

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
FABIANA DOS SANTOS LIMA

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE AÇÚCARES

São Bernardo do Campo

2016

FABIANA DOS SANTOS LIMA

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE AÇÚCARES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2016

Lima, Fabiana dos Santos.
Oxidação catalítica de açúcares / Fabiana dos Santos Lima. São
Bernardo do Campo, 2016.
124 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. Oxidação catalítica. 2. Ácido glicônico. 3. Catalisador Pd-Pt-Bi/C..
I. Poço, João Guilherme Rocha, orient. II. Título.

Aluno: Fabiana dos Santos Lima

Matrícula: 414103-2

Título do Trabalho: Oxidação catalítica de açúcares

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Data da realização da defesa: 18/02/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço	Ass.: _____
Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres	Ass.: _____
Prof. Dr. Silas Derenzo	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Dedico este trabalho a Deus, minha família e a todos os professores que fizeram parte do meu crescimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Deus por ter me concedido direção e capacidade, me dando forças para estudar e trabalhar cada vez melhor.

Aos meus pais, Francisco Bras de Lima e Maria das Neves S. Lima, que sempre estiveram ao meu lado e por terem me proporcionado as melhores condições possíveis para que eu pudesse estudar.

Ao meu noivo Robson Gindro, pela motivação e compreensão, sobretudo, na minha ausência durante a elaboração deste trabalho.

Ao Professor João Guilherme Rocha Poço, meu orientador, pela inspiração, confiança e partilha de seus conhecimentos, que, pacientemente e sem medida, me concedeu e que levarei para a vida.

A todos os professores da FEI pelos ensinamentos e experiências compartilhados, em especial, as Professoras, Andréia de Araujo Morandim Giannetti e Adriana Célia Lucarini pelos aconselhamentos e auxílio prestado na parte de cromatografia e espectrofotometria respectivamente.

A esta instituição, por ter providenciado equipamentos, materiais e instalações necessários para este estudo, especialmente, ao professor Rodrigo Condotta por ter contribuído com a montagem do equipamento.

A empresa Evonik® Industries Inorganic Material Reseach and Technology Catalysts, por ter fornecido o catalisador utilizado neste trabalho.

Ao meu amigo e professor da graduação, Maurício Marques Pinto da Silva, por ter acreditado em mim, me orientando e incentivando na continuidade dos meus estudos.

Aos meus amigos, desde a iniciação científica na graduação, Karinne E. Prado e Diego O. Rogério pelo ânimo e pela ajuda no que fosse necessário.

Aos meus amigos da FEI, especialmente a Juliana Tacacima e Luiz Fernando Machado Labate pela disposição em me ajudar nos experimentos de laboratório.

A todos funcionários do Laboratório de Química, em especial, Carina da Silva Castro, Paulo Henrique dos Santos e Mário Feola Junior, que sempre foram muito prestativos e companheiros.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

A glicose tem atraído muita atenção como biomassa renovável para a síntese de produtos orgânicos, seja por meio de processos químicos ou biotecnológicos. Dentre os produtos industriais que podem ser obtidos a partir da glicose pode-se citar o ácido glicônico que devido a sua baixa toxicidade é utilizado na fabricação de bebidas e para realçar o sabor em alguns alimentos. O gliconato de sódio, é o principal derivado comercializado, o sal de sódio do ácido glicônico é formado pelo excesso de soda que foi adicionado ao meio reacional, para manter o pH alcalino durante a sua produção, tendo as mesmas aplicações citadas para o ácido glicônico. Neste trabalho, a glicose e a mistura de glicose e frutose foram submetidas à oxidação catalítica com ar utilizando o catalisador Pd-Pt-Bi/C comercial. Foram variados o pH e a temperatura com o intuito de avaliar as melhores condições para a formação do ácido glicônico/gliconato. O consumo de hidróxido de sódio foi monitorado durante os ensaios e a conversão da glicose foi determinada por estequiometria e por espectrofotometria e o conteúdo de ácido glicônico/gliconato foi determinado por cromatografia (HPLC). Observou-se que o pH de reação ótimo se situa em torno de 9,5 e a temperatura ótima por volta de 55 °C, e ainda que a frutose tem efeito benéfico na seletividade da reação.

Palavras-chave: Oxidação catalítica. Ácido glicônico. Catalisador Pd-Pt-Bi/C.

ABSTRACT

Glucose has attracted much attention as a renewable biomass for the synthesis of organic products, whether through chemical or biotechnological processes. Among the industrial materials that can be obtained from glucose, it can be mentioned gluconic acid that due to its low toxicity is used in the production of beverages and enhance the flavor in some foods. Sodium gluconate that is sodium salt of gluconic acid is the main derivative marketed. It is formed by the excess of soda that was added to the reaction medium to maintain an alkaline pH during production, having the same applications cited to gluconic acid. In this study, glucose as well as a mixture of glucose and fructose were subjected to a catalytic oxidation with air using Pd-Pt-Bi/C commercial catalyst. The pH and temperature were varied in order to understand the best conditions for conversion of glucose into gluconic acid/gluconate salt. The consumption of sodium hydroxide solution was monitored during the test and the conversion of glucose was determined by stoichiometric relations and by spectrophotometry. The content of of gluconic acid/gluconate was determined by means of HPLC chromatography. It has been found that fructose has a beneficial effect on the selectivity of the reaction and that the best conditions were found at pH 9,5 and temperature 55 °C.

Key-words: Catalytic oxidation. Gluconic acid. Pd-Pt-Bi/C catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Apresentação de alguns dos principais açúcares	19
Figura 2 - Exemplos de produtos químicos derivados da sacarose	20
Figura 3 - Exemplos de produtos químicos derivados do amido e da D-glicose	21
Figura 4 - Características gerais da solução saturada de ácido glicônico.....	23
Figura 5 - Aplicações do ácido glicônico e seus derivados.....	24
Figura 6 - Mecanismo de reação de oxidação da glicose em catalisador de paládio promovido por bismuto.....	26
Figura 7 - Mecanismos sugeridos de adsorção do complexo molecular Bi-glicose: Bi-glicose (○), Pd (●).....	27
Figura 8 - Esquemas sugeridos para o complexo molecular Bi-glicose produzido na superfície do catalisador bimetálico: Pd (●), Bi (○).....	28
Figura 9 - Sugestão de mecanismo de reação simplificado para a oxidação catalítica da glicose	29
Figura 10 - Oxidação da glicose produzindo ácido glicônico utilizando catalisador de Pt/C, Pd/C, Pd-Bi e Au/C	29
Figura 11 - Principais produtos formados durante a oxidação de D - glicose com catalisador Pt/C.....	31
Figura 12 - Esquema da conversão catalítica da D-glicose em ácido láctico e ácido glicônico	32
Figura 13 - Representação do processo de HPLC	34
Figura 14 - Esquema óptico dos componentes básicos do espectrofotômetro	36
Figura 15 - Catalisador Pd-Pt-Bi/C utilizado nos experimentos de oxidação	38
Figura 16 - Descrição dos açúcares utilizados.....	39
Figura 17 - Descrição das soluções de açúcares utilizados	39
Figura 18 - Descrição do gliconato de sódio	40
Figura 19 - Reagente de trabalho (LABTEST Glicose Liquiform).....	40
Figura 20 - Sistema reacional para ensaios de oxidação	41
Figura 21 - Detalhes do Reator de vidro (parte externa).....	42
Figura 22 - Detalhes da parte interna do reator de vidro	43
Figura 23 - Aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).	44
Figura 24 - Aparelho de espectrofotômetro Quimis® Modelo C798U.....	44
Figura 25 - Medidor de Oxigênio Dissolvido Quimis Q758P.....	45

Figura 26 - Difratômetro XRD-7000 fabricante Shimadzu®	46
Figura 27 - Difratômetro XRD-7000 fabricante Shimadzu® (parte interna).....	46
Figura 28 - Analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Gemini VII.....	47
Figura 29 - Condições de pH e temperatura avaliadas	48
Figura 30 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica Glicose (pH 9,5).....	49
Figura 31 - Cromatograma de uma solução de glicose 50 g/L.....	51
Figura 32 - Cromatograma de uma solução de gliconato de sódio 60 g/L.....	51
Figura 33 - Estratégias utilizadas para a caracterização dos produtos.	52
Figura 34 - Reação de oxidação da Glicose	52
Figura 35 - Reação de formação da antipirilquinona vermelha.....	53
Figura 36 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 8,5)	58
Figura 37 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 9,5)	59
Figura 38 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 10,5) ..	59
Figura 39 - Superfície de resposta para rendimento (Y_{AG}) em função do pH e temperatura ...	62
Figura 40 - Curvas de contorno para o rendimento (Y_{AG}) em função do pH e temperatura	63
Figura 41 - Superfície de resposta para a produtividade (P_{AG}) em função do pH e temperatura	63
Figura 42 - Curvas de contorno para a produtividade (P_{AG}) em função do pH e temperatura .	64
Figura 43 - Concentrações dos reagentes e condições dos ensaios	65
Figura 44 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 8,5).....	66
Figura 45 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 8,5).....	66
Figura 46 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 9,5; 55 °C)	67
Figura 47 - Cromatograma experimento GF2	68
Figura 48 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo nos experimentos G5 e GF6.....	70
Figura 49 - Rendimento, produtividade e seletividade da glicose a ácido glicônico (Exp.G5 e GF6).....	71
Figura 50 - Cromatograma de uma solução de gliconato de sódio 120 g/L.....	72
Figura 51 - Difratograma de raios-x do catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C novo.....	72
Figura 52 - Gráfico de paridade entre X_E X X_C	75
Figura 53 - Gráfico de calibração do gliconato de sódio:	88

Figura 54 - Gráfico de calibração da frutose	88
Figura 55 - Gráfico de curva de calibração da glicose:	90
Figura 56 - Curva de calibração média da glicose	91
Figura 57 - Diagrama de causa e efeito para as estimativas das incertezas.....	94
Figura 58 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de oxidação catalítica	102
Figura 59 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de cromatografia (HPLC).....	102
Figura 60 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de espectrofotometria	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Medida da quantidade de oxigênio dissolvido	57
Tabela 2 - Concentração de ácido glicônico (C_{AG}) e da glicose ($C_{glic (F)}$) obtido nos ensaios de oxidação catalítica	60
Tabela 3 - Conversão da glicose em ácidos, produtividade, rendimento da glicose a ácido glicônico.	61
Tabela 4 - Concentração de frutose obtida nos experimentos conduzidos em pH 10,5	64
Tabela 5 - Concentração de ácido glicônico (C_{AG}), glicose ($C_{glic (F)}$) e frutose ($C_{frut (F)}$) obtido nos ensaios de oxidação catalítica	68
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose e frutose.	69
Tabela 7 - Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros do catalisador 4 % Pd + 1 % Pt + 5 % Bi sobre carvão ativado.	73
Tabela 8 - Área dos picos de gliconato de sódio em relação a sua concentração.	87
Tabela 9 - Área dos picos da frutose em relação a sua concentração.	88
Tabela 10 - Absorvância da glicose em relação a sua concentração.	90
Tabela 11 - Dados utilizados para a elaboração da curva de calibração média da glicose, na qual, A, B e C representam as triplicatas das absorvâncias dos padrões.	91
Tabela 12 - Dado da curva de calibração da análise de espectrofotometria:	98
Tabela 13 - Resultados obtidos com suas respectivas incertezas absoluta	105
Tabela 14 - Resultados obtidos com suas respectivas incertezas absolutas.	106
Tabela 15 - Dados dos experimentos G1, G2 e G3	109
Tabela 16 - Dados dos experimentos G4, G5 e G6	110
Tabela 17 - Dados dos experimentos G7, G8 e G9	111
Tabela 18 - Dados dos experimentos GF1, GF2 e GF3	111
Tabela 19 - Dados dos experimentos GF4, GF5 e GF6	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CARBOIDRATOS	18
2.2	SÍNTESE DE PRODUTOS ORGÂNICOS A PARTIR DE SACARÍDEOS.	20
2.3	ÁCIDO GLICÔNICO E GLICONATOS.....	22
2.4	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS.....	24
2.4.1	Catalisadores	24
2.4.2	Processos de oxidação catalítica de açúcares	26
2.4.3	Considerações finais sobre a oxidação catalítica da glicose	33
2.5	APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA NA ANÁLISE DE SACARÍDEOS	33
2.6	APLICAÇÕES DA ESPECTROFOTOMETRIA PARA A ANÁLISE DE SACARÍDEOS	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	38
3.1.1	Catalisador	38
3.1.2	Açúcares	39
3.1.3	Tampões	40
3.1.4	Gliconato de sódio	40
3.1.5	Reagente de trabalho para ensaio de espectrofotometria	40
3.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	41
3.2.1	Sistema reacional	41
3.2.2	Reator	42
3.2.3	Cromatógrafo	43
3.2.4	Espectrofotômetro	44
3.2.5	Medidor de oxigênio	45
3.2.6	Difratômetro	45
3.2.7	Analizador de área superficial e porosidade	47
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.3.1	Procedimento experimental para a oxidação catalítica de sacarídeos	48
3.3.2	Caracterização dos produtos obtidos na oxidação catalítica dos açúcares	50
3.3.2.1	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)</i>	50

3.3.2.2	<i>Medida da quantidade de glicose por espectrofotometria</i>	52
3.3.3	Medida da quantidade de oxigênio dissolvido	54
3.3.4	Caracterização do catalisador por Difração de raios-X	54
3.3.5	Caracterização do catalisador por BET e BJH	54
3.3.6	Cálculos	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	MEDIDA DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO	57
4.2	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICOSE PURA	58
4.2.1	Estimativa da conversão da glicose (X_{AGe}) com base no consumo de NaOH	58
4.2.2	Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose pura	60
4.3	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICOSE E FRUTOSE	65
4.3.1	Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose e frutose	65
4.4	OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICONATO DE SÓDIO	71
4.5	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	72
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR BET E BJH	73
4.7	MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO E ANÁLISE PRELIMINAR DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO	73
4.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA	76
5	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A - Curvas de Calibração da Análise de Cromatografia (HPLC)	86
	APÊNDICE B - Curvas de Calibração da Análise de Espectrofotometria	89
	APÊNDICE C - Determinação das Incertezas	89
	APÊNDICE D - Dados dos Experimentos de Oxidação Catalítica	102
	ANEXO A - Glicose Liquiform: Instruções de Uso	109
	ANEXO B - Laudo de Análise da Superfície do Catalisador por BET e BJH	119

1 INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento da química para atender requisitos cada vez mais exigentes da legislação ambiental tem impulsionado a busca por matérias-primas obtidas de fontes renováveis e por processos menos ofensivos à natureza.

Estima-se que, em 2020, o mercado brasileiro de produtos químicos produzidos a partir de biomassas poderá representar até 10 % da indústria química local, necessitando, para isto, de investimentos de cerca de 20 bilhões de dólares. Na cadeia de carboidratos, o Brasil é responsável por 30 % da produção mundial de cana-de-açúcar e milho e por 40 % da produção mundial de dois dos principais resíduos agroindustriais: o bagaço e a palha de cana (BNDES, 2014).

Os sacarídeos além de abundantes, versáteis e de baixo custo, não possuem seu uso limitado somente como adoçante, encontrando aplicações como matéria-prima na produção de ácidos orgânicos, os quais, representam o terceiro maior mercado global depois de antibióticos e aminoácidos devido à versatilidade de aplicações (RAMACHANDRAN, 2006).

Dentre esses ácidos sacarínicos, destaca-se o ácido glicônico, produzido a partir da oxidação da D-glicose. O ácido glicônico é considerado seguro pela Food and Drug Administration (FDA), órgão regulamentador americano para alimentos e insumos farmacêuticos, sendo aplicado na indústria alimentícia como acidulante. Os seus sais derivados, gliconatos, possuem ampla aplicação industrial, não só na área alimentícia, mas também na área têxtil, farmacêutica e de cimento (WONG; WONH; CHEN, 2008).

O ácido glicônico pode ser produzido por processos químicos, biotecnológicos, eletroquímicos e catalíticos, sendo o processo bioquímico o mais utilizado (BIELLA et al., 2002). Problemas relacionados com a manipulação, seletividade e a eliminação de águas residuais tem impulsionado o desenvolvimento contínuo de novos processos.

A obtenção do ácido glicônico via catalítica vem sendo reportado na literatura como um processo promissor, por ser um método de alta seletividade e rendimento, em condições amenas de temperatura e pH. Além disso, a perda de atividade catalítica é mínima, permitindo que o catalisador seja utilizado muitas vezes sem a etapa de reativação (HUSTEDE; HABERSTROH; SCHINZIG, 1989; DE WIT. et al., 1978, 1981).

Neste contexto, o objetivo desse trabalho é desenvolver uma metodologia que permita a avaliação dos principais parâmetros operacionais que influenciam na produção de ácido

glicônico por via catalítica, que são o pH e a temperatura. Cumpre ressaltar que o pH da reação tende a diminuir a medida em que ocorre a formação do ácido glicônico.

Outro assunto estudado foi a oxidação catalítica da glicose e da mistura entre glicose e frutose, visando apresentar alternativas de matéria-prima de menor custo em comparação com a glicose pura.

Este estudo se justifica pelo possível interesse econômico da indústria, principalmente de alimentos, no desenvolvimento de processos com a sacarose. A reação da inversão da sacarose, amplamente aplicada na indústria, consiste basicamente na hidrólise do dissacarídeo sacarose produzindo uma mistura dos monossacarídeos glicose e frutose, estes açúcares poderiam ser utilizados na produção de produtos químicos de maior valor agregado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi realizada uma abordagem teórica sobre as definições e aplicações dos açúcares, as metodologias de oxidação catalítica e determinação de seus produtos apontados pela literatura.

2.1 CARBOIDRATOS

O estudo dos carboidratos foi importante para a química orgânica desde o final do século 19, com as descobertas pioneiras de Emil Fischer que lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1901 (LICHTENTHALER; 2002). Atualmente têm atraído muita atenção como biomassa renovável devido a sua natureza polifuncional que os torna adequados para transformação em produtos biodegradáveis.

Historicamente os carboidratos eram considerados como hidratos de carbono, designação proveniente da fórmula geral $C_n(H_2O)_m$ apresentada pela maioria dessas moléculas. Com os avanços nos estudos estruturais, essas substâncias passaram a não ser consideradas hidratos, porque não continham moléculas de água intactas, mas o termo carboidrato já havia sido estabelecido (CAREY, 1992).

Segundo Bruice (2006) os termos ‘carboidratos’, ‘açúcar’ e ‘sacarídeos’ podem ser frequentemente utilizados como sinônimos, pois, o termo ‘sacarídeo’ designa “açúcar” em várias línguas antigas (sarkara em sânscrito, sakcharon em grego e saccharum em latim). Hoje os carboidratos são denominados como poli-hidroxi aldeídos como a D-glicose, ou poli-hidroxicetonas como a D-frutose e outras substâncias como a sacarose, que podem ser hidrolisadas a poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxicetonas (MURRY, 2007).

Vale salientar que o termo glicose proveniente da palavra grega "glycos" que significa "doce", em português, o "y" grego tornou-se "i", por isso, deve-se usar "glicose" e a raiz "glico" para todos os nomes derivados. A definição do termo genérico "carboidrato" inclui monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, além de substâncias derivadas por redução da carboxila, por oxidação de um ou mais grupos hidroxila ou substituição desses grupos por átomos de hidrogênio, grupos amino, tiol ou outros heteroátomos (ALENCASTRO; BRACHT, 2011).

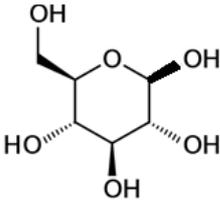
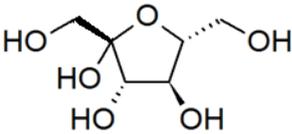
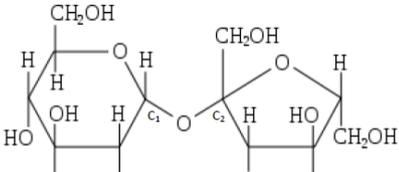
Os carboidratos são compostos orgânicos sintetizados nos vegetais verdes pela fotossíntese (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). São classificados em monossacarídeos,

dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, de acordo com o número de unidades de açúcar em suas moléculas.

Os monossacarídeos não podem ser transformados em carboidratos menores, por hidrólise, como exemplo a glicose, a frutose, a galactose e a manose. Os carboidratos que podem sofrer hidrólise para produzir somente duas moléculas de um monossacarídeo são chamados dissacarídeos tais como a sacarose, maltose e celobiose. Quando de duas a dez moléculas de monossacarídeo são agrupadas, elas se identificam como oligossacarídeos e os agrupamentos de moléculas de monossacarídeos em número maior que dez formam os polissacarídeos como a celulose, o amido e a hemicelulose (BICUDO, 2012).

Na Figura 1 apresentam-se resumidamente alguns dos principais açúcares utilizados industrialmente:

Figura 1 - Apresentação de alguns dos principais açúcares

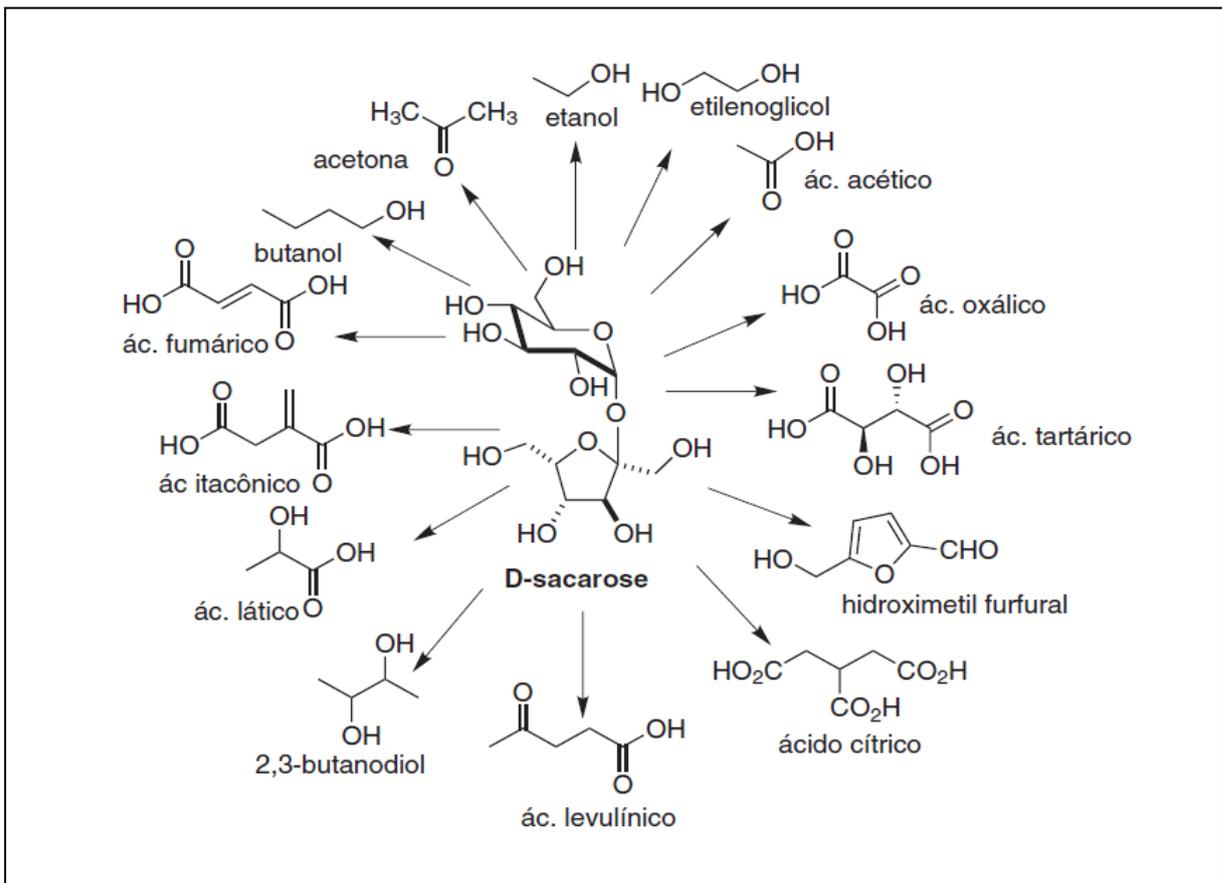
Açúcar	Estrutura química	Descrição
Glicose		É um cristal sólido de sabor adocicado, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, encontrado na natureza na forma livre ou combinada.
Frutose		Conhecida como açúcar das frutas, é um monossacarídeo ($C_6H_{12}O_6$), com os carbonos dispostos em anel.
Sacarose		É um dissacarídeo formado pela união de uma molécula de glicose e uma de frutose através de uma ligação glicosídica, encontra-se em abundância na cana-de-açúcar, frutas e beterraba.

Fonte: autora "adaptado de" Pereira, 2012

2.2 SÍNTESE DE PRODUTOS ORGÂNICOS A PARTIR DE SACARÍDEOS.

A sacarose e a glicose são os principais carboidratos para a síntese de produtos orgânicos, seja por transformação de sua estrutura ou por processos que envolvem modificações nas hidroxilas por meio de processos químicos ou biotecnológicos, conforme resumidas na Figura 2 (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009).

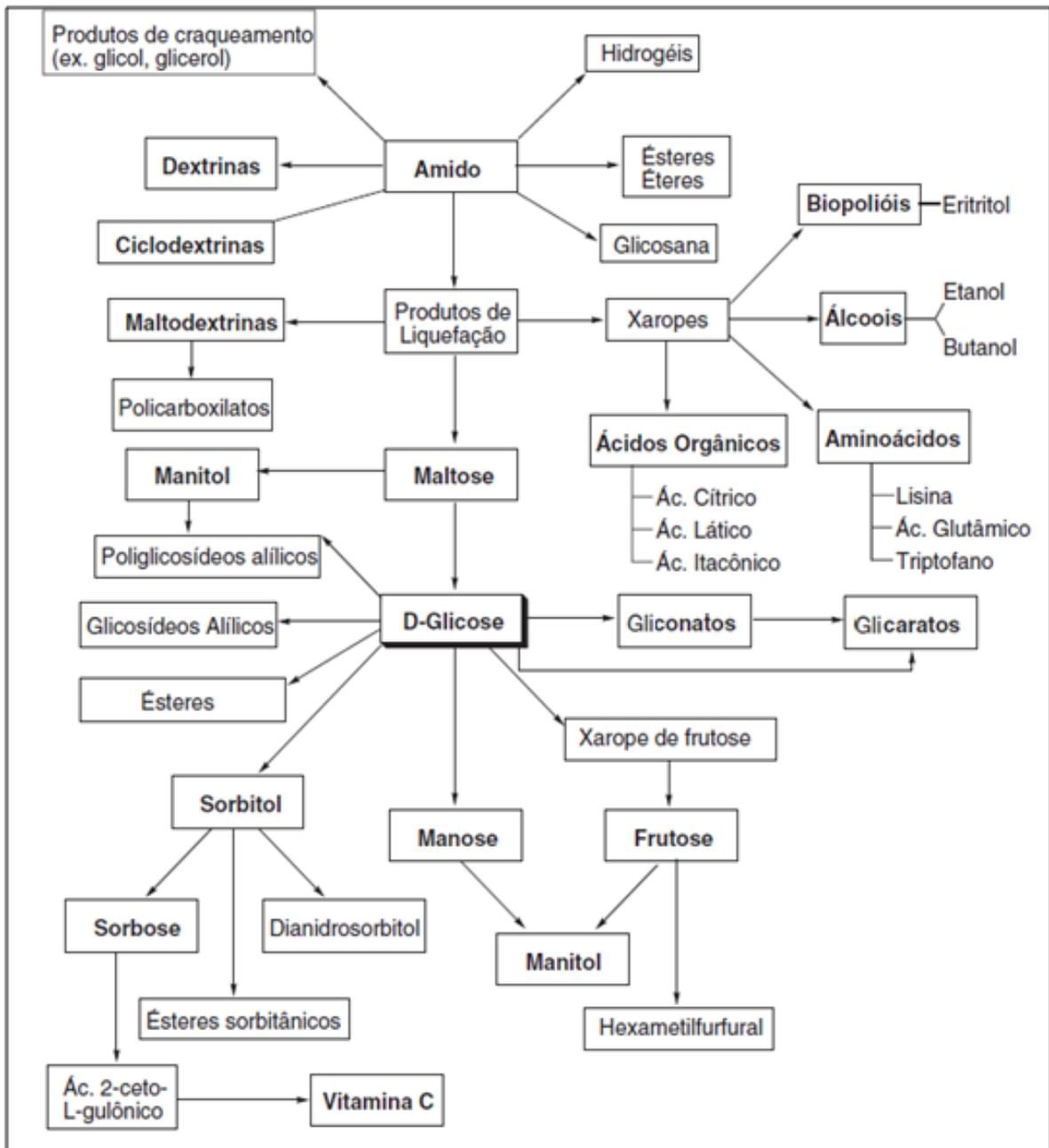
Figura 2 - Exemplos de produtos químicos derivados da sacarose



Fonte: Ferreira, Rocha e Silva, 2009

D-glicose é um dos carboidratos mais abundantes na natureza e, apesar de ser uma das unidades constituintes da sacarose, o amido é sua principal fonte de produção (REIS et al., 2011). Dentre os insumos industriais obtidos a partir da glicose podem ser citados, sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, glicerol, glicol, poliálcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, láctico e acético) e até mesmo a vitamina C (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009), conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Exemplos de produtos químicos derivados do amido e da D-glicose



Fonte: autora "adaptado de" Ferreira, Rocha e Silva, 2009

Apesar de serem abundantes na natureza, os carboidratos são muito pouco explorados como matéria-prima para a indústria química, devido a seguintes razões:

Os dissacarídeos, como sacarose e lactose são inadequados para muitas sínteses devido à sensibilidade da ligação glicosídica a ácidos.

Os monossacarídeos são multifuncionalizados, com grupamentos hidroxílicos de reatividades semelhantes ou idênticas, e possuem um número consideravelmente maior de centros quirais do que a requerida pela molécula-alvo. Além disso, precisariam ter grupamentos funcionais adequados, como olefinas ou carbonilas insaturadas, aos quais as metodologias modernas possam ser aplicadas diretamente (REIS et al., 2011, p. 252).

A oxidação química de sacarídeos como a xilose, glicose e lactose para a produção de ácidos sacarínicos (xilônico, glicônico e lactobiônico) tem sido explorada visando à utilização de biomassas vegetais lignocelulósicas e resíduos da indústria do leite (ABBADI et al., 1997). Dependendo do tipo de açúcar e do oxidante utilizado, como subprodutos da reação é possível obter o ácido fórmico, ácido glicólico, ácido oxálico e dióxido de carbono (JORDAN et al., 1991).

2.3 ÁCIDO GLICÔNICO E GLICONATOS

O ácido glicônico e seus derivados são produzidos em todo o mundo numa quantidade anual estimada em aproximadamente, 60.000 toneladas (MIRESCU et al., 2007; COMOTTI et al., 2006). O ácido glicônico pode ser produzido por processos químicos, biotecnológicos, eletroquímicos e catalíticos.

Processos biotecnológicos fermentativos utilizando *Aspergillus niger*, *Zymomonas mobilis* e *Gluconobacter suboxidans/oxidans* são os mais utilizados industrialmente (THIELECKE; AYTEMIR; PRÜSSE, 2007; LIU; CUI, 2007), por apresentar vantagens como, bom rendimento do processo, baixa quantidade de subprodutos formados, mas como desvantagem apresenta dificuldade na separação do produto do caldo de fermentação e queda na produtividade resultante da inibição provocada pelo ácido glicônico formado (LIU; CUI, 2007).

No processo enzimático a utilização da glicose oxidase, extraída de uma grande variedade de fungos, especialmente *Aspergillus niger* pode promover uma conversão de glicose em ácido glicônico por volta de 100 %. Por não ser necessário o tempo de crescimento do microorganismo, o tempo de reação é menor em comparação ao processo fermentativo (WONG; WONH; CHEN, 2008), porém, esse processo é muito influenciado pelo pH e pela quantidade de oxigênio dissolvido, sendo a baixa solubilidade do oxigênio no meio reacional um fator limitante do processo (LOPES, 2011).

A sacarose pode ser convertida por processos enzimáticos em ácido glicônico e xarope rico em frutose, através do uso simultâneo das enzimas: invertase, glicose oxidase e catalase. Neste processo, primeiramente a sacarose é hidrolisada a frutose e glicose pela enzima invertase; em seguida, a glicose é oxidada a β -D-glicolactona, a qual é hidrolisada a ácido glicônico pela enzima glicose oxidase. A enzima catalase decompõe o peróxido de

hidrogênio, subproduto formado na reação que é um inibidor da glicose oxidase (SILVA, 2010; MAFRA 2013).

O ácido glicônico por suas propriedades como pequena toxicidade, é capaz de formar complexos solúveis com íons metálicos divalentes e trivalentes em soluções aquosas, sendo também utilizado para prevenir a formação de precipitados indesejáveis na fabricação de bebidas e realçar o sabor em alguns alimentos (CARVALHO et al., 2005). A Figura 4 apresenta características gerais do ácido glicônico.

Figura 4 - Características gerais da solução saturada de ácido glicônico

Características gerais do ácido glicônico	
Natureza	Ácido orgânico não volátil, não corrosivo, levemente ácido, inodoro, atóxico, facilmente biodegradável.
Massa molar	196,16 g/mol
Fórmula química	$C_6H_{12}O_7$
Sinônimo	ácido 2,3,4,5,6- penta-hidroxi-hexanóico
pKa	3,7
Ponto de fusão (solução 50 %)	Abaixo de 12 °C
Ponto de ebulição (solução 50 %)	Acima de 100 °C
Massa específica	1,24 g.mL ⁻¹
Aparência	Transparente a marrom
Solubilidade	Solúvel em água

Fonte: Ramachandran et al., 2006

O gliconato de sódio, é o principal derivado comercializado, o sal de sódio do ácido glicônico é formado pelo excesso de soda que foi adicionado ao meio reacional, para manter o pH alcalino durante a sua produção, tendo as mesmas aplicações citadas para o ácido glicônico e correspondendo a 80 % da comercialização mundial (CARVALHO et al., 2005).

O ácido glicônico e o gliconato de sódio são considerados seguros pela Food and Drug Administration (FDA), órgão regulamentador americano para alimentos e insumos farmacêuticos para aplicação como aditivo alimentar (RAMACHANDRAN et al., 2006). A Figura 5 resume as principais aplicações do ácido glicônico e seus derivados.

Figura 5 - Aplicações do ácido glicônico e seus derivados.

Componentes	Aplicações
Ácido glicônico	Limpeza de latas de alumínio.
Glicona-Delta Lactona	Fermentos biológicos secos para uso em bolos e pão. Acidulante de ação lenta para o processamento de carne tais como salsichas. Coagulação da proteína de soja na fabricação de tofu. Fabricação de requeijão e para a melhoria da estabilidade ao calor do leite na indústria de laticínios.
Gliconato de sódio	Detergente de lavagem de garrafas e aditivo em cimento.
Gliconato de cálcio	Nutrição animal.
Gliconato de Ferro	Tratamento de anemia.

Fonte: Ramachandran et al., 2006

2.4 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS

Na presente seção foram revisados estudos referentes a catalisadores associados a oxidação de sacarídeos, bem como algumas metodologias utilizadas para a produção de ácido glicônico.

2.4.1 Catalisadores

Os catalisadores são divididos em duas grandes famílias: catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Catalisadores homogêneos são os que se dissolvem no solvente que contém o substrato insaturado. Os catalisadores heterogêneos são sólidos que estão suspensos no mesmo solvente com o substrato ou são tratados com substrato gasoso (BICUDO, 2012).

Propriedades dos catalisadores como resistência mecânica, atividade, seletividade, estabilidade e condutividade térmica são dependentes de seu método de preparação e de sua composição, especialmente da natureza do material poroso utilizado como suporte e do precursor do catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; ROMANENKO et al., 2007).

O processo catalítico ocorre em regiões específicas na superfície dos catalisadores, que são chamados de sítios ativos, logo, aumentando a exposição dos sítios ativos através do aumento da área superficial e da dispersão da fase ativa, ampliam-se as propriedades catalíticas do catalisador (CIOLA, 1981). Os catalisadores metálicos geralmente são preparados como nanopartículas, dispersas em superfícies de materiais de áreas superficiais

elevadas e estáveis, como por exemplo, em carvão ativado, alumina e sílica (FERREIRA; RANGEL, 2009). Conforme o método de preparação do catalisador e da composição do suporte, o componente ativo pode formar partículas dispersas sobre o suporte ou uma fase ativa mais complexa, na qual existem interações metal-suporte (GÓMES-POLO et al., 2007)

Geralmente os carvões ativados são usados como suporte de metais nobres (por exemplo, Pd/C), devido a sua estabilidade apresentada tanto em meio ácido como básico favorecendo à sua utilização em diversos tipos de reações orgânicas. Materiais de carbono utilizados como suporte de catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens, tais como baixo custo, facilidade de recuperar o metal ativo do catalisador, elevada área superficial, boas propriedades redutoras, e a possibilidade de modificar a distribuição do tamanho de poros. (FIDALGO et al., 2010; BESSON; GALLEZOT, 2003).

Os catalisadores Pd/C por apresentarem uma elevada área superficial e por serem quimicamente estáveis em ambientes agressivos, são aplicados em laboratórios de pesquisas e na indústria alimentícia, como por exemplo, na produção de margarina (JANIÁK; OKAL, 2009).

Catalisadores suportados ou não com metais como platina, paládio e prata, tendo como agente oxidante o oxigênio molecular são utilizados em reações de oxidação de carboidratos (KARSKI; WITÓNSKA; GOŁUCHOWSKA, 2006). A oxidação catalítica de carboidratos ocorre em pH básico (pH 7-9), pois nesta faixa de pH, os ânions carboxilatos são facilmente absorvidos na superfície do catalisador, enquanto que em pH ácido, o ácido carboxílico continua a ser fortemente adsorvido, promovendo mais reações de oxidação que conduzem a produtos de degradação (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007).

Catalisadores heterogêneos são tipicamente usados para converter monossacarídeos e dissacarídeos em ácidos aldônicos, como exemplo, a partir do ácido glicônico obtido pela oxidação da glicose, são utilizados Pt/C, Pt-Pb/C para a síntese do ácido 2-ceto-glicônico, enquanto Pt/C, Pt/SiO₂ são utilizadas para a obtenção do ácido glicárico, conhecido também como ácido sacárico (CHATTERJEE; PONG; SEN, 2015). O ácido glicônico quando oxidado a ácido glicárico com catalisadores Pt/C e Pd/C forma como produto intermediário o ácido glicurônico e na tentativa de aumentar a seletividade da reação a ácido glicárico utilizando o catalisador Pt-Pb/C, obteve-se acidentalmente o ácido 2-ceto-glicônico (GUINET et al., 1991).

A literatura também reportou que catalisadores de ouro suportados em carbono têm excelente atividade e seletividade na oxidação de glicose em ácido glicônico (ÖNAL et al., 2004; BIELLA, PRATI, ROSSI, 2002).

2.4.2 Processos de oxidação catalítica de açúcares

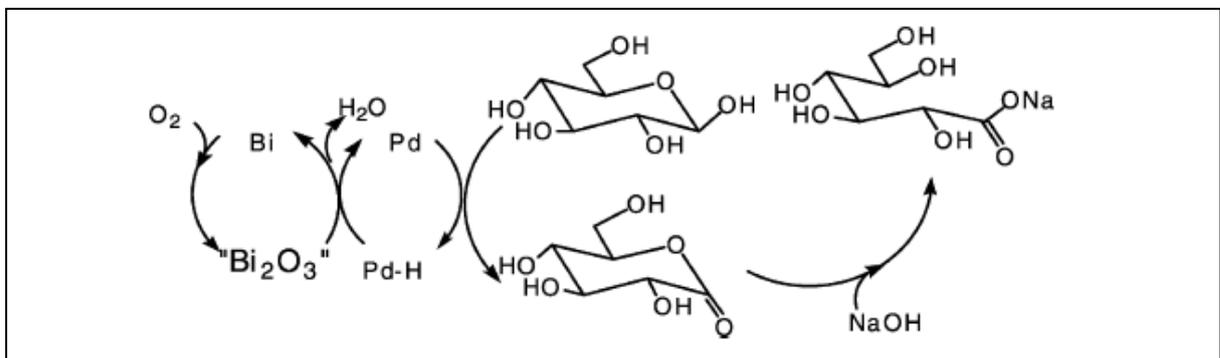
A oxidação de compostos orgânicos com catalisadores metálicos constitui um procedimento muito explorado em pesquisas, por ser de interesse pela indústria de insumos químicos. A literatura reporta que a conversão catalítica de açúcares é realizada em meio aquoso, com catalisadores que permitam a sua reciclagem com alta conversão e seletividade.

A oxidação catalítica geralmente é desenvolvida usando oxigênio puro ou ar como agente oxidante, sendo normalmente empregados catalisadores metálicos (Pt, Pd, Au) ou bimetálicos usando como promotores Bi, Tl, Sn e Co (LIU; CUI, 2007). Dependendo do catalisador e das condições reacionais utilizadas, a glicose pode ser oxidada seletivamente em cetona e/ou ácido carboxílico (CHATTERJEE; PONG; SEN, 2015).

Os catalisadores de paládio ou paládio e bismuto são mais seletivos ao ácido glicônico do que catalisadores de platina, porque possuem atividade inferior na oxidação de álcoois primários e secundários (CORMA; IBORRA; VELTY, 2007).

O promotor é utilizado para retardar a desativação do catalisador (HERMANS; DEVILLERS, 2002). Como exemplo pode-se citar o bismuto, o qual atua como um co-catalisador prevenindo uma oxidação excessiva do paládio (BESSON; GALLEZOT, 2003), conforme mostrado na Figura 6.

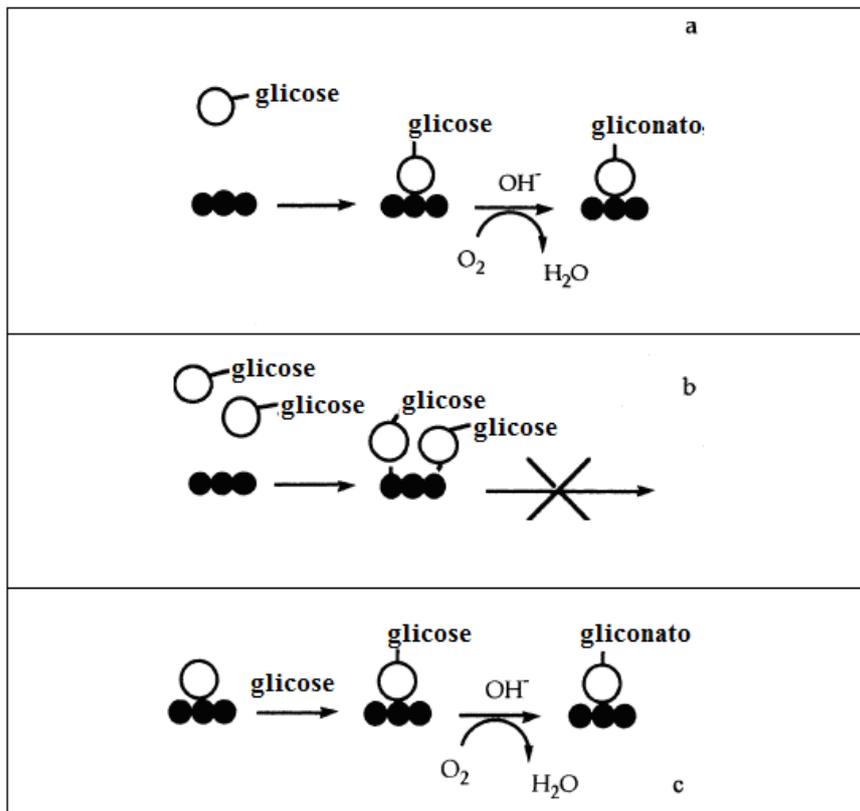
Figura 6 - Mecanismo de reação de oxidação da glicose em catalisador de paládio promovido por bismuto



Fonte: Besson e Gallezot, 2003

Wenkin et al., 2002 sugeriram que o bismuto presente no meio reacional é complexado pela glicose, frutose ou gliconato em reações de oxidação catalítica, uma vez que o bismuto é altamente insolúvel em solução alcalina aquosa. Na presença do catalisador Pd / C, o complexo Bi-glicose pode ser adsorvido na superfície dos átomos de paládio e submetido a uma desidrogenação oxidativa, conforme esquematizado na Figura 7, o mecanismo de oxidação pode exigir dois ou três átomos de paládio para um átomo bismuto para ocorrer.

Figura 7 – Mecanismos sugeridos de adsorção do complexo molecular Bi-glicose: Bi-glicose (○), Pd (●).



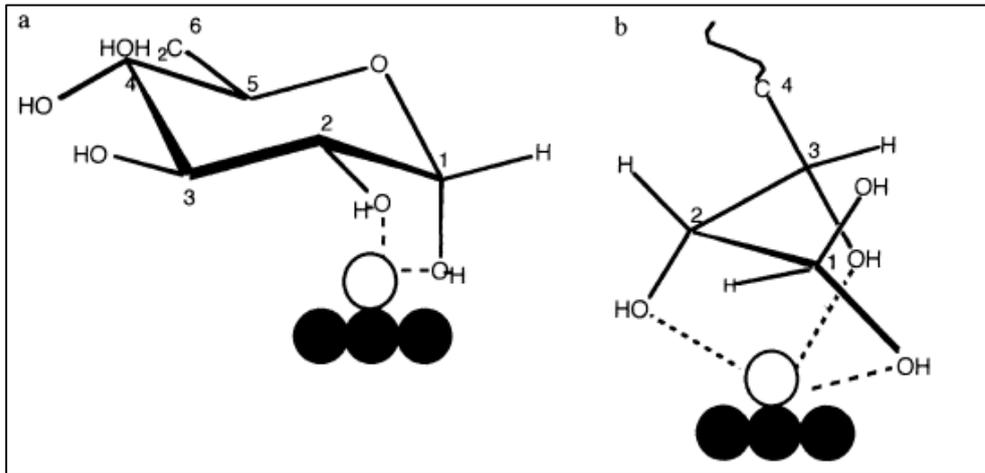
Fonte: autora “adaptado de” Wenkin *et al.*, 2002

Nota: Esquema do mecanismo de adsorção: (a) complexo Bi-glicose de baixa concentração, (b) complexo Bi-glicose com concentração mais elevada, (c) sítio ativo de glicose no pré-formado bimetálico (condições reacionais padrão).

Segundo Wenkin et al., 2002, a presença de um complexo de bismuto-glicose na superfície de um sítio ativo composto por três átomos paládio pode facilitar a reação de desidrogenação da glicose e, conseqüentemente, aumentar a taxa de oxidação. A Figura 8 apresenta dois esquemas sugeridos para o complexo molecular Bi-glicose produzido na superfície do catalisador bimetálico, o complexo pode ser formado na forma de piranose, na

qual, α - D-glicose seria coordenada para bismuto através do seu 1-OH e 2-OH sob a forma cíclica (Figura 8a), ou através do seu 1-OH, 2-OH e 3-OH sob a forma aberta (Figura 8b):

Figura 8 - Esquemas sugeridos para o complexo molecular Bi-glicose produzido na superfície do catalisador bimetálico: Pd (●), Bi (○).

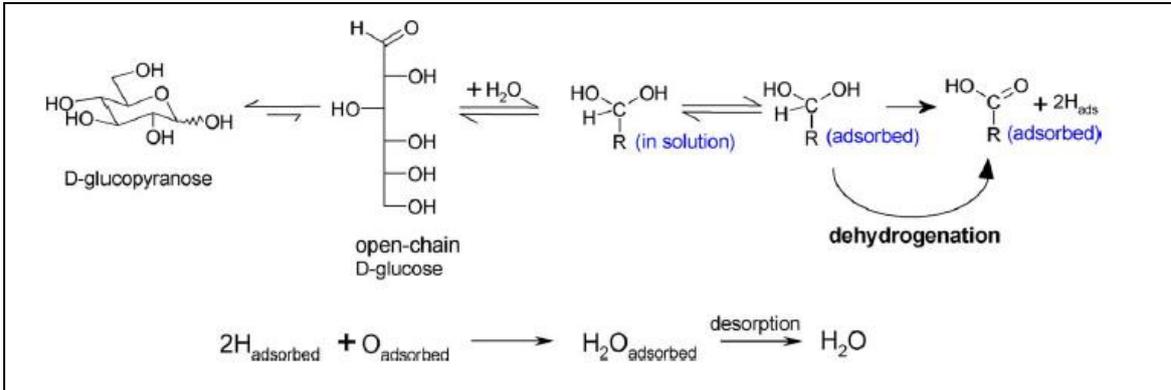


Fonte: Wenkin et al., 2002

O efeito benéfico causado pela adição do bismuto no processo de oxidação catalítica pode ser atribuído ao efeito de bloqueio do paládio pelo promotor bismuto, resultando assim, na inibição da formação e eventual adsorção de espécies que causam envenenamento, inclusive por oxigênio, pois o bismuto tem uma maior afinidade com o oxigênio do que com o paládio; além disso, há formação de ligas Bi-Pd geradas na superfície e que podem ser termodinamicamente mais estáveis do que a associação de Pd e óxidos de bismuto (WENKIN et al., 2002).

Önal et al., 2004, propôs um mecanismo simplificado para a oxidação catalítica da glicose (Figura 9), no qual, a glicose em solução aquosa é convertida em um hidrato (a forma de cadeia aberta da glicose é uma estrutura instável). Após a adsorção na superfície do catalisador seguida por desidrogenação, a estrutura se transforma em uma carboxila. A água é formada pelos átomos de hidrogênio eliminados durante a reação e que se combinaram com oxigênio adsorvido. O ácido glicônico formado é dessorvido, além de hidratos ligados à superfície do catalisador que podem reagir com OH_{ad} para formar água, que também é dessorvida.

Figura 9 – Sugestão de mecanismo de reação simplificado para a oxidação catalítica da glicose

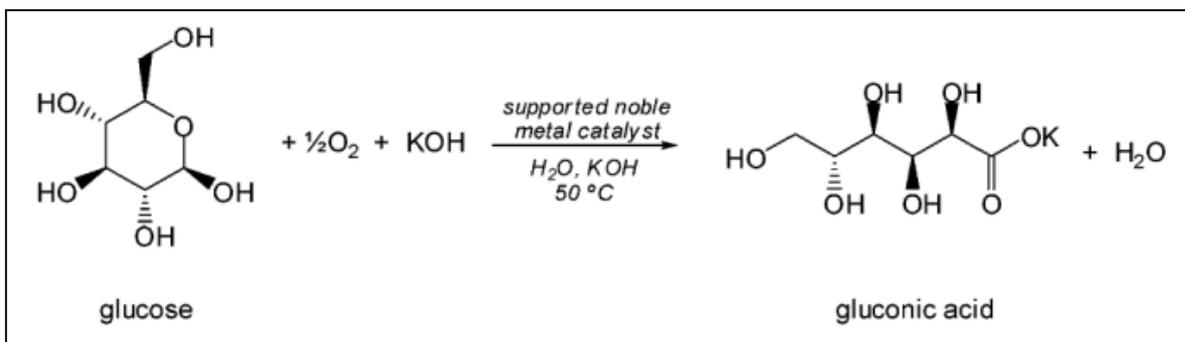


Fonte: Önal et al.,2004

Os autores salientaram que a dessorção do ácido glicônico é mais rápida quando desprotonado (pH > 7,0), por isso recomendam que a reação seja conduzida em meio fracamente alcalino, uma vez que, pH mais elevados favorecem a ocorrência de reações secundárias (ÖNAL et al., 2004).

O pH deve ser mantido entre 8 e 11 (preferivelmente entre 9 e 10) por adição contínua de um alcali na solução (HUSTEDE; HABERSTROH; SCHINZIG,1989), conforme ilustrado na Figura 10:

Figura 10 - Oxidação da glicose produzindo ácido glicônico utilizando catalisador de Pt/C, Pd/C, Pd-Bi e Au/C



Fonte: Spivey, 2009

Comumente são utilizadas condições oxidantes na faixa de temperatura de 30 - 60 °C, pH 8 - 10, glicose de 20 - 30 % em massa, e catalisador/glicose na razão de 0,5 - 2 % (WENKIN et al.,1996). Para Corma, Iborra e Velty (2007), a principal desvantagem na oxidação catalítica da glicose é a desativação dos catalisadores com o aumento da conversão, por isso, condições alcalinas são consideradas necessárias para aumentar a velocidade da

reação e para evitar a desativação drástica do catalisador; porém, essas condições são igualmente responsáveis por reações secundárias que reduzem a produtividade de gliconatos (BIELLA; PRATI; ROSSI, 2002).

Fukuda, Ohnaka e Saito (1989) patentearam uma metodologia de oxidação catalítica da glicose para a produção de ácido glicônico. Os autores utilizaram 1,200 g de uma solução aquosa de glicose contendo 360 g de glicose e 5,4 g do catalisador Pd-Bi/C (1.5 % por peso da glicose), a solução foi transferida para um reator (a patente não informa o volume). A reação foi mantida em temperatura de 50 ± 1 °C em pressão atmosférica e constante adição de uma solução com 40 % de NaOH p/p. O catalisador foi retirado por filtração para ser reutilizado e o filtrado foi analisado por cromatografia (HPLC). A oxidação catalítica da glicose produziu: conversão da glicose 99,8 %; seletividade do gliconato de sódio 99,7 %; rendimento do gliconato de sódio 99,5 % e apresentou taxa de isomeração de glicose em frutose de 0,1 %.

Santos e Benachour (2011) estudaram a oxidação catalítica da glicose, com o objetivo de produzir ácido glicônico a partir de soluções ricas em glicose obtidas do bagaço de cana-de-açúcar submetido a uma hidrólise por celulases, as quais foram submetidas à oxidação catalítica com Pd/Al₂O₃. Algumas dessas soluções foram tratadas com CaO (detoxificação) com o intuito de eliminar substâncias prejudiciais ao catalisador utilizado.

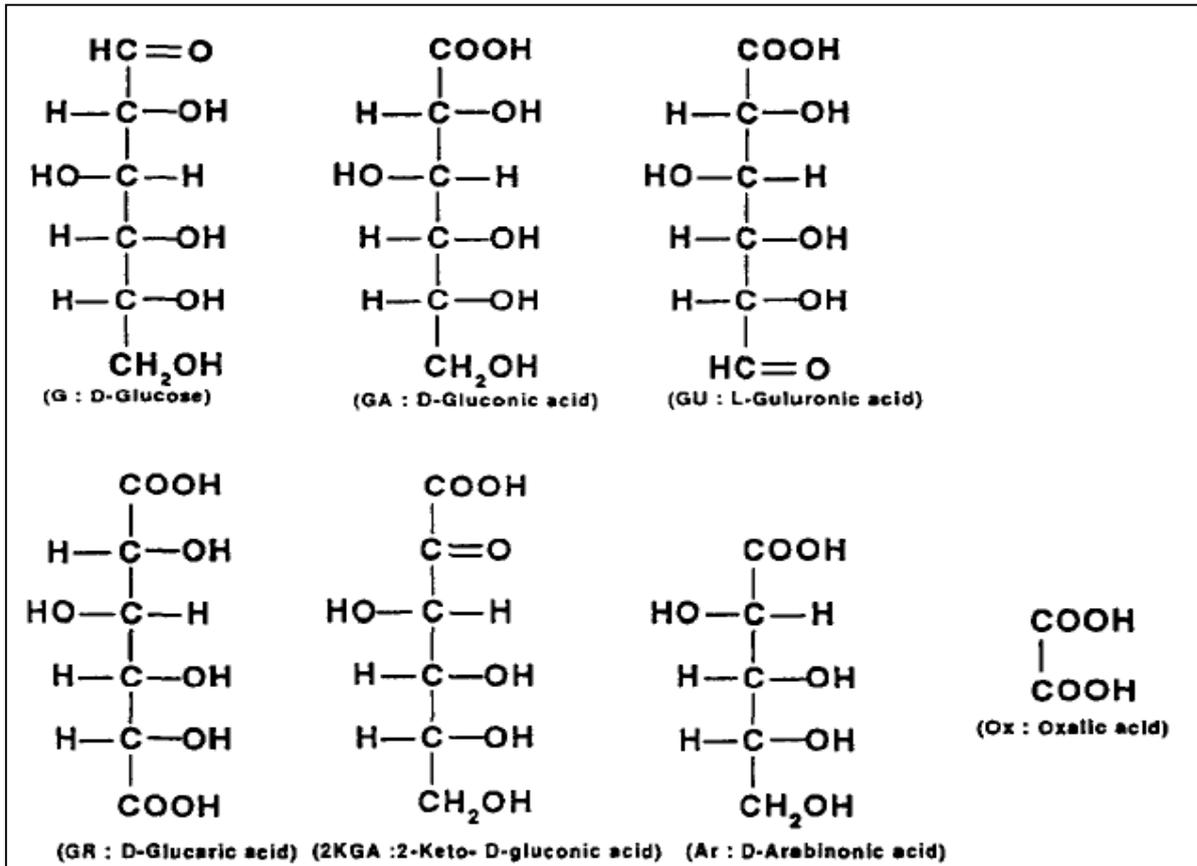
A metodologia utilizada por esses autores consistiu na oxidação catalítica de 500 mL de cada hidrolisado enzimático em um reator batelada de vidro de capacidade 1 litro à pressão atmosférica e a 50 °C, com vazão de 500 mL/minuto de ar, com 2 g/L de catalisador de Pd/Al₂O₃ a 2 % do metal. Os hidrolisados, antes da reação, tiveram seu pH ajustado para um valor próximo de 9 com o uso de uma solução de NaOH 2M. O pH do meio reacional foi ajustado manualmente cada vez que o valor do pH ficava acima de 9 para favorecer a obtenção de ácido glicônico/gliconato em ambos hidrolisados.

Os resultados apresentados por Santos e Benachour (2011), mostram uma maior conversão da glicose (próximo a 80 %), maior rendimento em ácido glicônico (71 %) e uma maior seletividade a esse produto após a oxidação do hidrolisado detoxificado quando comparado à oxidação do hidrolisado não detoxificado, pois, com o tratamento, eliminaram-se componentes presentes no hidrolisado que poderiam desativar o catalisador durante a reação de oxidação.

Abbadi e Van Bekkum (1995) verificaram o efeito do pH sobre a oxidação catalítica da glicose com catalisadores Pt/C a 5 % do metal e Pt-Bi/C (5 % platina e 5 % bismuto) para a produção de ácido glicônico. Os autores concluíram que a conversão da glicose foi

dependente do pH durante sua oxidação, enquanto que a seletividade a ácido glicônico não dependeu do pH, alcançando um valor de 80 a 90 %. Na Figura 11 pode-se visualizar os possíveis produtos da oxidação da D-glicose a partir de catalisadores Pt/C.

Figura 11 - Principais produtos formados durante a oxidação de D - glicose com catalisador Pt/C



Fonte: Abbadi e Van Bakkum,1995

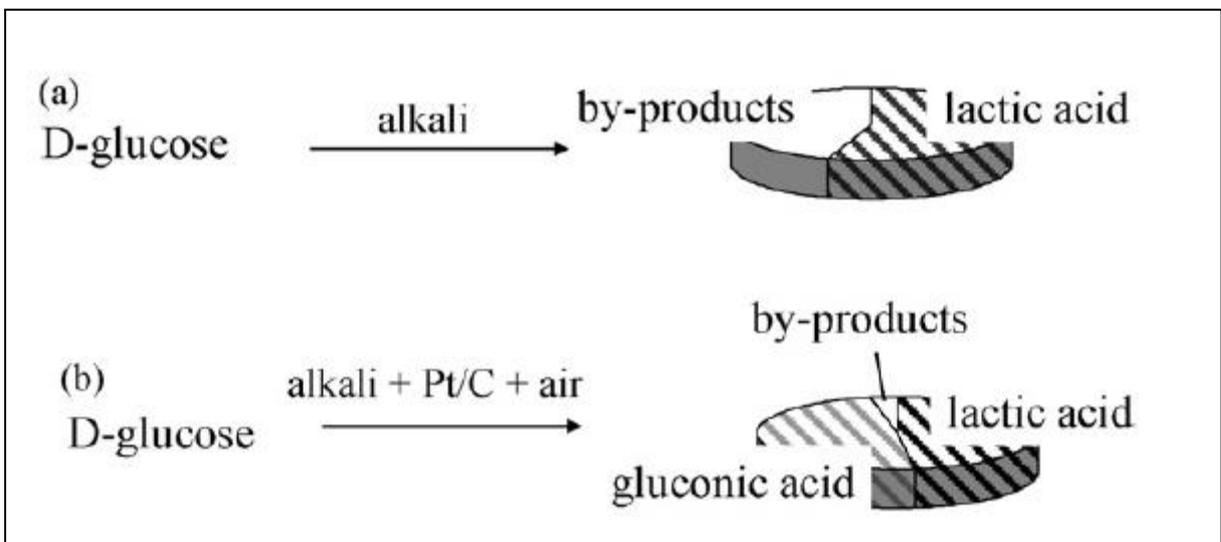
Os autores definiram as quantidades de D-glicose em 0,72 g para 30 mL de água e 0,04 g do catalisador, as reações foram realizadas controlando-se o pH entre 2 a 9 em um reator de vidro de 300 mL, equipado com um agitador (1500 rpm) e um termostato. O pH foi monitorado com a utilização de um medidor de pH e controlado com a adição de KOH 1,60 M através de uma bureta automática. O oxigênio foi mantido entre 0,05 e 1 atm e a temperatura avaliada foi de 50 °C a 65 °C .

Abbadi e Van Bakkum (1995) relataram que o ácido glicônico formado na oxidação da glicose é um potencial veneno para o catalisador e que a adição de bismuto, como promotor, minimiza esse efeito, e promove uma oxidação mais seletiva do ácido glicônico, além disso foi observado que o grau de inibição da atividade catalítica é dependente do pH, logo o ácido glicônico na sua forma “livre” foi considerado uma das principais espécies

inibidoras do catalisador de platina durante a oxidação da glicose em meio ácido, porém quando a temperatura foi aumentada a inibição do catalisador foi retardada.

Onda et al., (2008) implementaram outro procedimento para a conversão catalítica da D-glicose em ácido láctico e ácido glicônico, no qual, adicionaram a D-glicose diretamente no meio alcalino sem prévia diluição em água, com o objetivo de aumentar o rendimento a ácido glicônico e láctico, produtos com maior interesse comercial. A Figura 12 apresenta um esquema do processo de oxidação catalítica estudado.

Figura 12 – Esquema da conversão catalítica da D-glicose em ácido láctico e ácido glicônico



Fonte: Onda et al., 2008

Nota: (a) Processo químico convencional, (b) proposta de novo processo químico.

A metodologia consistiu na adição de 5 mL de NaOH 1,0 mol/L em um reator de batelada com volume de 40 mL em polipropileno copolímero. A temperatura foi programada para 79,85 °C e a solução foi agitada com uma barra magnética a 700 rpm com ar borbulhado (20 mL/minuto). Após a preparação do meio reacional, acrescentaram-se 0,045 g de D - Glicose e 0,05 g do catalisador, o qual foram estudados individualmente Pt/Al₂O₃; Pt/SiO₂, Pt/MgO e Pt/C, todos com 5 % de Pt. O catalisador considerado mais eficiente foi de Pt/C, com conversão da D-glicose em 43 % de ácido láctico e 45 % de ácido glicônico, outros subprodutos identificados foram ácido glicólico, ácido acético e ácido fórmico (ONDA et al., 2008).

2.4.3 Considerações finais sobre a oxidação catalítica da glicose

Em linhas gerais, diversos trabalhos relacionam mecanismos semelhantes de oxidação catalítica da glicose: adsorção do oxigênio na superfície do catalisador, seguido do processo de desidrogenação oxidativa, no qual, ocorre a oxidação do álcool formando um aldeído, como a oxidação contínua, o carbono da carbonila é atacado por outro oxigênio e produz um ácido carboxílico e água que são desorvidos (ÖNAL et al., 2004; HERMANS, DEVILLERS, 2002; BESSON, GALLEZOT, 2003; WENKIN et al., 2002), entretanto, os mecanismos propostos nas três últimas referências não evidenciam o atendimento do balanço material.

Todos os trabalhos concordam que a desativação do catalisador é um fator limitante do processo e que pode ser minimizado conduzindo as reações em meio fracamente alcalino, visando evitar a ocorrência de reações secundárias e consequente formação de subprodutos, como ácido glicurônico, ácido oxálico e frutose formada pela isomerização da glicose.

Uma questão pouco discutida na literatura revisada é a possibilidade da contaminação do produto final pela passagem do metal promotor para a fase líquida, no caso do uso de catalisadores constituídos por um metal nobre e um promotor. Karski e Witonska (2003) realizaram testes com catalisador Bi-Pd/SiO₂ e observaram a presença de bismuto, mas não encontraram paládio nos produtos obtidos da oxidação da glicose.

Quanto a seletividade na oxidação catalítica da glicose, foram encontradas algumas divergências interessantes, Önal et al. (2004) observaram que a seletividade a ácido glicônico é muito influenciável pelas condições da reação, especialmente pH e temperatura, mas Abbadi e Bekkum (1995) observou em seu estudo que a seletividade não foi dependente do pH e sim a conversão da glicose, logo, pode-se inferir que as condições reacionais devem ser estudadas de acordo com catalisador utilizado.

2.5 APLICAÇÕES DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA NA ANÁLISE DE SACARÍDEOS

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - (*High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) tem sido uma das técnicas mais aplicadas na determinação de açúcares em alimentos (SANTOS, 2011), por isso, será tratado aqui sucintamente quanto à técnica e aplicação.

A cromatografia líquida de alta eficiência tem como princípio a separação de diferentes espécies químicas presentes numa amostra. A separação ocorre por meio de um

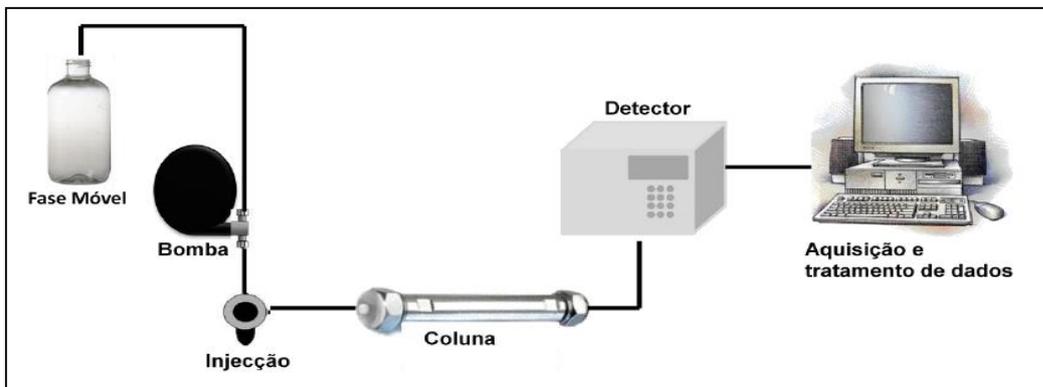
mecanismo de interação seletiva entre as moléculas do analito e duas fases, uma estacionária e outra móvel (CHUST,1990).

A coluna cromatográfica é um cilindro rígido (normalmente de aço ou vidro) que contém em seu interior um material de enchimento formado por pequenas partículas, constituindo assim a fase estacionária. Neste método analítico a fase móvel ou eluente é uma solução líquida que flui continuamente através do sistema, arrastando a amostra injetada pela coluna e pelo detector (CHUST,1990).

O sistema do processo de cromatografia (Figura 13), basicamente, possui os seguintes componentes:

- a) bomba;
- b) injetor de amostras;
- c) coluna;
- d) detector;
- e) sistema de dados.

Figura 13 - Representação do processo de HPLC



Fonte: Santos, 2011

O analito é introduzido na corrente do eluente, na qual, as substâncias presentes na amostra, devido às suas diferentes estruturas moleculares e grupos funcionais, são separados à medida que se deslocam pela coluna. Quanto maior a afinidade das substâncias com a fase estacionária maior o tempo de retenção na coluna.

Em linhas gerais, os detectores de HPLC emitem um sinal potenciométrico (mV) de saída. Para que se possa quantificar esse sinal é necessário a obtenção de um registro gráfico ou de um aparelho que possua capacidade para tratar o sinal por si mesmo, automaticamente (CHUST, 1990).

Segundo Bernal et al. (1996), os carboidratos podem ser determinados utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), mas com combinações apropriadas da fase estacionária e do sistema da detecção. Conforme Chávez-Serín et al. (2004) e Ferreira I., Gomes e Ferreira M. (1998) o HPLC é um método recomendado para a análise de açúcares pelo fato de ter convenientes tais como: boa precisão, capacidade de separação, rapidez, ser simples e econômico.

Os detectores UV Visível são os mais utilizados em HPLC, por serem de baixo custo, praticamente insensíveis a pequenas variações de fluxo e temperatura e totalmente compatíveis com gradientes de solventes, mas como desvantagem não podem ser utilizados na detecção de carboidratos, lipídeos e na maior parte dos polímeros (CHUST, 1990). O detector UV Visível é geralmente aplicado quando os analitos não absorvem na região de comprimento de onda do UV Visível (ARGENTON, 2010).

O HPLC-RID (*Refractive Index Detectors – RID*) é um método muito aplicado por separar a fração individual dos açúcares de outros componentes tais como: proteínas e outras macromoléculas que possam criar interferência no sistema e na análise qualitativa e quantitativa de mono- e dissacarídeos (CHÁVEZ-SERÍN et al., 2004).

Como desvantagens, o RID aplicados nas determinações de açúcares, não são seletivos e geralmente são utilizados com os detectores de UV. Segundo Meyer (1997) os detectores de índice de refração são aproximadamente 1000 vezes menos sensíveis do que os detectores UV.

Para a análise quantitativa de açúcares e seus produtos, é necessária a criação de uma curva de calibração obtida pela equação que relaciona a área do pico (sinal do analito) em função da concentração dos padrões (SANTOS, 2011). Já a análise qualitativa do analito, é obtida através da comparação do tempo de retenção ou retenção relativa dos analitos de interesse com padrões, neste caso é fundamental o controle das condições analíticas para evitar falsas conclusões (ARGENTON, 2010).

2.6 APLICAÇÕES DA ESPECTROFOTOMETRIA PARA A ANÁLISE DE SACARÍDEOS

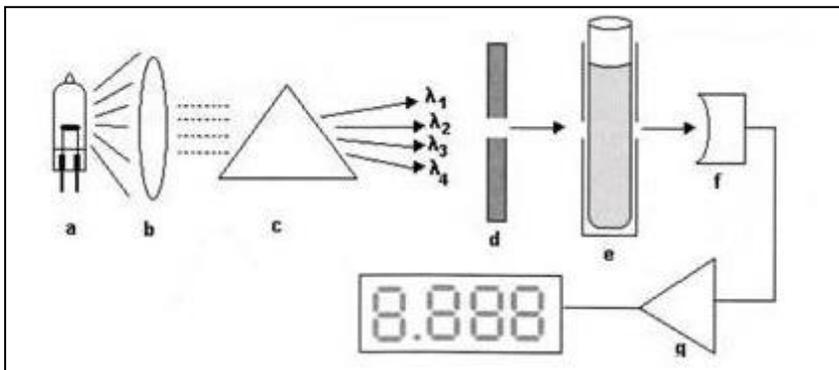
A espectrofotometria (medida de absorção ou transmissão de luz) é uma das técnicas mais aplicadas em análises clínicas e biológicas, por ser robusta e de custo baixo. Como exemplo de aplicação pode-se citar: determinação de atividade enzimática, dosagens de compostos orgânicos em fluidos biológicos, como glicose, uréia, etc, na qual, é dosado um produto colorido, obtido por meio de uma reação química, ou um produto incolor que absorva

na região do ultravioleta (UV) ou na região do infravermelho (IV) (RODRIGUES e SANTOS, 2011).

Na técnica de espectrofotometria um feixe de luz monocromática atravessa uma solução com moléculas absorvedoras, parte da luz é absorvida pela solução e o restante é transmitido. A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução (caminho óptico). Logo, deve-se utilizar um feixe de luz monocromática de comprimento de onda adequado, capaz de excitar o composto estudado (RODRIGUES; SANTOS, 2011).

Na Figura 14, têm-se os componentes básicos dos espectrofotômetros, na qual, as letras representam: (a) fonte de luz, (b) colimador, (c) prisma ou rede de difração, (d) fenda seletora, (e) compartimento de amostras com cubeta contendo solução, (f) célula fotelétrica, (g) amplificador:

Figura 14 - Esquema óptico dos componentes básicos do espectrofotômetro



Fonte: Rodrigues e Santos, 2011

Muitas metodologias foram desenvolvidas utilizando reagentes para se quantificar os açúcares redutores e totais, baseando-se no fato de que os monossacarídeos como a glicose e frutose são açúcares redutores, por possuírem grupo carbonílico e cetônico livres e capazes de se oxidarem na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas. Em contrapartida, os dissacarídeos não possuem essa característica sem sofrerem hidrólise da ligação glicosídica e, portanto são chamados de açúcares não redutores (SILVA et al., 2003).

A análise quantitativa comumente é realizada através da medida da absorvância, a qual se relaciona linearmente com a concentração, sendo fundamentada na lei de Lambert-Beer. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, conforme a Equação 1 (PERKAMPUS, 1992):

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon bc \quad (1)$$

Sendo:

A: absorvância;

I_0 : intensidade da radiação monocromática que incide na amostra;

I: intensidade da radiação que emerge da amostra;

ϵ : absortividade molar (grandeza característica da espécie absorvente);

c: concentração da espécie absorvente;

b: a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

A partir dos valores de absorvância de amostras com concentrações conhecidas determinam-se as concentrações das amostras em análise através de gráficos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são enumerados os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho, bem como a descrição da preparação, execução dos ensaios e análises dos produtos obtidos.

Toda a parte experimental foi desenvolvida nos Laboratórios de Química pertencentes ao Centro Universitário FEI.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados para a realização dos experimentos de oxidação catalítica e caracterização dos produtos da reação são apresentados nos itens 3.1.1 ao 3.1.5.

3.1.1. Catalisador

O catalisador utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Evonik® Industries Inorganic Material Research and Technology Catalysts e contém em sua composição 4 % Pd + 1 % Pt + 5 % Bi sobre carvão ativado. Segundo o fabricante o catalisador contém 20 % de metais em base seca e a perda de massa por umidade é de 55,5 %. Utilizou-se 0,24 g de catalisador Pd-Pt-Bi/C em cada experimento de oxidação catalítica. A Figura 15 apresenta o aspecto visual do catalisador utilizado.

Figura 15 - Catalisador Pd-Pt-Bi/C utilizado nos experimentos de oxidação



Fonte: Autora

3.1.2 Açúcares

Os açúcares utilizados neste estudo (Figura 16) foram utilizados no preparo das soluções padrões de calibração e das soluções cujas concentrações são apresentadas na Figura 17.

Figura 16 - Descrição dos açúcares utilizados

Descrição	Fórmula química	Massa Molecular (g/mol)	CAS	Fabricante/ Fornecedor	Lote
D - Glicose Anidra para Bioquímica	$C_6H_{12}O_6$	180,16	50-99-7	Merck KgaA [®]	K43824437
D - Frutose	$C_6H_{12}O_6$	180,16	57-48-7	Sigma-Aldrich [®]	SLBJ8832V

Fonte: Autora

Figura 17 - Descrição das soluções de açúcares utilizados

Experimento	Concentração glicose (g.L ⁻¹)	Concentração frutose (g.L ⁻¹)
G1	120	0
G2	120	0
G3	120	0
G4	120	0
G5	120	0
G6	120	0
G7	120	0
G8	120	0
G9	120	0
GF1	60	60
GF2	60	60
GF3	120	120
GF4	120	120
GF5	60	60
GF6	120	120

Fonte: Autora

3.1.3 Tampões

Para a calibração do pHmetro foram utilizados os tampões Padrão pH 7,0; Merck KGaA[®] e Padrão pH 10,0; LabSynth[®].

3.1.4 Gliconato de sódio

Para construir a curva de calibração no HPLC, foram preparados soluções padrões a partir do gliconato de sódio, apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Descrição do gliconato de sódio

Descrição	Fórmula química	Massa Molecular (g/mol)	CAS	Fabricante/ Fornecedor
Gliconato de Sódio	C ₆ H ₁₁ NaO ₇	218,14	527-07-1	Sigma Aldrich [®]

Fonte: Autora

3.1.5 Reagente de trabalho para ensaio de espectrofotometria

Para os ensaios de espectrofotometria foi utilizado o reagente Glicose Liquiform, fabricante Labtest apresentado na Figura 19, composto de tampão pH 7,5 de fosfato 70 mmol/L, fenol 5,0 mmol/L, glicoseoxidase 10000 U/L, peroxidase >1000 U/L e 4-aminoantipirina 0,4 mmol/L, as instruções de uso estão no apêndice A.

Figura 19 - Reagente de trabalho (Labtest Glicose Liquiform).



Fonte: Autora

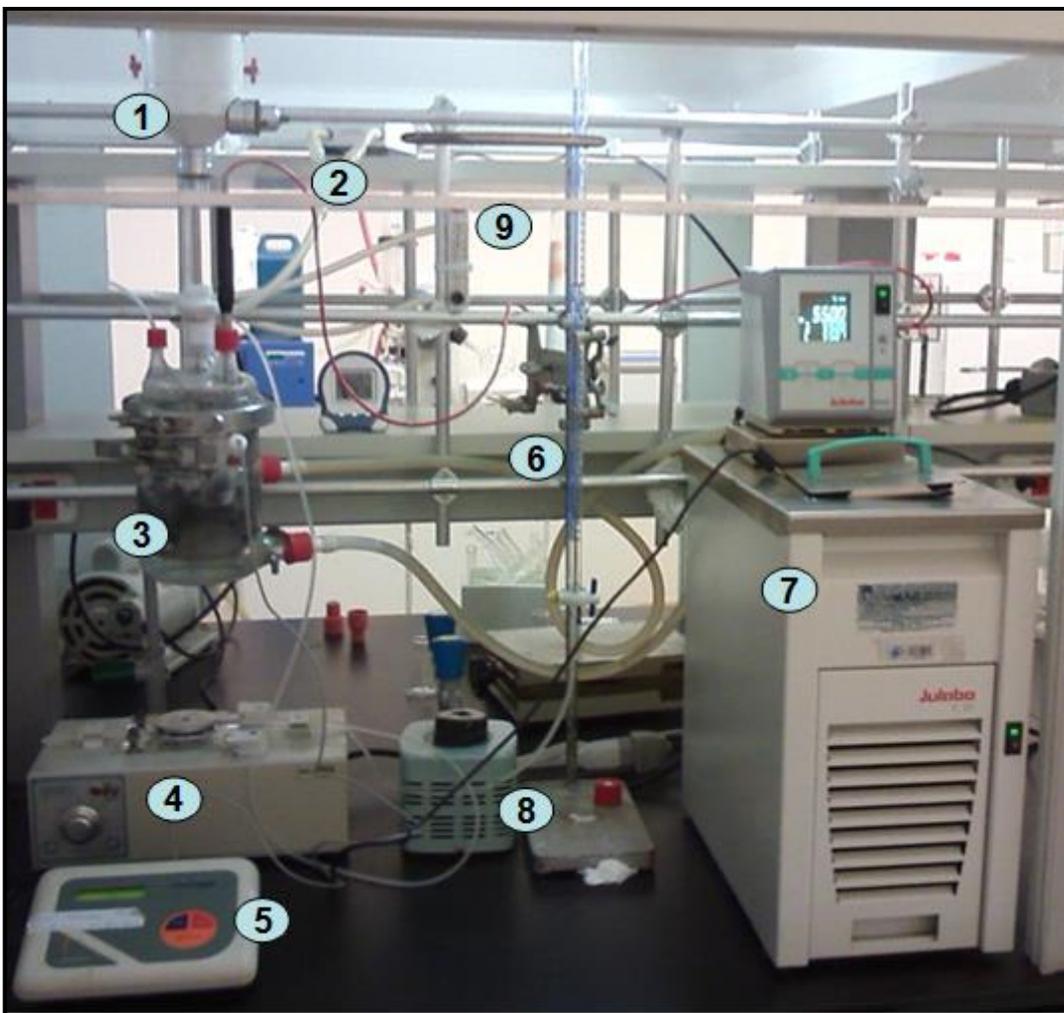
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados nos experimentos de oxidação catalítica e caracterização dos produtos da reação foram apresentados nos itens 3.2.1 ao 3.2.7.

3.2.1 Sistema reacional

Os experimentos de oxidação foram realizados com o aparato experimental conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Sistema reacional para ensaios de oxidação



Fonte: Autora

Nota: 1 - Agitador Fisatom 713 D; 2 - Bomba de ar Jad modelo SC -7500; 3 - Reator de vidro; 4 - Bomba dosadora peristáltica Milan; 5 - Medidor de pH Micronal B 474 com eletrodo Ag/Ag Cl Quimis QA338-ECV; 6 - Bureta de vidro 50 mL; 7 - Banho termostático Julabo F25; 8 - Regulador de voltagem JnG TDGC2-05 kVa. 9 - Rotâmetro para controle da vazão de ar Dwyer.

3.2.2 Reator

Foi utilizado um reator tipo batelada (Figura 21), com capacidade de 500 mL construído em vidro borossilicato, com tampa com três bocais sendo um central fabricante Schott, encamisado para termostatização. A alimentação de ar foi realizada através de um tubo de silicone acoplado a um tubo de aço inox poroso e um termômetro de resistência ligado ao banho termostático foi utilizado para controle da temperatura interna do reator.

Figura 21 - Detalhes do Reator de vidro (parte externa)

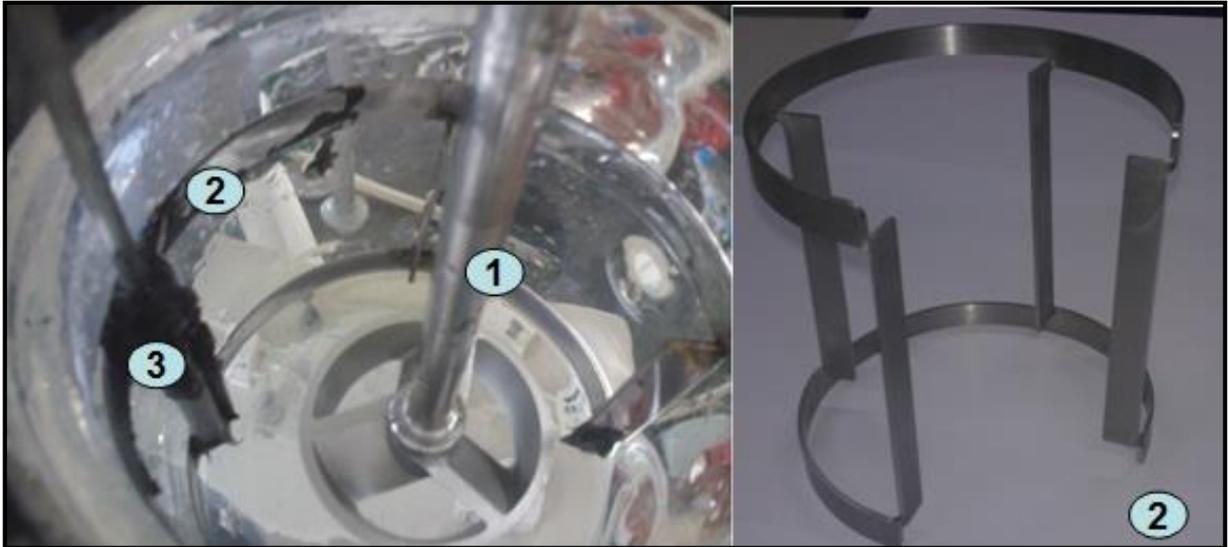


Fonte: Autora

Nota: 1-Entrada de ar e da solução de NaOH 2M; 2-Entrada da haste do agitador; 3-Entrada do Termômetro ligado ao banho Termostatizado; 4-Entrada do eletrodo de vidro do pHmetro; 5-Entrada de água na camisa do reator.

Na Figura 22 é apresentada a parte interna do reator, a chicana foi construída em aço inox, tendo como função romper o fluxo rotativo causado pelo agitador e melhorar a homogeneização do ar no meio reacional.

Figura 22 - Detalhes da parte interna do reator de vidro



Fonte: Autora

Nota: 1- Haste de agitação; 2 – Chicanas; 3 – Tubo poroso.

3.2.3 Cromatógrafo

Na Figura 23 é mostrado o Cromatógrafo Shimadzu[®] constituído por bombas LC-20AD, detector de Índice de Refração RID-10A, detector UV SPD-20A, forno para coluna CTO-20A, controlador CBM-20A e sistema de aquisição de dados. A coluna utilizada foi a Aminex[®] HPX-87H de dimensões 300 mm x 7,8 mm.

Figura 23 - Aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).



Fonte: Autora

3.2.4 Espectrofotômetro

Na Figura 24 é apresentado o espectrofotômetro Quimis® Modelo C798U, utilizado em análises quantitativas na região do ultravioleta, é equipado com lâmpada de Deutério e de Tungstênio halogênio; com o comprimento de onda regulável entre 200 e 1000 nanômetros.

Figura 24 - Aparelho de espectrofotômetro Quimis® Modelo C798U



Fonte: Autora

3.2.5 Medidor de oxigênio

O medidor de oxigênio utilizado neste estudo é apresentado na Figura 25, possui indicador digital em mg/L de O₂, na faixa de 0 a 20,0; Resolução de 0,1 mg/L de O₂; Precisão do oxigênio dissolvido $\pm 0,3$ mg/L; Precisão da temperatura $\pm 0,5$ °C; Compensação manual da temperatura entre 0 °C e 40 °C com indicador digital da temperatura da solução.

Figura 25 - Medidor de Oxigênio Dissolvido Quimis Q758P



Fonte: Autora

3.2.6 Difratorômetro

Para a caracterização das fases cristalinas do catalisador, foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo XRD 7000 (Shimadzu[®]) conforme apresentado na Figura 26 e 27, possui configuração teta/teta, com goniômetro vertical com taxa de velocidade 1000°/minuto (2 θ) e reprodutibilidade angular $\pm 0,0002^\circ$.

Figura 26 - Difratômetro XRD-7000 fabricante Shimadzu®



Fonte: Spomberg, 2010

Figura 27 - Difratômetro XRD-7000 fabricante Shimadzu® (parte interna)



Fonte: Spomberg, 2010

3.2.7 Analisador de área superficial e porosidade

A área superficial, diâmetro médio e volume de poros do catalisador estudado foram determinados em um equipamento Micromeritics Gemini VII (Figura 28), com as seguintes especificações: aplicabilidade em amostras com área da superfície a partir de $0,1 \text{ m}^2$ e volume de poros $4 \times 10^{-6} \text{ mL/g}$, exatidão e linearidade de $\pm 0,5 \%$ e software.

Figura 28 - Analisador de área superficial e porosidade Micromeritics Gemini VII



Fonte: Autora

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As etapas preliminares realizadas consistiram na oxidação catalítica da glicose para a verificação das melhores condições de pH e temperatura. Em uma segunda etapa, foram realizados experimentos com misturas de glicose e frutose com diferentes concentrações. Os dados obtidos por cromatografia (HPLC) e espectrofotometria serviram para identificar e realizar quantificações nas amostras obtidas.

3.3.1 Procedimento experimental para a oxidação catalítica de sacarídeos

Inicialmente foi introduzido no reator a solução aquosa do sacarídeo em estudo. Após atingir a temperatura do ensaio o pH foi corrigido com a adição da solução de NaOH (2M), conforme o pH e temperatura programado para análise. A Figura 29 apresenta as condições experimentais avaliadas no primeiro planejamento experimental para a glicose:

Figura 29 - Condições de pH e temperatura avaliadas

50°C	55°C	60°C
pH 8,5	pH 8,5	pH 8,5
pH 9,5	pH 9,5	pH 9,5
pH 10,5	pH 10,5	pH 10,5

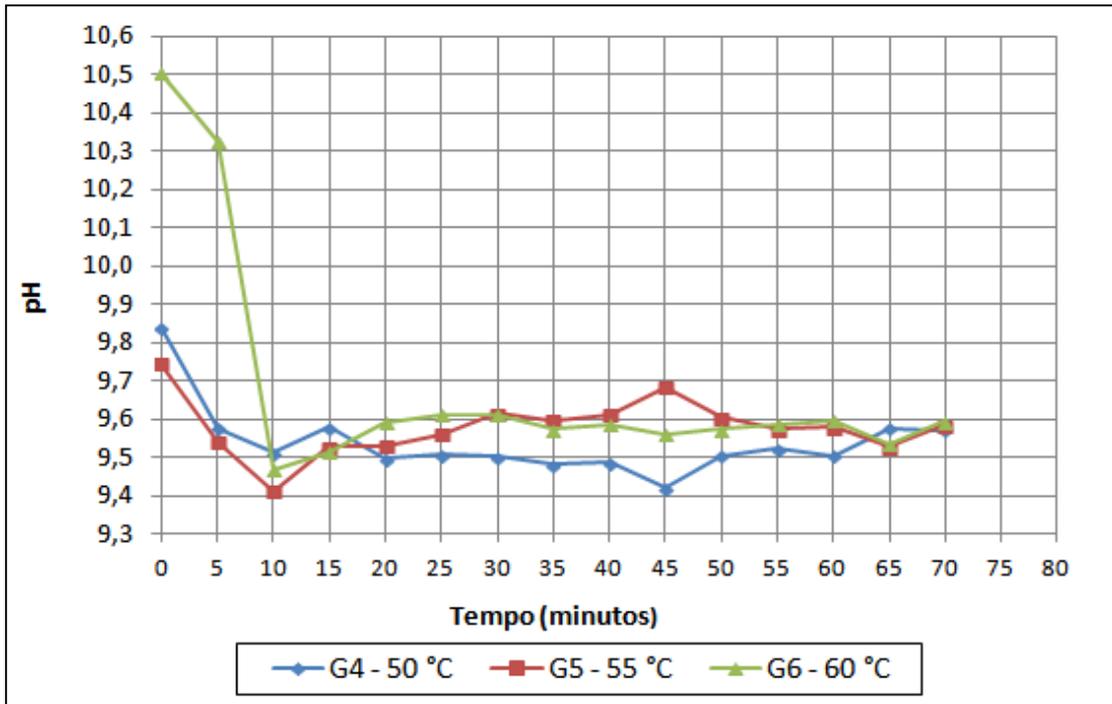
Fonte: Autora

Após a correção do pH, a bomba de ar foi ligada e o catalisador adicionado ao meio reacional. O ar foi borbulhado no reator a uma vazão de 500 mL/minuto sob pressão atmosférica, conforme metodologia utilizada por Santos e Benachour (2011). A agitação do sistema foi ajustada para 2030 ± 10 rpm (velocidades de agitação superiores ocasionavam vibração excessiva no reator e bancada).

O pH do meio reacional foi controlado pela constante adição do álcali por meio da bomba dosadora, que era acionada quando o pH variava $\pm 0,5$ conforme os valores de pH apresentados pelo pHmetro. A temperatura foi mantida constante durante a reação com o aquecimento do sistema através da camisa que envolve o reator de vidro ligado ao banho termostático.

A cada cinco minutos eram registrados o volume de álcali consumido e o pH, para os cálculos estequiométricos de conversão. A Figura 30 mostra um exemplo da variação do pH com a evolução da reação.

Figura 30 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica Glicose (pH 9,5)



Fonte: Autora

Nota: incerteza máxima absoluta para o pH 0,3

Nos primeiros 15 minutos de reação houve muita variação no pH em todas condições estudadas, sendo o ensaio 8 (pH 8,5; 50 °C), o mais difícil de controlar o pH, devido a limitações da bomba dosadora. Os produtos das reações conduzidas em pH de 10,5 a 55 °C e 60 °C, apresentaram coloração mais escurecidas (amareladas) e um forte odor açucarado, evidenciando provável decomposição da glicose.

O tempo de reação foi padronizado em 70 minutos para análise e tratamento dos dados. Conforme Fukuda, Ohnaka e Saito (1989), o tempo de reação de oxidação catalítica da glicose é curto (1 - 4 h), os autores conduziram experimentos de 1 hora.

Ao final dos experimentos, após a retirada do catalisador por filtração, as amostras obtidas foram armazenadas em frascos plásticos fechados identificados e conservados em refrigerador (2 - 8 °C) para posterior caracterização no HPLC e espectrofotômetro.

3.3.2 Caracterização dos produtos obtidos na oxidação catalítica dos açúcares

Como estratégia de caracterização dos produtos utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e para a determinação de glicose remanescente aplicou-se a espectrofotometria, a partir do método enzimático GOD - Trinder, utilizando o kit Labtest Glicose Liquiform ref: 133. Para a aplicação deste método, foi necessária a diluição das amostras antes da determinação por espectrofotometria.

3.3.2.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Para análise via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram utilizados como fase móvel ácido sulfúrico 0,005 mol/L e módulo de eluição isocrático. As condições operacionais foram:

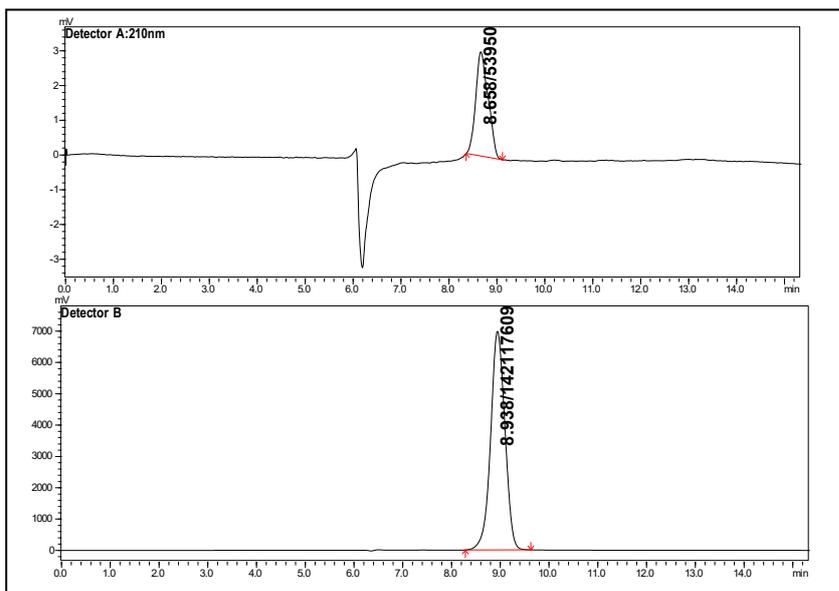
- a) fluxo de 0,6 mL/minuto;
- b) temperatura do forno (coluna) e dos detectores de 50 °C;
- c) volume de injeção de 20 µL;
- d) tempo de corrida de 20 - 25 minutos;
- e) comprimento de onda de 210 nm no detector de UV.

As condições operacionais seguem as instruções do fabricante da coluna utilizada, Aminex HPX 87H, apropriada para analisar monossacarídeos e ácidos orgânicos.

As amostras obtidas nos experimentos de oxidação foram acondicionadas a temperatura ambiente (23 ± 2 °C). Antes de cada injeção, uma alíquota de aproximadamente 2 mL da amostra foi retirada e filtrada com filtro de seringa de 0,40 mm.

Na análise cromatográfica foram usados dois detectores simultaneamente: o detector índice de refração, para a medição dos açúcares (frutose e glicose) e o detector UV/VIS para a detecção e quantificação de ácido glicônico. Porém durante os ensaios iniciais, notou-se que a glicose e o ácido glicônico saem próximos nos picos dos cromatogramas obtidos (Figura 31 e 32), por isso, utilizou-se o ensaio de espectrofotometria, conforme a estratégia apresentada na Figura 33.

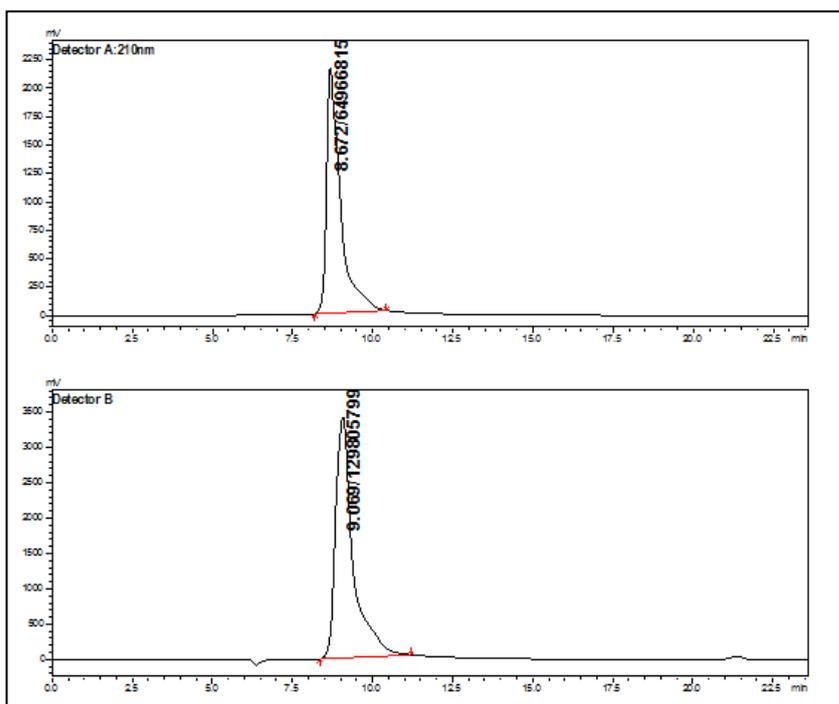
Figura 31 – Cromatograma de uma solução de glicose 50 g/L



Nota: detector UV/VIS (A) detector IR (B)

Fonte: Autora

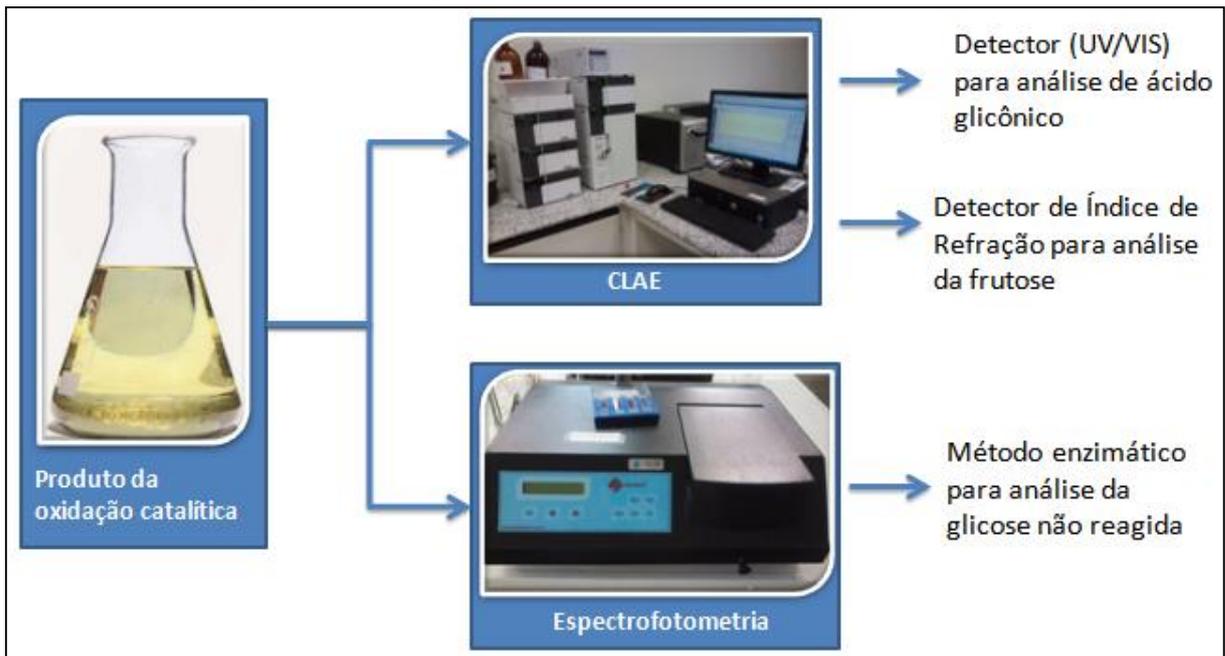
Figura 32 – Cromatograma de uma solução de gliconato de sódio 60 g/L



Nota: detector UV/VIS (A) detector IR (B)

Fonte: Autora

Figura 33 - Estratégias utilizadas para a caracterização dos produtos.



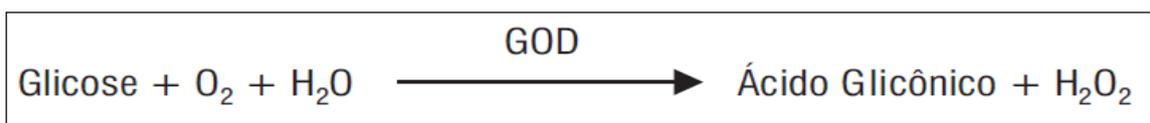
Fonte: Autora

No apêndice A têm-se as curvas de calibração utilizadas na cromatografia (HPLC) para a análise do gliconato de sódio e frutose. Obteve-se uma variação média de até 2,7 % (amostras injetadas em duplicata).

3.3.2.2 Medida da quantidade de glicose por espectrofotometria

A quantidade de glicose presente em cada amostra foi determinada via espectrofotometria e um sistema enzimático. Neste método a glicose presente na amostra é oxidada a ácido glicônico e peróxido de hidrogênio com o reagente Glicose Liquiform, o qual, contém glicose-oxidase (GOD) que catalisa a oxidação da glicose, conforme a Figura 34:

Figura 34 - Reação de oxidação da Glicose

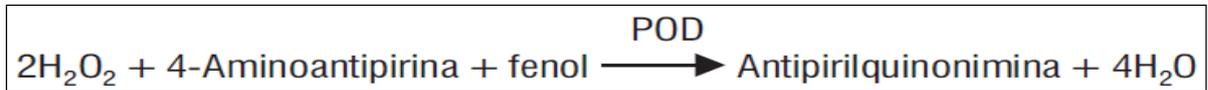


Fonte: autora "adaptado de" Labtest, 2011

O peróxido de hidrogênio formado reage com 4-aminoantipirina e fenol, a reação é catalisada pela peroxidase (POD), através de uma reação de oxidação, na qual é formada uma

antipirilquinona vermelha, cuja intensidade da cor é proporcional a concentração da glicose na amostra (LABTEST, 2011), conforme a Figura 35:

Figura 35 - Reação de formação da antipirilquinona vermelha



Fonte: Labtest, 2011

Como foi discutida na revisão bibliográfica, a absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie responsável pela cor. Para finalidade analítica, utilizou-se uma curva de calibração a partir das medidas de absorvância de padrões de concentrações conhecidas de glicose.

As soluções padrões de glicose foram preparadas pelos técnicos do Laboratório de Química da FEI e são conservados em refrigerador (2 - 8 °C). Antes do uso, agitaram-se vigorosamente os frascos dos padrões e transferiu-se 4 mL das soluções padrões de glicose para os tubos de ensaio identificados. Para possibilitar a análise pelo método enzimático, as amostras foram diluídas para que a concentração ficasse em até 1 g/L.

Pipetaram-se 50 µL das amostras diluídas em tubos de ensaio e adicionaram-se 5 mL do reagente de trabalho. Preparou-se um tubo de ensaio contendo o branco, constituído por 5 mL do reagente de trabalho. Os tubos de ensaio foram colocados em banho termostático a 37 °C durante 10 minutos, com o nível da água do banho superior ao nível dos reagentes nos tubos de ensaio, conforme as instruções do fabricante do sistema enzimático.

Esgotado o tempo no banho termostático, as amostras foram colocadas em banho de gelo por 1 minuto para interromper a reação. As leituras da absorvância foram realizadas no espectrofotômetro ajustado para 505 nm (LABTEST, 2011), após zerar o aparelho com o branco.

As leituras foram realizadas com a mesma cubeta e iniciaram-se as análises das amostras mais claras para as mais escuras. Entre uma amostra e outra, a cubeta foi lavada três vezes com as próprias soluções.

Plotou-se uma curva de calibração com a concentração de glicose (g/L) no eixo Y e a absorvância obtida com o teste de enzimático no eixo X e a partir da equação da reta foi mensurado as concentrações das amostras. No apêndice B têm-se a curva de calibração utilizada para glicose. Considerou-se nos cálculos as diluições efetuadas nas amostras, multiplicando o resultado por esse fator, sendo utilizados dois fatores de diluições em função

da faixa de conversão estimada com base no consumo de NaOH: conversão de até 50 % diluiu-se 50 vezes e para conversão maior diluiu-se 100 vezes.

3.3.3 Medida da quantidade de oxigênio dissolvido.

Foram realizadas medidas de teor de oxigênio dissolvido no meio reacional para verificar se a rotação do reator foi adequada para não haver limitação da reação por transporte de oxigênio.

A sonda foi submergida na solução dentro do reator a uma profundidade aproximada de 10 cm. Segundo o fabricante, a medida da temperatura da solução, bem como sua compensação automática dependem da profundidade da sonda para operar corretamente.

A sonda foi mantida na amostra de medição por alguns minutos para atingir o equilíbrio térmico, a velocidade de agitação foi mantida em 2030 rpm \pm 10 rpm.

Realizaram-se as leituras das medidas do teor de oxigênio dissolvido e da temperatura da solução exibidas no visor do equipamento.

3.3.4 Caracterização do catalisador por Difração de raios-X

Neste estudo foi empregada a técnica de difração de raios-X para a caracterização do catalisador, quanto a sua estrutura cristalina, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina (ALBERS et al., 2002).

As análises de difração de raios-X do catalisador 4 % Pd + 1 % Pt + 5 % Bi sobre carvão ativado, foi realizada num difratômetro de raios-X XRD 7000 (Shimadzu®) com velocidade do goniômetro de 1°/min, tubo de cobre ($\lambda=1,542$ Å), sob radiação de $\text{CuK}\alpha$, varrendo-se de 10 a 90° (escala 2θ) com velocidade de 1°/minuto, conforme método utilizado por Brandalise (2010). Foi utilizado o método do pó, o qual consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra na forma de pó compactado.

3.3.5 Caracterização do catalisador por BET e BJH

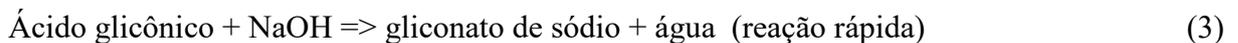
A medida de área superficial total do catalisador 4 % Pd + 1 % Pt + 5 % Bi sobre carvão ativado, foi determinada segundo os princípios de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a técnica baseia-se no processo de adsorção de nitrogênio até a cobertura da superfície do adsorvente (sólido) com uma camada monomolecular do gás adsorvido. Para determinação do

diâmetro e volume dos poros, utilizou-se a teoria de Barret, Joyner e Halenda (BJH), a técnica consiste no processo de adsorção de nitrogênio, o qual prossegue até cobertura da superfície em multicamadas moleculares. Primeiro, são preenchidos pequenos poros da amostra, até preenchimento total dos poros aumentando-se a pressão do gás (GUTTERRES; OSÓRIO, 2008).

A análise foi realizada em aparelho Micromeritics Gemini VII nos Laboratórios de Química pertencentes ao Centro Universitário FEI. A amostra foi submetida à análise segundo isotermas de adsorção das amostras em N₂ a -196,15 °C, com o objetivo de obter informações quanto à superfície ativa do catalisador.

3.3.6 Cálculos

A formação de ácido glicônico / gliconato de sódio foi estimada com base no consumo de NaOH. A conversão estequiométrica (X_{AGe}) da glicose a ácido glicônico (Equação 4) foi inicialmente calculada supondo a completa conversão da glicose consumida em ácido glicônico (Equações 2 e 3).



$$X_{AGe} = \frac{\text{número de mols de NaOH reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (4)$$

A conversão real da glicose (X_{Gr}) a outros ácidos foi calculada através da concentração de glicose não reagida obtida por espectrofotometria (Equação 5) e a conversão real da glicose (X_{AGr}) em ácido glicônico, conforme a Equação 6.

$$X_{Gr} = \frac{\text{número de mols de glicose reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (5)$$

$$X_{AGr} = \frac{\text{número de mols de ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (6)$$

O rendimento real (Y_{AG}) de ácido glicônico foi calculado através da concentração de ácido glicônico obtida por cromatografia (HPLC), conforme apresentado na Equação 7. O rendimento (Y_{AG}) é uma grandeza que permite avaliar a seletividade da formação de ácido glicônico.

$$Y_{AG} = \frac{\text{número de mols de Ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose reagida}} * 100 \quad (7)$$

A produtividade do processo em termos de ácido glicônico (P_{AG}) foi calculada conforme a Equação 8.

$$P_{AG} = \frac{\text{número de mols de Ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (8)$$

O cálculo da seletividade em ácido glicônico em relação aos ácidos (S_{AG/H^+}) formados conversão de glicose foi avaliado pela Equação 9.

$$S_{AG/H} = \frac{X_{AGr}}{X_{AGe}} * 100 \quad (9)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a metodologia desenvolvida no capítulo 3, neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos bem como comentários encontrados na literatura durante o desenvolvimento do trabalho.

4.1 MEDIDA DA QUANTIDADE DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Foram realizadas medidas de teor de oxigênio dissolvido no meio reacional com pH 10 e temperatura de ensaio de 50 °C, em uma solução de glicose 60 g/L e 1,2 g/L de catalisador, os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Medida da quantidade de oxigênio dissolvido

Velocidade de agitação	Temperatura	Teor de oxigênio dissolvido	
		mg/L	mol/L
Rpm	°C		
1560	47,1	7,4	$2,31 \cdot 10^{-4}$
1910	47,7	7,7	$2,41 \cdot 10^{-4}$
2030	47,1	7,8	$2,44 \cdot 10^{-4}$
2280	47,0	7,7	$2,41 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Autora

Nota: Incerteza máxima absoluta 0,3 mg/L

Os dados da Tabela 1 demonstram que o teor de oxigênio dissolvido nas condições analisadas, não foi afetado pela velocidade de rotação, quando acima de 1910 rpm, logo, aparentemente não houve evidências de limitação da reação por transporte de oxigênio devido à agitação ineficiente, uma vez que a velocidade utilizada nos experimentos de oxidação foi padronizada em 2030 rpm.

Foram encontrados dados na literatura de concentração de oxigênio dissolvido em reatores diferentes do empregado neste estudo. Bang et al. (1995) determinou a concentração de oxigênio dissolvida na fase líquida de um reator do tipo *airlift* em 1 mmol/L usando alimentação oxigênio puro na oxidação da glicose a 49,85 °C em pH 9. Beltrame et al. (2006) utilizaram duas concentrações de oxigênio dissolvido $4,4 \cdot 10^{-4}$ e $8,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Cunha (2009) estimou com base no modelo cinético a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida em $1,72 \cdot 10^{-4}$ mol/L em um reator tipo leito fluidizado a 50 °C e pH 10,5 para a oxidação da glicose que é da mesma ordem de grandeza dos valores aqui encontrados.

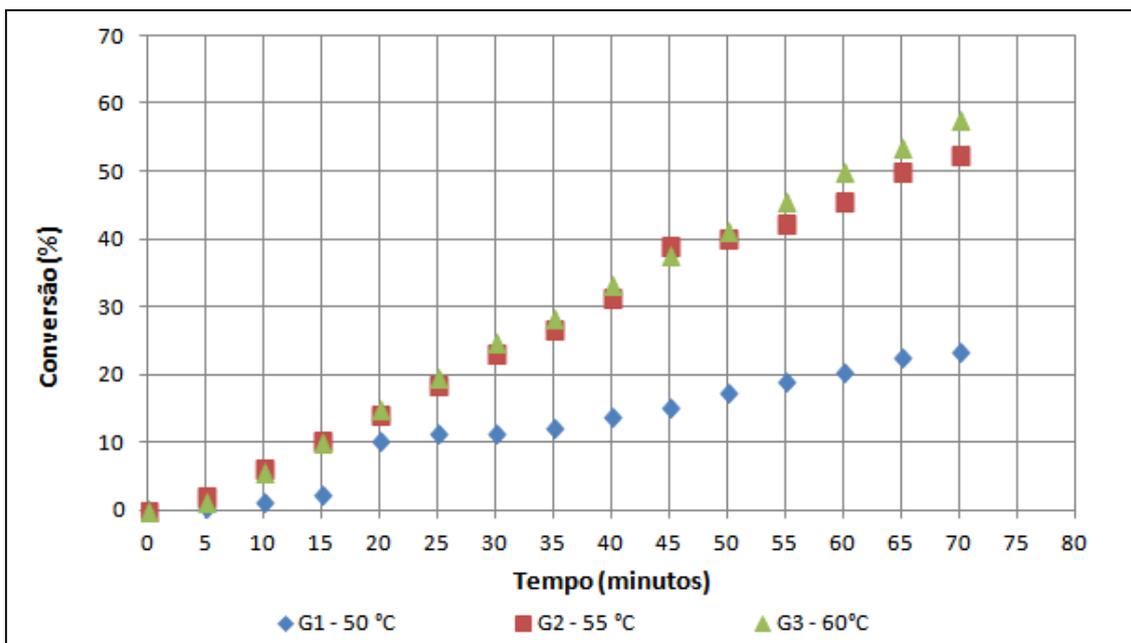
4.2 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICOSE PURA

A primeira etapa do trabalho consistiu na análise de condições de pH e temperatura na oxidação catalítica da glicose, os dados obtidos foram tratados e pode-se levantar hipóteses e compará-las com a literatura.

4.2.1 Estimativa da conversão da glicose (X_{AGe}) com base no consumo de NaOH

As Figuras 36, 37 e 38 mostram a evolução de conversão durante o tempo dos ensaios realizados segundo o planejamento experimental.

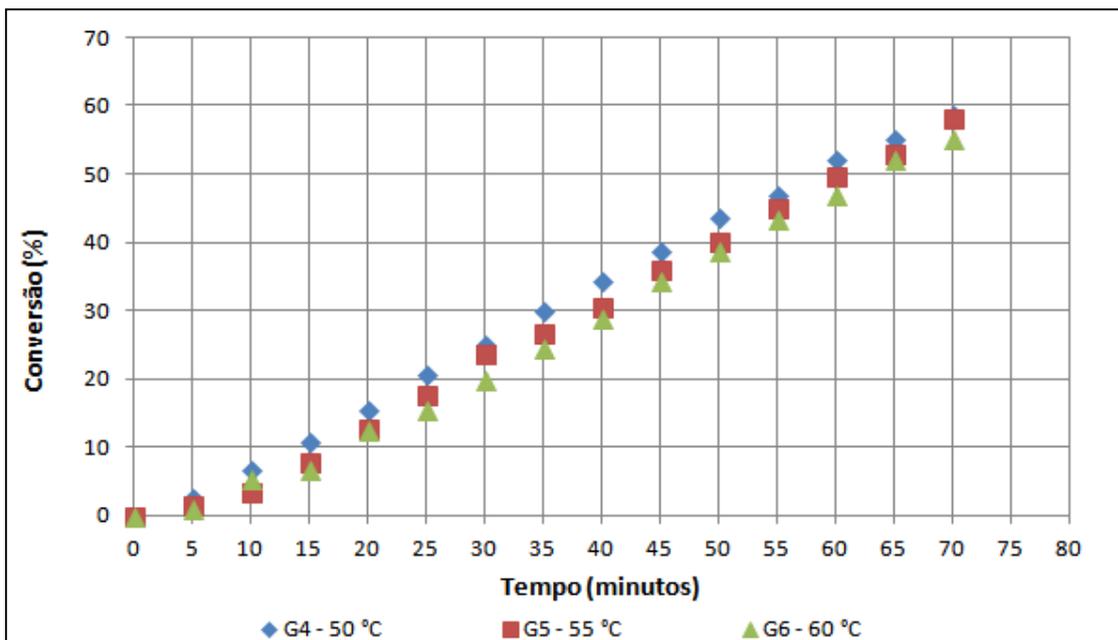
Figura 36 – Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 8,5)



Fonte: Autora

Nota: Incerteza máxima absoluta 1,62 %

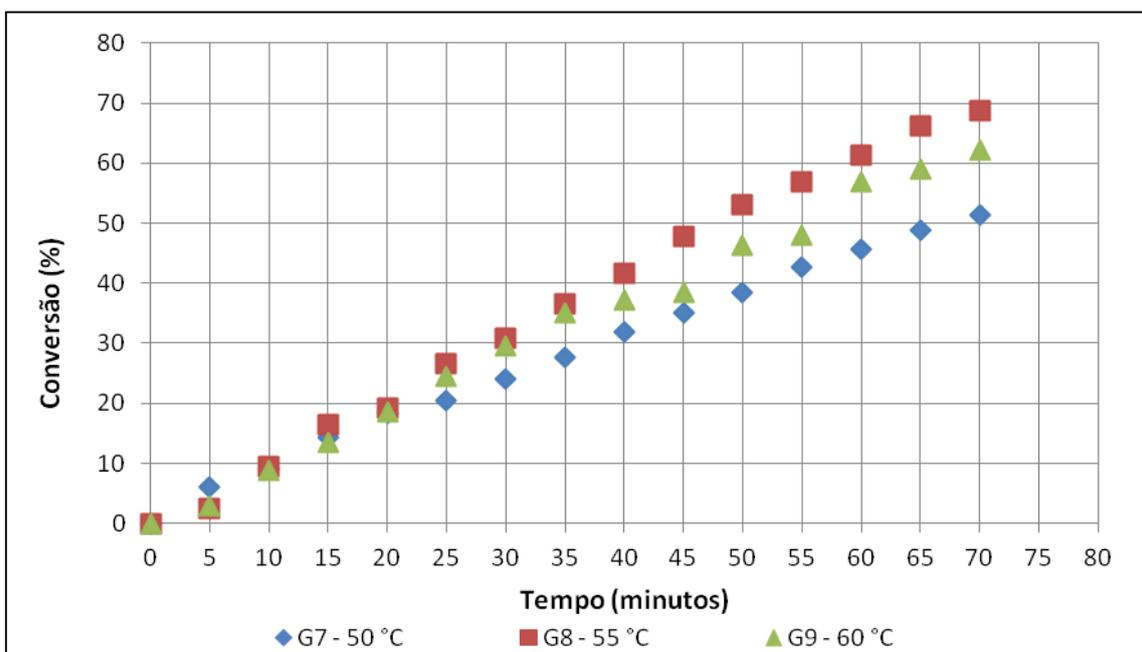
Figura 37 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 9,5)



Fonte: Autora

Nota: Incerteza máxima absoluta 1,60 %

Figura 38 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo (pH 10,5)



Fonte: Autora

Nota: Incerteza máxima absoluta 1,61 %

Considerando-se isoladamente os dados obtidos na conversão em ácidos segundo o consumo de NaOH e suas respectivas incertezas absolutas, a temperatura e o pH não apresentaram um efeito importante nas reações conduzidas. Apenas no ensaio realizado com pH 8,5 e temperatura de 50 °C a conversão foi sensivelmente menor.

4.2.2 Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose pura

A Tabela 2 apresenta a concentração de glicose final (não reagida) obtida por espectrofotometria e a concentração de ácido glicônico obtida por cromatografia HPLC.

Tabela 2 - Concentração de ácido glicônico (C_{AG}) e da glicose ($C_{glic (F)}$) obtido nos ensaios de oxidação catalítica

Experimento	$C_{glic (I)}$	$C_{Pd-Pt-Bi/C}$	pH	Temperatura	$C_{glic (F)}$	C_{AG}
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)		(°C)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)
G1	120	1,2	8,5	50	46,31	47,20
G2	120	1,2	8,5	55	21,02	32,30
G3	120	1,2	8,5	60	20,50	47,75
G4	120	1,2	9,5	50	19,22	48,78
G5	120	1,2	9,5	55	21,08	66,58
G6	120	1,2	9,5	60	14,79	63,84
G7	120	1,2	10,5	50	20,11	60,03
G8	120	1,2	10,5	55	11,12	57,37
G9	120	1,2	10,5	60	10,68	47,11

Fonte: Autora

Nota: C_{glic} (Concentração glicose), $C_{Pd-Pt-Bi/C}$ (Concentração catalisador), $C_{glic (F)}$ (Concentração glicose final), C_{AG} (Concentração ácido glicônico). Incertezas máximas absolutas: $C_{glic (F)}$: 1,02 g/L e C_{AG} : 1,03 g/L

A Tabela 3 apresenta as conversões estimadas da glicose, a produtividade e o rendimento da glicose em ácido glicônico, além da seletividade.

Tabela 3 – Conversão da glicose em ácidos, produtividade, rendimento da glicose a ácido glicônico.

Experimento	C_{glic}	$C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$	pH	T	X_{Gr}	Y_{AG}	P_{AG}	$S_{\text{AG/H}^+}$
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)		(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)
G1	120	1,2	8,5	50	52,50	76,16	39,98	90,13
G2	120	1,2	8,5	55	76,65	38,65	29,63	39,54
G3	120	1,2	8,5	60	77,29	56,52	43,68	58,83
G4	120	1,2	9,5	50	78,68	56,82	44,70	60,30
G5	120	1,2	9,5	55	76,79	78,86	60,55	83,98
G6	120	1,2	9,5	60	83,57	70,06	58,55	78,13
G7	120	1,2	10,5	50	78,07	69,24	54,06	79,97
G8	120	1,2	10,5	55	87,83	59,04	51,86	75,31
G9	120	1,2	10,5	60	88,16	48,94	43,15	57,65

Fonte: Autora

Nota: C_{glic} (I) (Concentração glicose inicial), $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ (Concentração catalisador), T (temperatura), X_{Gr} (Conversão da glicose), P_{AG} (Produtividade da glicose em ácido glicônico), Y_{AG} (Rendimento da glicose em ácido glicônico), ($S_{\text{AG/H}^+}$) seletividade em ácido glicônico em relação a outros ácidos. Incertezas absolutas máximas: X_{gr} 2,31 %, Y_{AG} 2,91 %, P_{AG} 2,23 %, $S_{\text{AG/H}^+}$ 2,57 %

Tendo por base a Tabela 3 verificou-se que a formação de ácido glicônico não foi favorecida com o pH de 8,5 a 50 °C e 55 °C, pois apresentam as menores produtividades para ácido glicônico. Cumpre ressaltar que no experimento G1, a concentração de ácido glicônico e o rendimento foi semelhante aos resultados de outras condições estudadas, porém, salienta-se que esta faixa foi de difícil controle de pH, chegando a alcançar um valor de pH 10,66 aos 20 minutos de reação, fato que pode ter influenciado os resultados.

Observa-se na Tabela 2 que as reações conduzidas com pH de 9,5 e temperatura de 55 °C e 60 °C apresentam as maiores concentrações de ácido glicônico, porém, a temperatura de 55 °C é um pouco mais adequada para este ácido, por apresentar melhor rendimento e menor conversão em outros ácidos (Tabela 3).

Segundo Önal et al. (2004) a taxa de velocidade da reação aumenta com valores mais altos de pH. Uma possível explicação seria a de que ácido glicônico é desprotonado em

soluções alcalinas e deste modo não bloqueia os sítios ativos na superfície do catalisador, além disso, em valores de pH elevados a adsorção da glicose na superfície do catalisador é favorecida.

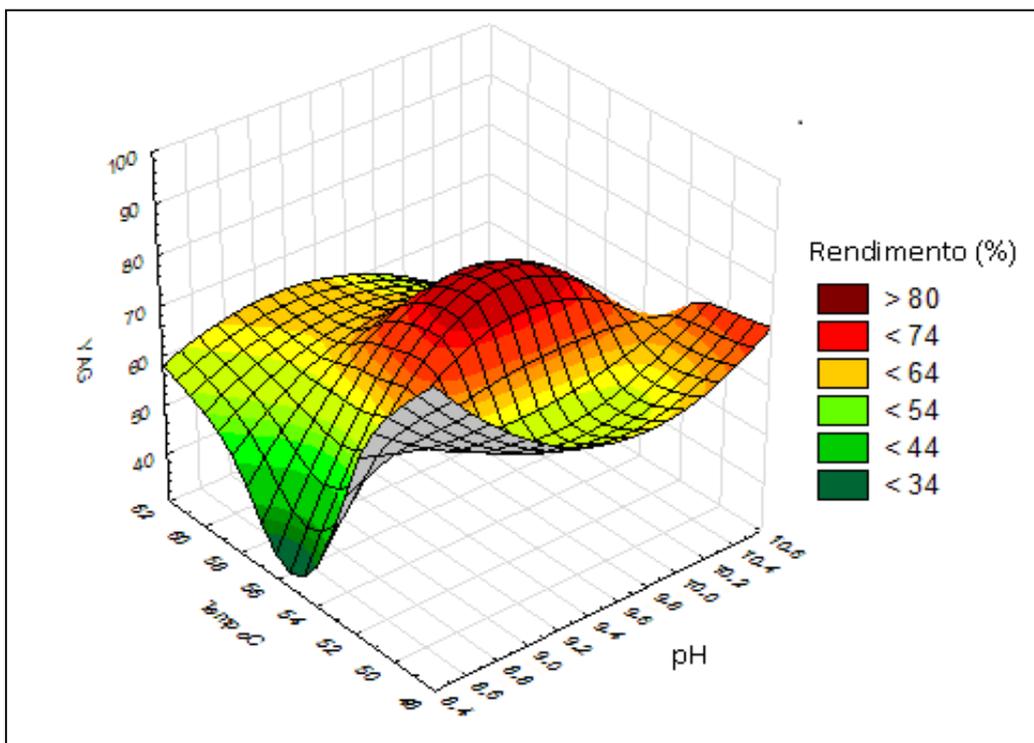
No geral, observa-se que o meio com pH entre 9,5 e 10,5 aparentam ser mais adequados para a oxidação da glicose, pois, verificou-se as menores concentrações de glicose não reagida, porém, a produtividade e rendimento a ácido glicônico foi menor na temperatura de 60 °C nestas faixas de pH, indicando a formação de outros produtos.

As amostras produzidas em condições de pH 10,5 a 55 e 60 °C, apresentam as menores concentrações de glicose não reagida (Tabela 2), mas estas condições não apresentaram o melhor rendimento para o ácido glicônico (Tabela 3).

Os resultados estão em concordância com a literatura que indicam que apesar de condições alcalinas serem consideradas necessárias para aumentar a velocidade da reação e para evitar a desativação do catalisador (ABBADI E VAN BEKKUM, 1995) são também responsáveis por reações secundárias que reduzem a produtividade de gliconatos (BIELLA; PRATI; ROSSI, 2002) permitindo, por exemplo, a formação de glicarato (uma espécie mais oxidada) em vez de gliconato (HERMANS E DEVILLERS, 2002).

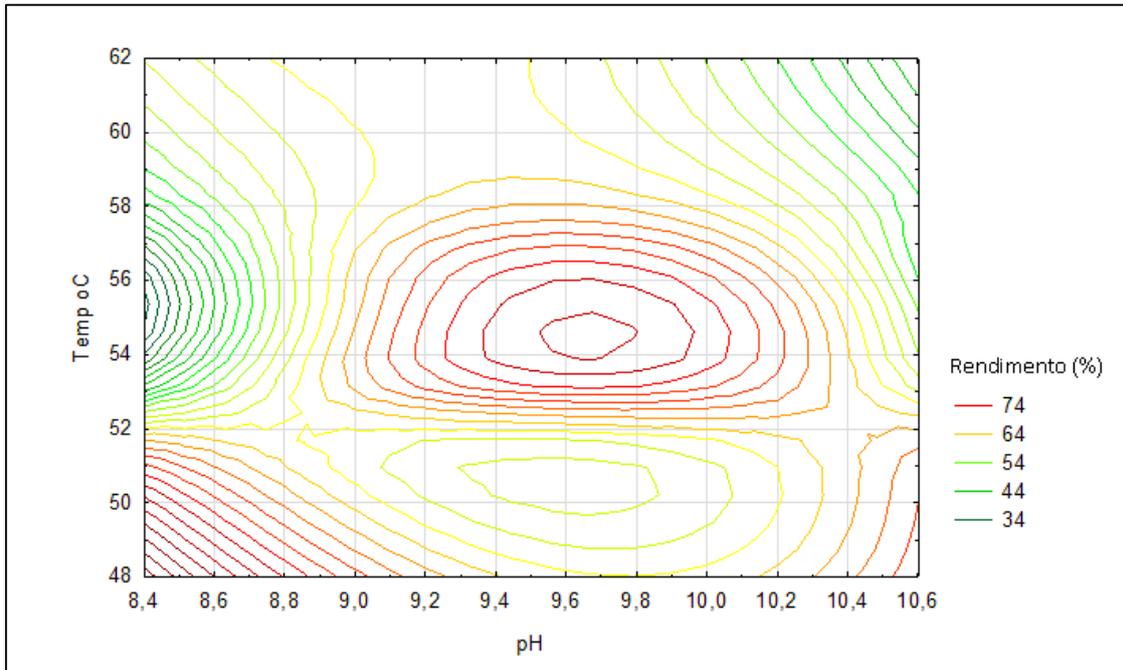
As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam graficamente a interação entre o pH e a temperatura no rendimento e produtividade da glicose em ácido glicônico.

Figura 39 - Superfície de resposta para rendimento (Y_{AG}) em função do pH e temperatura



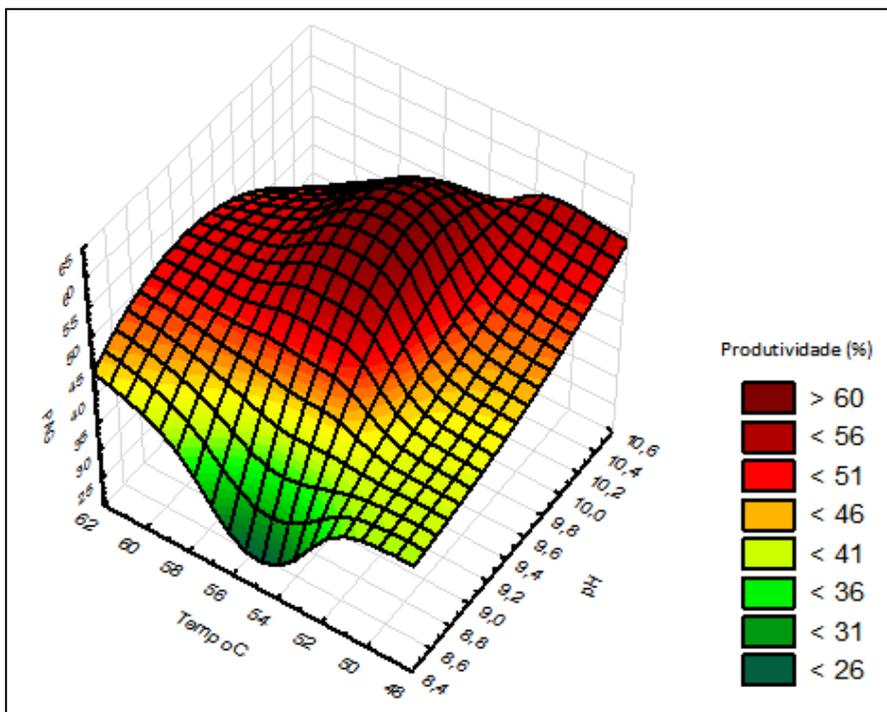
Fonte: Autora

Figura 40 – Curvas de contorno para o rendimento (Y_{AG}) em função do pH e temperatura



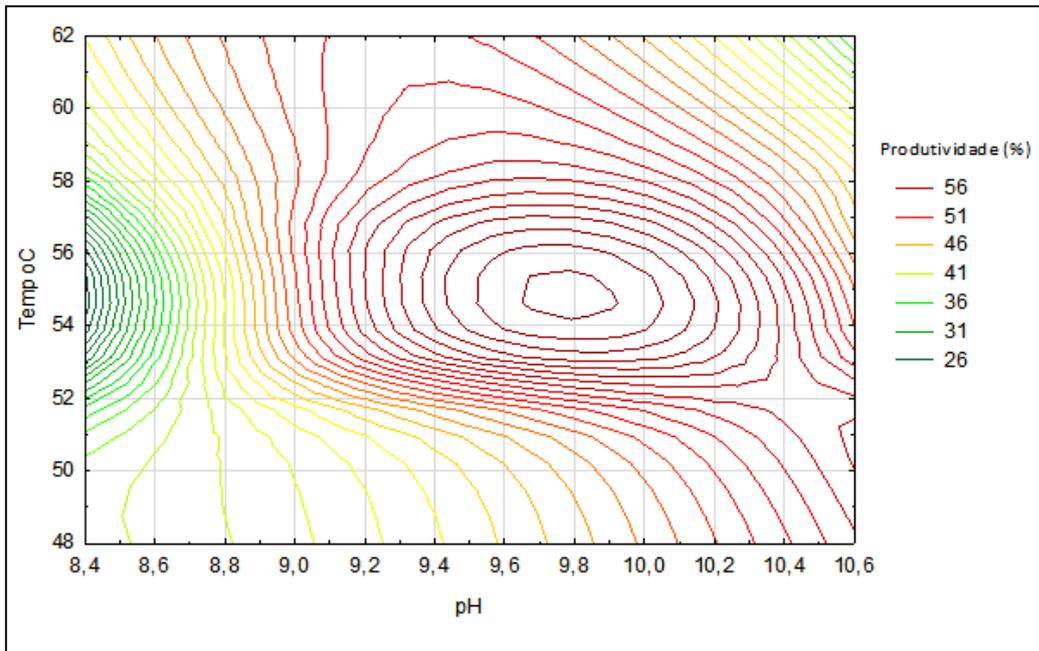
Fonte: Autora

Figura 41 - Superfície de resposta para a produtividade (P_{AG}) em função do pH e temperatura



Fonte: Autora

Figura 42 - Curvas de contorno para a produtividade (P_{AG}) em função do pH e temperatura



Fonte: Autora

Observou-se nas Figuras 39, 40, 41 e 42 que as regiões de maior rendimento e produtividade para ácido glicônico situam-se em pH próximo a 9,5 e temperatura por volta de 55 °C e sugere-se a realização de experimentos complementares próximo ao pH 9,6 e 9,7 e temperatura de 55 °C.

Os dados preliminares apontam a formação de frutose (detectada por HPLC) apenas nos produtos das reações conduzidas em pH 10,5, conforme a Tabela 4:

Tabela 4 – Concentração de frutose obtida nos experimentos conduzidos em pH 10,5

Experimento	C_{glc}	$C_{Pd-Pt-Bi/C}$	pH	T	$C_{fr(F)}$
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)		(°C)	(g.L ⁻¹)
G7	120	1,2	10,5	50	26,41
G8	120	1,2	10,5	55	30,69
G9	120	1,2	10,5	60	27,47

Fonte: Autora

Nota: $C_{fr(F)}$ Concentração de frutose final. Incerteza máxima absoluta: $C_{fr(F)}$: 0,81 g/L

Essa observação está de acordo com Hermans e Devillers (2002) que observaram a formação de frutose como subproduto na oxidação da glicose com o aumento do pH, logo,

deve-se utilizar o pH mais baixo possível para minimizar a isomerização da glicose em frutose (BIELLA; PRATI; ROSSI, 2002), lembrando que a reação deve ser conduzida em pH alcalino, preferencialmente pH entre 9 e 10, pois a atividade catalítica do Pd e Pt sobre carvão ativado com ou sem bismuto como promotor é muito dependente do pH (ABBADI; VAN BEKKUM, 1995; FUKUDA, OHNAKA; SAITO, 1989). Segundo Önal et al. (2004) a seletividade à ácido glicônico é reduzida em reações conduzidas em $\text{pH} \geq 9,5$, devido a formação de subprodutos.

4.3 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICOSE E FRUTOSE

Esta etapa do trabalho consistiu na análise de soluções de glicose e frutose, os dados obtidos foram analisados e pode-se levantar algumas observações e compará-los a literatura.

4.3.1 Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose e frutose

Com o objetivo de verificar qual o efeito do uso da sacarose invertida (mistura de frutose e glicose) foram realizados ensaios nas condições, nas quais, nos ensaios apenas com a glicose eram observados os maiores rendimentos de gliconato.

De acordo com os resultados obtidos com a oxidação de soluções de glicose pura, as condições de ensaio mais interessantes para a oxidação foram em pH de 8,5 a 9,5 nas temperaturas de 50 e 55 °C.

A Figura 43 apresenta os ensaios realizados em dois níveis de concentração (60 e 120 g/L) e pH (8,5; 9,5) e em três níveis de temperatura (50, 55 e 60 °C).

Figura 43 - Concentrações dos reagentes e condições dos ensaios

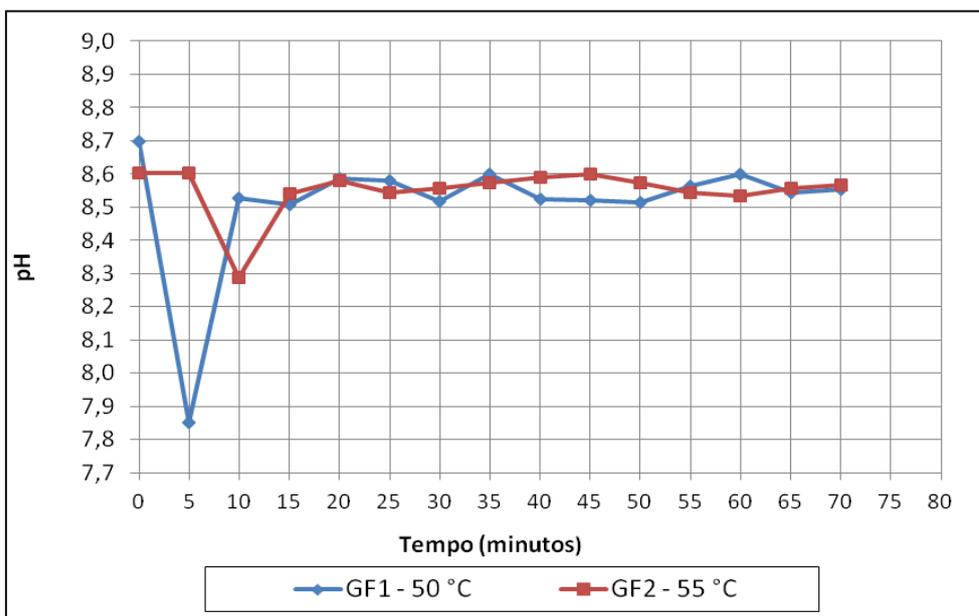
Experimento	C_{glic} (g.L ⁻¹)	C_{frut} (g.L ⁻¹)	$C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ (g.L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)
GF1	60,0	60,0	1,2	8,5	50
GF2	60,0	60,0	1,2	8,5	55
GF3	120,0	120,0	1,2	8,5	55
GF4	120,0	120,0	1,2	8,5	60
GF5	60,0	60,0	1,2	9,5	55
GF6	120,0	120,0	1,2	9,5	55

Fonte: Autora

Nota: C_{glic} (Concentração glicose), C_{frut} (Concentração frutose), $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ (Concentração catalisador).

As Figuras 44, 45 e 46 mostram a variação do pH com o tempo de reação.

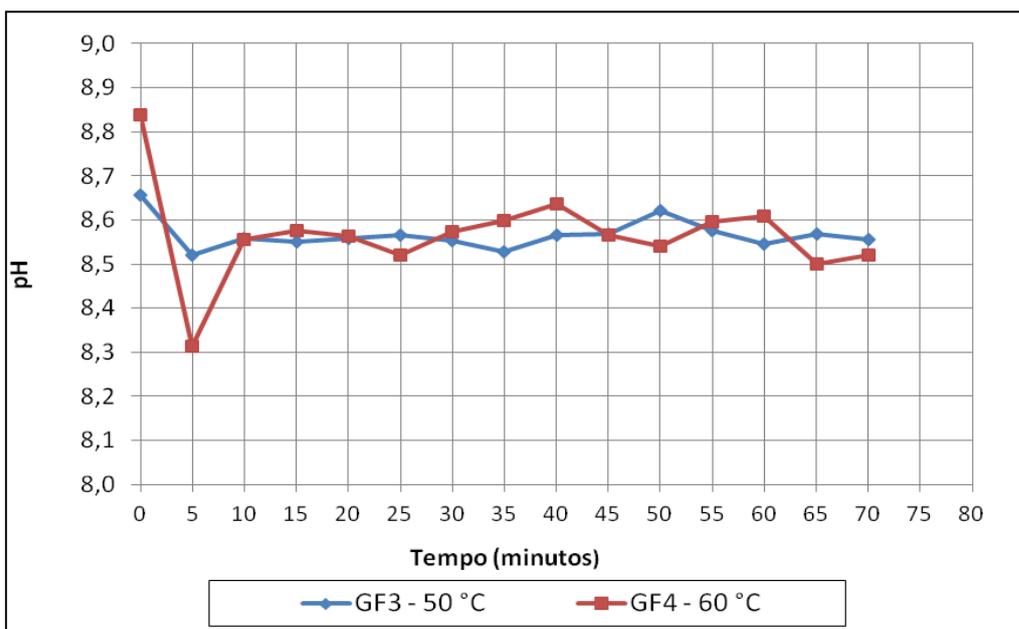
Figura 44 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 8,5)



Fonte: Autora

Nota: C_{glic} 60 g/L, C_{frut} 60 g/L, $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ 1,2 g/L. Incerteza máxima absoluta para o pH 0,2

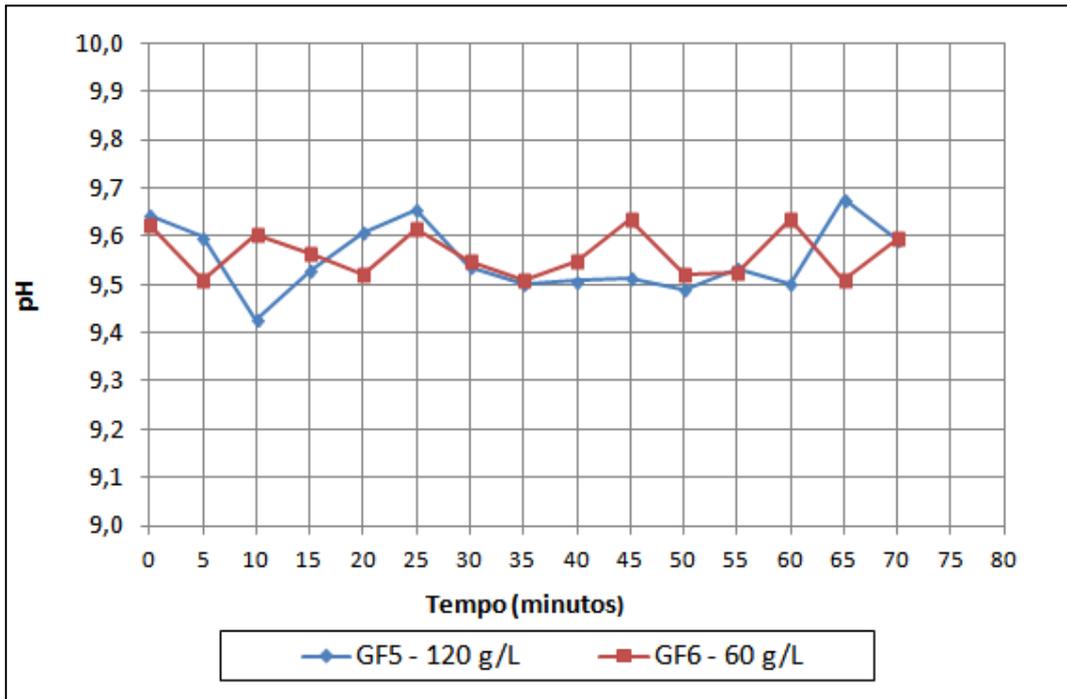
Figura 45 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 8,5)



Fonte: Autora

Nota: C_{glic} 120 g/L, C_{frut} 120 g/L, $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ 1,2 g/L. Incerteza máxima absoluta para o pH 0,1

Figura 46 - Variação do pH em função do tempo na oxidação catalítica glicose e frutose (pH 9,5; 55 °C)



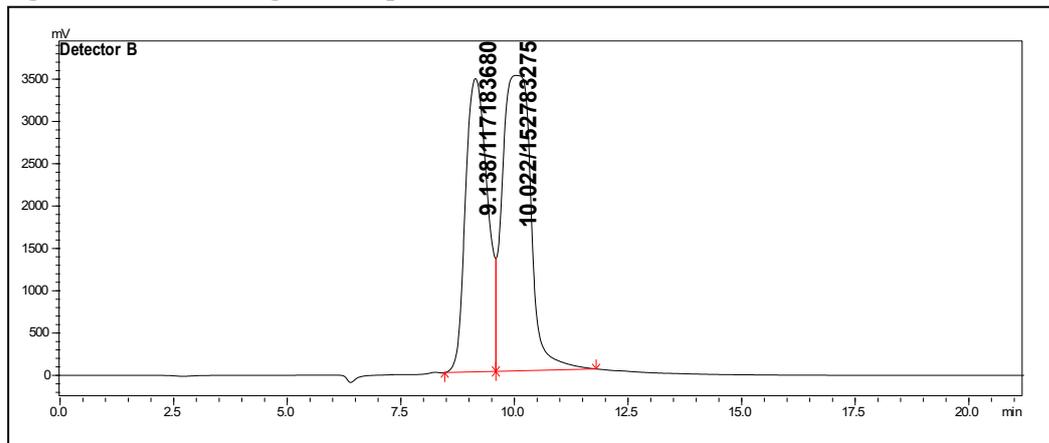
Fonte: Autora

Nota: Exp.GF5. $C_{\text{glic}} 120 \text{ g/L}$, $C_{\text{frut}} 120 \text{ g/L}$, $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}} 0,24 \text{ g/L}$ e Exp.GF6. $C_{\text{glic}} 60 \text{ g/L}$, $C_{\text{frut}} 60 \text{ g/L}$, $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}} 1,2 \text{ g/L}$. Incerteza máxima absoluta para o pH 0,1

Observou-se durante estes ensaios a formação de um pouco de espuma no reator, como consequência, partículas de catalisador foram arrastadas para fora da solução. Os produtos das reações apresentaram coloração levemente amarelada e um odor açucarado, evidenciando a decomposição dos açúcares.

Para quantificar o ácido glicônico produzido utilizou-se um detector UV/VIS e o detector de índice de refração para quantificar o teor de frutose. O gráfico da Figura 47 demonstra o cromatograma do experimento GF2, o qual pode-se observar dois picos com tempo de retenção diferentes: o da glicose a 9,138 minutos e o da frutose a 10,022 minutos. Os tempos médios de retenção dos padrões de glicose e frutose foram respectivamente 9,312 e 10,071 minutos.

Figura 47 – Cromatograma experimento GF2



Fonte: Autora

Nota: detector IR (B) picos: glicose (9,138) e frutose (10,022), C_{glic} 60 g/L, C_{frut} 60 g/L, $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ 1,2 g/L., pH 8,5.

A Tabela 5 apresenta a concentração de glicose final (não reagida) obtida por espectrofotometria e a concentração de frutose e ácido glicônico obtida por cromatografia HPLC.

Tabela 5 – Concentração de ácido glicônico (C_{AG}), glicose ($C_{\text{glic (F)}}$) e frutose ($C_{\text{frut (F)}}$) obtido nos ensaios de oxidação catalítica

Experimento	C_{glic}	C_{frut}	$C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$	pH	Temperatura	C_{AG}	$C_{\text{glic (F)}}$	$C_{\text{frut (F)}}$
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)		(°C)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)
GF1	60	60	1,2	8,5	50	5,8	32,15	58,93
GF2	60	60	1,2	8,5	55	24,8	16,47	66,07
GF3	120	120	1,2	8,5	55	48,4	52,61	122,66
GF4	120	120	1,2	8,5	60	46,9	48,02	120,80
GF5	60	60	1,2	9,5	55	43,1	13,03	59,24
GF6	120	120	1,2	9,5	55	59,3	42,86	122,67

Fonte: Autora

Nota: C_{glic} (Concentração glicose), C_{frut} (Concentração frutose) $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ (Concentração catalisador), C_{AG} (Concentração ácido glicônico), $C_{\text{glic (F)}}$ (Concentração final da glicose), $C_{\text{frut (F)}}$ (Concentração final frutose); Incertezas máximas absolutas: C_{AG} : 1,56 g/L; $C_{\text{glic (F)}}$: 1,11 g/L e $C_{\text{frut (F)}}$: 3,23 g/L

A Tabela 6 apresenta as conversões estimadas de glicose em ácidos, a produtividade e o rendimento da glicose em ácido glicônico, além da seletividade em ácido glicônico em relação a outros ácidos.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de oxidação catalítica de soluções de glicose e frutose.

Experimento	C_{glic}	C_{frut}	$C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$	pH	T	X_{Gr}	P_{AG}	Y_{AG}	$S_{\text{AG/H}^+}$
	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)	(g.L ⁻¹)		(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)
GF1	60	60	1,2	8,5	50	38,13	9,29	24,38	22,11
GF2	60	60	1,2	8,5	55	67,23	40,73	60,59	61,23
GF3	120	120	1,2	8,5	55	46,15	40,96	88,74	94,48
GF4	120	120	1,2	8,5	60	50,65	39,84	78,66	88,27
GF5	60	60	1,2	9,5	55	73,76	71,68	97,18	93,31
GF6	120	120	1,2	9,5	55	55,00	51,45	93,55	97,92

Fonte: Autora

Nota: C_{glic} (Concentração glicose), C_{frut} (Concentração frutose) $C_{\text{Pd-Pt-Bi/C}}$ (Concentração catalisador), T (Temperatura), X_{gr} (Conversão da glicose), P_{AG} (Produtividade da glicose em ácido glicônico), Y_{AG} (Rendimento da glicose em ácido glicônico), ($S_{\text{AG/H}^+}$) seletividade em ácido glicônico em relação a outros ácidos. Incertezas máximas absolutas: X_{gr} 1,68 %, P_{AG} 2,68 %, Y_{AG} 3,64 %, $S_{\text{AG/H}^+}$ 2,62 %.

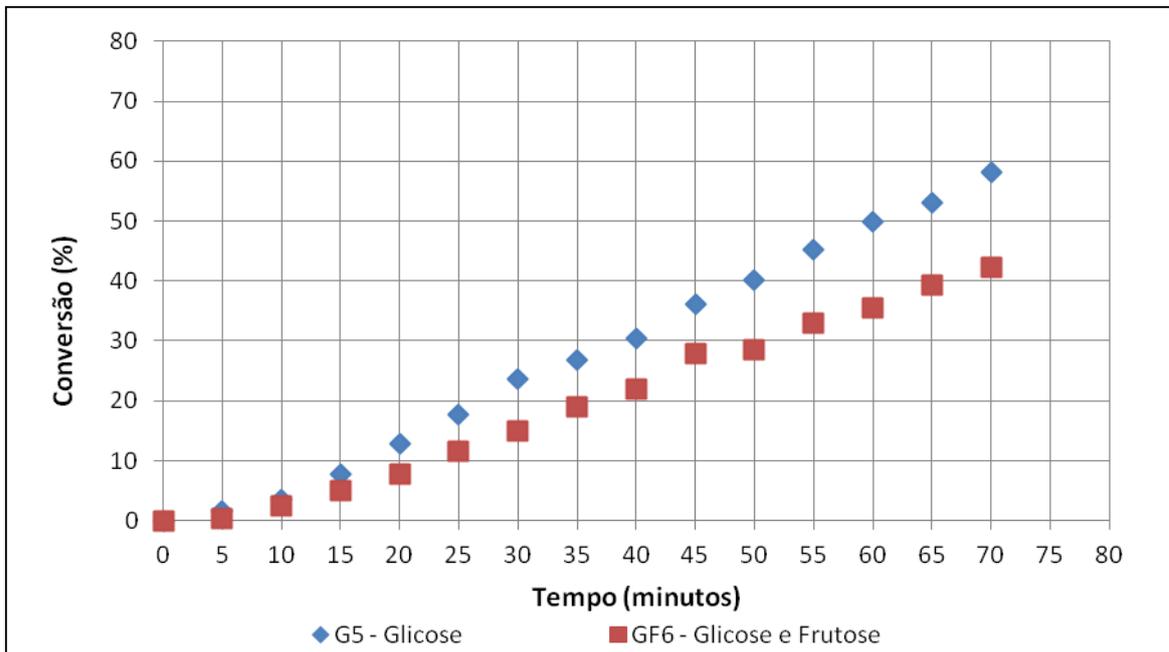
Comparando os ensaios GF2 e GF5, que possuem a mesma concentração de glicose e frutose e mesma temperatura de reação (55 °C), observou-se que a reação foi favorecida com o pH de 9,5 apresentando o maior rendimento e produtividade (Tabela 6), além de baixo teor de glicose não reagida (Tabela 5), porém ao se aumentar a concentração de açúcares, houve sensível queda no rendimento conforme os resultados do experimento GF6, logo, a concentração maior de açúcar não aumenta a produtividade nas condições estudadas. Uma possível explicação para esse resultado seria uma diminuição da atividade catalítica, devido ao aumento na concentração de açúcar adsorvido na superfície do catalisador, conforme as equações de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), (HELFFERICH, 2004) ou devido ao aumento da viscosidade que pode influenciar o transporte de massa.

Outra hipótese levantada é que a concentração final de frutose pode ter sido aumentada devido à isomerização da glicose em frutose, pois, segundo Fukuda; Ohnaka; Saito (1989) a glicose é isomerizada em frutose na reação de oxidação em solução alcalina aquosa à medida que a conversão da glicose é aumentada. Essa hipótese é corroborada tendo por base um mecanismo apontado em literatura recente (TRINH; CHETHANA; MUSHRIF, 2015) que

mostra a possibilidade da isomerização em superfícies Pd e Pt que são os principais componentes do catalisador utilizado neste estudo.

A Figura 48 apresenta as conversões estequiométricas (X_{AG}) da glicose a ácido glicônico estimada com base no consumo de NaOH nos experimentos G5 (glicose 120 g/L) e GF6 (glicose 120 g/L + frutose 120 g/L) e na Figura 49 são apresentados os rendimentos e a produtividade a ácido glicônico dos mesmos experimentos.

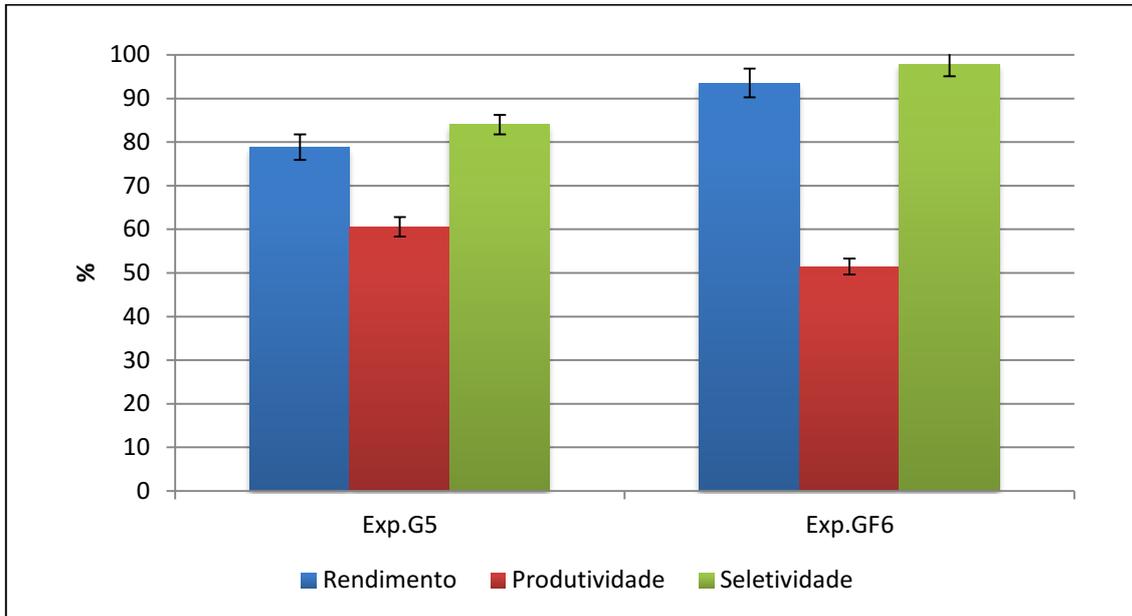
Figura 48 - Conversões estequiométricas da glicose a ácidos ao longo do tempo nos experimentos G5 e GF6



Fonte: Autora

Nota: Exp.G5 (glicose 120 g/L), Exp.GF6 (glicose 120 g/L + frutose 120 g/L), pH 9,5, 55 °C; Incerteza absoluta máxima (X_{AGe}) 1,68 %

Figura 49 – Rendimento, produtividade e seletividade da glicose a ácido glicônico (Exp.G5 e GF6).



Fonte: Autora

Nota: Exp.G5 (glicose 120 g/L), Exp.GF6 (glicose 120 g/L + frutose 120 g/L), pH 9,5, 55 °C

Os resultados obtidos mostraram que a presença de frutose pode ter afetado positivamente a reação, pois houve um aumento significativo do rendimento e seletividade, o que poderia indicar que a frutose inibiu reações secundárias, porém, diminuiu a velocidade de conversão total, o que mostra algum efeito de inibição na superfície do catalisador.

Conforme visto anteriormente, um dos subprodutos da reação com glicose pura é a frutose, e pelo fato dos ensaios equimolares se situarem perto das concentrações de equilíbrio de isomerização (DEMERDASH; ATTIA; 1992) não houve formação pronunciável de frutose nos ensaios realizados com misturas de glicose e frutose em proporções equimolares.

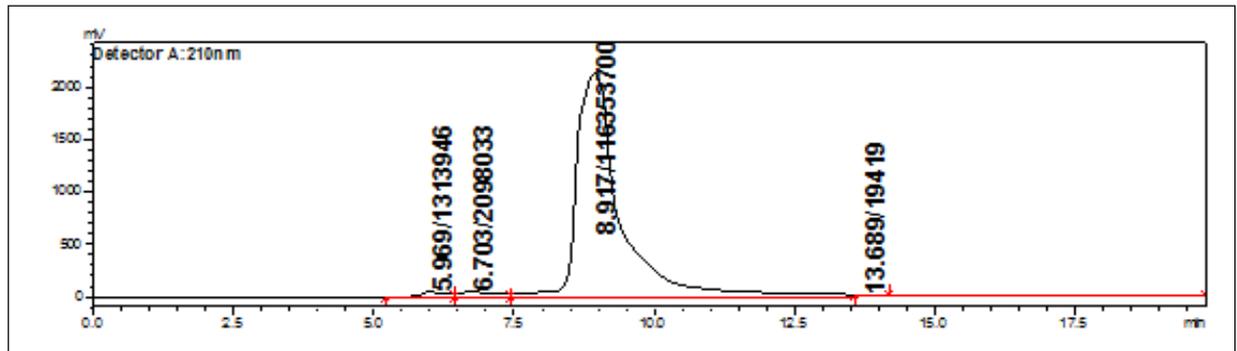
4.4 OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÃO DE GLICONATO DE SÓDIO

Para verificação da ocorrência de reações sequenciais a partir do gliconato de sódio, foi realizado um ensaio de oxidação na condição mais severa estudada (pH 10,5; 60 °C).

Pela cromatografia não foi possível identificar a transformação de gliconato de sódio em outras substâncias, pois, conforme a Figura 50, pode-se identificar o pico do gliconato de sódio aos 8,917 minutos. Este tempo de retenção ficou muito próximo do tempo médio obtido para o ácido glicônico nos experimentos de oxidação (8,933 minutos) e dos padrões com

tempo médio de 8,656 minutos. Logo pode-se inferir que os produtos das reações não se devem a reações sequenciais.

Figura 50 – Cromatograma de uma solução de gliconato de sódio 120 g/L



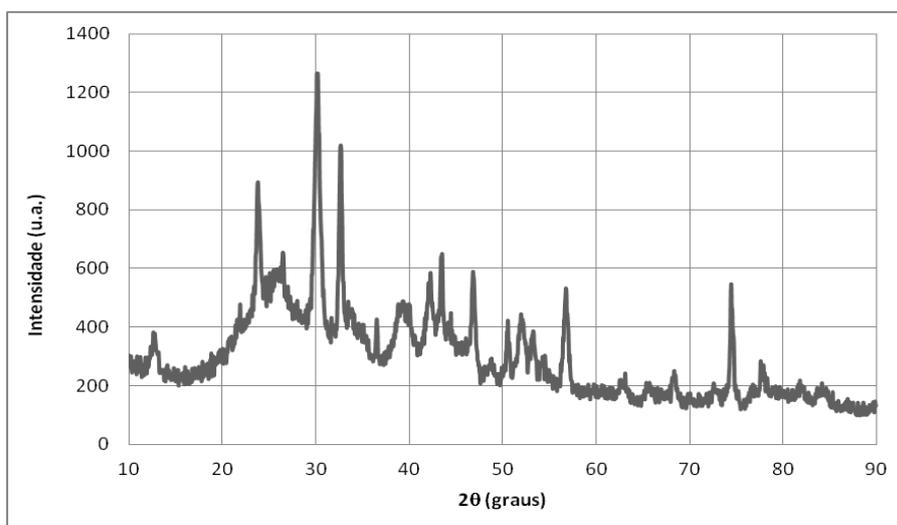
Fonte: Autora

Nota: detector UV/VIS (A)

4.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 51 mostra o difratograma do catalisador novo. Baseando-se nos trabalhos de Brainer Neto (2012) e Brandalise (2010) que analisaram catalisadores Pd-Pt-Bi/C e Pt/C, PtBi/C respectivamente e no banco de dados do equipamento, foram identificadas fases pertencentes óxido de bismuto, platina, paládio e ligas de paládio e bismuto.

Figura 51 - Difratograma de raios-x do catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C novo.



Fonte: Autora

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR POR BET E BJH

Os resultados apresentados na Tabela 7 são referentes à área superficial, diâmetro médio e volume de poros do catalisador estudado. No anexo B têm-se o laudo de análise com as isotermas.

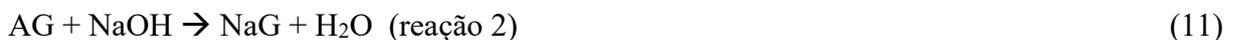
Tabela 7 - Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros do catalisador 4 % Pd + 1 % Pt + 5 % Bi sobre carvão ativado.

Resultados	Pd-Pt-Bi/C
Área superficial (BET) m ² /g	584
Volume dos poros por adsorção (BJH) cm ³ /g	0.334
Volume dos poros por dessorção (BJH) cm ³ /g	0.386
Diâmetro médio de poros por adsorção (BJH) nm	8.8
Diâmetro médio de poros por dessorção (BJH) nm	6.2

Fonte: Autora

4.7 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO E ANÁLISE PRELIMINAR DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO.

O modelo matemático do processo de oxidação de açúcar parte do princípio que o processo macroscópico é governado por duas reações, a oxidação da glicose e a neutralização do ácido glicônico formado, conforme Equações 10 e 11:



A primeira reação é lenta comparada com a segunda, o que seria o mesmo que considerar que a velocidade de consumo de NaOH é diretamente proporcional à velocidade de oxidação de glicose, visto que a adição de NaOH visa manter o pH do meio reacional constante. Dessa forma a reação global pode ser escrita conforme a Equação 12:



Considerando que a concentração de oxigênio na fase líquida do reator é constante e sendo a adição da solução de NaOH (2 M) realizada via bureta ao reator, o melhor modelo para o desenvolvimento do balanço molar do processo é o de batelada alimentada, conforme Equações 13,14 e 15 (FOGLER, 2012).

Balanço da glicose:

$$\frac{dN_G}{dt} = \frac{d(C_G \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_G}{dt} + C_G \frac{dV}{dt} = r_G \cdot V \quad (13)$$

Sendo:

$$\frac{dV}{dt} = v_i \therefore V = V_0 + v_i \cdot t \quad (14)$$

Então:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{-C_G \cdot v_i + r_G \cdot V}{V} = r_G - \frac{C_G \cdot v_i}{V} \quad (15)$$

Com N = número de mols, C = concentração molar, V = volume do reator no instante t, V₀ = volume inicial do reator, v = vazão de alimentação da solução de NaOH, r_G = taxa ou velocidade de consumo de glicose o subíndice “0” significa condição inicial dentro do reator e “i” significa alimentação, conforme Equações 16,17 e 18.

Balanço de NaOH:

$$\frac{dN_{NaOH}}{dt} = \frac{d(C_{NaOH} \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_{NaOH}}{dt} + C_{NaOH} \frac{dV}{dt} = r_{NaOH} \cdot V + C_{NaOH_i} \cdot v_i \quad (16)$$

Assim:

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = r_{NaOH} + \frac{(C_{NaOH_i} - C_{NaOH}) \cdot v_i}{V} \quad (17)$$

Sendo:

$$r_G = k \cdot C_G^Y \cdot C_{O_2}^o \quad (18)$$

Como a concentração de oxigênio pode ser considerada constante, pode-se escrever para uma dada massa de catalisador (m_{cat}) a Equação 19.

$$k^* = k \cdot C_{O_2}^o \cdot m_{cat} \quad (19)$$

Sendo a velocidade de consumo de glicose conforme a Equação 20:

$$r_G = k^* \cdot C_G^Y \quad (20)$$

Por outro lado, a conversão (X_G) é apresentada conforme equação 21:

$$X_G = \frac{N_{G0} - N_G}{N_{G0}} = \frac{C_{G0} \cdot V_0 - C_G \cdot V}{C_{G0} \cdot V_0} \quad (21)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = r_G \cdot V = -N_{G0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (22)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_G \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_G^Y \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_{G0}^Y \cdot (1-X)^Y \cdot V}{N_{G0}} \quad (23)$$

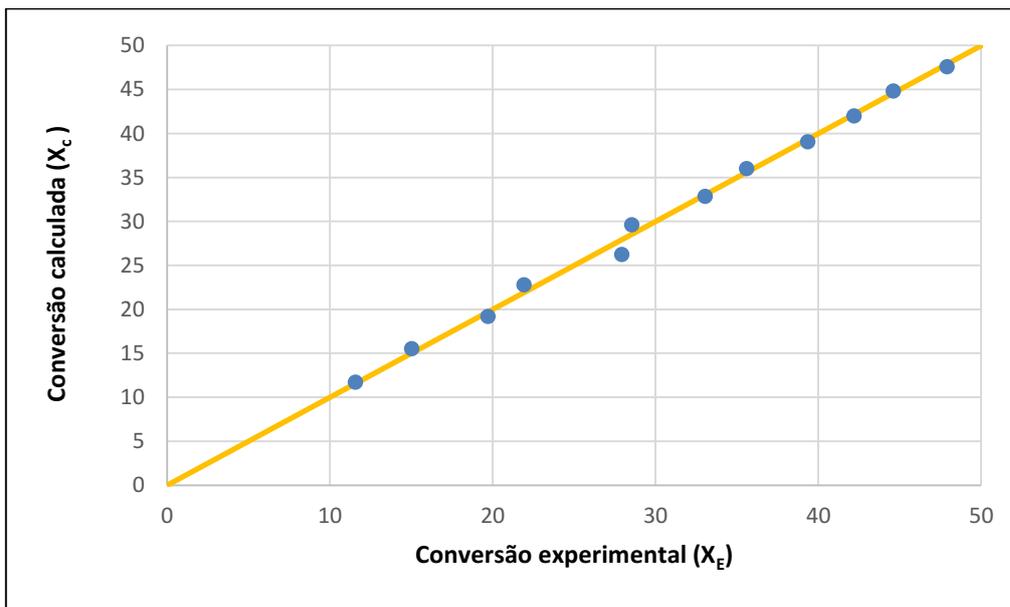
As Equações 14, 20 e 23 foram introduzidas em planilha eletrônica para calcular o valor de k e a ordem de reação Y utilizando-se os dados do experimento GF6, o qual foi selecionado para este cálculo devido à alta seletividade obtida, evitando-se assim o efeito das reações paralelas.

A diferença F_{obj} (Equação 24) entre a conversão experimental (X_E) e a conversão calculada (X_C) pelo modelo apresentados nas Equações 13 a 23, foi minimizada usando o Solver[®] contido na planilha Excel[®]:

$$F_{obj} = (X_E - X_C)^2 \quad (24)$$

A Figura 52 apresenta o gráfico de paridade entre os valores da conversão experimental e os da conversão calculada pelo modelo mostrando a boa qualidade obtida do ajuste.

Figura 52 - Gráfico de paridade entre X_E x X_C



O valor da ordem observada para a glicose foi de $\gamma = 0,7368$ e o valor da constante de velocidade composta $k^* = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{cat} = 0,0073565$. O valor fracionário indica que o mecanismo da reação é mais complexo que a lei de velocidade elementar sugerida pela Equação 18.

Beltrame et al. (2006) propuseram que o melhor mecanismo para a reação de oxidação de glicose usando ouro coloidal como catalisador seria do tipo Eley-Rideal, na qual a glicose adsorvida seria oxidada por oxigênio que não estaria adsorvido no catalisador (Equação 25). Observaram que a ordem de reação para o oxigênio é unitária. Para esses autores o mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) não ajustou bem os dados como relatado para o catalisador de Pt/C. O modelo de LHHW é o que seria adequado para o mecanismo proposto por Önal et al. (2004) com reação entre glicose e oxigênio adsorvidos no catalisador (Equação 24). Além desses dois modelos cinéticos o modelo do tipo Mars van Krevelen (MVK) poderia ser utilizado para explicar o mecanismo proposto por Besson e Gallezot (2003) apresentado na Equação 27.

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{(1 + K_G \cdot C_G + K_{O_2} \cdot C_{O_2})^2} \quad (25)$$

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot C_{O_2}}{1 + K_G \cdot C_G} \quad (26)$$

$$r = \frac{v_G \cdot k_{O_2} \cdot k_G \cdot C_{O_2} \cdot C_G}{k_{O_2} \cdot C_{O_2} + v_G \cdot k_G \cdot C_G} \quad (27)$$

Ressalta-se que observou-se que a presença da frutose pode interferir nesse mecanismo, o que incluiria um termo adicional no denominador. Para determinar o melhor mecanismo recomenda-se realizar um planejamento experimental apropriado para esse fim.

4.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS EXPERIMENTOS DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA

No presente estudo a solução de glicose pura foi oxidada cataliticamente, utilizando-se catalisador Pd(4 %)-Pt(1 %)-Bi(5 %)/C em reator batelada de vidro, com o intuito de analisar as melhores condições de pH e temperatura, uma vez que essas condições podem ser variáveis de acordo com o catalisador utilizado, conforme verificado na revisão bibliográfica. Seguindo a mesma metodologia, procurou-se oxidar no mesmo reator uma mistura de glicose e frutose,

simulando o uso da sacarose invertida, como alternativa ao uso da glicose pura para a obtenção do ácido glicônico.

Analisando-se o conjunto de resultados obtidos, pode-se destacar que as condições mais adequadas para a oxidação catalítica foram nas condições de pH e temperatura intermediárias avaliadas (por volta de 55 °C e pH próximo a 9,5). As referidas condições foram semelhantes às recomendadas pela literatura utilizando catalisadores contendo paládio, platina e bismuto, suportados em carvão ativado, logo, os resultados são compatíveis, pois são reportadas seletividades e conversões de no mínimo 75 % e 80 % respectivamente (RAUTER; VOGEL; QUENEAU, 2010).

Os dados obtidos também apontaram a formação de frutose, detectada por HPLC nos produtos das reações conduzidas somente em pH de 10,5 nas três temperaturas analisadas (50, 55 e 60 °C). Outros autores também destacaram a mesma ocorrência em seus estudos de oxidação catalítica da glicose. Fukuda, Ohnaka e Saito (1989), Hermans e Devillers (2002) e Önal et al. (2004), apesar de terem utilizados diferentes catalisadores, concordam que reações conduzidas em pH acima de 9,5 favorece a formação de subprodutos.

Visto que a metodologia implementada pode ser melhorada, utilizando, por exemplo, um controle automatizado de pH, os resultados poderiam ser ainda otimizados, pois, demonstrou-se que o rendimento á ácido glicônico e muito sensível a alcalinidade do meio reacional.

O estudo da oxidação de soluções de glicose e frutose ainda que de forma preliminar, mostrou-se promissor, pois, apresentou um aumento no rendimento á ácido glicônico comparado ao mesmo experimento utilizando apenas a glicose, expressando a possibilidade do uso da sacarose invertida como matéria-prima.

A partir destas considerações, o desenvolvimento de um processo catalítico utilizando biomassa como matéria-prima, além de interessante cientificamente é de crescente interesse econômico. Assim este trabalho, além de apresentar um processo alternativo ao biotecnológico, colocando as suas vantagens e desvantagens, pode-se sugerir uma alternativa de matéria-prima abundante e de baixo custo comparada a glicose pura.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia que permitisse a avaliação das melhores condições de pH e temperatura para a produção de ácido glicônico por oxidação catalítica da glicose, além de estudar a viabilidade da oxidação catalítica da mistura entre glicose e frutose, a qual já está sendo utilizada em alguns processos biotecnológicos, a partir da inversão de sacarose, matéria-prima de menor custo em comparação com a glicose pura.

Pode-se concluir que a metodologia empregada mostrou-se viável para avaliar o processo de oxidação de glicose com ar para a produção do ácido glicônico utilizando o catalisador de Pd-Pt-Bi/C em um reator de batelada.

Para soluções de glicose pura com concentrações iniciais da ordem de 120 (g/L) foram obtidos rendimentos da ordem de 79 %.

Tendo por base um planejamento experimental, as melhores condições de reação situam-se em pH próximo a 9,5 e temperatura por volta de 55 °C.

Usando-se soluções equimolares de glicose e frutose o rendimento encontrado foi acima de 90 % nas condições ótimas de pH e temperatura. Esses dados preliminares obtidos até agora apontam que a presença de frutose pode ter influenciado positivamente a conversão da glicose a ácido glicônico nas condições experimentais estudadas, uma vez que foi demonstrado um aumento no rendimento comparado ao mesmo experimento utilizando apenas a glicose.

Esse fato expressa a possibilidade do uso de uma solução de sacarose invertida, matéria-prima muito mais vantajosa economicamente que a glicose reduzindo o custo de produção de ácido glicônico.

Conforme os resultados dos experimentos de oxidação catalítica da glicose e frutose, algumas sugestões podem ser propostas para trabalhos futuros:

a) realização de experimentos complementares próximo ao pH 9,6 e 9,7 e temperatura de 55 °C;

b) desenvolvimento da inversão da sacarose e em seguida a oxidação da solução obtida (mistura de glicose e frutose), sendo necessários experimentos complementares com diferentes concentrações de glicose e frutose, com o intuito de se obter maiores informações sobre a influência da frutose no meio reacional;

c) realização de um estudo dos parâmetros cinéticos fundamentada nos resultados obtidos podendo formar uma potencial fonte de informações para extrapolações industriais;

d) determinar a área metálica do catalisador por quimiossorção ou por microscopia de transmissão para calcular a frequência de *Turnover* – *TOF* (número de reações moleculares ou ciclos catalíticos que ocorrem no centro ativo do catalisador por unidade de tempo);

e) variar o teor de oxigênio para definir o melhor modelo cinético e o melhor mecanismo para representar a reação;

f) reduzir a incerteza dos experimentos realizando-se réplicas, e utilizando-se vidrarias e equipamentos calibrados, além de automatizar o controle do pH nos experimentos de oxidação catalítica.

REFERÊNCIAS

- ABBADI, A.; VAN BEKKUM, H. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 97, n. 2, p. 111-118, 1995.
- _____ et al. Selective chemo-catalytic oxidation of lactose and/of lactobionic acid towards 1-carboxylactulose (2-keto-lactobionic acid). **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 156, n. 1, p. 105-115, 1997.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X: a simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- ALENCASTRO, R.B.; BRACHT, F. Sobre a Nomenclatura de Carboidratos. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], v. 3, n. 4, p. 353-358, 2011.
- ARGENTON, A. **Conceitos fundamentais de Cromatografia a líquido de Alto Desempenho (HPLC)**. São Paulo: Conselho Regional de Química IV Região (SP), 2010. p. 37-132. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/conceitos_hplc_2010.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2015.
- BANG, W. et al. Glucose oxidation in a three-phase stirred airlift reactor: experiments and model. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 48, p. 125-130, 1999.
- BELTRAME, P. et al. Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 1, p. 1-7, 2006.
- BERNAL, J. L. et al. HPLC analysis of carbohydrates in wines and instant coffees using anion exchange chromatography coupled to pulsed amperometric detection. **Journal of agricultural and food chemistry**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 507-511, 1996.
- BESSON, M.; GALLEZOT, P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions. **Catalysis Today**, [S.l.], v.81, p. 547-559, 2003.
- BIELLA, Serena et al. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 72, p. 43- 49, 2002.
- _____; PRATI, Laura; ROSSI, Michele. Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst. **Journal of catalysis**, [S.l.], v. 206, n. 2, p. 242-247, 2002.
- BICUDO, A. A. **Estudo das reações consecutivas de hidrogenação e desidratação de xilose: avaliação catalítica e cinética**. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2012.
- BNDS. **Estudo do potencial de diversificação da indústria química brasileira: relatório final**. Bain & Company: São Paulo, 2014. Disponível em <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 17 jan. 2015.

BRAINER NETO, J. E. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pernambuco. Recife, 2012.

BRANDALISE, M. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BRUCE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2.

CARVALHO, W. et al. Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa parte I: ácidos orgânicos. **Revista Analytica**, [S.l.], v. 18, p. 70-76, 2005.

CAREY, F. A. **Organic chemistry**. 7th ed. New York: McGraw-Hill International, 1992.

CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A. Chemical conversion pathways for carbohydrates. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 40-71, 2015.

CHÁVEZ-SERVIN, J. L.; CASTELLOTE, A. I.; LÓPEZ-SABATER, M. Carmen. Analysis of mono-and disaccharides in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography with refractive index detection. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1043, n. 2, p. 211-215, 2004.

CHUST, R. B. Introdução à Cromatografia de Líquidos (HPLC). **Boletim SPQ**. [S.l.], v. 39, p. 43-53, 1990. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/563/article/3000458/pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1. ed. São Paulo: Moderna, 1981.

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

COMOTTI, M. et al. Is the biochemical route always advantageous? The case of glucose oxidation. **Journal of Catalysis**, [S.l.], v. 244, n. 1, p. 122-125, 2006.

CUNHA, T. S. L. **Estudo de uma reação catalítica heterogênea em reator trifásico**. 2009. 54 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2009.

DE WIT, G. et al. Catalytic dehydrogenation of reducing sugars in alkaline solution at ambient conditions. Transfer hydrogenation of fructose. **Tetrahedron Letters**, [S.l.], v. 19, n. 15, p. 1327-1330, 1978.

_____. Catalytic dehydrogenation of reducing sugars in alkaline solution. **Carbohydrate Research**, [S.l.], v. 91, n. 2, p. 125-138, 1981.

DEMERDASH, M.; ATTIA, R. M. Equilibrium kinetics of d-glucose to d-fructose isomerization catalyzed by glucose isomerase enzyme from *Streptomyces phaeochromogenus*. **Zentralblatt für Mikrobiologie**, v. 147, n. 5, p. 297-303, 1992.

EINSTEIN, A. Programa Academia de Ciência. Disponível em:

<<http://www.academiadeciencia.org.br/site/2012/10/29/albert-einstein/>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

ELLISON, S. L. R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. **Guia EURACHEM/CITAC: determinando a incerteza na medição analítica**. [S.l.:s.n.], 2002.

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; GOMES, A. M. P.; FERREIRA, M. A. Determination of sugars, and some other compounds in infant formulae, follow-up milks and human milk by HPLC-UV/RI. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 37, p. 225–229, 1998.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potentiality and opportunity in the chemistry of sucrose and other sugars. **Química Nova**, [S.l.], v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, [S.l.], v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FIDALGO, B. et al. Synthesis de carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH₄. **Fuel processing technology**. [S.l.], v. 91, n.7, p. 765-769, July 2010.

FOGLER, H S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FUKUDA, S.; OHNAKA, S.; SAITO, H. **Process for producing gluconic acid**. United States patent US 4.843.173, 27 jun. 1989. Disponível em:

<<https://www.google.com/patents/US4843173>>. Acesso em: 2 jun. 2015.

GUISNET, M. et al. (Ed.). **Heterogeneous catalysis and fine chemicals II**. [S.l.]: Elsevier, 1991.

GUTTERRES, M.; OSÓRIO, T. S. Métodos Analíticos Especiais Aplicados ao Couro. In: CONGRESO LATINO AMERICANO DE QUIMICOS Y TECNICOS DE LA INDUSTRIA DEL CUERO, 16., 2004, Buenos Aires. **Anais...** Buenos Aires, 2004.

GÓMEZ-POLO, C. et al. Effect of the metal support interactions on the physicochemical and magnetic properties of Ni catalysts. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S.l.], v. 316, p.783–786, 2007.

HARRIS, DANIEL C., **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HERMANS, S.; DEVILLERS, M. On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 235, n. 1, p. 253-264, 2002.

HEINEN et al. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts. **Carbohydrate Research**, [S.l.], v. 328, n. 4, p. 449-457, 2000.

HELFFERICH, F.G. **Kinetics of multistep reactions**. [S.l.]: Elsevier, 2004.

HUSTEDE, H.; HABERSTROH, H. J.; SCHINZIG, E. Gluconic acid. **Ullmann's: encyclopedia of industrial chemistry**. [S.l.]: Willey, 1989.

JANIAK, T.; OKAL, Janina. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 92, n. 3, p. 384-392, 2009.

JORDAN, W. et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Elves, B, 1991.

KARSKI, S.; PARYJCZAK, T.; WITONŃSKA, I. Selective Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Bimetallic Pd–Me Catalysts (Me= Bi, Tl, Sn, Co). **Kinetics and Catalysis**, [S.l.], v. 44, n. 5, p. 618-622, 2003

_____; WITONSKA, I. The effect of bismuth added to Pd/SiO₂ on the catalytic system properties in the oxidation of glucose. **Przemysl Chemiczny**, [S.l.], v. 81, n. 11, p. 713-715, 2002.

_____; WITONSKA, I. Bismuth an as additive modifying the selectivity of palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v.191, p. 87-92, 2003.

_____; GOŁUCHOWSKA J. Catalytic properties of Pd–Tl/SiO₂ systems in the reaction of liquid phase oxidation of aldoses. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 245, p. 225–230, 2006.

LABTEST, Diagnostica S.A. **Glicose liquiform**: instruções de uso Ref.133 MS1009010236, [S.l.], 2011.5 f. Disponível em: <www.labtest.com.br/download.php?a=9656>. Acesso em: 11 nov. 2011.

LICHTENTHALER, F. W. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 6. ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

LIU, J.; CUI, Z. Optimization of operating conditions for glucose oxidation in an enzymatic membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 302, p. 180-187. 2007.

LOPES, S. M. **Estudos preliminares de produção de ácido glucônico a partir de sacarose invertida em biorreator airlift**. 2011. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4757> . Acesso em: 11 out. 2015.

MAFRA, A.C.O. **Produção de ácido glucônico e xarope de frutose a partir de sacarose catalisada por enzimas em reator airlift**. 118 f., 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

MEYER, V. R. **Practical high-performance liquid chromatography**. 2. ed. [S.l.], John Wiley & Sons, 1997.

MIRESCU, A. et al. Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 317, n. 2, p. 204-209, 2007.

MURRY, J. **Química orgânica**. 7. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2007.

ÖNAL, Yücel et al. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 1, p. 122-133, 2004.

ONDA, A. et al. A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid. **Applied catalysis A: general**, [S.l.], v. 343, n. 1, p. 49-54, 2008.

PEREIRA, J. L. G. F. S. C. **Determinação do teor de açúcar numa amostra de produto alimentar**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012. Disponível em <<https://estudogeral.sib.uc.pt/jspui/handle/10316/20637>>. Acesso em: 11 nov. 2012.

PERKAMPUS, H. H. **UV-VIS spectroscopy and its applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

RAMACHANDRAN, S. et al. Gluconic acid: properties, applications and microbial production. **Food Technology and Biotechnology**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 185-195, 2006.

RAUTER, A. P.; VOGEL, P.; QUENEAU, Y. **Carbohydrates in sustainable development I**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.

REIS, M. I. P. et al. Delta-Gliconolactona em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 4, p. 247-274, 2011.

RODRIGUES, D. C. G. A.; SANTOS, T. T. **Manual de práticas de processos bioquímicos**: apostila das aulas práticas. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2011. p. 2-5.

ROMANENKO, K. V. et al. ¹²⁹Xe NMR study of the localization of PdCl₂ supported on carbon nanotubes. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, [S.l.], v. 90, n. 2, p. 355-364, 2007.

SANTOS, M. E. X.; BENACHOUR, M. Oxidação catalítica de glicose de hidrolisado enzimático de bagaço de cana-de-açúcar em reator batelada para produção de ácido gluconico. In: CONIC – CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 29., 2011, Pernambuco. **Anais...** Pernambuco: UFPE, 2011. Disponível em: <<http://www.contabeis.ufpe.br/propesq/images/conic/2011/conic/pibic/30/11030931PP.pdf>> . Acesso em: 15 fev. 2015.

SANTOS, N. S. A. **Controle de qualidade em laboratório de ensaios**. 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu. Viseu, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/1113>>. Acesso em: 22 nov. 2015.

SILVA, R.N. et al. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 23, n.3, p. 337-341, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612003000300007>. Acesso em: 13 ago. 2015.

SILVA, A. R. **Conversão multienzimática da sacarose em frutose e ácido glicônico usando reatores descontínuo e contínuo**. 75 f., 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutico) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006.

SPIVEY, J. J.; DOOLEY, Kerry M. (Ed.). **Catalysis**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2009.

SPOMBERG, S. **Uso de difratometria de raios-x na quantificação de ferrita e austenita em aços inoxidáveis dúplex**. 2010. 71 f. Relatório Parcial de Iniciação Científica (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro Universitário FEI. São Paulo, 2010.

SOLOMONS G., FRYHLE C. B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 2.

THIELECKE, N.; AYTEMIR, M.; PRÜSSE, U. Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation. **Catalysis today**, [S.l.], v. 121, n. 1, p. 115-120, 2007.

TRINH, Q.T.; CHETHANA, B. K.; MUSHRIF, S. H. Adsorption and Reactivity of Cellulosic Aldoses on Transition Metals. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 119, n. 30, p. 17137-17145, 2015.

WENKIN, M. et al. Influence of metallic precursors on the properties of carbon-supported bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 148, n. 1, p. 181-199, 1996.

_____ ; RUIZ, P.; DELMON, B.; DEVILLERS, M. The role of bismuth as promoter in Pd-Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate. **J. Mol. Catal. A**, [S.l.], v. 180, p. 141- 159, 2002.

WONG, C; WONH, K.; CHEN, X. Glucose oxidase: natural occurrence, function, properties and industrial applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S.l.], v.78, p. 927-938. 2008.

APÊNDICE A - Curvas de calibração da análise de cromatografia (HPLC)

Análise do teor de ácido glicônico e açúcares via cromatografia (HPLC)

Na análise cromatográfica foram usados o detector índice de refração, para a medição dos açúcares (frutose e glicose) e o detector UV/VIS para a detecção e quantificação de ácido glicônico.

Foram plotadas no Excel a curva de calibração do HPLC para relacionar a área do pico à concentração. Na Tabela 8 estão apresentadas as áreas dos picos do gliconato de sódio em relação à sua concentração. Na Figura 53 está apresentado o gráfico da curva de calibração para o gliconato de sódio ($R^2 = 0,9686$) e a correlação entre área e a concentração do gliconato é dada pela equação $y = 2161,4x^2 + 1 \cdot 10^{06x}$, onde y é o sinal do equipamento para x que é a concentração do padrão.

Com a equação obtida foi possível calcular as concentrações das amostras através da função previsão do Excel que retorna um novo valor, através da regressão linear e dos valores conhecidos de x e de y existentes, conforme as equações 28, 29 e 30:

A equação para Previsão é $a+bx$, onde: (28)

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (29)$$

$$b = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum (x - \bar{x})^2} \quad (30)$$

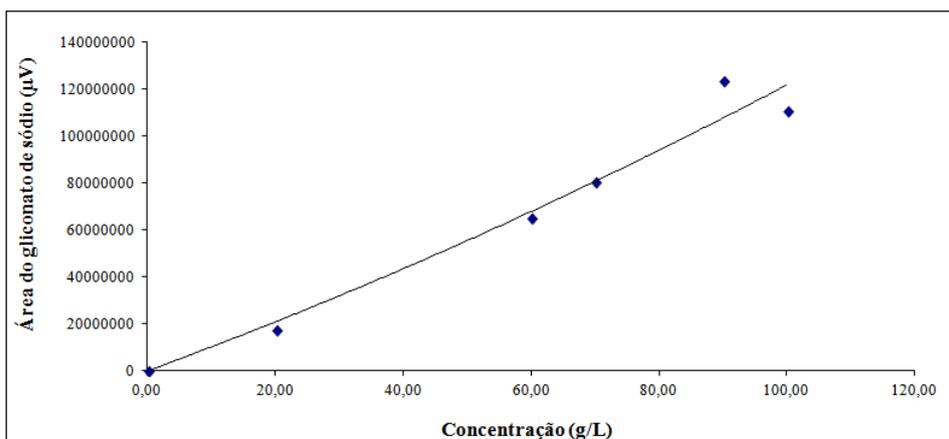
Na função PREVISÃO do Excel, x e y são as médias de amostra MÉDIA(val_conhecidos_x) e MÉDIA(val_conhecidos_y).

Tabela 8 - Área dos picos de gliconato de sódio em relação a sua concentração.

Concentração (g/L)	Área do gliconato de sódio (μV)
20	$1,741 \cdot 10^{07}$
60	$6,497 \cdot 10^{07}$
70	$8,023 \cdot 10^{07}$
90	$1,232 \cdot 10^{08}$
100	$1,108 \cdot 10^{08}$

Fonte: Autora

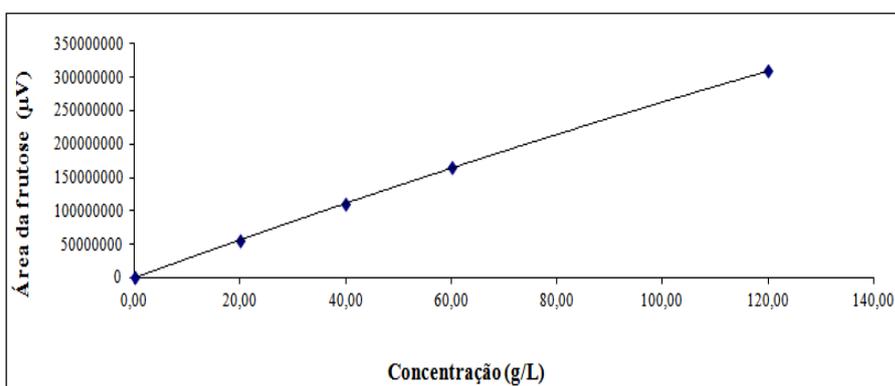
Figura 53 - Gráfico de calibração do gliconato de sódio:



Fonte: Autora

Na Figura 54 é apresentado o gráfico da curva de calibração para a frutose ($R^2 = 1$). A equação obtida para a frutose foi $y = -2567,7x^2 + 3 \cdot 10^{06}x$, na qual, y é o sinal do equipamento para x que é a concentração do padrão.

Figura 54 - Gráfico de calibração da frutose



Fonte: Autora

A Tabela 9 apresenta a área do pico de frutose em relação à sua concentração.

Tabela 9 - Área dos picos da frutose em relação a sua concentração.

Concentração (g/L)	Área da frutose (µV)
20	$5,580 \cdot 10^{07}$
40	$1,105 \cdot 10^{08}$
60	$1,649 \cdot 10^{08}$
120	$3,090 \cdot 10^{08}$

Fonte: Autora

APÊNDICE B - Curvas de calibração da análise de espectrofotometria

Análise do teor de glicose via espectrofotometria

Para a elaboração da curva de calibração da glicose fez-se uso da absorvância, que de acordo com a Lei de Beer, apresenta uma relação linear com a concentração, não logarítmica como ocorre com a transmitância.

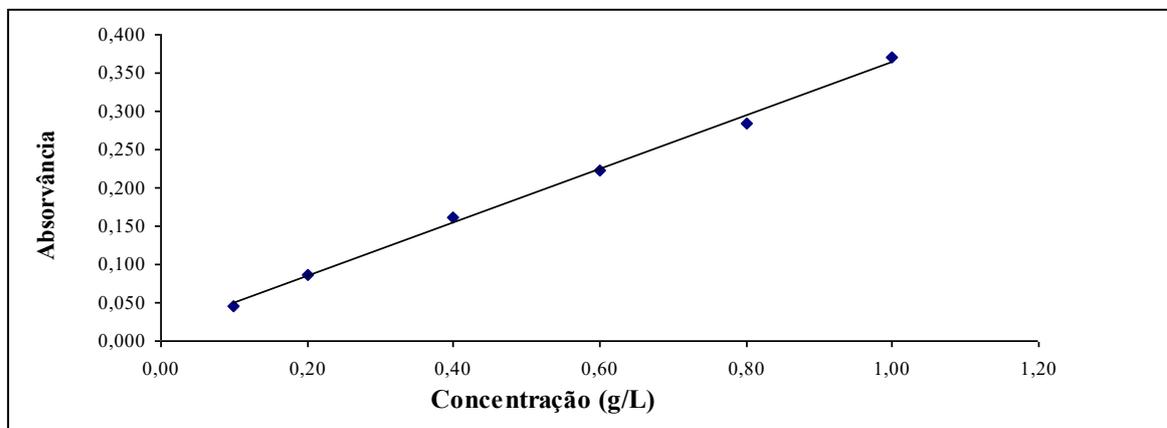
Para calcular a concentração de glicose nas amostras, utilizou-se uma curva de calibração que correlaciona a absorvância à concentração. Na Figura 55 está apresentado o gráfico da curva de calibração para a glicose, com coeficiente angular ($R^2 = 0,99401$) e a correlação entre área e a concentração da glicose é dada pela equação $y = 0,3502x + 0,0141$, onde y é o sinal do equipamento (absorvância) para x , que é a concentração do padrão. Os dados utilizados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Absorvância da glicose em relação a sua concentração.

Concentração (g/L)	Absorvância glicose
0,10	0,051
0,20	0,080
0,40	0,160
0,50	0,201
0,60	0,230
0,80	0,280
1,00	0,353

Fonte: Autora

Figura 55 - Gráfico de curva de calibração da glicose:



Fonte: Autora

As análises no espectrofotômetro foram divididas em três dias de trabalho, primeiramente, devido à grande quantidade de amostras e tempo de preparo ser demorado, e em segundo lugar, porque, as cores das amostras não eram estáveis por longas horas, por ser uma metodologia enzimática. Assim, as concentrações das amostras foram determinadas de acordo com a curva de calibração produzida no dia de análise da mesma.

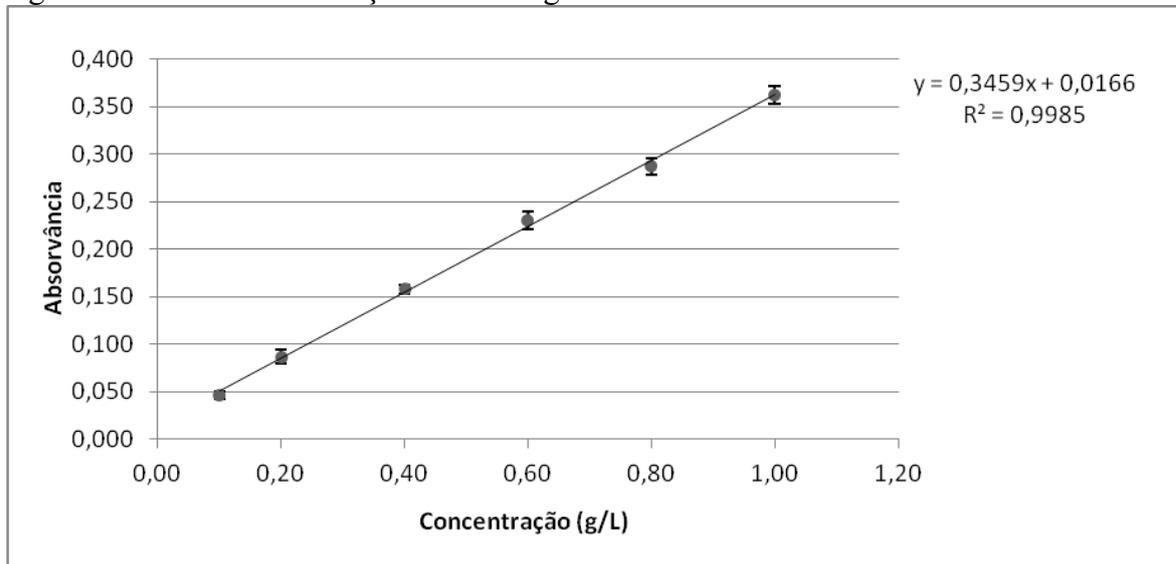
Para verificação do erro experimental, compararam-se as absorvâncias dos padrões obtidas nos três dias do ensaio, conforme a Tabela 11 e Figura 56:

Tabela 11 - Dados utilizados para a elaboração da curva de calibração média da glicose, na qual, A, B e C representam as triplicatas das absorvâncias dos padrões.

Concentração (g/L)	A	B	C	Média	Desvio padrão
0,10	0,051	0,046	0,043	0,047	0,004
0,20	0,080	0,086	0,095	0,087	0,008
0,40	0,160	0,161	0,152	0,158	0,005
0,60	0,230	0,222	0,240	0,231	0,009
0,80	0,280	0,284	0,297	0,287	0,009
1,00	0,353	0,371	0,364	0,363	0,009

Fonte: Autora

Figura 56 – Curva de calibração média da glicose



Fonte: Autora

Com base no desvio-padrão e no coeficiente linear 0,9985, que apresentou-se num valor muito próximo de 1, obteve-se uma baixa margem de erro entre as análises dos padrões. Nas amostras analisadas em duplicatas, foram obtidos valores médios de desvio-padrão e de coeficiente de variação iguais a: 0,009 g/L de glicose e 3,7 %, respectivamente.

APÊNDICE C - Determinação das incertezas

Determinação das incertezas

Conforme Harris (2005) a incerteza absoluta expressa a margem de incerteza associada a uma medida, enquanto que a incerteza relativa compara o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas a associadas, a Equação 31 e 32 apresenta a incerteza relativa e percentual.

$$\frac{\textit{incerteza absoluta}}{\textit{magnitude da medida}} = \textit{Incerteza relativa} \quad (31)$$

$$\textit{Incerteza relativa} \cdot 100 = \textit{Incerteza relativa percentual} \quad (32)$$

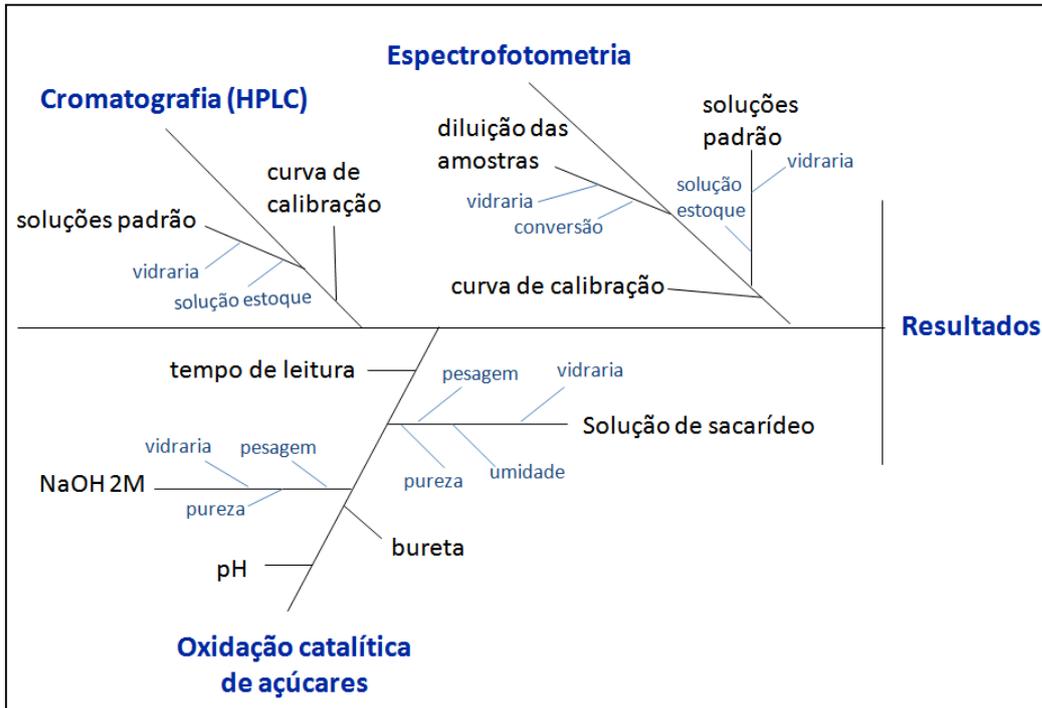
Como exemplo, supondo que a medida de uma bureta seja de $14,25 \pm 0,02$ mL, a incerteza relativa é a razão entre a s incerteza absoluta e a medida feita (Equação 33).

$$\frac{0,02}{14,25} = 0,0014 \textit{ (Incerteza relativa)} \quad (33)$$

$$0,0014 \cdot 100 = 0,14 \% \textit{ (Incerteza relativa percentual)} \quad (34)$$

Neste estudo avaliou-se a incerteza originada a partir de cada operação do experimento e depois as mesmas foram combinadas conforme as operações aritméticas envolvidas, seguindo a metodologia apresentada por Skoog et al. (2006) e Harris, (2005). A Figura 57 apresenta resumidamente as incertezas de cada etapa dos experimentos.

Figura 57 – Diagrama de causa e efeito para as estimativas das incertezas



Fonte: Autora.

Exemplificação dos cálculos de incerteza nos experimentos de oxidação catalítica da glicose (experimento G8)

Incerteza da bureta

O volume consumido de álcali durante a oxidação catalítica envolveu medidas iniciais e finais (Equação 35). Como a bureta de 50 mL, segundo o fabricante possui uma incerteza absoluta associada de $\pm 0,1$ mL, o desvio padrão foi calculado conforme a Equação 36.

$$y = \text{leitura final} - \text{leitura inicial} \quad (35)$$

$$s_y = \sqrt{s_{x1}^2 + s_{x2}^2} \quad s_{bureta} = \sqrt{0,1^2 + 0,1^2} = 0,14 \text{ mL} \quad (36)$$

Conforme o procedimento, a cada 5 minutos eram registrados o volume de base consumida para o controle do pH. Como exemplo no experimento G8, aos 70 minutos o sistema reacional consumiu 50 mL de NaOH 2 M. A incerteza relativa percentual foi calculada conforme as Equação 37:

$$\% s_{bureta} = 0,14 / 50 \cdot 100 = 0,28 \% \quad (37)$$

Incerteza do tempo de leitura

A incerteza absoluta associada ao tempo de leitura e registro dos dados foi de $\pm 7,5$ segundos (0,125 minutos), assim, o desvio padrão (Equação 38) estimado foi de $1,8 \cdot 10^{-1}$ minutos e a incerteza relativa percentual (Equação 39) foi calculada para o tempo de 70 minutos:

$$s_y = \sqrt{s_{x1}^2 + s_{x2}^2} \quad s_{bureta} = \sqrt{0,125^2 + 0,125^2} = 1,8 \times 10^{-1} \text{ minutos} \quad (38)$$

$$\% s_{t.leitura} = 1,8 \cdot 10^{-1} / 70 \cdot 100 = 0,26 \% \quad (39)$$

Incerteza da solução de NaOH 2M

Inicialmente foram convertidas as incertezas absolutas em incertezas relativas percentuais (Equações 31 e 32) considerando como fontes de incerteza: pesagem, pureza do hidróxido de sódio e a vidraria.

Para a pesagem, a incerteza absoluta da massa obtida em uma balança analítica é da ordem de $\pm 0,0001$ g, como a massa de hidróxido de sódio foi de 16,0335 g, a incerteza relativa percentual foi determinada segundo a Equação 40:

$$0,0001/16,0335 \cdot 100 = 6,2 \cdot 10^{-4} \% \quad (40)$$

Conforme o fabricante a pureza do hidróxido de sódio é de 98 %, assim, para 16,0335 g de NaOH, a incerteza absoluta será de $\pm 0,3207$ g (2 % de impurezas) que foi considerado como incerteza absoluta (Equação 41):

$$0,3207 / 16,0335 \cdot 100 = 2,0 \% \quad (41)$$

A solução foi preparada em um balão volumétrico de $200 \pm 0,15$ mL, assim a incerteza relativa percentual (Equação 42) foi estimada:

$$0,15/200 \cdot 100 = 0,075 \% \quad (42)$$

O coeficiente de expansão da água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, considerando uma variação da temperatura no laboratório de $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, a incerteza relativa percentual para o balão de 200 mL foi calculada na Equação 43:

$$(3 \cdot 2,1 \times 10^{-4} / 200) \cdot 100 = 3,2 \cdot 10^{-4} \% \quad (43)$$

As incertezas da pesagem, pureza, efeito da temperatura e vidraria foram combinadas na Equação 44:

$$\%S_{NaOH} = \sqrt{\% S_{pesagem}^2 + \% S_{pureza}^2 + \% S_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \% S_{temperatura}^2} = 2,0 \% \quad (44)$$

Seguindo o procedimento anterior e as Equações 31 e 32, para a solução de glicose, consideraram-se as incertezas devidas à pesagem, umidade, pureza da glicose e da proveta utilizada para coletar a água destilada, os dados são apresentados nas Equações 45, 46, 47 e 48 para cada componente:

$$\text{Pesagem: } 0,0001/24,0195 \cdot 100 = 0,0004 \% \quad (45)$$

$$\text{Umidade: } 0,641 \% \text{ incerteza absoluta} \quad (46)$$

$$0,1540 / 24,0195 \cdot 100 = 0,641 \%$$

$$\text{Pureza: Glicose } 99,5 \% \text{ (incerteza absoluta } 0,5 \% \text{)} \quad (47)$$

$$0,12010 / 24,0195 \cdot 100 = 0,5 \%$$

$$\text{Vidraria: A água inserida no reator foi coletada em uma proveta de } 250 \pm 0,65 \text{ mL.} \quad (48)$$

$$0,65/200 \cdot 100 = 0,32 \%$$

As incertezas associadas a preparação da solução de glicose foram combinadas na Equação 49:

$$\%S_{sol.glicose} = \sqrt{\% S_{pesagem}^2 + \% S_{umidade}^2 + \% S_{pureza}^2 + \% S_{proveta}^2} = 0,88 \% \quad (49)$$

Incerteza do pH

Primeiramente foi calculado o desvio padrão do pH com intervalo de confiança de para a média \bar{x} de N réplicas de medidas, calculado a partir de t conforme a Equação 50:

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (50)$$

Exemplo (experimento G8): $t = 2,131$ para quinze graus de liberdade em um limite de confiança de 95 % e $\bar{x} = 10,532$

$$\text{IC } 95\% = 10,532 \pm \frac{2,131 \cdot 0,052}{\sqrt{15}} = 0,028 \quad (51)$$

A incerteza relativa para o pH, foi calculada conforme a metodologia apresentada por Harris (2005).

Exemplo (experimento G8): pH = 10,532 ± 0,028

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ \log [\text{H}^+] &= -\text{pH} \\ 10^{\log [\text{H}^+]} &= 10^{-\text{pH}} \\ 10^{\log [\text{H}^+]} &= [\text{H}^+] \\ [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-(10,532 \pm 0,028)} \end{aligned}$$

Utilizando a função $y = 10^x$ (Equação 52), em que $y = [\text{H}^+]$ e $x = -(10,532 \pm 0,028)$. Para $y = 10^x$ a incerteza pode ser calculada $e_y/y = (\ln 10) e_x \cong 2,3026 e_x$.

$$y = 10^x \quad \frac{e_y}{y} = (\ln 10)e_x \approx 2.3026 e_x \quad (52)$$

$$e_y/y = 2,3026 e_x = (2,3026) \cdot (0,028) = 0,064 \text{ (incerteza relativa)} \quad (53)$$

Foram utilizados diretamente os valores da incerteza relativa (e/x) nos cálculos da incerteza combinada, pois, não deve-se utilizar a incerteza relativa percentual nos cálculos que envolvem $\log x$, $\ln x$, 10^x e e^x (HARRIS, 2005).

Incerteza combinada do experimento de oxidação catalítica

Combinando as incertezas da bureta, tempo de leitura, pH, solução de NaOH e de glicose têm-se na Equação 54:

$$\%S_{\text{conversão}} = \sqrt{\%S_{\text{sol.glicose}}^2 + \%S_{\text{NaOH}}^2 + S_{\text{pH}}^2 + \%S_{\text{t.leitura}} + \%S_{\text{bureta}}^2} = 2,22 \% \quad (54)$$

Neste exemplo, a conversão da glicose aos 70 minutos foi de 68,86 %, para se obter a incerteza absoluta do experimento calculou-se 2,22 % da conversão, assim a reposta será de 68,86 (1,53) %.

Curva de calibração

Para verificação das incertezas dos resultados obtidos a partir da curva de calibração (S_C) utilizada nas análises de cromatografia e espectrofotometria, utilizou-se o método dos mínimos quadrados. A discussão de detalhes do método não será reproduzida neste trabalho, que tratará apenas de sua aplicação, mas pode ser encontrada na literatura (SKOOG et al., 2006).

Como exemplo do desenvolvimento do método, utilizaram-se os dados da Tabela 12, na qual as colunas A, B e C contêm valores calculados de x_i^2 , y_i^2 e $x_i \cdot y_i$ respectivamente, com a somatória das colunas na última linha de cada coluna.

Tabela 12 – Dado da curva de calibração da análise de espectrofotometria:

Concentração dos padrões (%)	Absorbância	A	B	C
x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i \cdot y_i$
0,01	0,046	0,0001	0,002	0,00046
0,02	0,086	0,0004	0,007	0,00172
0,04	0,161	0,0016	0,026	0,006456
0,06	0,222	0,0036	0,049	0,01332
0,08	0,284	0,0064	0,081	0,02272
0,10	0,371	0,0100	0,138	0,0371
0,31	1,170	0,02210	0,30314	0,08178

Fonte: Autora

O método dos mínimos quadrados fornece a soma dos quadrados dos resíduos SS_{resid} segundo a Equação 55, em que N é o número de pontos utilizados, m é a inclinação da reta, e b é o intercepto e x_i e y_i são os dados.

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2 \quad (55)$$

O cálculo da inclinação e do intercepto foi simplificado determinando-se, SS_{xx} , SS_{yy} e SS_{xy} , conforme as equações 56, 57 e 58.

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad 0,221 - 0,31^2/6 = 0,006 \quad (56)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad 0,303 - \frac{1,17^2}{6} = 0,0748 \quad (57)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \quad 0,082 - \frac{0,31 \cdot 1,17}{6} = 0,0215 \quad (58)$$

Substituíram-se esses dados nas equações para 59, 60, e 61 referentes à inclinação da reta (m), intercepto (b) e do desvio padrão da regressão (s_r).

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad \frac{0,0215}{0,006} = 3,58 \quad (59)$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad \frac{1,17}{6} - 3,58 \cdot \frac{0,31}{6} = 0,010 \quad (60)$$

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{0,0748 - 3,58^2 \cdot 0,006}{6 - 2}} = 0,0074 \quad (61)$$

Calcularam-se também o desvio padrão da inclinação e do intercepto (Equações 62 e 63).

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{0,0074^2}{0,006}} = 0,095 \quad (62)$$

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}} = 0,0074 \cdot \sqrt{\frac{1}{6 - (0,31)^2 / 0,022}} = 0,006 \quad (63)$$

O desvio padrão dos resultados obtidos a partir da curva de calibração foi calculado conforme a Equação 64, a qual fornece uma maneira de calcular o desvio padrão em relação à média \bar{y}_c de um conjunto M de réplicas de análises de amostras desconhecidas, quando uma curva de calibração que contém N pontos é empregada; lembrando que \bar{y} é o valor médio de y para os N pontos da calibração. Como exemplo, na amostra do experimento G8 a qual foi obtida uma absorvância de 0,074 o desvio padrão do resultado de uma única medida foi de 0,002 %.

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} = \frac{0,005}{0,3459} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{6} + \frac{(0,043 - (1,17/6))^2}{(0,3459)^2 \cdot 0,608}} = 0,002 \% \quad (64)$$

Cálculos de incertezas na análise de espectrofotometria

Seguindo a mesma metodologia, as incertezas associadas às análises de espectrofotometria a serem calculadas e combinadas foram: diluição das amostras, soluções padrão e curva de calibração. Considerou-se que algumas componentes são as combinações de outras incertezas, como demonstrado no exemplo dos cálculos de incerteza para a conversão.

Diluição das amostras

As incertezas combinadas para as diluições das amostras foram calculadas seguindo a Equação 65:

$$\%S_{dil} = \sqrt{\% S_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \% S_{pipeta}^2 + \% S_{temperatura}^2 + \% S_{convers\tilde{a}o}^2} \quad (65)$$

Para a componente $\% S_{convers\tilde{a}o}^2$ considerou-se a incerteza relativa percentual calculada na conversão, uma vez que conforme o procedimento a diluição foi realizada seguindo a conversão da glicose.

Soluções padrão

As incertezas combinadas para cada solução padrão foi calculada seguindo a Equação 66:

$$\%S_{sol.pad} = \sqrt{\% S_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \% S_{pipeta}^2 + \% S_{temperatura}^2 + \% S_{sol.estoq}^2} \quad (66)$$

A componente $\% S_{sol.estoq}^2$ foi calculada conforme a Equação 67:

$$\%S_{sol.estoq} = \sqrt{\% S_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \% S_{pureza}^2 + \% S_{temperatura}^2 + \% S_{umidade}^2} \quad (67)$$

Curva de calibração

As incertezas relativas percentuais dos resultados obtidos a partir da curva de calibração foram obtidas conforme o método dos mínimos quadrados exemplificado anteriormente.

Incerteza combinada para as análises de espectrofotometria.

As incertezas foram combinadas na Equação 68:

$$\%S_{espectrofotometria} = \sqrt{\% S_{dilui\tilde{c}ao}^2 + S_{sol.padr\tilde{a}o}^2 + \% S_{Curva\ de\ calibra\tilde{c}ao}^2} \quad (68)$$

Incerteza das análises de cromatografia líquida - HPLC

Para às análises de cromatografia líquida – HPLC, as incertezas estimadas foram associadas às soluções padrão e a curva de calibração.

Soluções padrão

As incertezas combinadas para cada solução padrão foi calculada seguindo a Equação 69:

$$\%S_{sol.pad} = \sqrt{\%s_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \%s_{pipeta}^2 + \%s_{temperatura}^2 + \%s_{sol.estoq*}^2} \quad (69)$$

A componente $\%s_{sol.estoq*}^2$ foi calculada conforme a Equação 70:

$$\%S_{sol.estoq} = \sqrt{\%s_{bal\tilde{a}o\ vol.}^2 + \%s_{pureza}^2 + \%s_{temperatura}^2 + \%s_{umidade}^2} \quad (70)$$

Curva de calibração

As incertezas relativas percentuais dos resultados obtidos a partir da curva de calibração foram obtidas conforme o método dos mínimos quadrados já exemplificado.

Incerteza combinada para as análises de cromatografia (HPLC)

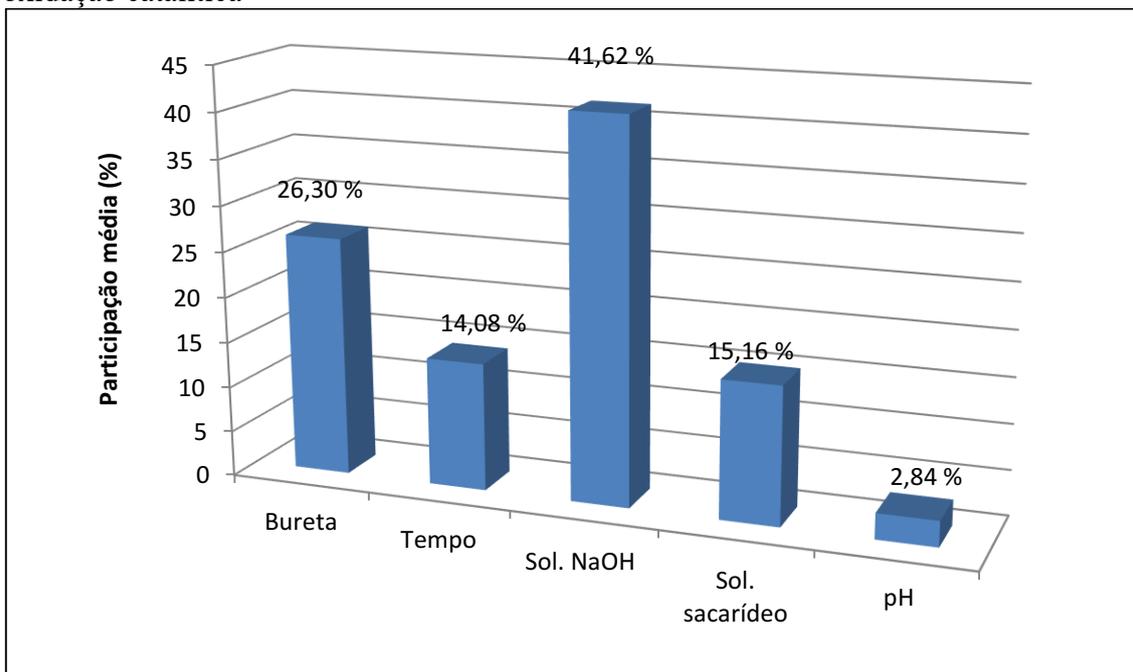
As incertezas foram combinadas na Equação 71:

$$\%S_{HPLC} = \sqrt{\%S_{sol.padr\tilde{a}o}^2 + \%S_{Curva\ de\ calibração}^2} \quad (71)$$

Balanço das incertezas dos experimentos

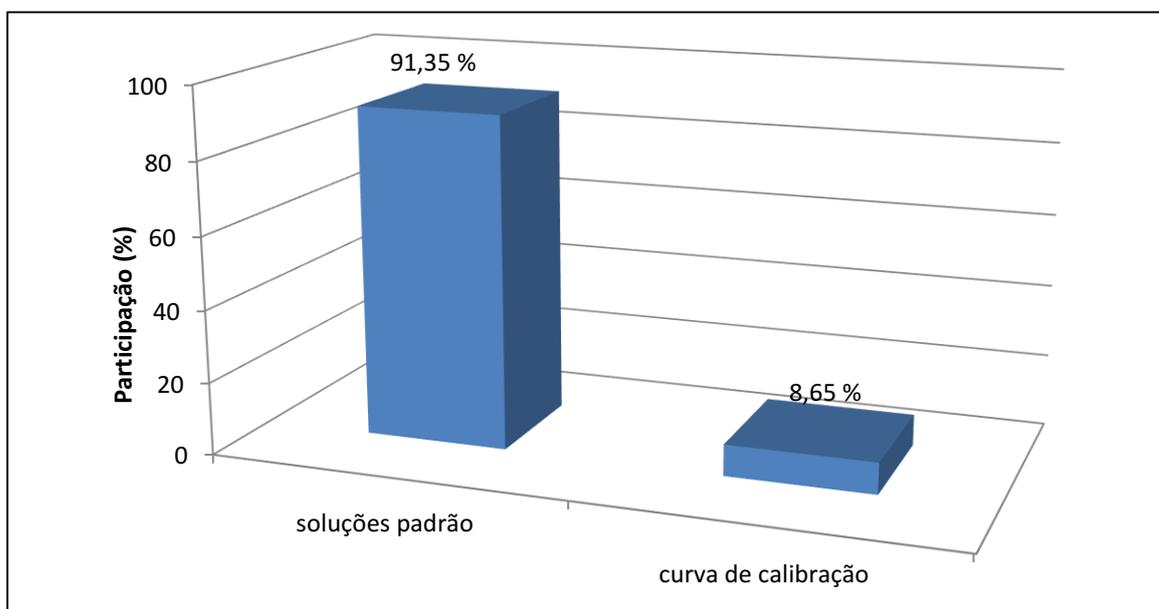
As Figuras 58, 59 e 60 apresentam as contribuições percentuais médias de cada fonte de incerteza para os experimentos de oxidação catalítica, espectrofotometria e cromatografia (HPLC) com o intuito de identificar as fontes de incerteza prioritárias para melhoria em estudos futuros.

Figura 58 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de oxidação catalítica



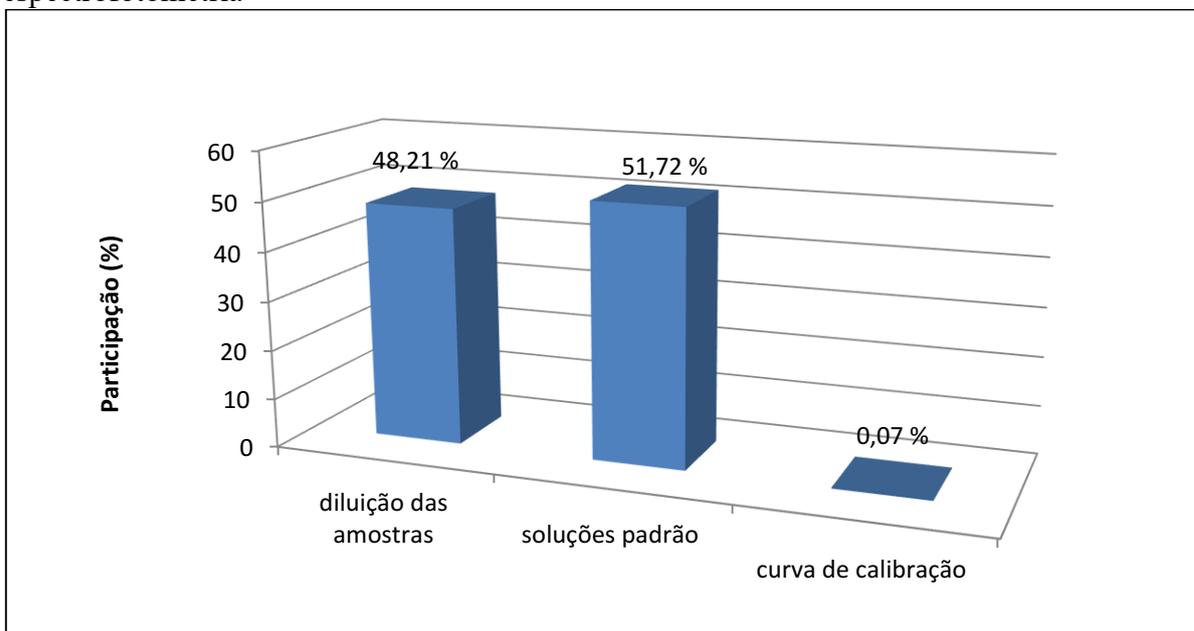
Fonte: Autora

Figura 59 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de cromatografia (HPLC)



Fonte: Autora

Figura 60 - Participação percentual média de cada fonte de incerteza nos experimentos de espectrofotometria



Fonte: Autora

Observam-se nas Figuras 58, 59 e 60, que as maiores contribuições de incertezas provêm das fontes referentes à preparação das soluções de hidróxido de sódio e das soluções padrão utilizadas na cromatografia (HPLC) e espectrofotometria.

Assim, a partir desta avaliação, pode-se sugerir o uso de vidrarias, balanças calibradas e o uso de reagentes com alto grau de pureza. Além disso, a massa dos reagentes utilizados pode variar com a umidade, esse efeito pode ter sido influenciado pelo uso comum dos reagentes por outros usuários do laboratório, dependendo de como foram manuseados. Outro aspecto importante é a realização de réplicas, geralmente três ou mais soluções padrão são usadas no processo de calibração, entretanto, em análises de rotina, uma calibração em duplicata pode ser considerada confiável (SKOOG et al. 2006).

Incertezas absolutas percentuais dos resultados obtidos nos experimentos.

Os dados obtidos nas etapas anteriores consistiram na quantificação das incertezas combinadas das fontes individuais de incerteza para os experimentos de oxidação catalítica, cromatografia (HPLC) e espectrofotometria. As contribuições foram expressas como

incertezas relativas percentuais, e associadas conforme as Equações 72 a 75 para a obtenção da incerteza absoluta dos resultados.

Conversão da Glicose por dosagem de NaOH (X_{AGe}), conforme a Equação 72.

$$\%S_{XAGe} = \%S_{conversão} \quad (72)$$

Conversão da glicose via Espectrofotometria (X_{GR}), Equação 73.

$$\%S_{XGR} = \%S_{espectrofotometria} \quad (73)$$

Para as estimativas das incertezas referentes ao rendimento em ácido glicônico com relação a outros ácidos e produtividade em ácido glicônico, utilizou-se a Equação 74:

$$\%S_y = \sqrt{\%S_{espectrofotometria}^2 + \%S_{HPLC}^2} \quad (74)$$

Para a determinação da incerteza referente à seletividade em ácido glicônico com relação a outros ácidos, utilizou-se a Equação 75:

$$\%S_{SAG} = \sqrt{\%S_{conversão}^2 + \%S_{HPLC}^2} \quad (75)$$

Todas as incertezas relativas percentuais obtidas nas Equações 72 a 75 foram transformadas em incertezas absolutas, multiplicando-se as incertezas relativas percentuais pelo seu respectivo resultado, conforme apresentado nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - Resultados obtidos com suas respectivas incertezas absoluta

Descrição	pH	Temp (°C)	Exp.	Conversão via Espect. glicose XGR - (%)		Rendimento em Gliconato YAG - (%)		Seletividade Ac.glicônico/ ácidos SAG - (%)	
				R	I	R	I	R	I
Glicose	8,5	50	G1	52,50	1,16	76,16	2,62	90,13	2,54
Glicose	8,5	55	G2	76,65	2,03	38,65	1,44	39,54	1,22
Glicose	8,5	60	G3	77,29	2,02	56,52	2,09	58,83	1,81
Glicose	9,5	50	G4	78,68	2,05	56,82	2,11	60,30	1,86
Glicose	9,5	55	G5	76,79	1,98	78,86	2,91	83,98	2,57
Glicose	9,5	60	G6	83,57	2,15	70,06	2,58	78,13	2,37
Glicose	10,5	50	G7	78,07	1,97	69,24	2,53	79,97	2,41
Glicose	10,5	55	G8	87,83	2,23	59,04	2,16	75,31	2,28
Glicose	10,5	60	G9	88,16	2,31	48,94	1,82	57,65	1,78
Glicose/Frutose	8,5	50	GF1	38,13	0,82	24,38	0,83	22,11	0,62
Glicose/Frutose	8,5	55	GF2	67,23	1,71	60,59	2,22	61,23	1,85
Glicose/Frutose	8,5	55	GF3	46,15	0,98	88,74	3,00	94,48	2,64
Glicose/Frutose	8,5	60	GF4	50,65	1,08	78,66	2,67	88,27	2,48
Glicose/Frutose	9,5	55	GF5	73,76	1,96	97,18	3,64	93,31	2,92
Glicose/Frutose	9,5	55	GF6	55,00	1,29	93,55	3,30	97,92	2,81

Fonte: Autora

Nota: R = resultados e I = incerteza absoluta

Tabela 14 - Resultados obtidos com suas respectivas incertezas absolutas.

Descrição	pH	Temp (°C)	Exp.	Conversão da Glicose dosado por NaOH XAGe - (%)		Produtividade ácido glicônico PAG - (%)	
				R	I	R	I
Glicose	8,5	50	G1	23,38	0,99	39,98	1,37
Glicose	8,5	55	G2	52,45	1,62	29,63	1,11
Glicose	8,5	60	G3	57,64	1,60	43,68	1,62
Glicose	9,5	50	G4	58,83	1,60	44,70	1,66
Glicose	9,5	55	G5	58,19	1,55	60,55	2,23
Glicose	9,5	60	G6	55,20	1,50	58,55	2,16
Glicose	10,5	50	G7	67,60	1,46	54,06	1,97
Glicose	10,5	55	G8	68,86	1,53	51,86	1,90
Glicose	10,5	60	G9	62,12	1,61	43,15	1,60
Glicose/Frutose	8,5	50	GF1	36,32	0,99	9,29	0,32
Glicose/Frutose	8,5	55	GF2	62,63	1,48	40,73	1,49
Glicose/Frutose	8,5	55	GF3	36,75	0,95	40,96	1,38
Glicose/Frutose	8,5	60	GF4	35,24	0,99	39,84	1,35
Glicose/Frutose	9,5	55	GF5	63,97	1,68	71,68	2,68
Glicose/Frutose	9,5	55	GF6	42,19	1,14	51,45	1,82

Fonte: Autora

Nota: R = resultados e I = incerteza absoluta

Considerações finais sobre as estimativas de incerteza

Atualmente há diferentes abordagens da estimativa de incerteza na literatura, uma vez que as análises químicas geralmente são uma combinação de etapas de medições o que torna complexa a sua quantificação e uniformização. A metodologia apresentada por Skoog et al. (2006) e Harris, (2005), basicamente consistiu na identificação e quantificação das fontes de incerteza individual e cálculo das incertezas combinadas, observou-se que Skoog et al. (2006) utiliza também os termos desvio padrão relativo e desvio padrão absoluto para incerteza relativa e incerteza absoluta respectivamente.

Outras literaturas com o intuito de verificar a conformidade de um resultado frente a uma especificação ou validação de um método, utilizam cálculos de repetitividade, reprodutibilidade, limite de detecção, entre outros. Esta abordagem também utiliza dados de certificados de calibração e resultados obtidos por um período no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes (ELLISON; ROSSLEIN; WILLIANS, 2002).

Os cálculos de incertezas também são utilizados para verificar quais etapas do método utilizado precisam ser otimizados visando diminuir a sua incerteza. Neste trabalho notou-se que as maiores participações das incertezas foram: no preparo das soluções de hidróxido de sódio e nas preparações das soluções padrão. Assim, sugere-se o uso de vidrarias e equipamentos calibrados, reagentes de boa qualidade e bem conservados, além da realização de réplicas.

Infelizmente não foram encontrados durante a elaboração deste trabalho, estudos semelhantes de oxidação catalítica contendo as incertezas dos resultados para comparação, embora notou-se que o conhecimento da qualidade dos dados obtidos seja tão importante quanto os próprios resultados.

APÊNDICE D – Dados dos experimentos de oxidação catalítica

Dados experimentais

Nesta seção são apresentados os dados registrados no laboratório durante a execução dos experimentos de oxidação catalítica (Tabelas 15, 16, 17,18 e 19).

Tabela 15 – Dados dos experimentos G1, G2 e G3

Tempo minutos	Exp. G1			Exp. G2			Exp. G3		
	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C
0	8,626	0,8	50,71	9,274	0,0	54,50	8,609	0,4	59,80
5	8,890	1,0	50,63	9,607	1,4	54,52	8,550	1,3	59,47
10	8,691	1,6	50,81	8,372	4,1	54,59	8,647	4,1	59,47
15	8,268	2,3	50,84	8,559	6,8	54,64	8,589	7,1	59,65
20	10,659	7,7	49,89	8,493	9,5	54,69	8,641	10,4	59,51
25	10,174	8,3	49,71	8,576	12,4	54,77	8,540	13,5	59,59
30	9,657	8,3	50,15	8,638	15,4	54,82	8,638	16,9	59,59
35	8,567	9,0	50,36	8,536	17,9	54,81	8,572	19,4	59,58
40	8,441	10,0	49,98	8,459	20,9	54,80	8,565	22,7	59,60
45	8,480	11,0	50,97	8,529	26,0	54,75	8,598	25,6	59,68
50	8,606	12,4	50,76	8,659	26,7	54,74	8,545	28,0	59,70
55	8,593	13,4	50,51	8,548	28,3	54,74	8,629	30,9	59,72
60	8,542	14,3	50,68	8,545	30,5	54,71	8,618	33,8	59,77
65	8,703	15,8	50,68	8,566	33,3	54,70	8,533	36,1	59,83
70	8,550	16,4	50,68	8,538	35,0	54,69	8,535	38,9	59,85

Fonte: Autora

Tabela 16 – Dados dos experimentos G4, G5 e G6

Tempo minutos	Exp. G4			Exp. G5			Exp. G6		
	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C
0	9,508	0,6	49,43	9,746	1,8	55,36	10,505	4,0	59,80
5	9,840	2,4	49,92	9,539	2,9	55,42	10,326	4,0	59,47
10	9,576	5,2	49,92	9,413	4,1	55,48	9,468	4,4	59,47
15	9,513	7,9	49,93	9,527	7,0	55,47	9,515	8,6	59,65
20	9,579	11,0	49,99	9,530	10,4	55,06	9,590	12,4	59,51
25	9,496	14,5	50,01	9,562	13,6	55,18	9,613	14,4	59,59
30	9,508	17,3	50,02	9,614	17,6	54,89	9,573	17,3	59,59
35	9,501	20,7	50,02	9,598	19,7	55,07	9,587	20,4	59,58
40	9,482	23,5	50,01	9,611	22,2	54,98	9,561	23,4	59,60
45	9,486	26,4	50,01	9,683	25,9	55,07	9,573	27,0	59,68
50	9,421	29,7	49,98	9,604	28,7	55,78	9,585	30,0	59,70
55	9,505	32,0	49,95	9,574	32,0	55,98	9,596	33,0	59,72
60	9,522	35,4	49,94	9,579	35,1	55,98	9,534	35,4	59,77
65	9,505	37,4	49,91	9,527	37,3	55,96	9,595	38,9	59,83
70	9,576	39,8	49,91	9,583	40,7	55,78	9,500	40,9	59,85

Fonte: Autora

Tabela 17 – Dados dos experimentos G7, G8 e G9

Tempo minutos	Exp. G7			Exp. G8			Exp. G9		
	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C
0	10,529	4,9	50,19	10,524	4,1	53,20	10,398	0,0	58,31
5	10,319	6,2	50,27	10,381	5,7	54,61	10,510	2,0	58,73
10	10,520	10,5	50,36	10,557	10,4	54,70	10,547	5,9	59,28
15	10,490	13,8	50,38	10,580	15,1	54,89	10,559	9,0	59,37
20	10,500	16,9	50,38	10,496	16,9	54,93	10,514	12,4	59,33
25	10,490	20,8	50,38	10,508	21,9	55,02	10,546	16,3	59,42
30	10,545	24,7	50,38	10,529	24,7	55,02	10,551	19,7	49,68
35	10,579	28,6	50,39	10,568	28,5	55,01	10,579	23,4	59,41
40	10,532	31,5	50,40	10,520	31,9	55,01	10,561	24,9	59,40
45	10,567	35,0	50,40	10,589	35,9	55,02	10,545	25,7	59,67
50	10,557	38,6	50,40	10,552	39,5	54,98	10,649	31,0	59,79
55	10,579	41,7	50,40	10,505	42,0	54,94	10,235	32,1	59,80
60	10,550	44,5	50,39	10,529	45,0	54,93	10,676	38,0	59,82
65	10,562	47,6	50,36	10,557	48,2	54,91	10,584	39,4	59,82
70	10,565	50,0	50,34	10,589	50,0	54,85	10,528	41,5	59,83

Fonte: Autora

Tabela 18 – Dados dos experimentos GF1, GF2 e GF3

Tempo minutos	Exp. GF1			Exp. GF2			Exp. GF3		
	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C
0	8,698	0,9	49,50	8,604	0,5	54,86	8,657	0,5	54,65
5	7,852	0,9	49,50	8,602	1,9	54,86	8,519	1,9	54,65
10	8,528	2,4	49,50	8,288	5,4	54,89	8,558	3,8	54,65
15	8,507	3,7	49,50	8,540	7,0	54,89	8,551	5,8	54,72
20	8,585	4,7	49,85	8,579	8,5	54,89	8,558	8,2	54,72
25	8,580	5,7	49,85	8,545	10,6	54,89	8,565	10,4	54,72
30	8,519	6,6	49,85	8,556	12,4	54,89	8,553	12,2	54,72
35	8,598	7,8	49,97	8,573	14,3	54,89	8,528	14,2	54,65
40	8,524	8,6	49,50	8,590	15,4	54,89	8,565	16,0	54,65
45	8,521	9,5	49,95	8,598	16,4	54,89	8,567	17,9	54,65
50	8,515	10,4	49,95	8,573	17,5	54,89	8,621	19,3	54,88
55	8,563	11,1	49,95	8,543	18,6	54,80	8,577	20,6	54,88
60	8,600	11,7	49,95	8,534	19,9	54,89	8,545	22,4	54,88
65	8,543	12,4	49,95	8,557	20,1	54,75	8,568	23,4	54,88
70	8,554	13,0	49,95	8,566	21,4	54,75	8,555	25,0	54,88

Fonte: Autora

Tabela 19 – Dados dos experimentos GF4, GF5 e GF6

Tempo minutos	Exp. GF4			Exp. GF5			Exp. GF6		
	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C	pH	NaOH (mL)	°C
0	8,837	1,2	59,95	9,642	3,6	52,75	9,625	3,3	53,16
5	8,314	1,4	59,96	9,598	3,6	53,96	9,510	3,5	54,64
10	8,555	2,7	59,97	9,427	5,1	53,60	9,602	5,0	54,74
15	8,576	4,9	59,97	9,530	7,0	54,73	9,563	6,6	55,03
20	8,564	6,6	59,97	9,607	8,9	54,75	9,522	8,5	55,06
25	8,520	8,7	59,97	9,654	10,8	54,76	9,617	11,0	55,07
30	8,573	10,8	59,97	9,536	13,0	54,79	9,549	13,3	55,07
35	8,599	12,6	59,97	9,500	14,1	54,81	9,510	16,0	55,07
40	8,636	14,6	59,97	9,507	16,0	54,81	9,547	17,9	54,81
45	8,566	17,0	59,97	9,514	17,8	54,81	9,637	21,9	54,81
50	8,541	18,0	59,97	9,488	19,3	54,81	9,521	22,3	54,81
55	8,596	19,8	59,97	9,534	21,0	54,87	9,524	25,3	54,87
60	8,608	21,5	59,97	9,500	22,5	54,77	9,635	27,0	54,77
65	8,500	23,5	59,98	9,677	23,8	54,77	9,508	29,5	54,77
70	8,520	24,7	59,98	9,591	25,0	54,77	9,596	31,4	54,77

Fonte: Autora

ANEXO A - Glicose liquiform: instruções de uso

GLICOSE Liquiform

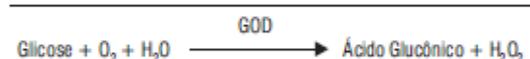
Instruções de Uso

Ref.: 133
MS 10009010236

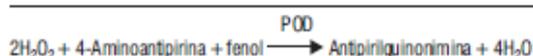
Finalidade . Sistema enzimático para a determinação da glicose no sangue, liquor e líquidos ascítico, pleural e sinovial por método cinético ou de ponto final.

[Somente para uso diagnóstico in vitro.]

Princípio . A glicose oxidase catalisa a oxidação da glicose de acordo com a seguinte reação:



O peróxido de hidrogênio formado reage com 4-aminoantipirina e fenol, sob ação catalisadora da peroxidase, através de uma reação oxidativa de acoplamento formando uma antipirilquinonimina vermelha cuja intensidade de cor é proporcional à concentração da glicose na amostra.



Características do sistema . O reagente é apresentado pronto para uso e utiliza metodologia enzimática de grande especificidade analítica, de simples e fácil aplicação no laboratório clínico.

A Labtest desenvolveu o sistema Glicose Liquiform otimizando as concentrações de enzimas do reagente visando fornecer o melhor desempenho analítico e maior estabilidade.

Os dados de repetitividade e reprodutibilidade obtidos com o sistema Glicose Liquiform demonstram que o método é capaz de fornecer resultados que superam as metas de desempenho para as medidas de glicose estabelecidas pela *American Diabetes Association* (ADA). A comparação entre as imprecisões encontradas na repetitividade e na reprodutibilidade demonstra que o sistema de medição é bastante robusto nas regiões de concentrações significativas para uso clínico, indicando que tem um desempenho muito estável no dia a dia.

O sistema permite que a determinação seja realizada em método cinético de tempo fixo obtendo-se resultados em apenas 90 segundos de reação e também em método de ponto final, que proporciona mais agilidade para determinados analisadores bioquímicos.

O método pode ser utilizado em técnica manual e é facilmente aplicável em analisadores semi-automáticos e automáticos capazes de medir com exatidão a absorvância entre 490 e 520 nm.

Metodologia . GOD-Trinder.

Reagentes

1. [R 1] - Reagente 1 - Armazenar entre 2 - 8 °C.

Contém tampão fosfato 30 mmol/L, pH 7,5; fenol ≥ 1 mmol/L; glicose oxidase ≥ 12500 U/L; peroxidase ≥ 800 U/L; 4-aminoantipirina ≥ 290 $\mu\text{mol/L}$; azida sódica 7,5 mmol/L; e surfactantes.

2. [CAL] - Padrão calibrador - Armazenar entre 2 - 30 °C.

Contém: glicose 100 mg/dL e biocida não tóxico. Após o manuseio sugere-se armazenar bem vedado para evitar evaporação.

O estabilizador do padrão pode precipitar em baixas temperaturas, o que não interfere em seu desempenho.

Os reagentes não abertos, quando armazenados nas condições indicadas, são estáveis até a data de expiração impressa no rótulo. Durante o manuseio, os reagentes estão sujeitos à contaminações de natureza química e microbiana que podem provocar redução da estabilidade.

Precauções e cuidados especiais

Os cuidados habituais de segurança devem ser aplicados na manipulação do reagente.

O Reagente contém azida sódica que é tóxica. Deve-se tomar cuidado para evitar a ingestão e no caso de contato com os olhos, deve-se lavar imediatamente com grande quantidade de água e procurar auxílio médico. A azida pode formar compostos altamente explosivos com tubulações de chumbo e cobre. Portanto, utilizar grandes volumes de água para descartar o reagente.

Não utilizar o Reagente 1 quando sua absorvância medida contra a água em 505 nm for igual ou maior que 0,300 ou quando mostrar-se turvo ou com sinais de contaminação.

Materiais necessários e não fornecidos

1. Banho-maria mantido à temperatura constante (37 °C).
2. Fotômetro capaz de medir com exatidão a absorvância entre 490 e 520 nm.
3. Pipetas para medir amostras e reagente.
4. Cronômetro.

Influências pré-analíticas . Por ser uma substância com característica redutora o ácido ascórbico impede a formação do cromógeno levando a obtenção de resultados falsamente diminuídos. Pacientes que fazem uso de ácido ascórbico (Cebion®, Energil C®, Redoxon®, dentre outros) devem ser aconselhados a interromper seu uso por 24 horas antes da realização do exame³.

Nas 24 horas que sucedem a ingestão aguda de álcool ocorre significativa redução da glicemia. As reduções podem também ser significativas nos indivíduos submetidos a jejum prolongado ou em obesos tratados com dietas com baixo valor calórico³.

Pacientes diabéticos em uso continuado de clopropamida podem desenvolver hipoglicemias importantes que são muito difíceis de corrigir.

A variação biológica intra-individual da glicose é 5,7% e a variação biológica intragrupo é 6,9%⁴.

Amostra

Deve ser criado um Procedimento Operacional Padrão (POP) para colheita, preparação e armazenamento da amostra. Enfatizamos que os erros devidos à amostra podem ser muito maiores que os erros ocorridos durante o procedimento analítico.

A amostra de sangue deve ser obtida após jejum de no mínimo 8 horas ou em menor tempo de acordo com recomendação médica.

Usar plasma ou soro tomando as precauções a seguir:

Realizar a colheita do sangue utilizando um anticoagulante contendo um inibidor da glicólise. O uso do anticoagulante Glistab (Labtest Ref. 29) permite a colheita de uma só amostra para as dosagens de creatinina, glicose e uréia.

As amostras de sangue não contendo antiglicolítico devem ser centrifugadas imediatamente após a colheita, e o plasma ou soro separados das células ou coágulo.

Em outros líquidos biológicos (líquor e líquidos ascítico, pleural e sinovial) adicionar anticoagulante contendo antiglicolítico na mesma proporção usada para a amostra de sangue, e centrifugar antes de iniciar a medição⁵.

Nas amostras de sangue tratadas com antiglicolítico a concentração da glicose permanece estável até 8 horas. No plasma, soro e outros líquidos separados das células, a glicose permanece estável 3 dias entre 2 - 8 °C, quando não ocorre contaminação bacteriana e fungica⁵.

Como nenhum teste conhecido pode assegurar que amostras de sangue não transmitam infecções, todas elas devem ser consideradas como potencialmente infectantes. Portanto, ao manuseá-las deve-se seguir as normas e estabelecidas para biossegurança.

Para descartar os reagentes e o material biológico sugerimos aplicar as normas locais, estaduais ou federais de proteção ambiental.

Interferências

Método de ponto final . Concentrações de bilirrubina até 2,5 mg/dL e hemoglobina até 200 mg/dL não produzem interferências significativas. Concentrações de bilirrubina maiores que 2,5 mg/dL produzem interferências negativas.

Concentrações de triglicérides até 1000 mg/dL não produzem interferência significativa quando se utiliza branco de amostra.

Para avaliar a concentração aproximada da hemoglobina em uma amostra hemolisada pode-se proceder do seguinte modo: diluir 0,05 mL da amostra em 2,0 mL de NaCl 150 mmol/L (0,85%) e medir a absorbância em 405 ou 415 nm, acertando o zero com água deionizada ou destilada.

$$\text{Hemoglobina (mg/dL)} \approx \text{Absorbância}_{405} \times 601$$

$$\text{Hemoglobina (mg/dL)} \approx \text{Absorbância}_{415} \times 467$$

Branco da amostra . Este procedimento é aplicável quando houver ação positiva de interferentes. Misturar 1,0 mL de NaCl 150 mmol/L (0,85%) com 0,01 mL da amostra. Medir a absorbância em 505 nm, acertando o zero com água destilada ou deionizada. Diminuir a absorbância assim obtida, da absorbância do teste e calcular a concentração.

Método cinético . Concentrações de bilirrubina até 2,5 mg/dL, hemoglobina até 200 mg/dL e triglicérides até 1000 mg/dL não produzem interferências significativas.

Procedimento

Método de ponto final . Tomar 3 tubos de ensaio e proceder como a seguir:

	Branco	Teste	Padrão
Amostra	-----	0,01 mL	-----
Padrão	-----	-----	0,01 mL
Reagente 1	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL

Misturar vigorosamente e incubar em banho-maria a 37 °C durante 10 minutos. O nível da água no banho deve ser superior ao nível dos reagentes nos tubos de ensaio. Determinar as absorbâncias do Teste e Padrão em 505 nm (490 a 520), acertando o zero com o branco. A cor é estável 30 minutos.

O procedimento sugerido para a medição é adequado para fotômetros cujo volume mínimo de solução para medição é igual ou menor que 1,0 mL. Deve ser feita uma verificação da necessidade de ajuste do volume para o fotômetro utilizado.

Os volumes de amostra e reagente podem ser modificados proporcionalmente sem prejuízo para o desempenho do teste e o procedimento de cálculo se mantém inalterado. Em caso de redução dos volumes é fundamental que se observe o volume mínimo necessário para a leitura fotométrica. Volumes da amostra menores que 0,01 mL são críticos em aplicações manuais e devem ser usados com cautela porque aumentam a imprecisão da medição.

Cálculos . Ver linearidade.

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \frac{\text{Absorbância do Teste}}{\text{Absorbância do Padrão}} \times 100$$

Devido a grande reprodutibilidade que pode ser obtida com a metodologia, o resultado também pode ser obtido utilizando fator de calibração.

$$\text{Fator de Calibração} = \frac{100}{\text{Absorbância do Padrão}}$$

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \text{Absorbância do Teste} \times \text{Fator de calibração}$$

Exemplos

Os dados apresentados a seguir são ilustrativos.

Absorbância do Teste = 0,362
Absorbância do Padrão = 0,340

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \frac{0,362}{0,340} \times 100 = 106$$

ou

$$\text{Fator de Calibração} = \frac{100}{0,340} = 294$$

$$\text{Glicose (mg/dL)} = 0,362 \times 294 = 106$$

Método cinético . Deve ser utilizado em todas as amostras lipêmicas. O procedimento utiliza uma cinética de 2 pontos e não requer o branco da reação. O controle da temperatura é absolutamente indispensável para a reprodutibilidade dos resultados. É fundamental também que as operações com amostras e padrões sejam realizadas mantendo-se rigorosamente constante o intervalo de tempo entre a mistura da amostra ou padrão com o reagente e o início da medição no fotômetro. Como o tempo de reação é muito pequeno, é necessário utilizar um fotômetro que tenha controle de temperatura a 37°C na cubeta (cubeta termostatizada).

Acertar o zero do fotômetro em 505 nm (490 a 520) com água destilada ou deionizada. Adicionar 0,01 mL da amostra ou Padrão a 1,0 mL do Reagente 1 previamente aquecido a 37 °C. Misturar e iniciar imediatamente a medida fotométrica. Realizar uma medição da absorbância aos 30 segundos e outra medição aos 90 segundos mantendo a reação com temperatura controlada em 37°C.

Cálculos

$$\Delta A (\text{Teste ou Padrão}) = \text{Absorbância}_{90} - \text{Absorbância}_{30}$$

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \frac{\Delta A \text{ do Teste}}{\Delta A \text{ do Padrão}} \times 100$$

Exemplo

$$\begin{aligned} A_{90} \text{ Teste} &= 0,104 & A_{90} \text{ Padrão} &= 0,095 \\ A_{30} \text{ Teste} &= 0,181 & A_{30} \text{ Padrão} &= 0,178 \end{aligned}$$

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \frac{0,181 - 0,104}{0,178 - 0,095} \times 100 = 93$$

Calibração . O padrão é rastreável ao *Standard Reference Material (SRM) 917 do National Institute of Standards and Technology (NIST)*.

Calibrações manuais

Obter o fator de calibração ao usar novo lote de reagentes ou quando o controle interno da qualidade indicar.

Sistemas automáticos

Branco de reagentes: água ou solução de cloreto de sódio 150 mmol/L (0,85%);

Padrões: usar calibradores protéicos. A concentração de glicose no calibrador da linha Calibra - Labtest é rastreável ao SRM 917 do NIST.

Intervalo de calibrações

Calibração do branco ao usar novo frasco de reagente;

Calibração de 2 pontos ao mudar de lote;

Calibração de 2 pontos quando o controle interno da qualidade indicar.

Linearidade

O resultado da medição é linear até 500 mg/dL. Quando for obtido valor igual ou maior que 500 mg/dL, diluir a amostra com NaCl 150 mmol/L, realizar nova medição e multiplicar o resultado obtido pelo fator de diluição. Sugerimos a verificação da linearidade metodológica e fotométrica, no mínimo semestralmente utilizando amostra com valores até 500 mg/dL.

Controle interno da qualidade . O laboratório deve manter um programa de controle interno da qualidade que defina claramente os objetivos, procedimentos, normas, critérios para limites de tolerância, ações corretivas e registro das atividades. Materiais de controle devem ser utilizados para monitorar a imprecisão da medição e desvios da calibração. Sugere-se que as especificações para o coeficiente de variação e erro total sejam baseadas nos componentes da variação biológica (VB).

Sugere-se utilizar os produtos da linha Qualitrol - Labtest para controle interno da qualidade em ensaios de química clínica.

Intervalo de referência . Os intervalos devem ser usados apenas como orientação. Recomenda-se que cada laboratório estabeleça sua própria faixa de valores de referência na população atendida.

Plasma (jejum de 8 horas)

Idade	mg/dL
Prematuro	20 a 60
0 a 1 dia	40 a 60
> 1 dia	50 a 80
Crianças e Adultos	65 a 99

Os critérios para diagnóstico de pré diabetes podem ser obtidos em: American Diabetes Association. Diabetes Care 2006; (suppl 29): S43-S48.

Liquor . 2/3 da glicemia quando a medição é realizada em amostras colhidas simultaneamente.

Em indivíduos saudáveis, a pequena quantidade de líquido presente nas cavidades articular, pleural e peritoneal é originada do ultrafiltrado do plasma. Portanto, pode-se considerar que, praticamente, a glicose ali presente está na mesma concentração do plasma.

Conversão . Unidades convencionais (mg/dL) x 0,0556 = Unidades SI (mmol/L)

Características do desempenho¹²

Exatidão . Em duas amostras com concentrações de glicose iguais a 78 e 150 mg/dL foram adicionadas quantidades diferentes do analito, obtendo-se no método de ponto final recuperações entre 98 e 99%. O erro sistemático proporcional médio obtido em um valor de 120 mg/dL é igual a 1,8 mg/dL ou 1,5%.

Especificidade . O método proposto foi comparado com um método similar apresentando os resultados abaixo:

	Método Comparativo	Método Labtest
Número de amostras	40	
Intervalo de concentrações (mg/dL)	44 - 606 mg/dL	
Equação da regressão	Método Labtest (mg/dL) = 0,9637 x Comparativo + 2,8	
Coefficiente de correlação	0,999	

Utilizando a equação da regressão, o erro sistemático total (constante e proporcional) verificado no limite de decisão (120 mg/dL) foi igual a 1,58 mg/dL ou 1,32%. O erro total obtido no mesmo nível de decisão é 4,32%. Os resultados do estudo comparativo atendem à especificação para Erro Sistemático Total de 6,9% para a Variação Biológica. Como as amostras foram selecionadas aleatoriamente em pacientes de ambulatório e pacientes hospitalizados, pode-se inferir que o método tem uma especificidade metodológica adequada e atende aos requisitos especificados pela American Diabetes Association (ADA)⁵.

Estudos de precisão . Os estudos de precisão foram realizados utilizando 80 amostras com concentrações médias iguais a 47, 129 e 194 mg/dL.

Repetitividade - imprecisão intra-ensaio

	N	Média	DP	CV (%)
Amostra 1	80	47	0,60	1,25
Amostra 2	80	129	1,86	1,08
Amostra 3	80	194	2,81	0,62

Reprodutibilidade - imprecisão total

	N	Média	DP	CV (%)
Amostra 1	80	47	1,04	2,19
Amostra 2	80	129	1,47	1,82
Amostra 3	80	194	1,88	1,66

O erro total (erro aleatório + erro sistemático) estimado em concentrações iguais a 45 mg/dL, 120 mg/dL e 180 mg/dL é igual a 6,17%, 4,32% e 4,83%, respectivamente.

Os resultados indicam que o método atende a especificação desejável para o erro total ($\leq 6,9\%$) baseada nos componentes da Variação Biológica.

Sensibilidade metodológica . Uma amostra protéica contendo 44 mg/dL de glicose foi utilizada para calcular o limite de detecção do ensaio tendo sido encontrado um valor igual a 1,77 mg/dL, equivalente a 3 vezes o desvio padrão das replicatas da amostra. Utilizando-se a absorbância do padrão como parâmetro, o limite de detecção fotométrica é 0,28 mg/dL correspondendo a uma absorbância igual a 0,001.

Efeitos da diluição da matriz . Duas amostras com valores iguais a 634 e 625 mg/dL foram utilizadas para avaliar a resposta do sistema nas diluições da matriz com NaCl 150 mmol/L (0,85%). Utilizando fatores de diluição que variaram de 2 a 8 foram encontradas recuperações entre 95 e 99%.

Significado clínico . Valores elevados de glicose ocorrem nos vários tipos de diabetes primárias, nos estados de intolerância à glicose e nas diabetes secundárias à várias doenças (hipertireoidismo, hiperpituitarismo, hiperadrenocorticismos, etc.).

Valores diminuídos de glicose ocorrem nas hipoglicemias que podem ser devidas a várias causas. Quando a ocorrência de sintomas de hipoglicemia é relacionada à alimentação, duas formas de hipoglicemia podem ser definidas: hipoglicemia do jejum e pós-prandial.

As causas mais comuns de hipoglicemia do jejum são: hiperinsulinismo endógeno (insulinoma e sulfonilurea), hiperinsulinismo exógeno (factício), tumores extrapancreáticos, síndrome auto imune (formação espontânea de anticorpos para receptores da insulina), insuficiência supra-renal e ou hipofisária, doença hepática grave e alcoolismo.

A hipoglicemia pós-prandial dependendo da história clínica e da resposta ao teste oral de tolerância à glicose, é classificada em hipoglicemia alimentar, hipoglicemia do diabético tipo II e do paciente com intolerância à glicose, hipoglicemia funcional ou reativa.

Para uma revisão dos critérios diagnósticos e classificação do diabetes mellitus consultar Diabetes Care 2004; 27 (SUPPL 1):S5-S10 ou: http://care.diabetesjournals.org/cgi/content/full/27/suppl_1/s5.

A redução da concentração de glicose nos líquidos corporais encontra-se usualmente relacionada a processos inflamatórios ou infecciosos. A determinação da concentração de glicose no liquor representa um dos parâmetros para a distinção entre meningite bacteriana e vírica, porém tendo sensibilidade inferior à avaliação da celularidade no mesmo material.

Observações

1. A limpeza e secagem adequadas do material utilizado são fatores fundamentais para a estabilidade dos reagentes e obtenção de resultados corretos.

2. O laboratório clínico tem como objetivo fornecer resultados exatos e precisos. A utilização de água de qualidade inadequada é uma causa potencial de erros analíticos. A água utilizada no laboratório deve ter a qualidade adequada a cada aplicação. Assim, para preparar reagentes, usar nas medições e para uso no envásio final da vidraria, a água deve ter resistividade ≥ 1 megaohm.cm ou condutividade ≤ 1 microsiemens/cm e concentração de silicatos $< 0,1$ mg/L. Quando a coluna deionizadora está com sua capacidade saturada ocorre liberação de vários íons, silicatos e substâncias com grande poder de oxidação ou redução que deterioram os reagentes em poucos dias ou mesmo horas, alterando os resultados de modo imprevisível. Assim, é fundamental estabelecer um programa de controle da qualidade da água.

3. Várias publicações demonstram que a urina contém numerosas substâncias, principalmente o ácido úrico, que interferem nos métodos utilizando a reação GOD-POD, levando a resultados falsamente diminuídos.

Referências

- Bergmeyer HU. Methods of Enzymatic Analysis, 3a. edição, Vol VI, Deerfield Beach:VCH, 1986:178-184.
- Blaedel WJ, Uhl JM. Clin Chem 1975;21:119-124.
- Young DS. Effects of Preanalytical Variables on Clinical Laboratory Tests, 1a. edição, Washington: AACC Press, 1993.
- Sociedad Española de Bioquímica Clínica y Patología Molecular, Base de Datos de Variación Biológica. Disponível em: <<http://www.se qc. es/ article/ articleview/330/1/170>> (acesso em 08/2006).
- Sachs DB, Bruns DE, Goldstein DE, McLaren NK, McDonald JM, Parrot M. Clin Chem 2002;48:436-72.
- Tietz NW. Fundamentals of Clinical Chemistry, Philadelphia: W.B. Saunders, 1970:154-166.
- Tonks DB Quality Control in Clinical Laboratories, Warner-Chilcot Laboratories, Diagnostic Reagents Division, Scarborough, Canada, 1972.
- Westgard JO, Barry PL, Hunt MR, Groth T. Clin Chem 1981;27:493-501.
- Martinello F, Silva E.L. Interferência do ácido ascórbico nas determinações de parâmetros bioquímicos séricos: estudos in vivo e in vitro. Journ. Bras. Pat. Med. Lab, 2003;39:323-334.
- Basques JC. Especificações da Qualidade Analítica. Labtest Diagnóstica 2005.
- Burtis CA, Ashwood ER. Textbook of Clinical Chemistry, 2a. edição, Philadelphia: W.B. Saunders, 1986:2175-2211.
- Labtest: Dados de Arquivo.

Apresentação

Produto	Referência	Conteúdo
Glicose Liquiform	133-1/500	[R 1] 1 x 500 mL
		[CAL] 1 x 5 mL
	133-2/500	[R 1] 2 x 500 mL
		[CAL] 1 x 5 mL

Estão disponíveis aplicações para sistemas automáticos e semi-automáticos.

O número de teste em aplicações automáticas depende dos parâmetros de programação.

Informações ao consumidor

[Termos e Condições de Garantia]

A Labtest Diagnóstica garante o desempenho deste produto, dentro das especificações, até a data de expiração indicada nos rótulos, desde que os cuidados de utilização e armazenamento indicados nos rótulos e nestas instruções sejam seguidos corretamente.

Labtest Diagnóstica S.A.

CNPJ: 16.516.296 / 0001 - 38
Av. Paulo Ferreira da Costa, 600 - Vista Alegre - CEP 33400-000
Lagoa Santa - Minas Gerais Brasil - www.labtest.com.br

Serviço de Apoio ao Cliente | 0800 031 34 11 (Ligação Gratuita)
e-mail: sac@labtest.com.br

Revisão: Dezembro, 2011
Ref.: 270212

Copyright by Labtest Diagnóstica S.A.
Reprodução sob prévia autorização

ANEXO B – Laudo de análise da superfície do catalisador por BET e BJH



Centro Universitário da **FEI**

Micromeritics Instrument Corp.

Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t)

Unit 1

Serial #: 254

Sample: 000-620pdptbi-cjoao
 Operator: Centro Universitario da FEI
 Submitter:
 File: C:\WIN2390\DATA\000-620.SMP

Started: 12/11/2015 4:41:03PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 12/11/2015 8:53:50PM	Equilibration Time: 5 s
Report Time: 12/17/2015 10:24:36AM	Sat. Pressure: 705.204 mmHg
Free Space Diff.: 0.1304 cm ³	Sample Mass: 0.1273 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min	Gemini Model: 2390 t

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.350151990: 595.4142 m²/g

BET Surface Area: 584.1563 m²/g

Langmuir Surface Area: 896.2674 m²/g

t-Plot Micropore Area: 283.5554 m²/g

t-Plot External Surface Area: 300.6009 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 151.161 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 248.6374 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 122.1668 nm width at P/Po = 0.983895277: 0.566198 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
 less than 128.9002 nm width at P/Po = 0.984751426: 0.577997 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.170016 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.334010 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.386084 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 3.87703 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 3.95783 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 8.8385 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 6.2112 nm



Centro Universitário da **FEI**

Micromeritics Instrument Corp.

Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t)

Unit 1

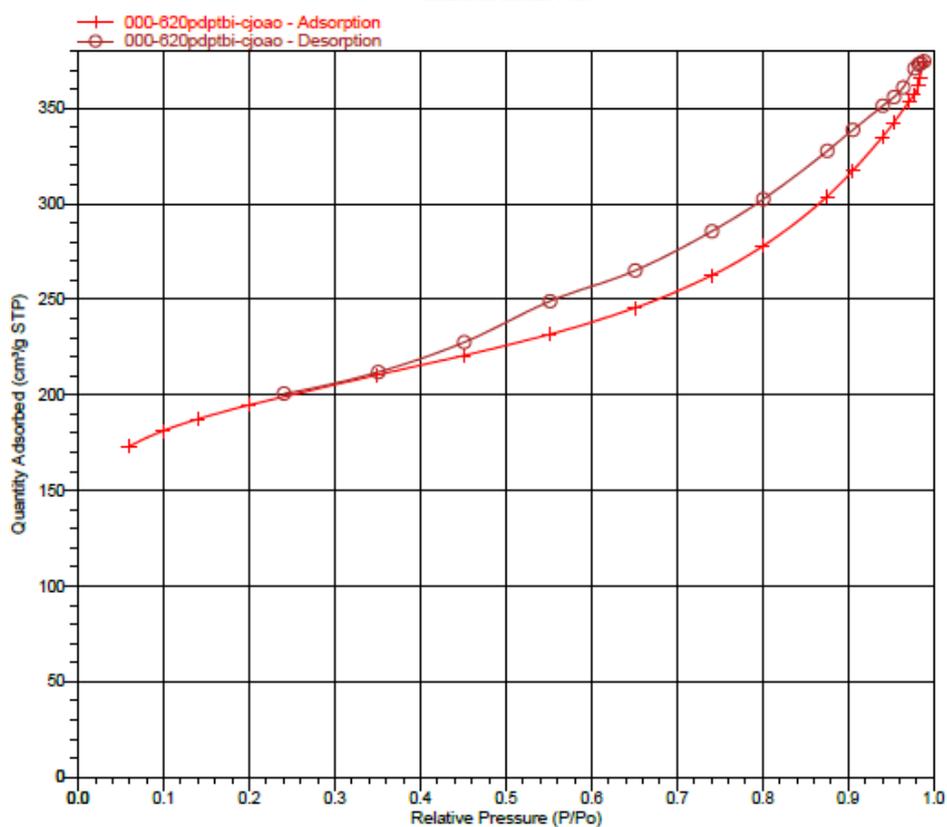
Serial #: 254

Sample: 000-620pdptbi-cjoao
 Operator: Centro Universitario da FEI
 Submitter:
 File: C:\WIN2390\DATA\000-620.SMP

Started: 12/11/2015 4:41:03PM
 Completed: 12/11/2015 8:53:50PM
 Report Time: 12/17/2015 10:24:36AM
 Free Space Diff.: 0.1304 cm³
 Free Space Type: Measured
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N₂
 Equilibration Time: 5 s
 Sat. Pressure: 705.204 mmHg
 Sample Mass: 0.1273 g
 Sample Density: 1.000 g/cm³
 Gemini Model: 2390 t

Isotherm Linear Plot





Centro Universitário da **FEI**

Micromeritics Instrument Corp.

Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t)

Unit 1

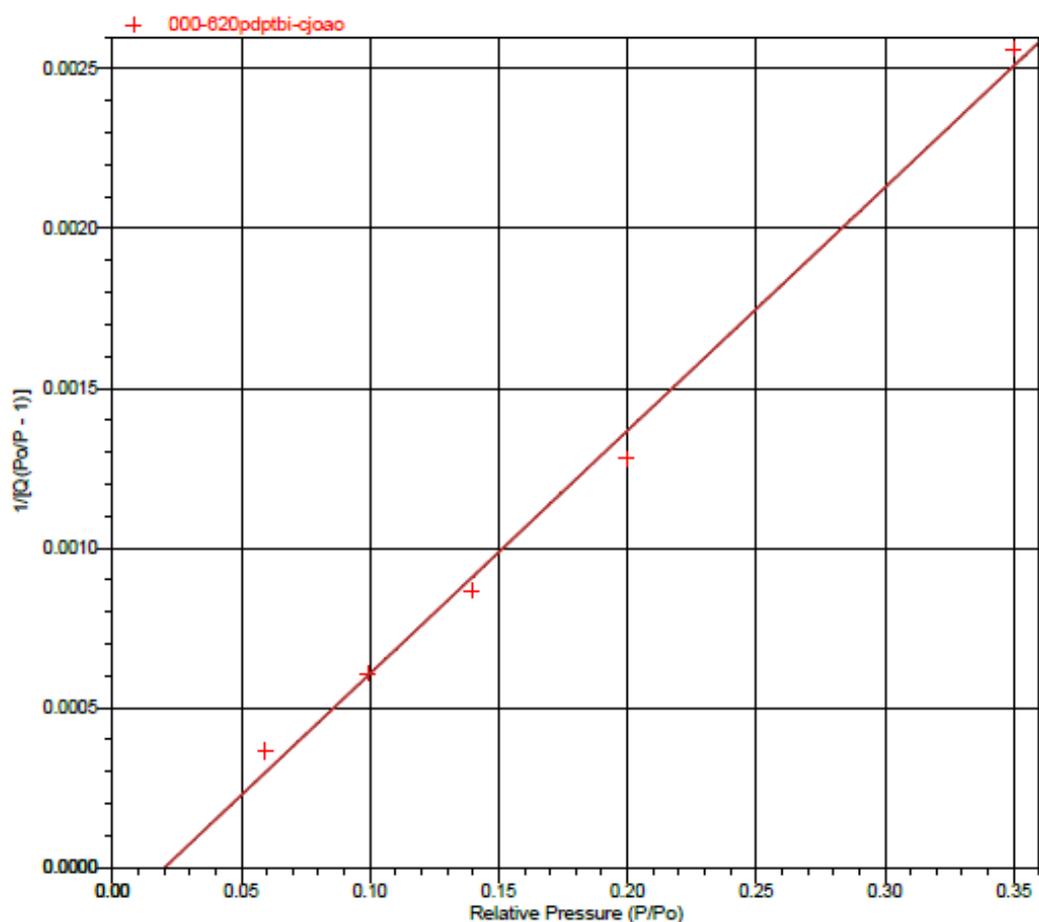
Serial #: 254

Sample: 000-620pdptbi-cjoao
 Operator: Centro Universitario da FEI
 Submitter:
 File: C:\WIN2390\DATA\000-620.SMP

Started: 12/11/2015 4:41:03PM
 Completed: 12/11/2015 8:53:50PM
 Report Time: 12/17/2015 10:24:36AM
 Free Space Diff.: 0.1304 cm³
 Free Space Type: Measured
 Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N₂
 Equilibration Time: 5 s
 Sat. Pressure: 705.204 mmHg
 Sample Mass: 0.1273 g
 Sample Density: 1.000 g/cm³
 Gemini Model: 2390 t

BET Surface Area Plot



Centro Universitário da **FEI**

Micromeritics Instrument Corp.

Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t)

Unit 1

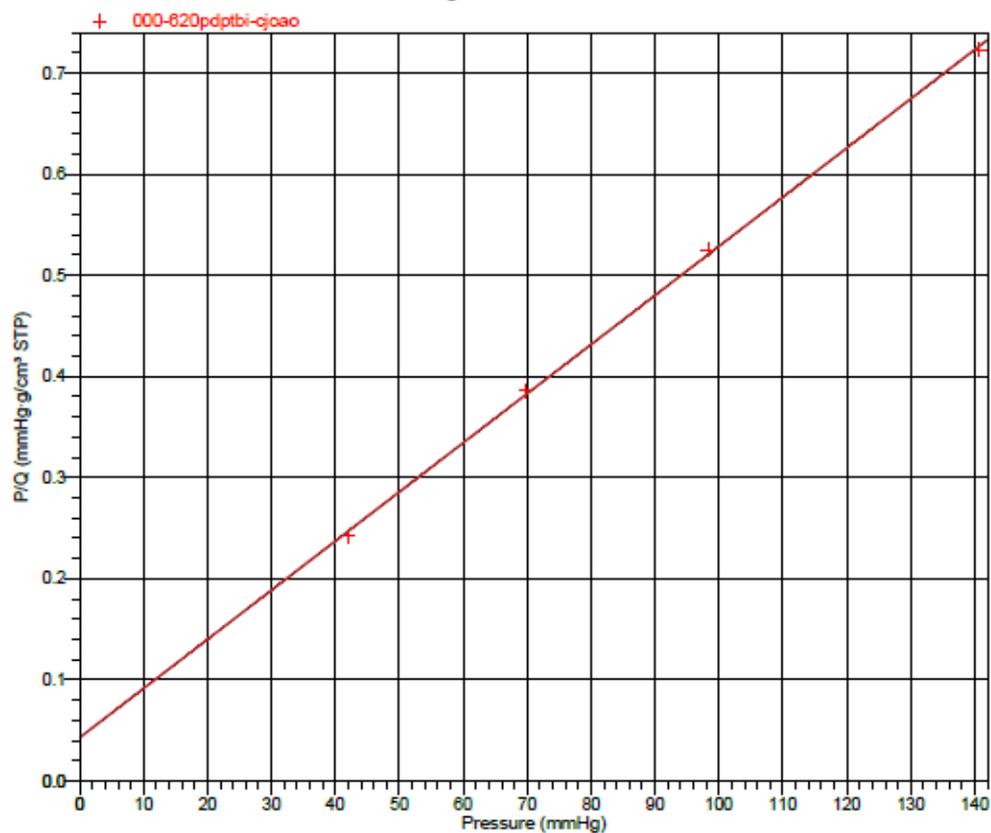
Serial #: 254

Sample: 000-820pdptbi-qjoao
Operator: Centro Universitario da FEI
Submitter:
File: C:\WIN2390\DATA\000-820.SMP

Started: 12/11/2015 4:41:03PM
Completed: 12/11/2015 8:53:50PM
Report Time: 12/17/2015 10:24:36AM
Free Space Diff.: 0.1304 cm³
Free Space Type: Measured
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min

Analysis Adsorptive: N₂
Equilibration Time: 5 s
Sat. Pressure: 705.204 mmHg
Sample Mass: 0.1273 g
Sample Density: 1.000 g/cm³
Gemini Model: 2390 t

Langmuir Surface Area Plot





Centro Universitário da **FEI**

Micromeritics Instrument Corp.

Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t)

Unit 1

Serial #: 4007

Sample: 000-620pdptbi-cjoao
 Operator: Centro Universitário da FEI
 Submitter:
 File: C:\WIN2390\DATA\000-620.SMP

Started: 12/11/2015 4:41:03PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 12/11/2015 8:53:50PM	Equilibration Time: 5 s
Report Time: 12/17/2015 10:24:36AM	Sat. Pressure: 705.204 mmHg
Free Space Diff.: 0.1304 cm ³	Sample Mass: 0.1273 g
Free Space Type: Measured	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Evac. Rate: 500.0 mmHg/min	Gemini Model: 2390 t

