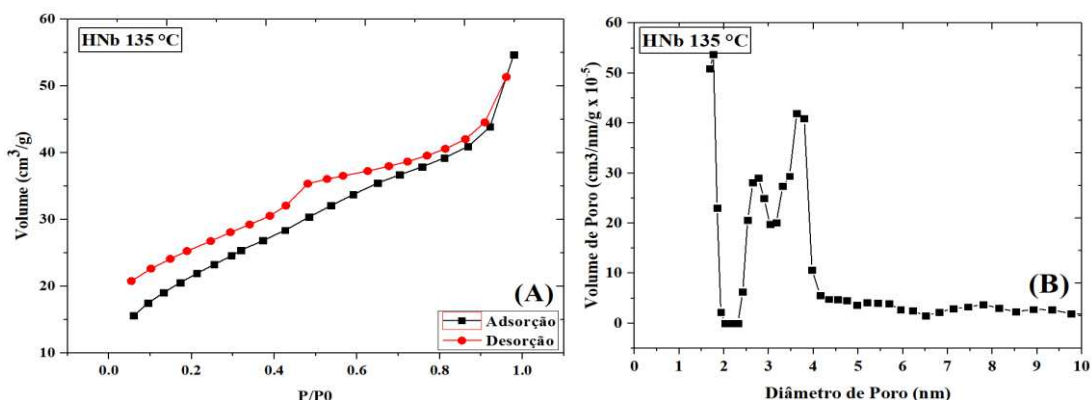


Figura 51: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 135 °C.

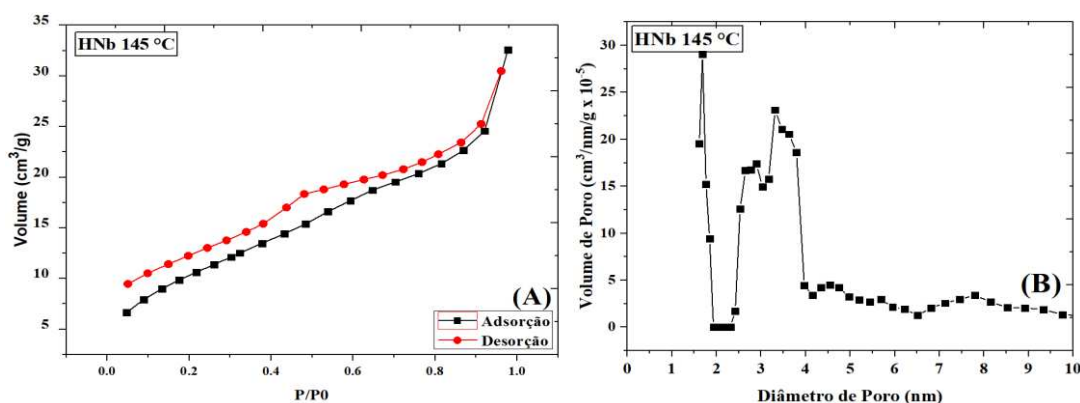


Figura 52: (A)-Isoterma de adsorção - dessorção e (B)-Distribuição de poros para HNb 145 °C.

As isotermas de adsorção para o catalisador fresco e o resgatado a 125 °C são do tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos com diâmetro de poro entre 2 a 50 nm, de acordo com a classificação da IUPAC. As isotermas obtidas para os catalisadores resgatados após a reação a 135 °C e 145 °C apresenta um *loop* de histerese aberta, característico de isoterma tipo IV associado a condensação capilar nas estruturas mesoporosas com *loop* de histerese a baixas pressões (*loop* H₃). Este tipo de *loop* acontece em adsorventes que não possuem estruturas mesoporosas bem definidas, devido ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou a adsorção irreversível das moléculas nos poros, ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato, ou ainda pela interação química irreversível entre adsorvato e adsorvente.

A mudança do comportamento da isoterma está associada a mudanças na superfície do catalisador. Como pode-se observar nos gráficos de distribuição de poros, Figuras 49 a 52 (B), há uma redução da distribuição dos poros quando compara-se o catalisador fresco com os catalisadores resgatados após a reação a 125 °C, 135 °C e 145 °C. Além disso, os resultados das análises de área superficial específica, volume e

tamanho de poros, Tabela 13, mostram uma redução da área superficial específica, volume e diâmetro de poro de 23 %, 23 % e 10% para a reação realizada a 125 °C, 52 %, 46 % e 10 % para a reação realizada a 135 °C e 76 %, 69 % e 10 % para a reação realizada a 145 °C respectivamente.

Essas alterações no catalisador podem estar associadas a sua impregnação com compostos húmicos insolúveis formados durante a reação, conforme relatado no tópico 5.2.3.1 e quantificado no tópico 5.2.3.2. A deposição desses compostos podem obstruir os poros do catalisador, reduzindo sua área superficial e criando uma camada superficial porosa não rígida sobre o catalisador, o que pode ter sido responsável pela alteração do comportamento da isoterma de adsorção quando a reação foi realizada a 135 °C e 145 °C.

Tabela 14: Análise da área superficial específica, volume e tamanho de poros.

	Hnb	HNb	HNb 125 °C	HNb 135 °C	HNb 145 °C
Área Superficial (m ² /g)	177	164,4	126,7	78,2	38,7
Vol. de Poro (cm ³ /g)	0,11	0,13	0,10	0,07	0,04
Diâmetro de Poro (nm)	3,15	2,9*	2,6*	2,6*	2,5*

Hnb#: dados teóricos Catrinck et al. (2017), *= valor médio do diâmetro de poros (significativos).

5.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio-x por dispersão de energia (EDS)

Na Figura 53 são apresentadas a microscopia eletrônica de varredura obtida para o catalisador HNb fresco ampliado 2.000X (A1) e 10.000X (A2). É possível visualizar que o catalisador HNb fresco é constituído por partículas grande de superfície irregular, formado por aglomerado de partículas pequenas.

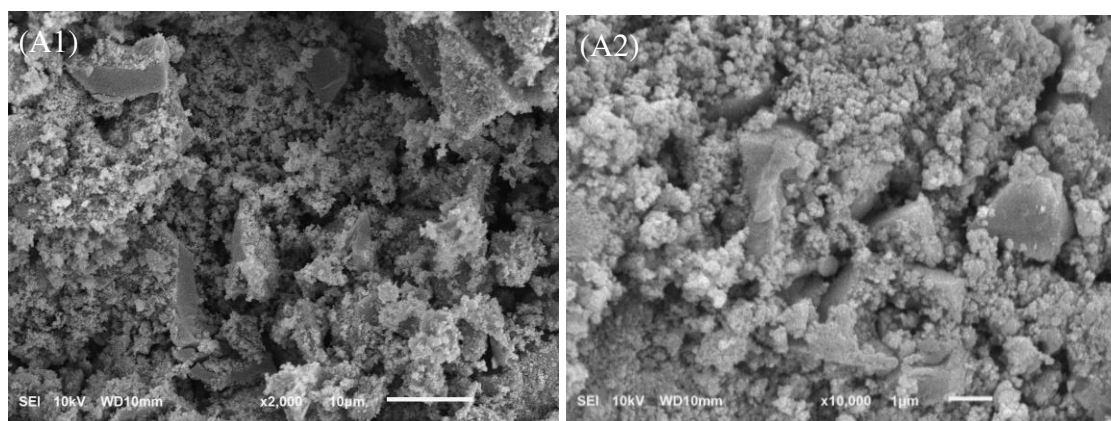


Figura 53: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) catalisador HNb fresco ampliado 2.000X (A1) e 10.000X (A2).

As micrografias obtidas para o catalisador resgatado após a reação realizada a 145 °C e 180 min ampliada 2.500X (B1), 10.000X (B2) e 22.000X (B3) podem ser observadas na Figura 54. A partir das micrografias, é possível observar regiões com a presença de partículas de superfícies grandes e irregulares, (B1) e regiões formadas por aglomerado de partículas pequenas (menores que 1µm) com morfologia circular (B2) e (B3).

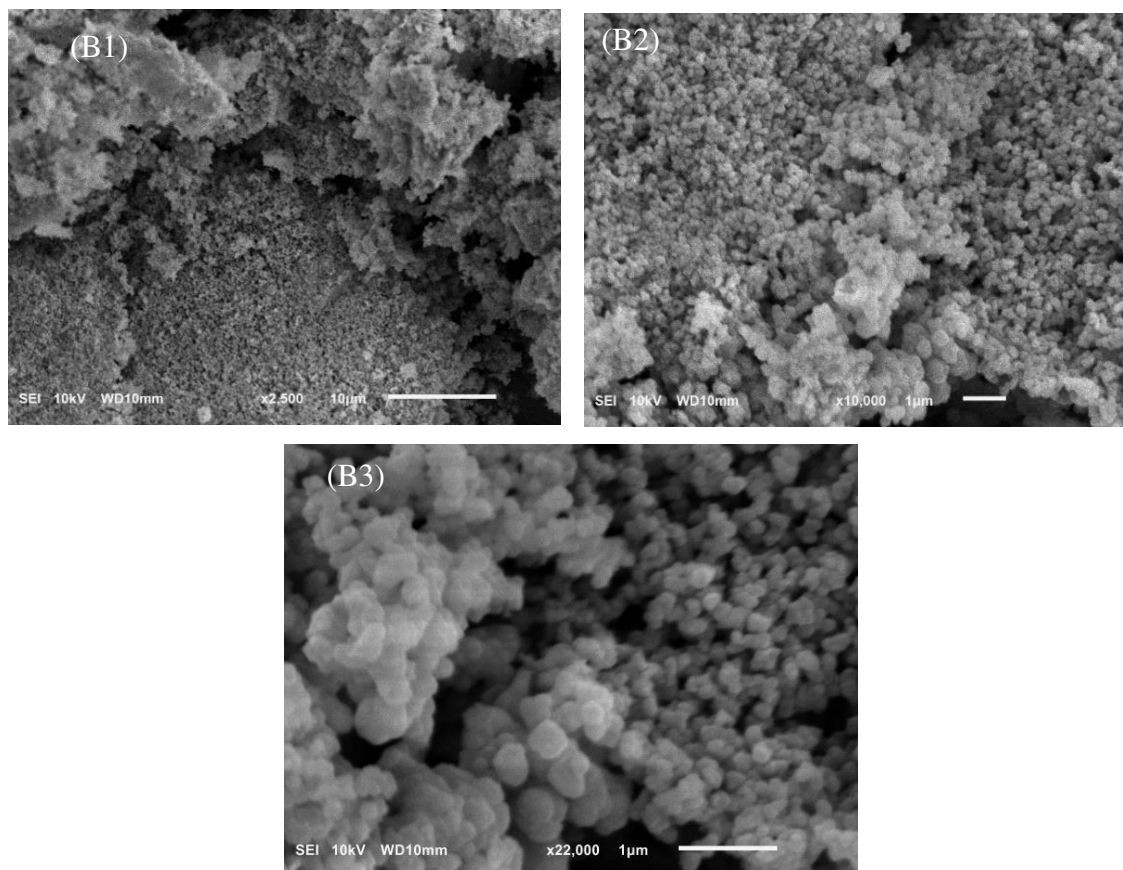


Figura 54: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) catalisador HNb 145 °C, 180 min ampliado 2.500X (B1), 10.000X (B2) e 22.000X (B3).

Os resultados até aqui obtidos, indicam que o aparecimento de regiões com partículas de morfologia circulares, quando comparado o catalisador fresco com o resgatado, após a reação a 145 °C, são formadas pela sobreposição de compostos húmicos sobre a superfície do catalisador. Essa suposição confirmaria a redução da área superficial específica e volume de poros do catalisador, além disso, confirma a possível formação de regiões com estrutura porosa não rígida que poderia ser responsável por alterar o comportamento da isoterma de adsorção do catalisador resgatado após a reação a 145 °C, quando comparado com a isoterma de adsorção do catalisador fresco no tópico 5.2.3.4.

Os resultados dos espectros de EDS para o catalisador HNb fresco e os obtidos após a realização das reações, estão descritos na Tabela 14. Com os resultados obtidos, é possível observar que o catalisador HNb fresco contém 73,89 % de nióbio e 26,11 % de oxigênio, valores estes próximos ao apresentado pelo relatório de análise realizada pela CBMM, utilizando o método de análise ITL-AICP-14, ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 82,3 \%$). Ao comparar os resultados para o catalisador fresco com os demais catalisadores é possível observar a lixiviação do nióbio contido no catalisador a medida que ocorre o aumento dos níveis de temperatura, 17,0 % para as reações realizadas a 125 °C, 19,97 % a 135 °C e 20,95 % a 145 °C.

Tabela 15: Resultados de Espectroscopia de Raio x por Dispersão de em energia para o catalisador HNb (fresco) e o catalisador HNb após as reações a 125 °C, 135 °C e 145 °C.

Elementos (m %)	HNb	125 °C	135 °C	145 °C
O	26,11	38,69	40,86	41,59
Nb	73,89	61,31	59,13	58,41

5.2.3.6 Análise da heterogeneidade do catalisador HNb

A análise da heterogeneidade do catalisador HNb foi realizada em função da lixiviação de nióbio contido no catalisador para o meio reacional. Na Figura 55 estão descritos os resultados das duas etapas dessa análise. Os pontos de cor preta representam a primeira etapa, na qual, o avanço da reação ocorre com a presença do catalisador, enquanto que os pontos vermelhos representam a segunda etapa da análise, na qual, o avanço da reação ocorre na ausência do catalisador.

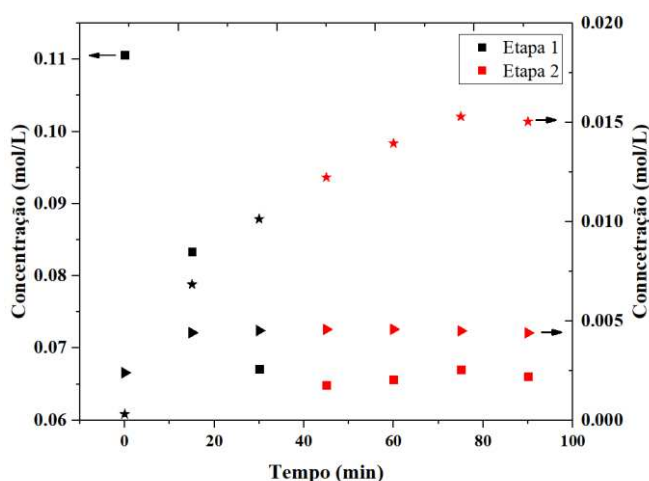


Figura 55: Resultado da análise de heterogeneidade para o catalisador HNb.

A partir dos resultados apresentados na Figura 55, é possível concluir que a utilização do catalisador HNb para a reação de desidratação da glicose a HMF em meio aquoso não é totalmente heterogênea. Após a retirada do catalisador do meio reacional foi obtido um aumento da concentração de HMF de 0,010 mol/L para 0,015 mol/L, indicando que o nióbio lixiviado apresenta atividade catalítica para a desidratação, mantendo a característica de ácido de Brønsted. No entanto, era de se esperar uma redução da concentração da frutose no meio reacional. Porém os resultados obtidos indicam que após a retirada do catalisador não houve variação da concentração da frutose, indicando que a reação de desidratação da manose é mais favorecida. Como a manose não foi quantificada, a confirmação dessa suposição foi realizada a partir da sobreposição dos cromatogramas obtidos e a avaliação dos picos de manose e frutose (Figura 56).

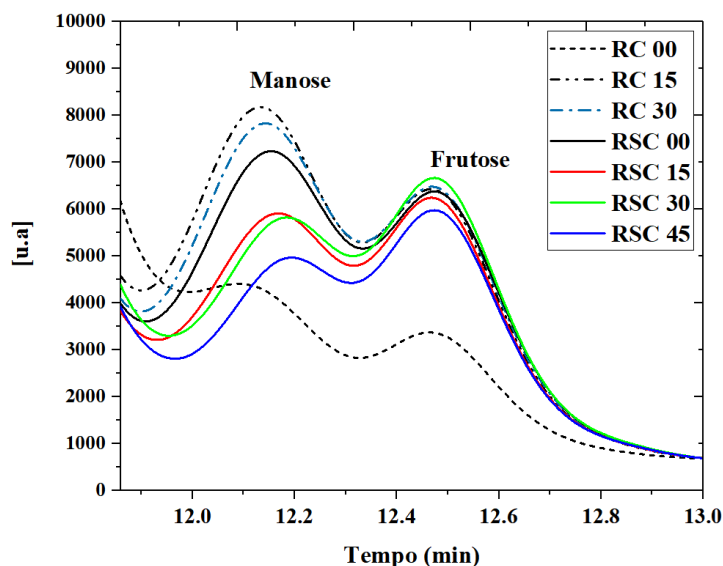


Figura 56: Cromatogramas do teste de heterogeneidade para o catalisador HNb. RC= Reação na presença do catalisador e RSC= reação sem a presença do catalisador.

Ao avaliar os picos de manose e da frutose, apresentados na Figura 56, nota-se que ambos aumentam com a avançar da reação na presença de catalisador (RC). Após a retirada do catalisador (RSC) o pico da manose possui uma maior redução quando comparado com o da frutose. Isso confirma a maior tendência da manose a ser desidratada a HMF pelo nióbio lixiviado para o meio reacional quando comparada a frutose.

5.2.4 Reúso do catalisador

Em função da reação de desidratação da glicose a HMF, utilizando catalisador HNb, não ser totalmente heterogênea, o reúso do catalisador foi avaliado para estimar o efeito da inativação de seus sítios ácidos. Os resultados da conversão, rendimento e seletividade,

análise de área superficial específica (Área), volume (Vol) de poro e dos espectros EDS para cada reação do reuso, estão descritos na Tabela 15.

Tabela 16: Caracterização do catalisador no teste de reuso do catalisador.

Exp.	Conv. Glicose	Rd	Sel. HMF	EDS (%)			BET (m ² /g)	DFT (cc/g)
				C	O	Nb	Área	Vol.
1*	-	-	-	5	25	70	164,4	0,128
2	12,6	9,0	72,0	4	36	59	130,6	0,091
3	7,5	2,3	44,0	6	37	52	139,0	0,087
4	8,9	4,2	47,0	9	39	47	90,5	0,077

*Catalisador fresco

Com os resultados apresentado na Tabela 15 é possível observar que na primeira reação ocorre a redução da conversão (40 %) e seletividade (39 %). Para a segunda e terceira reação não há uma variação significativa, quando comparada com a primeira. Essas informações indicam que o catalisador teve uma maior desativação na primeira reação. Os resultados dos espectros de EDS, confirmam essa hipótese, é possível observar uma lixiviação de 16 % de nióbio na primeira reação, seguido de 12 % e 8 %, vinculado a uma redução de volume específico de poro de 28,9 %, seguido de 11,5 % e 11,49 %, podendo também estar vinculada a incrustação dos poros pela deposição de compostos húmicos, citado no tópico 5.2.3.4. A redução da conversão, rendimento e seletividade simultaneamente pressupõe um desequilíbrio entre os sítios ácido de Lewis e de Brönsted dos catalisadores, influenciado pela desativação por lixiviação de nióbio e a impregnação dos compostos húmicos na superfície do catalisador. A desativação do catalisador HNb logo após a primeira reação também foi descrito por Carvalho (2016) e Catrinck et al. (2017).

5.2.5 Modelagem cinética

A malha proposta para a desidratação da glicose a HMF utilizando HNb como catalisador, Figura 57, foi baseada nos resultados obtidos nos testes catalíticos. Os valores das constantes cinéticas foram determinados utilizando as equações 23 a 30, que descrevem o balanço de massa para a modelagem da malha, e o vetor de condições iniciais $p = (k_1 \ k_2 \ k_3 \ k_4 \ k_5 \ k_6 \ k_7 \ k_8 \ k_9 \ k_{10} \ k_{11})$ obtidos baseado nos trabalhos de Villanueva e Marzalletti (2018), Tan-Soetedjo et al. (2017), sendo eles, $p_{(125\ ^\circ\text{C})} = (0,0126; 0,0011;$

0,1026; 0,00043; 0,001; 0,4865; 0,0053; 0,0828; 0,0016; 0,0030; 0,003) min^{-1} , $p_{(135\text{ }^\circ\text{C})} = (0,0318; 0,0025; 0,2422; 0,00089; 0,001; 1,0125; 0,0157; 0,1637; 0,0028; 0,0049; 0,0126) \text{ min}^{-1}$ e $p_{(145\text{ }^\circ\text{C})} = (0,0771; 0,0052; 0,5487; 0,0016; 0,001; 2,034; 0,0439; 0,3130; 0,0050; 0,008; 0,043) \text{ min}^{-1}$.

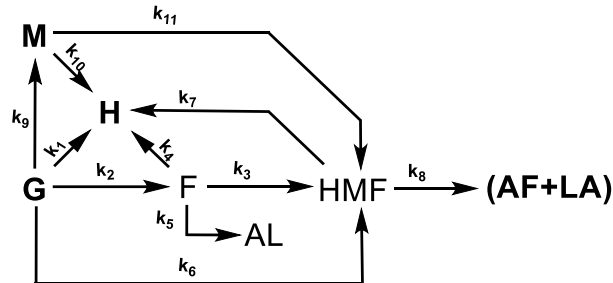


Figura 57: Modelo proposto para a reação de desidratação da glicose para a formação de 5-Hidroximetilfurfural. Em que: G= Glicose; F= Frutose; M= Manose; H= Compostos Húmicos; AL= Ácido Lático; HMF= 5-Hidroximetilfurfural; AF= Ácido Fórmico; LA= Ácido Levulínico.

$$\frac{d}{dt}[G] = - (k_1 + k_2 + k_6 + k_9) * C_G \quad (23)$$

$$\frac{d}{dt}[F] = k_2 * C_G - (k_3 + k_5 + k_4) * C_F \quad (24)$$

$$\frac{d}{dt}[M] = k_9 * C_G - (k_{10} + k_{11}) * C_M \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = k_5 * C_F \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt}[HMF] = k_3 * C_F + k_6 * C_G + k_{11} * C_M - (k_7 + k_8) * C_{HMF} \quad (27)$$

$$\frac{d}{dt}[AF] = k_8 * C_{HMF} \quad (28)$$

$$\frac{d}{dt}[LA] = k_8 * C_{HMF} \quad (29)$$

$$\frac{d}{dt}[H] = k_1 * C_G + k_4 * C_F + k_7 * C_{HMF} + k_{10} * C_M \quad (30)$$

As constantes cinéticas obtidas foram validadas a partir do ajuste dos dados experimentais com os dados preditos pelo modelo. A Figura 58 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais utilizando o melhor conjunto de constantes cinéticas encontrado.

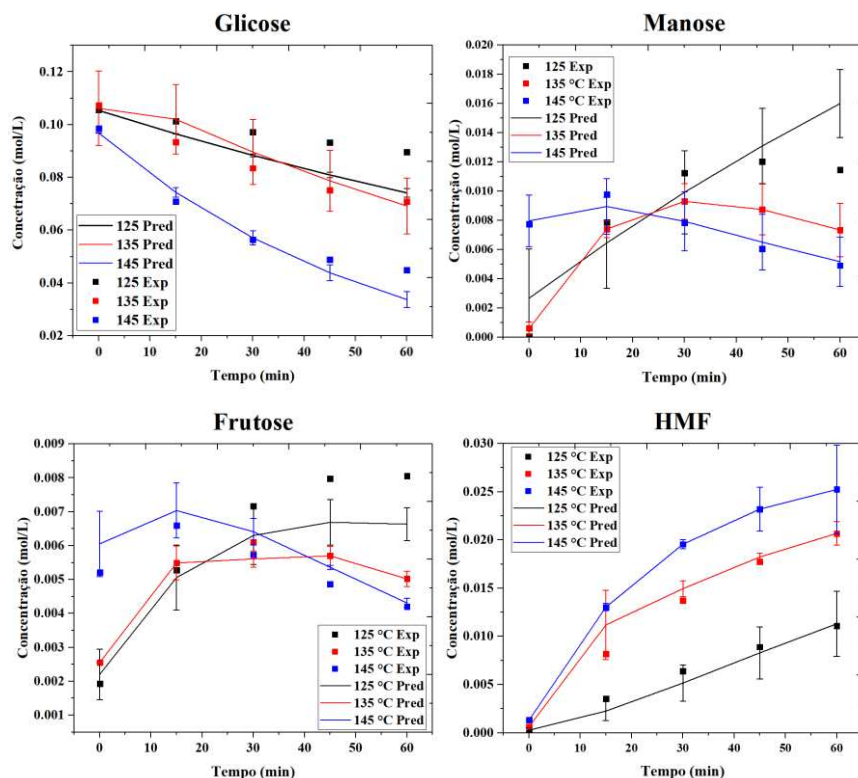


Figura 58: Validação das constantes cinética pelo ajuste do modelo aos dados experimentais para o catalisador HNb a temperatura de 125 °C, 135 °C e 145 °C.

A partir da Figura 58, conclui-se que os dados obtidos pelo modelo matemático para os principais compostos, possuem uma tendência parecida com a tendência dados experimentais. Porém, os erros médios obtidos entre os dados experimentais e preditos, para cada temperatura, Tabela 16, apresentam erros maiores que 10 %, indicando que não houve um bom ajuste dos dados experimentais com os preditos pelo modelo matemático. Uma possível justificativa para essa falta de ajuste, está na necessidade de um bom conjunto de constantes cinéticas para o chute inicial utilizado no modelo matemático. O número reduzido de trabalhos na literatura para o estudo cinético da reação de desidratação de glicose a HMF utilizando catalisadores heterogêneo em meio aquoso, dificultando a busca por um bom conjunto de constantes cinéticas.

Tabela 17: Erro médio para o ajuste do modelo matemático.

	Glicose (%)	Manose (%)	Frutose (%)	HMF (%)
125 °C	9.0	48.5	12.9	12.9
135 °C	4.9	0.0	1.6	1.6
145 °C	8.6	4.9	9.5	9.5

As constantes cinéticas obtidas para os dados preditos descritos na Figura 58 estão apresentados na Tabela 17. Porém, com erros acima de 10 %, invalida as constantes de velocidade, inviabilizando o cálculo das energias de ativação.

Tabela 18: Constantes cinéticas obtidas para os dados preditos descritos na Figura 58 para reação de desidratação da glicose a HMF utilizando HNb como catalisador.

k (min ⁻¹)	125 °C	135 °C	145 °C
k1	5.1E-06±7E-07	9.31E-04±8E-04	4.94E-03±1E-05
k2	2.78E-06±8E-09	5.29E-06±4E-07	9.62E-03±1E-05
k3	5.69E-05±1E-05	5.09E-04±6E-04	4.00E-02±1E-02
k4	4.93E-05±2E-07	9.93E-05±1E-06	1.01E-03±3E-10
k5	3.33E-03±7E-04	4.46E-03±8E-04	5.19E-03±1E-03
k6	2.50E-03±2E-04	2.91E-03±6E-05	7.31E-03±7E-06
k7	3.61E-02±6E-03	5.62E-02±1E-02	4.12E-02±1E-02
k8	1.48E-06±8E-07	3.45E-04±4E-04	1.87E-05±1E-08
k9	5.32E-06±2E-07	2.11E-03±3E-03	2.59E-02±7E-06
k10	2.88E-03±6E-05	4.71E-03±6E-03	4.74E-03±7E-07
k11	4.34E-03±5E-05	4.47E-03±6E-03	7.69E-03±9E-03

6. CONCLUSÕES

Os catalisadores PNb e HNb apresentaram atividade catalítica para a conversão de glicose a HMF. Quando comparados, o PNb apresentou uma maior seletividade, menor rendimento para HMF e menor formação de compostos húmicos, por outro lado, o HNb apresentou um maior rendimento, maior formação de compostos húmicos e menor seletividade. Para ambos catalisadores o rendimento é favorecido para maiores tempos reacionais e maiores níveis de temperatura, em contra partida a seletividade é favorecida a menores tempos reacionais e níveis de temperatura.

A formação de compostos húmicos durante a reação de desidratação de glicose a HMF utilizando os catalisadores PNb e HNb são favorecidos com o aumento do tempo reacional e maiores níveis de temperatura. Quando comparado a capacidade de formação desses compostos, o HNb produz cerca de 10 vezes a quantidade produzida pelo catalisador PNb. As análises utilizadas para avaliar a formação desses compostos após a reação, mostraram que logo na primeira reação a quantidade de compostos húmicos altera

a propriedades catalítica do HNb, enquanto que para o PNb a quantidade de compostos húmicos não altera a atividade catalítica do catalisador.

No decorrer das reações, os catalisadores (PNb e HNb) são lixiviados, liberando para o meio reacional nióbio, no caso do PNb, além do nióbio o fosfato também é lixiviado. O PNb apresenta uma maior estabilidade durante a reação, perdendo 12 % de íon fosfato e 10 % de nióbio, uma redução de 12 % da área superficial específica. Enquanto que o HNb, perde 16 % de nióbio e 20 % de área superficial específica e aproximadamente 28,9 % de volume de poros.

O modelo matemático de primeira ordem para o PNb, considerando todas as etapas como irreversíveis e pseudo-homogêneas, foram ajustadas e validadas aos dados experimentais com um erro médio menor que 5 %. A etapa mais rápida da malha é a desidratação da frutose a HMF, com uma energia de ativação de 61 ± 4 kJ/mol. Em função de uma menor velocidade, a etapa de isomerização da glicose a frutose limita a reação de desidratação com uma energia de ativação de 100 ± 8 kJ/mol. Já para a malha reacional proposta ao utilizar o catalisador HNb, o conjunto de valores, p (k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6 k_7 k_8 k_9 k_{10} e k_{11}) obtido para as constantes de velocidade determinadas a 125 °C, 135 °C e 145 °C, não foram validadas, em função de apresentarem um erro médio superior a 10 % para a conversão de glicose e produção de manose, frutose e HMF. A falta de ajuste indica que há necessidade de um melhor conjunto de constantes de velocidades iniciais para o modelo ou alterar a malha reacional proposta.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuidade do presente trabalho as seguintes atividades:

- Realizar a análise das características dos sítios ácido de Lewis/ácido de Brønsted dos catalisadores antes e depois dos testes catalíticos. Utilizando metodologia de adsorção de piridina na região de infravermelho para quantificar a presença e a variação das regiões com acidez de Lewis e acidez de Brønsted;
- Sugere-se realizar o estudo da cinética da reação de desidratação a partir dos intermediários (frutose e manose) e do HMF puros, para melhorar a robustez da malha reacional proposta neste trabalho;
- E finalmente, otimizar as condições experimentais para a obtenção do HMF tendo como matéria-prima de partida uma fonte de biomassa.

8. REFERÊNCIAS

ANGYAL, Stephen J. The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Transformation and Related Reactions. English. In: STÜTZ, Arnold E. (ed.). *Glycoscience*. Berlin: **Springer**, vol. 215, p. 1–14. 2001.

ALVES, Adilson Rangel; DOS REIS COUTINHO, Aparecido. The evolution of the niobium production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106-112, 1 jan 2015.

ATANDA, L.; KONAROVA, M.; MA, Q.; MUKUNDAN, S.; SHROTRI, A.; BELTRAMINI, J. High yield conversion of cellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural and a study of the reaction kinetics of cellulose to HMF conversion in a biphasic system. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 16, p. 6257–6266, 2016.

AYLAK, A. R.; AKMAZ, S.; KOC, S. N. An efficient heterogeneous CrOx–Y zeolite catalyst for glucose to HMF conversion in ionic liquids. **Particulate Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 490–493, 2017.

BATAMACK, P.; VINCENT, R.; FRAISSARD, J. Niobium oxide acidity studied by proton broad-line NMR at 4 K and MAS NMR at room temperature. **Catalysis Letters**, v. 36, p. 81–86, 1996.

BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 5, p. 1979–1985, 2009.

BORGES, E. **Problemas diretos e inversos em dinâmica molecular, espectroscopia vibracional, cinética química e espalhamento quântico**. 2008. 146 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/browse?type=author&value=Emilio+Borges>>.

BOZELL, J. J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D. C.; WANG, Y.; NEUENSCWANDER, G. G.; FITZPATRICK, S. W.; BILSKI, R. J.; JARNEFELD, J. L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, n. 3–4, p. 227–239, 2000.

CAI, C. M.; NAGANE, N.; KUMAR, R.; WYMAN, C. E. Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy. *Green Chemistry*, v. 16, n. 8, p. 3819–3829, 2014.

CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; MARIA, A.; GALLETTI, R.; SBRANA, G.; ARMAROLI, T.; BUSCA, G. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 183, n. 2, p. 295–302, 1999.

CARVALHO G. L., E. DE. **AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DE FRUTOSE CATALISADA POR COMPOSTOS DE NIÓBIO**. 2016. 103 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 2016. Disponível em: <<https://www3.dti.ufv.br/bbt/ficha/cadastrarficha/v>>.

CATRINCK, M. N.; RIBEIRO, E. S.; MONTEIRO, R. S.; RIBAS, R. M.; BARBOSA, M. H. P.; TEÓFILO, R. F. Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using a mixture of niobic acid and niobium phosphate as a solid acid catalyst. *Fuel*, v. 210, p. 67–74, 2017.

CHANG, C.; MA, X.; CEN, P. Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature*. *Chinese J. Chem. Eng*, v. 14, n. 5, p. 708–712, 2006.

CHANG, C.; MA, X.; CEN, P. Kinetic Studies on Wheat Straw Hydrolysis to Levulinic Acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 5, p. 835–839, 2009.

CHAREONLIMKUN, A.; CHAMPREDA, V.; SHOTIPRUK, A.; LAOSIRIPOJANA, N. Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2873–2880, 2010.

CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 342–350, 2007.

CHIDAMBARAM, M.; BELL, A. T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1253–1262, 2010.

CHORKENDORFF I.; Niemantsverdriet J.W.; Thomas J.M.; Thomas W.J; Cornils B.; Herrmann W.A; Schlögl R.; Wong C.H; Wijngaarden R.I; Westerterp K.R; Kronberg A. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. 2 Ed. Wiley-VCH, organizador. Weinheim, Germany; 2003.

CHOUDHARY, V.; MUSHRIF, S. H.; HO, C.; ANDERKO, A.; NIKOLAKIS, V.; MARINKOVIC, N. S.; FRENKEL, A. I.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Insights into the interplay of lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 10, p. 3997–4006, 13 mar. 2013.

CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

DALLAS SWIFT, T.; NGUYEN, H.; ANDERKO, A.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Tandem Lewis/Brønsted homogeneous acid catalysis: conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous chromium(iii) chloride and hydrochloric acid solution. **Green Chemistry**, v. 17, n. 10, p. 4725–4735, 2015.

DAORATTANACHAI, P., KHEMTHONG, P., VRIYA-EMPIKUL, N., LAOSIRIPOJANA, N. and FAUNGNAWAKIJ, K., Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water. **Carbohyd. Res.**, 363, 58-61 (2012).

DE CLIPPEL, F. et al. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 24, p. 10089–10101, 2012.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2859–2868, 10 jan. 2011.

DE JONG, Ed et al. Bio-based chemicals value added products from biorefineries. **IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery**, v. 34, p.1-28, 2012.

DOUNGSRI, S.; RATTANAPHANEE, P.; WONGKOBLAP, A. Production of lactic acid from cellulose using solid catalyst. **MATEC Web of Conferences**, v. 268, p.1-5, 2019.

DUTTA, S.; DE, S.; ALAM, M. I.; ABU-OMAR, M. M.; SAHA, B. Direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass into chemicals and biofuel with metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 8–15, abr. 2012.

FEATHER, M. S.; HARRIS, J. F. Dehydration Reactions of Carbohydrates. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, v. 28, p. 161–224, 1973.

KOUPAIE, E. H.; DAHADHA, S.; BAZYAR LAKEH, A. A.; AZIZI, A.; ELBESHISHY, E. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 774–784, 2019.

HORVAT, J.; KLAID, B.; METELKO, B.; SUNJID', V. Mechanism of levulinic acid formation. **Tetrahedron Letters**, 1985.

HU, S.; ZHANG, Z.; SONG, J.; ZHOU, Y.; HAN, B. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1746–1749, 2009.

HUANG, Y. B.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1095–1111, 2013.

IRYANI, D. A., Kumagai, S., Nonaka, M., Sasaki, K., & Hirajima, T. Production of 5-hydroxymethyl furfural from sugarcane bagasse under hot compressed water. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 6, p. 441-447, 2013.

JI, Q.; YU, X.; YAGOUB, A. E. G. A.; LI, M.; FAKAYODE, O. A.; YAN, D.; ZHOU, C.; CHEN, L. Ultrasound-Ionic Liquid Pretreatment Enhanced Conversion of the Sugary Food Waste to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid/Solid Acid Catalyst System. **Catalysis Letters**, v. 150, n. 5, p. 1373–1388, 2020.

JIN, F.; ZHOU, Z.; ENOMOTO, H.; MORIYA, T.; HIGASHIJIMA, H. Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 2, p. 126–127, 2004.

KISHOR, N.; FUJIWARA, M.; ICHIKAWA, S.; KURAOKA, K. Synthesis of a Mesostructured Lamellar Niobium Phosphate. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 110, n. 1286, p. 890–893, 2002.

KUSTER, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. **Starch - Stärke**, v. 42, n. 8, p. 314–321, 1990.

LANZIANO, C. A. S. **AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MISTOS DE TITÂNIA – ZIRCÔNIA NA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE A FRUTOSE E AJUSTE DE PARÂMETROS DA CINÉTICA DE REAÇÃO**. 2014. 120 f. Universidade Estadual de Campinas, 2014.

LECOMTE, J. ; FINIELS, A. ; MOREAU, C. Kinetic Study of the Isomerization of Glucose into Fructose in the Presence of Anion-modified Hydrotalcites formed at room temperature for 30 min on DHT-4A2 calcined at 673 K, for 6 h under nitrogen flow. 2.2 Reaction procedure. **Starch - Stärke**, v. 54, n. 2, p. 75–79, 2002.

LI, Y.; FAN, H.; YU, X.; ZHANG, S.; LI, G. Hemicellulose in corn straw: Extracted from alkali solution and produced 5-hydroxymethyl furfural in HCOOH/HCOONa buffer solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 12, p. 1786–1792, 2016.

LOURVANIJ, K.; RORRER, G. L. Reaction rates for the partial dehydration of glucose to organic acids in solid-acid, molecular-sieving catalyst powders. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 69, n. 1, p. 35–44, 1997.

MA, D.; LU, S.; LIU, X.; GUO, Y.; WANG, Y. Depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin to aromatic hydrocarbons with a Ru catalyst on a variety of Nb-based supports. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 4, p. 609–617, 2019.

MALLADI, K. T.; SOWLATI, T. Biomass logistics: A review of important features, optimization modeling and the new trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 587–599, 2018.

MARIANOU, A. A.; MICHAÏLOF, C. M.; PINEDA, A.; ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A. Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, p. 75–87, 2018.

MEDNICK, M. L. The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural. **J. A. Middendorp, Rec. trav. chim**, v. 19, n. 27, p. 36, 1962.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: **Chemistry and Sustainability**. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018.

MÖLLER, M.; SCHRÖDER, U. Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses. **RSC Advances**, v. 3, n. 44, p. 22253–22260, 2013.

MOREAU, C.; DURAND, R.; ROUX, A.; TICHIT, D. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 193, n. 1–2, p. 257–264, 2000.

MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; VAN DIEPEN, A. E. **Chemical process technology**. 2. ed. 2013.

MUTTAKIN, M.; MITRA, S.; THU, K.; ITO, K.; SAHA, B. B. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 795–805, 2018.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; N. KONDO, J.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅•nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 2011.

NEWTH, F. H. The Formation of Furan Compounds from Hexoses. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 6, p. 83–106, 1951.

NGUYEN, C. V.; LEWIS, D.; CHEN, W. H.; HUANG, H. W.; ALOTHMAN, Z. A.; YAMAUCHI, Y.; WU, K. C.-W. Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass. **Catalysis Today**, v. 278, n. 2, p. 344–349, 2016.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

OHARA, M.; TAKAGAKI, A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, n. 1–2, p. 149–155, 2010.

OKAZAKI SUSUMU; KURIMATA MASAO; IIZUKA TOKIO; TANABE KOZO. The Effect of Phosphoric Acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, n. 1, p. 37–41, 1987.

ORDOMSKY, V. V.; SUSHKEVICH, V. L.; SCHOUTEN, J. C.; VAN DER SCHAAF, J.; NIJHUIS, T. A. Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 37–46, 2013.

PADILLA ABRAHAM J. NIOBIUM (COLUMBIUM) **Data in metric tons of niobium content unless otherwise noted.**, 2019.

PATIL, S. K. R.; HELTZEL, J.; LUND, C. R. F. **Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose, and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde.**, . p. 5281–5293, 2012

PHOLJAROEN, B.; LI, N.; WANG, Z.; WANG, A.; ZHANG, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826–832, 2013.

PILATH, H. M.; NIMLOS, M. R.; MITTAL, A.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Glucose reversion reaction kinetics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 6131–6140, 2010.

POPA, V.; VOLF, I. **Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value.** Amsterdã: John Fedor, 2018.

PORTILLO PEREZ, G.; MUKHERJEE, A.; DUMONT, M. J. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1–34, 2019.

QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH, R. L. Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating. **Green Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 799–805, 2008.

QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH, R. L. Fast transformation of glucose and di-/polysaccharides into 5-hydroxymethylfurfural by microwave heating in an ionic liquid/catalyst system. **ChemSusChem**, v. 3, n. 9, p. 1071–1077, 2010.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, n. July, p. 150–159, 2016.

REBOREDO, J. C.; RIVERA-CASTRO, M. A.; UGOLINI, A. Wavelet-based test of co-movement and causality between oil and renewable energy stock prices. **Energy Economics**, v. 61, p. 241–252, 2017.

RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 6, p. 610–626, 2009.

ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Activation of carbonyl-containing molecules with solid lewis acids in aqueous media. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 11, p. 1566–1580, 2011.

RANOUX, A.; DJANASHVILI, K.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U. 5-hydroxymethylfurfural synthesis from hexoses is autocatalytic. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 760–763, 2013.

SÁNCHEZ, J.; CURT, M. D.; ROBERT, N.; FERNÁNDEZ, J. **The Role of Bioenergy in the Bioeconomy**. Ispra: Academic Press, 2019.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014.

SHEN, J.; WYMAN, C. E. Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: Data and kinetic model to maximize yields. **AIChE Journal**, v. 58, n. 1, p. 236–246, 2012.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

STÅHLBERG, T.; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ, S.; FRISTRUP, P.; RIISAGER, A. Metal-free dehydration of glucose to 5-(Hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 5, p. 1456–1464, 2011.

STÅHLBERG, T.; SØRENSEN, M. G.; RIISAGER, A. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts. **Green Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 321–325, 2010.

SUMERSKII, I. V.; KRUTOV, S. M.; ZARUBIN, M. Y. Humin-Like substances formed under the conditions of industrial hydrolysis of wood. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 2, p. 320–327, 2010.

SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1–2, p. 183–193, 2007.

SWIFT, T. D.; BAGIA, C.; CHOUDHARY, V.; PEKLARIS, G.; NIKOLAKIS, V.; VLACHOS, D. G. Kinetics of homogeneous Brønsted acid catalyzed fructose dehydration and 5-hydroxymethyl furfural rehydration: A combined experimental and computational study. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 1, p. 259–267, 2014.

TAN-SOETEDJO, J. N. M.; VAN DE BOVENKAMP, H. H.; ABDILLA, R. M.; RASRENDRA, C. B.; VAN GINKEL, J.; HEERES, H. J. Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 13228–13239, 2017.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 65–77, 2003.

TANG, X.; WEI, J.; DING, N.; SUN, Y.; ZENG, X.; HU, L.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L. Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 287–296, 2017.

TARABANKO, V. E.; CHERNYAK, M. Y.; NEPOMNYASHCHIY, I. V.; SMIRNOVA, M. A. High Temperature 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis in a Flow Reactor. **Chem Sustain Dev**, v. 14, p. 49–53, 2006.

TEONG, S. P.; YI, G.; ZHANG, Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: Past, present and future. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2015–2026, 2014.

TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

VAN PUTTEN, R.-J.; DE VRIES, J. G.; VAN DER WAAL, J. C.; DE JONG, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J. Hydroxymethylfurfural, **A Versatile Platform Chemical Made from**. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.

VAN ZANDVOORT, I.; WANG, Y.; RASRENDRA, C. B.; VAN ECK, E. R. H.; BRUIJNINCX, P. C. A.; HEERES, H. J.; WECKHUYSEN, B. M. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1745–1758, 2013.

VILLANUEVA, N. I.; MARZIALETTI, T. G. Mechanism and kinetic parameters of glucose and fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid phosphate catalysts in water. **Catalysis Today**, v. 302, p. 100–107, 2018.

WAGHRAY, A.; KO, E. I. One-step synthesis and characterization of niobia-phosphate aerogels. **Catalysis Today**, v. 28, p. 41–47, 1996.

WANG, J.; LIU, X.; JIA, Z.; SUN, L.; ZHU, J. Highly crystalline polyesters synthesized from furandicarboxylic acid (FDCA): Potential bio-based engineering plastic. **European Polymer Journal**, v. 109, p. 379–390, 2018.

WATANABE, M.; AIZAWA, Y.; IIDA, T.; AIDA, T. M.; LEVY, C.; SUE, K.; INOMATA, H. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 12, p. 1925–1930, 5 set. 2005.

WATTANAPAPHAWONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; YAMAGUCHI, A. Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts. **RSC Advances**, v. 7, n. 30, p. 18561–18568, 2017.

WEI, Z.; LI, Y.; THUSHARA, D.; LIU, Y.; REN, Q. Novel dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by Ir and Au chlorides in ionic liquids. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 363–370, 2011.

WEINGARTEN, R.; CHO, J.; XING, R.; CONNER, W. C.; HUBER, G. W. Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1280–1290, 2012.

WEIQI, W.; SHUBIN, W. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 389–398, 2017.

WU, H.; HUANG, T.; CAO, F.; ZOU, Q.; WEI, P.; OUYANG, P. Co-production of HMF and gluconic acid from sucrose by chemo-enzymatic method. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 228–234, 2017.

WU, Q.; YAN, Y.; ZHANG, Q.; LU, J.; YANG, Z.; ZHANG, Y.; TANG, Y. Catalytic dehydration of carbohydrates on in situ exfoliatable layered niobic acid in an aqueous system under microwave irradiation. **ChemSusChem**, v. 6, n. 5, p. 820–825, 2013.

YAMAGUCHI, S.; MOTOKURA, K.; TANAKA, K.; IMAMURA, S. Catalytic processes for utilizing carbohydrates derived from algal biomass. **Catalysts**, v. 7, n. 5, p. 163, 2017.

YAN, H.; YANG, Y.; TONG, D.; XIANG, X.; HU, C. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1558–1563, 2009.

YANG, Y.; HU, C. wei; ABU-OMAR, M. M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalyst in a biphasic solvent system. **Green Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 509–513, 2012.

YEMİŞ, O.; MAZZA, G. Optimization of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production from wheat straw by a microwave-assisted process. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 215–223, 2012.

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; YIP, A. C. K.; CHEN, S. S.; OK, Y. S.; POON, C. S. Valorization of food waste into hydroxymethylfurfural: Dual role of metal ions in successive conversion steps. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 338–347, 2016.

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; YIP, A. C. K.; CHEN, S. S.; OK, Y. S.; POON, C. S. Valorization of starchy, cellulosic, and sugary food waste into hydroxymethylfurfural by one-pot catalysis. **Chemosphere**, v. 184, p. 1099–1107, 2017.

ZHANG, Y.; WANG, J.; LI, X.; LIU, X.; XIA, Y.; HU, B.; LU, G.; WANG, Y. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301–307, 2015.

ZHANG, Z.; WANG, Q.; XIE, H.; LIU, W.; ZHAO, Z. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by germanium(IV) chloride in ionic liquids. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 131–138, 2011.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1111–1114, 2010.

ZHOU, C.; ZHAO, J.; YAGOUB, A. E. G. A.; MA, H.; YU, X.; HU, J.; BAO, X.; LIU, S. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 2, p. 477–487, 2017.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts-the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47–64, 2003.